



T.C.
KONYA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



**ZEYTİN PİRİNASI KATALİTİK PİROLİZ
YAĞINDAN FENOL VE FENOLİK
BİLEŞİKLERİN GERİ KAZANIM
POTANSİYELİNİN BELİRLENMESİ**

Hatice KARAGÖZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Çevre Anabilim Dalı

**Haziran-2022
KONYA
Her Hakkı Saklıdır**

TEZ KABUL VE ONAYI

Hatice KARAGÖZ tarafından hazırlanan “ZEYTİN PİRİNASI KATALİTİK PİROLİZ YAĞINDAN FENOL VE FENOLİK BİLEŞİKLERİN GERİ KAZANIM POTANSİYELİNİN BELİRLENMESİ” adlı tez çalışması 21/06/2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Çevre Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Başkan

Prof.Dr. Münevver SÖKMEN

.....

Danışman

Prof.Dr. Esra YEL

.....

Üye

Dr. Öğr.Üyesi Merve KALEM

.....

Yukarıdaki sonucu onaylıyorum.

Prof. Dr. Saadettin Erhan KESEN
Enstitü Müdürü

Bu tez çalışması Konya Teknik Üniversitesi BAP Koordinatörlüğü tarafından 211001065 nolu proje ile desteklenmiştir.

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

Hatice KARAGÖZ

Tarih:

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ZEYTİN PİRİNASI KATALİTİK PİROLİZ YAĞINDAN FENOL VE FENOLİK BİLEŞİKLERİN GERİ KAZANIM POTANSİYELİNİN BELİRLENMESİ

Hatice KARAGÖZ

**Konya Teknik Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı**

Danışman: Prof. Dr. Esra YEL

2022, 71 Sayfa

Jüri

**Danışman : Prof. Dr. Esra YEL
Jüri üyesi : Prof.Dr. Münevver SÖKMEN
Jüri Üyesi : Dr. Öğr.Üyesi Merve KALEM**

Zeytin pirinasının (OP) pirolizi sonucu elde edilen piroliz yağı yüksek fenol (FNL) ve fenolik bileşen (TFB) içeriğine sahiptir ve bunların geri kazanımı ekonomik kazancı, geri dönüşümü ve çevresel kirliliği önlemeyi sağlamaktadır. Fenol ve fenolik bileşikleri çevreye atıldığında önemli çevre kirleticisi olarak ekosistemde ciddi zararlara yol açarken geri kazanıldığında farmasötik, nutrosötik, gıda, kozmetik gibi farklı sektörlerde ekonomik bir değere dönüştürülmüş ve aynı zamanda sebep olacağı çevresel zararların tafafisinin maliyeti de ortadan kaldırılmış olacaktır. OP pirolizi ile enerji ve başka ham maddelerin üretiminde kullanılabilen katı, sıvı ve gaz ürünler elde edilmektedir. Bu çalışmada farklı koşullarda ve mermer çamuru katalizörlüğünde elde edilmiş olan OP piroliz yağında FNL ve TFB kazanımı için sıvı-sıvı ekstraksiyon (SSE), distilasyon (CLD) ve bunların kombinasyonu ayrı ayrı uygulanmıştır. Ön çalışmada sıcaklık, süre ve solventler değişken olarak kullanılmış, optimum verim sağlanan değişkenler farklı piroliz koşulları ürünü piroliz yağına uygulanmıştır. Folin-Ciocalteu metodu ile TFB ve 4-Aminoantipyrine metoduyla FNL tayini yapılmıştır. En verimli değişken ve piroliz şartlarının verim üzerinde etkisi irdelenerek en yüksek kazanım potansiyeli 500°C+%40K ve 600°C+%40K koşullarına sahip piroliz yağlarında bulunmuş ve bu yağlara kombine sistem hem SSE+CLD, hem de CLD+SSE sıralamasında uygulanmıştır. Kombine sistemde toplam FNL kazanımı SSE+CLD işleminde daha yüksek bulunmuştur. Her 100 gram OP pirolizinden 500 ve 600°C’de elde edilmiş yağlar için sırasıyla 74,4 mg ve 94,8 mg FNL kazanımı sağlanabilecektir. TFB kazanımı CLD+SSE işleminde daha yüksek bulunmuştur (22,6 ve 17,7 mg TFB/100g OP). GC-MS taramaları ile safsızlık olarak bulunan bileşenler de fenol ile ortak kullanım alanına sahip bileşenlerdir. Kombine sistem atığı niteliğindeki kalıntı ürünlerde tespit edilen yüksek antioksidan özelliği ile bunların da bir atık oluşturmadığı, farklı alanda değerlendirilebileceği ortaya konulmuştur. Böylelikle bu çalışma ile piroliz yağından sıfır atıklı üçüncü nesil çözüm üretilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Distilasyon, ekstraksiyon, fenol, piroliz yağı

ABSTRACT

MS THESIS

DETERMINATION OF THE RECOVERY POTENTIAL OF PHENOL AND PHENOLIC COMPOUNDS FROM OLIVE POMACE CATALYTIC PYROLYSIS OIL **Hatice KARAGÖZ**

**Konya Technical University
Institute of Graduate Studies
Department of Environmental Engineering
Advisor: Prof. Dr. Esra YEL**

2022, 71 Pages

Jury

**Advisor : Prof. Dr. Esra YEL
Prof.Dr. Münevver SÖKMEN
Asst.Prof.Dr. Merve KALEM**

The pyrolysis oil obtained as a result of the pyrolysis of olive pomace (OP) has high phenol (PNL) and phenolic component (TPC) content, and their recovery provides economic gain, recycling and prevention of environmental pollution. While phenol and phenolic compounds cause serious damage to the ecosystem as important environmental pollutants, when they are recovered, they will be transformed into an economic value in different sectors such as pharmaceuticals, nutraceuticals, food and cosmetics, and at the same time, the cost of compensation for environmental damage will be eliminated. As a result of OP pyrolysis, solid, liquid and gaseous products are obtained they can be used in the production of energy and other raw materials. In this study, liquid-liquid extraction (LLE), distillation (CLD) and their combination were applied separately for the recovery of PNL and TPC from OP pyrolysis oil obtained under different conditions and with marble sludge catalyst. In the preliminary study, temperature, time and solvents were used as variables, and the variables with optimum efficiency were applied to the pyrolysis oil product of different pyrolysis conditions. TPC was determined by Folin-Ciocalteu method and PNL was determined by 4-Aminoantipyrine method. By examining the effect of the most efficient variable and pyrolysis conditions on yield, the highest recovery potential was found in pyrolysis oils obtained at 500°C+40%K and 600°C+40%K conditions, and the combined system was applied to these oils in both LLE+CLD and CLD+LLE sequence. Total PNL recovery in the combined system was higher in the LLE+CLD procedure. For oils obtained at 500 and 600°C from each 100 grams of OP pyrolysis, 74,4 mg and 94,8 mg of PNL can be recovered, respectively. TPC recovery was higher in the CLD+LLE treatment (22,6 and 17,7 mg TPC/100g OP). Components found as impurities by GC-MS scans are also components that have common use with phenol. It has been revealed that with the high antioxidant properties detected in the residual products of combined system waste, they do not create a waste and can be evaluated in different areas. Thus, with this study, a zero-waste third generation solution was produced from pyrolysis oil.

Keywords: Distillation, extraction, phenol, pyrolysis oil

ÖNSÖZ

Bu çalışmada günümüzde içerisinde birçok değerli bileşenlere sahip biokütle kaynaklı atığın nasıl sisteme ve ekonomiye kazandırıldığı incelenmiştir. Atığı uzaklaştırmak, doğaya atmak yerine ikincil hammadde geri kazanımı sağlayarak ekonomiye kazandırma amacıyla sıvı-sıvı ekstraksiyon, distilasyon ve kombine sistem uygulamaları üzerinde çalışılmıştır. Biyokütlenin termokimyasal dönüşüm işlemi yan ürünü olan piroliz yağından toplam fenol geri kazanımı farklı değişken koşullarda sağlanmıştır. Bu konuyu bana öneren ve ilgimi çekmesini sağlayan, desteğini ve bilgi ve birikimlerini esirgemeyen daima yanımda olduğunu hissettiren, meslek hayatımda örnek alacağım değerli hocam danışmanım Prof. Dr. Esra YEL'e teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Tez çalışmamın deneysel aşamasında 211001065 proje no ile maddi desteklerinden dolayı Konya Teknik Üniversitesi BAP Koordinatörlüğüne teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarım sırasında bilgi birikimlerini esirgemeyen, önemli katkıları olan ve laboratuvar ekipmanları ile ön çalışma yapmamı sağlayan Konya Gıda ve Tarım Üniversitesinden Prof. Dr. Münevver SÖKMEN ve Sn. Fatma TUNALI hocalarıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

GC-MS Analizlerim için emekleri ve katkılarından dolayı Konya Gıda ve Tarım Üniversitesi SARGEM Laboratuvarına ve Sn. Osman ALTUNBAŞ'a teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak beni tek başına ve her daim arkamda durarak yetiştiren, maddi manevi desteklerini hiç esirgemeyen sevgili annem Ayşe ÖZGÜNER'e desteğini hep hissettiğim ağabeyim Hamdi ÖZGÜNER'e ve her konuda yanımda olan, beni teşvik eden, bütün kararlarımı saygıyla karşılayıp desteğini bu süreçte benden esirgemeyen hayat arkadaşım eşim Samet KARAGÖZ'e teşekkür ederim.

Hatice KARAGÖZ
KONYA-2022

Tezimi, varlığında benimle daima gurur duyan, başarılı olmam için maddi ve manevi yanımda olan babam Mustafa Soner ÖZGÜNER'e ithaf ediyorum. Mesleğimde ve hayatımda daima senin gibi başarılı olup asla pes etmeyeceğim.

İÇİNDEKİLER

TEZ BİLDİRİMİ	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR	x
1. GİRİŞ	1
1.1. Atıklarda Bulunan Değerli Bileşenler	1
1.1.1. Atık piramidi.....	1
1.1.2. Çalışmanın amacı.....	3
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	5
2.1. Piroliz Sıvılarında Madde Kazanımı Çalışmaları	5
2.2. Akışkan Fazdan Bileşenleri Ayırma Yöntemleri	8
2.2.1. Distilasyon.....	8
2.2.1.1. Kesikli (basit) distilasyon.....	9
2.2.1.2. Denge (flaş) distilasyonu.....	9
2.2.1.3. Rafli kolonlarda iki bileşenli sürekli distilasyon.....	10
2.2.1.4. Su buharı distilasyonu (clevenger).....	10
2.2.1.5. Dolgulu kolonlarda distilasyon.....	11
2.2.1.6. Çok bileşenli distilasyon.....	11
2.2.1.7. Vakum distilasyon.....	11
2.2.2. Ekstraksiyon.....	12
2.2.2.1 Sıvı-sıvı ekstraksiyon.....	13
2.2.2.2. Katı-sıvı ekstraksiyon.....	15
2.3. Geri Kazanılması Hedeflenen Bileşen Seçimi	16
2.4. Fenol ve Fenolik Bileşikler	16
3. MATERYAL VE YÖNTEM	19
3.1. Piroliz Yağı Numuneleri	19
3.2 Materyal	20
3.3. Yöntem	21

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	31
4.1. Piroliz Yağlarından Ekstraksiyonla FNL ve TFB Kazanımı.....	31
4.1.1. Optimum sıvı-sıvı ekstraksiyon şartlarının belirlenmesi.....	31
4.2.Ham Piroliz Yağı Örneklerinin FNL ve TFB İçeriklerinin Piroliz Sıcaklığı ve Katalizör Dozu ile Değişimi.....	32
4.3. SSE ile FNL ve TFB Kazanımına Piroliz Sıcaklığı ve Katalizör Dozunun Etkileri.....	35
4.4.CLD ile FNL ve TFB Kazanımına Piroliz Sıcaklığı ve Katalizör Dozunun Etkileri.....	40
4.5.SSE ve CLD ile FNL ve TFB Kazanımlarının Kıyaslanması.....	46
4.6.Hibrit Sistemde Ardışık Uygulama İle FNL ve TFB Kazanımı.....	46
4.6.1.CLD+SSE ardışık sisteminde TFB ve FNL geri kazanımı.....	48
4.6.2. SSE+CLD ardışık sisteminde TFB ve FNL geri kazanımı.....	50
4.7. Kütleli Kazanımların Kıyaslanması.....	52
4.8. Fraksiyonların Fenol Haricindeki Bileşenleri.....	53
4.9. Kalıntı Fraksiyonların Antioksidan Aktiviteleri.....	58
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	61
5.1 Sonuçlar.....	61
5.2 Öneriler.....	63
KAYNAKLAR.....	65
ÖZGEÇMİŞ.....	71

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

°C: Santigrat derece
°K: Kelvin
Ag: Gümüş
Au: Altın
C₂O: Dikarbon Monoksit
C₆H₅OH: Fenol
Cl: Klor
Cu: Bakır
Fe: Demir
H₃PO₄: Fosforik asit
HC: Hidrokarbon
HCl: Hidroklorik Asit
K₂HPO₄: Dipotasyum fosfat
K₃Fe (CN)₆: Potasyum ferrisiyanür
KH₂PO₄: Mono Potasyum fosfat
N₂: Azot
NaOH: Sodyum hidroksit
NH₄OH: Amonyum hidroksit
S: Kükürt
Sb: Antimon
Se: Selenyum
Sn: Kalay

Kısaltmalar

µL: Mikrolitre
CLD: Clevenger distilasyon düzeneği
Dk: Dakika
FNL: Fenol
g: Gram
GC-MS: Gaz Kromatografisi- Kütle Spektrometresi
HPLC: [Yüksek performanslı sıvı kromatografisi](#)
kg: Kilogram
L: Litre
mg: Miligram
mL: Mililitre
MPa: Mega Pascal
Nm: Nanometre
Pa: Pascal
rpm: Dakikadaki devir sayısı
sa: Saat
SSE: Sıvı-sıvı ekstraksiyon
T°C: Sıcaklık
TFB: Toplam fenolik bileşikler
TL: Türk lirası

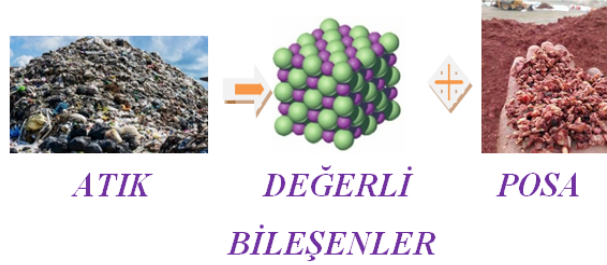
1. GİRİŞ

1.1. Atıklarda Bulunan Değerli Bileşenler

Birçok sanayi sektöründe hammaddeler son ürün ortaya çıkana kadar birçok aşamadan geçmektedir. Bu aşamalarda hem çevreyi hem de firmaların bertaraf etmek zorunda olduğu zararlı ve zararsız atıklar ortaya çıkmaktadır. Ortaya çıkan bu atıkların yapısı yine madde temelli olup aslında çok çeşitli katı ve sıvı ham madde kazanımı sağlamak mümkün olup bu atıklardan ekonomik değere dönüştürülme potansiyeline sahiptir.

Birçok kuruluşun atık bertarafında maddi ve yasal (çevre mevzuatı) zorunlulukların olduğu günümüzde atıktan ekonomik değer kazanımı için yeni yöntem arayışlarına girilmiştir.

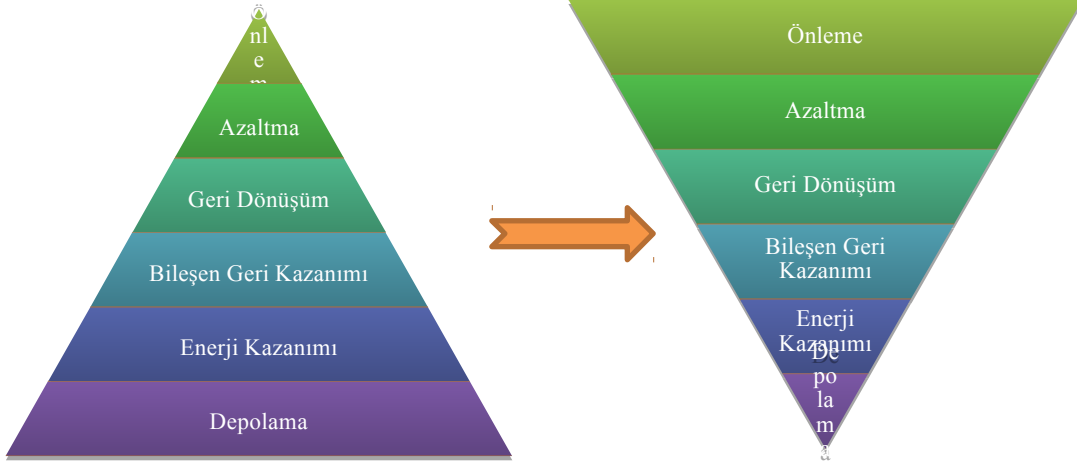
Şekil 1.1'de gösterildiği gibi öncelikle atık yenilenen dünyada kullanıldıktan sonra işlevinin kullanıcı tarafından yitirmiş olup çöp olarak atılan fakat bileşiminde farklı materyaller, bileşikler, elementler içeren bunların değerli kısımlarını ayırıp kullanacağımız madde olarak ele alınmalıdır. Bunlar ayrıştırıldıktan sonra da geriye kalan posanın bile mutlaka en az bir değerlendirme yöntemi bulunabilir.



Şekil 1.1. Atıkların genel içeriği

1.1.1. Atık piramidi

Atık piramidinin eski yaklaşımlardaki eğilimler doğrultusunda günümüzde yanlış bulunan şekli ve olması gereken güncel piramit Şekil 1.2'de görülmektedir. Eski yaklaşımda en az uygulanan atık önleme çalışmaları, en fazla uygulanan ise düzenli depolamadır. Güncel yaklaşımlarda atık yönetimi çalışmaları bu piramidin tam tersinin olması, yani en fazla yapılması gereken atık azaltma/önleme, en az yapılması istenen de atığın depolanması yönündedir.



Şekil 1.2. Atık Piramidi geleneksel ve güncel yaklaşımı

Önleme: Atık yönetiminde öncelikli yaklaşım oluşan atık miktarını azaltmak olmalıdır. Bunun öncelikli yollarından biri daha az tüketim sağlayacak pratik çözümler üretmek, onarmak ve mümkün olduğunca daha uzun süre kullanımı sağlamaktır. Hem ambalaj atıkları hem de kullanılan ürünler için bu durum geçerlidir.

Azaltma: Önleme sağlanamıyorsa, atık oluşturmayacak veya daha az zararlı atık oluşumuna sahip hammadde kullanımını sağlamak ve kullanım miktarının azaltılması hedeflenmelidir. Atık azaltmanın önemli bir yolu bozulana hemen atmayı onarmaya çalışmaktır. Günlük hayatta kullanılan birçok malzemeyi bozulunca/az eskince atma eğilimi özellikle tüketimin arttığı son yıllarda daha da artmıştır. Tek kullanımlık ürünlerin yerine tekrar tekrar kullanılabilen ürünlerin kullanımının yaygınlaştırılması sağlanmalıdır. Günümüzde marketlerde plastik poşet kullanımının azaltılması ve ücretlendirilmesi bu amaçla yapılmış bir uygulamadır. Küçük ambalajda malzemeler yerine daha büyük ambalajda alıp doldurma yöntemiyle kullanım da azaltma uygulamaları arasındadır.

Geri Dönüşüm: Maddenin hammadde olarak yeniden prosese girmesiyle aynı türden yeni bir ürün kazanılmasıdır. Atık olarak ortaya çıktığı kaynağında toplanarak yeniden kullanımı mümkün hammaddelerin (kağıt, cam, metal, plastik) ayrı toplanması bu maddelerin geri dönüşümüne olanak sağlar.

Yeniden kullanım da geri dönüşüm de içerik olarak kaynak kazanımıdır. Atık malzeme bir kaynak durumuna gelmiştir, yani kazanılmıştır. Bu işlemlerden herhangi birisinin artık yapılamadığı durumda maddenin sahip olduğu değerli bileşenlerinden veya enerjiden faydalanma yoluna gidilebilir ki buna da geri kazanım denir.

Maddesel Geri Kazanım: Biyo-bazlı organik asitler, biyo-plastikler, biyo-bazlı renklendiriciler gibi yüksek değerli bileşiklere yol açan değerli biyo-moleküllerin, değerli metal ve değerli diğer bileşenlerin çeşitli fiziksel, kimyasal veya biyolojik yöntemlerle geri kazanımıdır. Atığın içindeki değerli bileşenler ve elementlerin ayrılması sağlanarak tekrardan kullanımı ile hem değerli bileşenlerin geri kazanımı sağlanacak hem de kalan posa enerji geri kazanımı için kullanılabilir.

Enerji Geri Kazanımı: Geri dönüşümü ve geri kazanımı mümkün olmayan atıkların veya posaların yakma, anaerobik çürütme, piroliz gibi farklı termokimyasal yöntemler kullanılarak enerji kaynağına dönüştürülmesi mümkündür.

Depolama: Geri dönüşümü ve geri kazanımı mümkün olmayan atıkların çoğunlukla düzenli depolama ile bertarafı sağlanır (Lombardi, 2021).

Atık önleme ve azalmanın yapılamadığı veya tercih edilmediği koşullarda geri kazanım ve geri dönüşüm işlemlerinde yenilikler aranmaya başlanmış ve her atığın bir ekonomik değer sağlayabileceği konusunda çalışmalar artış göstermiştir.

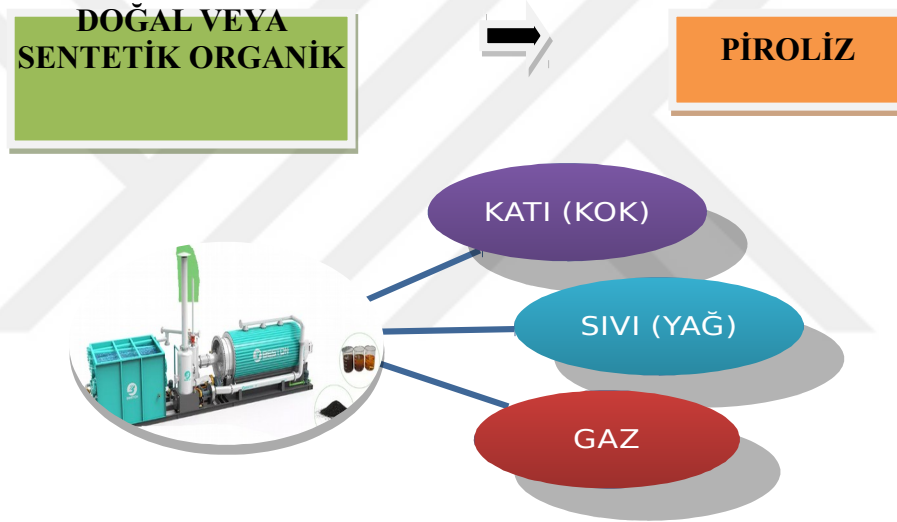
Enerji geri kazanımı; atık maddenin bir yakıt olarak kullanılarak hem miktar azaltılması hem de ekonomik değere katkı sağlaması açısından birçok sektörde kullanılmaktadır. Kullanılan bu yaklaşım her ne kadar atık azaltımı ve enerji kazanımı sağlamış olsa da açığa çıkan gazlar havayı kirleterek çevre üzerinde olumsuz etkiye sebep olmaktadır. Enerji geri kazanımında madde tek seferde kullanılarak tüketilir halbuki yakılan atığın içinde enerjiden daha değerli bileşenler bulunabilmektedir.

1.1.2.Çalışmanın amacı

Bu çalışmada zeytin pirinasının termokimyasal proses olan piroliz işlemi sonucunda açığa çıkan ve pirolitik yağ olarak adlandırılan piroliz sıvısından çeşitli fizikokimyasal ayırma yöntemleriyle fenol ve fenolik madde kazanım potansiyelinin ortaya konulması hedeflenmiştir. Proses hammaddesi olarak zeytin pirinasının mermer çamuru katalizörlüğünde farklı sıcaklık ve katalizör dozlarında oluşan pirolitik yağlar kullanılmıştır.

Piroliz, maddenin, inert, vakum, indirgen veya yükseltgen ortamlarda katalizörlü veya katalizörsüz olarak, sıcaklık etkisi ile parçalanması işlemidir. Bu işlem sırasında maddenin yapısında bağ kopmaları ve çok sayıda reaktif radikaller oluşmaktadır. Bu radikaller kararlı hale geçmek için bir seri tepkimeye girerek gaz, sıvı ve katı ürünler oluşturmaktadır (Şekil 1.3) (Üçgül, 2014). Literatür incelendiğinde zeytin pirinasının

katalitik pirolizi sonucu elde edilen pirolitik yağdan madde geri kazanımıyla ilgili çalışma yapılmadığı görülmüştür. Yapılacak olan tez çalışmasında pirinanın katalitik piroliz yağının bileşiminden fenol bileşiklerinin kazanımı amaçlanmıştır. Pirina piroliz yağında bulunan bileşenler organik asitler, ketonlar, esterler, fenoller, alkoller ve susuz bileşikler alkanlar, alkenler ve alkinler benzen ve fenoller asitler, aldehitler, alkoller, esterler ve ketonlar şeklinde gruplandırılabilir. Piroliz yağlarının farklı organik fraksiyonları ısıtma hızına, sıcaklığa ve alıkonmaya bağlı olarak elde edilir. Bu parametrelerdeki değişimin kazanılan bileşenlerin üzerinde etkisi bulunmaktadır. Her bileşenin yoğun bulunduğu parametreler farklılık göstermektedir. Örneğin; numuneye 450, 500, 600 °C'de yüksek ısıtma hızıyla ve alıkonma olmadan piroliz uygulandığında en yüksek fenol bileşiklerine 500°C'de ulaşıldığı gözlemlenmiştir (Dinç, 2018).



Şekil 1.3. Piroliz Ürünleri

Sıvı fraksiyon (Piroliz yağı); yakıt olarak kullanılabilen piroliz sıvısıdır, içerik olarak çok zengin değerli organik bileşikler içermektedir. Bu nedenle sadece yakmak, daha az ekonomik kazanca ve daha fazla ham madde kaybına sebep olmaktadır. Sıfır atık yaklaşımının önem kazandığı günümüzde içeriğindeki bileşikleri kazanıp çevresel döngüye geri kazandırılması büyük önem taşımaktadır.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1.Piroliz Sıvılarında Madde Kazanımı alıŐmaları

Piroliz yağından bileşen geri kazanımı ile ilgili çalışmalar izelge 2.1’de piroliz koşulları, kazanılan bileşenler ve geri kazanım yöntemleri açısından özetlenmiŐtir. Tabloda piroliz yağından çok çeşitli hidrokarbonların (HC), fenollerin, aromatiklerin, asitlerin, geri kazanıldığı gözlenmektedir. Yapılan çalışmalarda değişken olarak solvent, süre, sıcaklık ve karıştırma hızı kullanılmıştır. Çalışmalarda kullanılan ekstraksiyon sistemleri tek aşamalı olarak çalıŐılmamıŐtır. Kombine sistem veya çok aşamalı ekstraksiyon olarak çalıŐıldıđı gözlenmiştir. Distilasyon ve ekstraksiyon için sıcaklık deđiŐenleri arasında farklılık gözlenmiştir. Distilasyon işlemlerinde numuneye su eklenecek işleme tabi tutulmuŐtur. Bir atık olarak görülen veya sadece enerji kaynağı olarak geri kazanılmaya çalışılan piroliz yağının aslında bir hammadde kaynağı olduğu gözlenmektedir. Çalışmada kullanılacak olan zeytin değirmeni atığı olan pirinanın piroliz yağından madde geri kazanımı ile ilgili literatürde bir çalışma bulunmamaktadır.

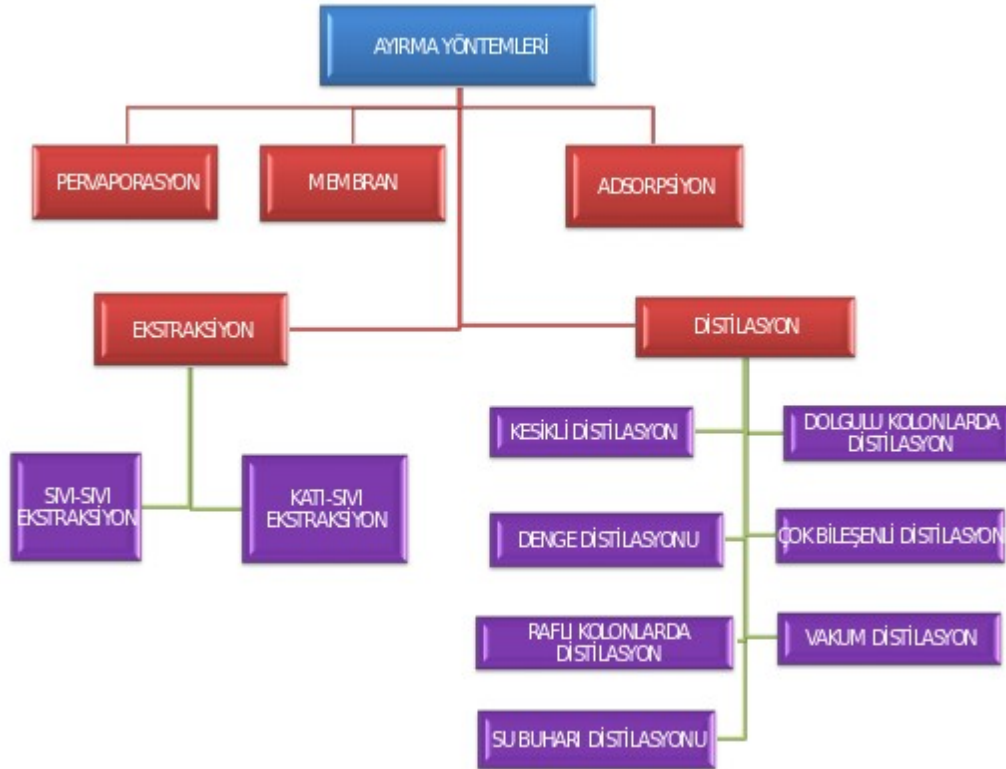
Çizelge 2.1. Piroliz yağının bileşenlerine ayrıldığı çalışmalar

Kullanılan Atık	Piroliz Koşulu	Kazanılan Bileşenler	Kazanım verimi	Yöntem	Kaynak
Piroliz yağı	-	Aromatik HC	%99,3	Sıvı-sıvı ekstraksiyon	(Larriba, 2017)
Petrol çamurunun piroliz yağı	- 180°C’de numuneyi kurutma - 500°C sıcaklıkta zeolitlekatalitik piroliz	-Aromatik HC -naftalin	%92,2 %67,5	Vakum distilasyon 180 ve 350 °C arasında damıtma	(Lin, 2017)
Kavak odunu piroliz yağı	-550°C’de hızlı piroliz -Nitrojen akış hızı 1L/dk	-Ketonlar -Esterler -aromatik HC -fenoller	%89,5 %49,9 %63,8 %39,2	Ekstraksiyon -Numuneye 1:2 oranında NaOH -Numune ağır faz ve hafif faz olarak ayrılma -Hafif faza HCl ve 160°C’de Diklorometan ilavesi 0.1 MPa 12 saat faz ayrımı ve tekrar 2 faz ayrımı -Ağır faz 150°C’de Diklorometan ilavesi 0.1 MPa 12 saat 2 faz ayrımı -Ayrılan fazlar 10 dk 800 rpm’de karıştırma	(Tao, 2020)
Biyo-kütle	- 5 kg/sa kapasiteli hızlı piroliz akışkan yataklı reaktör - 450°C ile 550°C sıcaklıkta piroliz	Asetik asit, 2-propanon, 1-hidroksihidroksimetil, furaldehit, 1,2-benzendiolün	%90	Distilasyon	(Guo, 2010)
Çam piroliz yağları	-520°C sıcaklıkta hızlı piroliz - 20 kg/saat besleme reaktörde 1 saat kalma	-Asetik asit -Polar bileşikleri	%90 %90	-20°C sıcaklıkta ekstraksiyon. -Piroliz yağı ve çözücüyü 400 rpm’de karıştırma -3 saat faz ayrımı	(Vitasari, 2011)
Orman atığı piroliz yağı	-	-Asetik asit -Formik asit -Glikolik asit	%72 %92 %73	Sıvı-sıvı ekstraksiyonu - piroliz yağı ve amin özütleyici -500 rpm’de karıştırma 2 saat faz ayrımı	(Rasrendra, 2011)
Plastik Piroliz yağı	- sürekli akışlı piroliz reaktörü - 600°C sıcaklıkta piroliz - atık besleme hızı 0,9 ton/saat - Reaktörde kalma süresi 30 dk	-Polistiren	%77,64	Sıvı-sıvı ekstraksiyon -20 °C sıcaklıkta sülfolan ile 10 dk karıştırma - Ardışık 3 kez ekstraksiyon	(Gonzalez, 2020)
Polarize filmin piroliz yağı	- borulu elektrikli dirençli reaktör - 250-400°C aralığında piroliz - N ₂ akış hızı 0.05 L/dk - Reaktörde kalma süresi 120 dk	-Trifeniller -İndiyum	%95,89 %99,92	Mikrodalga ekstraksiyonu	(Wang, 2021)

Çam talaşı piroliz Biyo-yağı	-450-500°C aralığında hızlı piroliz - 1 kg/saat üretim kapasiteli, -kabarıklı akışkan yataklı reaktörde kalma süresi 90 dk	-Fenol bileşikleri	%93.07	Ekstraksiyon - 2.48 g kalsiyum hidroksit - özütleyici olarak 8 mL asetik eter - 20-70°C aralığın da 5-35dk	(Wang, 2014)
Huş ağacı piroliz yağı	-22 kg/saat üretim kapasiteli vakum piroliz -500°C sıcaklıkta piroliz - kalma süresi 30 dk	-Fenol bileşikleri	%88,2	Buharla Distilasyon -100 g piroliz yağına 5L'lik cam şişede oluşturulan buhara 100°C'de 5 ml/dakika soğuk suya eşdeğer oranda yağ enjeksiyonu - Distilantin soğuk su ile yoğuşturulması	(Roy, 2001)
Lignoselülozik biyo-kütlenin piroliz yağı	-500°C sıcaklıkta piroliz - Çözücü: Metanol. -Katalizör: Fe	-Fenolik bileşikler	%96	Sıvı-sıvı ekstraksiyonu - Numuneyi etil asetat ile 1:1 oranında seyreltme - 1:1 oranında NaOH çözeltisi ekleme - Faz ayırma - etil asetat ile ekstraksiyon	(Cesari, 2019)
Çam ağacı kabuğu piroliz yağı	-500°C sıcaklıkta piroliz - Nitrojen akış hızı 12 L/dk - besleme hızı 150 g/saat -Reaktörde kalma süresi 90 dk	-Fenolik bileşikler	%97	Sıvı-sıvı ekstraksiyonu - 1:1 oranında piroliz yağı ve çözücü - 30 dakika 250 rpm'de karıştırma - faz ayrımı için 24 saat bekletme	(Kim, 2018)
Hindistancevizi kabukları ve kahve kabukları piroliz yağı	-300-350°C aralığında yavaş piroliz	-Fenolik bileşikler	%94,9	Sıvı-sıvı ekstraksiyon - İki aşamalı ekstraksiyon -1.Aşama: saf su ve kloroform ile buz banyosunda 4-5°C sıcaklıkta 200 rpm'de ve 2 saat karıştırma -2.Aşama: ekstraktı metanol ve asetik asit ile 1 saat ekstraksiyon (25°C, 40°C, 50°C) - Ayırma hunisinde 1 saat fazı ayrımı	(Fardhyanti , 2019)
Pamuk sapı piroliz yağı	-450°C sıcaklıkta piroliz	-Fenolik bileşikler	%93,6	Distilasyon + sıvı sıvı ekstraksiyon -180°C-260°C vakum altında distilasyon - Distilat 1:5 oranında sulu sodyum hidroksit çözeltisiyle 20 ve 30 dk sıvı sıvı ekstraksiyon - sulu faza 1:5 oranında sulu diklorometanla 3 kez ekstraksiyon	(Li, 2010)
Palmiye yağı kabukları + hurma kabuğu parçacıkları piroliz yağı	-450°C'de sürekli çok vidalı reaktörde piroliz - Nitrojen akış hızı 0.6kg/s	-Fenolik bileşikler	%85	Sıvı-sıvı ekstraksiyon - 1:1 oranında etil asetat - Süzülen numuneye 1:1 oranında sodyum bi karbonat	(Awang, 2019)

2.2. Akışkan Fazdan Bileşenleri Ayırma Yöntemleri

Ayrırma yöntemleri bir maddenin içerisindeki istenmeyen bileşenlerin arıtılmasını veya madde içerisinde bulunan geri kazanılması istenilen bileşenin saflaştırarak kazanılmasını hedefleyen yöntemlerin tümünü oluşturmaktadır. Şekil 2.1’de yaygın olarak uygulanan yöntemler şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Yaygın uygulanan ayırma yöntemleri

2.2.1. Distilasyon

Şekil 2.1’de gösterildiği gibi yedi çeşit distilasyon işlemi bulunmaktadır. Distilasyon bir karışımı meydana getiren bileşenlerin buhar basınçlarının farklı olmasından faydalanan ayırma işlemidir. X ve Y bileşenlerini içeren bir karışımın X bileşeni ve Y bileşenini ayırarak ayrı ayrı kullanımı sağlayan işlemidir. Bu işlem uçuculuk miktarına bağlı olarak az uçucu olan bileşenin sıvı faza daha fazla uçucu olan bileşenin buhar fazına geçmesini sağlayarak ayırma işlemini gerçekleştirmektedir. Bu işlemde Çizelge 2.2’deki çalışmaların deney koşulları başlığı altında görüldüğü üzere sıcaklık, basınç, bağıl uçuculuk, kaynama noktası gibi faktörler iki ayrı bileşenin

oluşmasında önemli rol oynamaktadır (Uysal, 2019). Çizelge 2.2’de distilasyon işleminin literatürdeki bazı örnekleri verilmiştir. Bu çizelgede sektörlerin atıklarının; doğaya zararlı bileşenler olarak nitelendirdiğimiz maddelerinin geri kazanımlarının mümkün olduğu, bu sayede ham madde ihtiyacının karşılanabileceği ve atığın da ekonomik bir değere dönüştürülebileceği gözlenmektedir.

Çizelge 2.2.Distilasyon yöntemleri ile atıktan değerli bileşen geri kazanımı ile ilgili çalışmalardan örnekler

Kullanılan Atık	Deney Koşulu	Kazanılan Bileşenler	Kazanım verimi	Yöntem	Kaynak
Maden atık suyu	- 22°C sıcaklıkta 10 dk çözücüyle karıştırma - Organik solüsyonla art arda üç kez ekstraksiyon	-Asitler, -Değerli metaller	-%99 asit -%98-100 metal	Membran distilasyon + Çözücü ekstraksiyon	(Kesime, 2015)
Endüstriyel atık asitleri (yaklaşık %58 HAc % 39 nitrik asit, % 3 fosforik asit)	-Ön işlem olarak H ₃ PO ₄ hidroklorik asit ve hidroflorik asit ile kısmi nötralizasyon - 140°C sıcaklıkta 5 saat reaksiyon	HAc	%94,3	Distilasyon	(Ni, 2014)

2.2.1.1. Kesikli (basit) distilasyon

Küçük kapasiteli işletmelerde daha çok tercih edilen bu yöntem uçuculuğu birbirinden çok farklı olan bileşenlerin ayrılmasında kullanılmaktadır.

Sabit kaba sürekli olarak ısı eklenirse, damıtma kabındaki sıvının bir kısmı buharlaşır ve sıvı karışımını oluşturan bileşenlerin birbirinden farklı buhar basıncına sahip olduğu öngörülürse, kaynama noktası daha düşük olan bileşen bulunduğu kabı terk eder ve bu buhar bileşence zengin yapıya sahip olur. Damıtma kabındaki sıvının bir kısmının buharlaştırılmasıyla, buharlaşan ürün yeniden soğutularak distilasyon ürününü oluşturmaktadır. Bu işlemin sonunda karışımdan ayrılmasını istediğimiz bileşenler (distile fraksiyon) ve kapta kalan bileşence zengin alt ürün (dip fraksiyon) oluşmaktadır (Vogelpohl, 2015).

2.2.1.2. Denge (flaş) distilasyonu

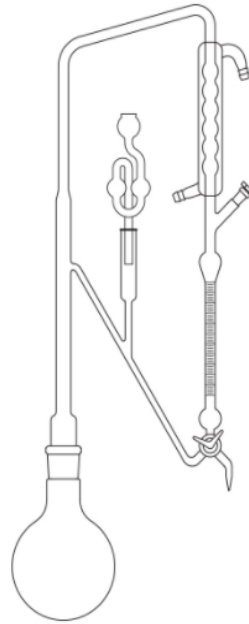
Ayrılacak karışım (besleme) sürekli olarak flaş distilasyona beslenir ve ısı (Qs) ilavesiyle iki fraksiyon distile ve alt ürüne ayrılır. İki fraksiyonun miktarı, eklenen ısı miktarına bağlıdır. Bileşenlerin buhar basıncı önemli ölçüde farklı olmadığı sürece ayırma etkisi küçük olacaktır (Vogelpohl, 2015).

2.2.1.3. Rafly kolonlarda iki bileşenli sürekli distilasyon

İki veya daha fazla bileşene sahip çözelti, kolona bir veya birden fazla yerden beslenir. Aşağıya doğru akış gösteren sıvı faz, aşağıdan yukarıya yükselen buhar fazıyla kolonlar üzerinde temas eder ve bu aşamada fazlar arasında kütle transferi gerçekleşir. Elde edilen sıvı fazın bir miktarı üst ürün (distilat) olarak sistemden alınırken, kalan sıvı faz kolonlarda ihtiyaç duyulan uçucu bileşence yoğun sıvı fazını oluşturmak için kolona üst noktasından geri besleme yaparak sıvının kalan miktarı üst ürün (distilat) şeklinde alınır (Anonim, 2013).

2.2.1.4. Su buharı distilasyonu (clevenger)

Birbirleri içinde neredeyse hiç çözünmeyen sıvıların distilasyonu su buharı distilasyonu ile yapılır. Su buharı distilasyonu ile hem kaynama anında bozunan, su ile karışım sağlamayan organik maddelerin suyun kaynama sıcaklığından daha düşük sıcaklık değerleriyle distilasyonu sağlanabilir. Numunede safsızlık sağlayan uçucu olmayan, çok fazla reçine, inorganik tuzlar gibi bileşenler numuneden uzaklaştırılabilir. Su buharı distilasyonu ile bitkilerden esans, polen vb. uçucu organik bileşikler rahatlıkla ayrılabilir (Kimyaevi, 2021). Su buharı distilasyon işlemi için Şekil 2.2’de gösterildiği gibi Clevenger aparatı kullanılmaktadır.



Şekil 2.2.Clevenger düzeneği

Clevenger düzeneği genel olarak katı bir numuneden uçucu yağ eldesinde kullanılmaktadır. Bu sistemde çözelti içerisinde bulunan uçucu organik bileşiklerin sistemden sıcaklığın etkisiyle buhar formunda ayrılarak yoğunlaştırıcı bölgesine geçişi sağlanmaktadır. Isı değişimiyle yoğunlaşma bölgesine giren uçucu organik bileşiklerin sıvı faza dönüşümü sağlanarak çözelti içerisindeki uçucu olmayan inorganik bileşiklerden ayrılması sağlanır.

2.2.1.5. Dolgulu kolonlarda distilasyon

Raflı kolon distilasyon sisteminde de bulunan zenginleştirme ve sıyırma bölgeleri bulunmaktadır. Bu bölgelere dolgu malzemeleri yerleştirilir. Bu proses sürekli temas prosesidir (Uysal, 2019).

2.2.1.6. Çok bileşenli distilasyon

İkiden fazla bileşenli karışımların distilasyonları için kullanılan bir yöntemdir. A+B+C+D bileşenlerinin olduğu dört bileşenli bir karışım distile edilerek A ve B bileşenlerini ayrı ayrı elde edilmek istenilirse iki şekilde sistem kurulabilir.

1. Sistemde ard arda iki distilasyon sistemi kurularak, ilk distilasyonla A+B ve C+D karışımları distile edilerek ayrılır. A+B bileşeni ikinci distilasyon sistemine geçerek A bileşeni ve B bileşeni olarak distile edilerek ayrılır.

2. Sistemde yine ard arda iki distilasyon sistemi kurularak ilk distilasyonla A bileşeni ve B+C+D olarak distile edilerek ayrılır. B+C+D bileşeni ikinci distilasyon sistemine geçerek B bileşeni olarak distile edilerek ayrılır. Bu şekilde 4 bileşene sahip karışımdan 2 saf ürün elde edilir (Uysal,2019).

Çok bileşenli bir numunede bileşenlerden birisinin miktarının bilinmesiyle diğerlerinin bileşenlerin miktarlarını ve kademe sıcaklığını hesaplayabilmek mümkün olmamaktadır. Alt ürün ve üst ürün arasındaki ayırma, ayrılmasının hedeflediğimiz iki bileşen seçilerek saflaştırılır (Coulson,1983).

2.2.1.7. Vakum distilasyon

Isıyla bozunabilen ve kaynama sıcaklığı yüksek olan bileşenlerin distilasyonunda kullanılır. Sıvı bileşenlerde basınç azaldığında buharlaşma ısısı da azalacağı için bu distilasyon sisteminde düşük basınç kullanılır. Düzeneğin içine toplama haznesinin üst kısmından vakum uygulanılarak basınç atmosfer basıncının

altına düşürülür. Vakum işlemi için yağ vakum pompası kullanılır. Emniyet şişesinde üç ağız bulunmaktadır. Biri vakum pompasına, biri manometreye sonucusu da bir muslukla havaya açıktır (Anonim, 2016). Çizelge 2.3'te vakum distilasyonla madde geri kazanımı ile ilgili literatür taramaları gözlemlenmiştir. Burada vakum distilasyonun inorganik atıklar üzerinde daha çok tercih edildiği ve ağır metallerin çıkarımında başarılı olduğu görülmüştür.

Çizelge 2.3. Vakum Distilasyon yöntemleri ile atıktan değerli bileşen geri kazanımı ile ilgili çalışmalar

Kullanılan Atık	Deney Koşulu	Kazanılan Bileşenler	Kazanım verimi	Yöntem	Kaynak
Bakır anot balçıklarının yüzdürme atıkları	- Reaksiyon basıncı: 1-5 Pa. - 973–1223°K aralığında - 60 dk-120 dk reaksiyon süresi	-Se -Te -Cu -Ag -Au	-%98,09 -%97,82 -%95,65 -%99,28 -%99,12	Vakum distilasyon	(Zha, 2019)
Endüstriyel atık su	- Reaksiyon 60°C'de basınç altında	Aromatik sülfonik asitler	%90	Vakum distilasyon	(Rao, 2006)
Endüstriyel atık	-Reaksiyon basıncı 20-150 Pa - 1523°K sıcaklığında 5 saat	-Ag -Cu -Sb -Pb -S	-%96,92 -%97,33 -%88,53 -%99,30 -%97,72	Vakum distilasyon	(Yang,2020)
Bakır anot balçıktan selenyum çamuru	-Reaksiyon basıncı 30-50 Pa	Selenyum	%96,5	Vakum distilasyon+ Ekstraksiyon	(Kong,2020)
Kurşun endüstrisi atıkları	-Reaksiyon basıncı 5-15Pa - 1373°K sıcaklığında 30 dk	-Pb -Cu -Sn - Ag	-%99,5 -%99,99 -%99,50 -%98,00	Vakum distilasyon	(Yang,2019)
Yarı iletken endüstrisinin karışık atık asitleri	- Reaksiyon basıncı 730 mmHg - 125°C sıcaklıkta	H3PO4	%85	Anyon değişimli membran + vakum distilasyon	(Kim, 2012)

2.2.2. Ekstraksiyon

İki veya daha fazla bileşenli karışımdan ayırmak veya saflaştırmak istediğimiz maddeyi çözücü yardımıyla belirli sıcaklık ve basınç kullanılarak gerçekleştirildiği ayırma işlemidir. Uygun çözücü seçimi bu sistemde çok önemlidir. Çözücü seçerken yoğunluk viskozite, seçicilik, çözünürlük, yüzey gerilimi ve tekrar kullanılabilirliğine dikkat edilmelidir (Akdoğan,2015). Bu yöntemde 3 cihaz tipi kullanılabilir. Bunlar; kesikli (soxhlet düzeneği), yarı kesikli, sürekli (Hildebrandt cihazı) yöntemlerdir (Treybal,1981). İki tür ekstraksiyon yöntemi uygulanmaktadır (Şekil 2.3).



Şekil 2.3. Ekstraksiyon yöntemlerinin gruplandırılması

2.2.2.1 Sıvı-sıvı ekstraksiyon

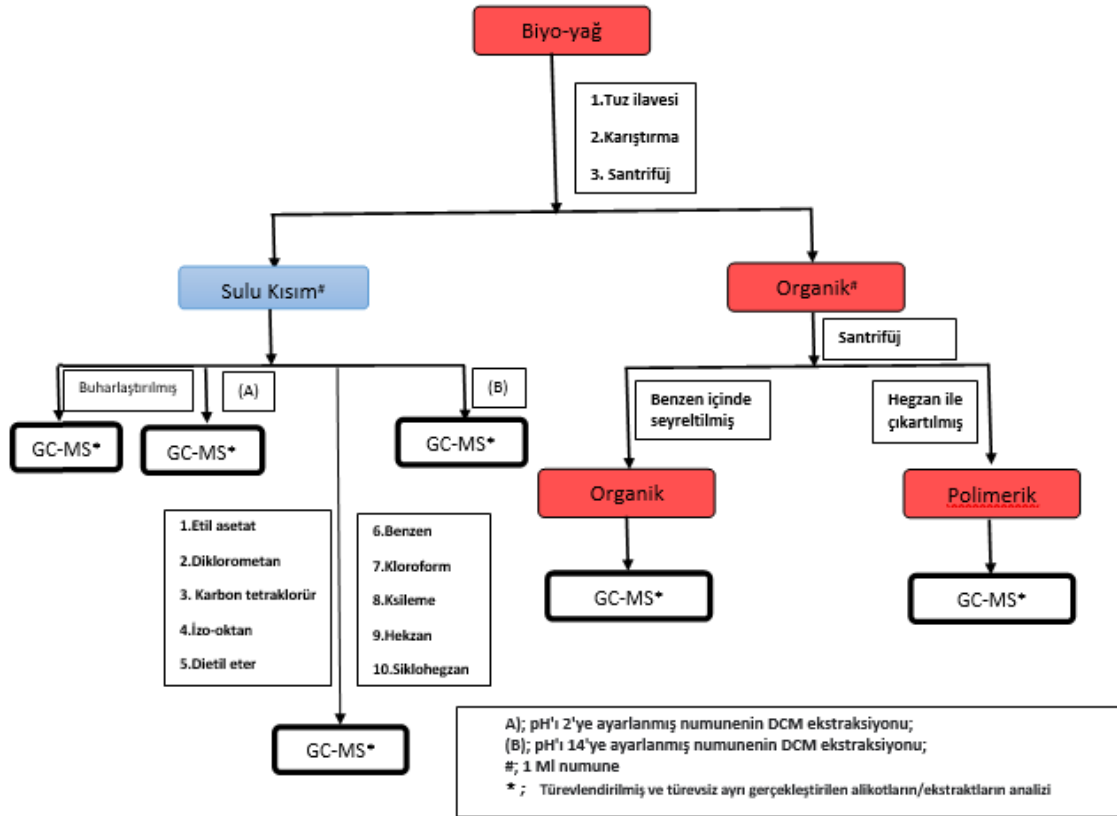
Sıvı çözeltiliyle çözülmüş bir bileşenin, başka bir sıvıyla (sıvı çözeltilisiyle karışmayan) temas ettirerek bileşenlerine ayrılması işlemidir. Bileşenlerine ayırmak istenen maddenin çözeltiliyle karışımını sağlayarak ekstrakt ve rafinat olarak iki sıvı açığa çıkar (Akdoğan, 2015).

Ayrıştırılması istenilen sıvıda kompleks inorganik madde varsa, düşük derişimli bileşenin ayrıştırılması amaçlanıyorsa ve kaynama noktası birbirine yakın bileşenlerin ayrıştırılması için sıvı sıvı ekstraksiyon yöntemi tercih edilir (Akdoğan, 2015). Çizelge 2.4'te sıvı sıvı ekstraksiyon yöntemleri ile ilgili literatürde yapılan çalışmalarda kullanılan yöntem, koşullar, kazanılan bileşenler ve performans yüzdeleri hakkında bilgi verilmiştir. Sıvı- sıvı ekstraksiyon yönteminin organik atıklar üzerinde daha çok tercih edildiği ve organik bileşenlerin geri kazanımında kullanıldığı gözlemlenmiştir.

Sıvı-sıvı ekstraksiyon ile bileşenlerine ayırıştırma üzerine Kanaujiaa vd (2016) *Jatropha Curcas* bitkisi piroliz yağı üzerine çalışmıştır. Şekil 2.4'te görüldüğü üzere piroliz yağı sulu faz ve organik faz olarak iki kısımdır (Kanaujiaa vd, 2016). Farklı solventler (etil asetat, diklorometan, karbon tetraklorür, izo-oktan, dietil eter, benzen, kloroform, ksilen, hegzan ve siklohegzan) kullanılarak piroliz yağının hidrokarbonlar (HC) aldehytler, ketonlar, fenoller, esterler, asitler, guaiakoller, alkoller, furanlar gibi bileşenlerine ayrıştırılabileceğini göstermişlerdir.

Çizelge 2.4.Sıvı-Sıvı Ekstraksiyon ile atıktan değerli bileşen geri kazanımı çalışmalarından örnekler

Kullanılan Atık	Deney Koşulu	Kazanılan Bileşenler	Kazanım verimi	Yöntem	Kaynak
Nanenin hidro damıtılmasından kaynaklanan atıksu	-Reaktör: 13 raflı - Çözücü: n-hegzan -25°C sıcaklıkta 6 saat	Karvon, limonen, dihidrokarvon ve trans-karyofilen	%59,07	Sıvı-sıvı ekst. + Döner diskli kontaktör	(Ozumchelouei, 2018)
Biyo-rafineriden çıkan sulu atıklar	- Numuneye asetik asit, formik asit ekleme. - 25°C sıcaklıkta 30 dakika	-Metil format -Metil asetat	-%100 -%88	Reaktif distilasyon+ Sıvı-sıvı ekst.	(Ressam, 2017)
Kadife çiçeği tarımsal atığı	- etanol ile ön işlem -Elde edilen alkole 90°C sıcaklıkta, 24 saat HCl ekstraksiyonu	Pektik Polisakaritler	F ve HD sırasıyla %20,01 ± 0,56 ve %14,35 ± 1,01 polisakarit	Ekst.	(Slavov, 2020)
Asetonitril-su karışımı	-Özütleyici; Bütil asetat -Sıcaklık; 25° C -500 rpm'de 10 dk	-Asetonitril -Bütil asetat -Su	-%98,51 -%99,27 -%90,12	Çözücü ekst. + Kesikli damıtma	(Esquijarosa, 2006)
Organik atığın 550°C sıcaklıkta hızlı piroliz yağı	- NaOH ile numune pH'ı ≈ 14 -Ekstraksiyon: Cl2 ile 150°C sıcaklıkta 5 dakika	-Ketonlar -Esterler -Aromatik HC -Fenoller	-%89,5 -%49,9 -%63,8 -%39,2	Ekst.	(Tao, 2020)



Şekil 2.4 Piroлиз yağı sulu faz ve organik fazı karakterizasyon işlemi şematik gösterimi (Kanauijaa vd, 2016)

2.2.2.2. Katı-sıvı ekstraksiyon

Katı bir maddenin bulunduğu inert yapı içerisinde uygun olan bir çözücü yardımıyla ayrılmasında kullanılan sistemlerdir. Katı bileşenlerin ayrılması daha uzun sürmektedir. Bu sebeple toz haline getirerek uygun çözücüyle ekstrakte edilmesi sağlanır.

Solvent ekstraksiyon katı-sıvı ekstraksiyon yönteminin bir türüdür. Çoğunlukla katı bir maddeden esans elde etmek için kullanılır (Erkaç, 2019). Çizelge 2.5'te katı-sıvı ekstraksiyon işlemlerinin örnekleri incelenmiştir. Bu çalışmalarda Solvent ekstraksiyon yöntemi daha çok tercih edilen yöntem olmuş ve ağır metal, asit geri kazanımı hedefleyen çalışmalarda daha çok tercih edilmiştir.

Çizelge 2.5.Katı-Sıvı Ekstraksiyon yöntemleri ile atıktan değerli bileşen geri kazanımı ile ilgili çalışmalar

Kullanılan Atık	Deney Koşulu	Kazanılan Bileşenler	Kazanım verimi	Yöntem	Kaynak
Endüstriyel çamurlar ve atık su	-Özütleyici: Bis fosfinik asit	- Ni (II), - Co (II)	-%38 -%85	-Solvent Ekst.	(Stefaniak, 2020)
Atık bellek modülleri	- Çözücü: Metil İzobütül Keton - 100°C sıcaklıkta 8saat	Altın Bakır	-%95 -%96,5	Ekst. Kalsinasyon + Distilasyon	(Lu, 2017)
Koklaşan atık su	Çözücü: Alkol	Ham fenol	%99	Ekst.+ adsorpsiyon	(Wei, 2019)
Galvanizleme endüstrisi atığı	Çözücü: tri-butül fosfat, Di-2-etilheksil fosforik asit - 25°C'de 60 dk çözücüyle karıştırma -Faz ayrımı 30 dk	-Fe	%80	-Solvent ekst.	(Pietrelli, 2018)
90 g Sentetik+ 30 g / L amino asit ve Fe+ 117 g / L Zn karışımı	- Çözücü: Tersiyer amin - 15 dk çözücüyle karıştırma -Faz ayrımı 3 saat	Zn Fe	-%20 -%100	Solvent ekst.	(Sinha, 2014)
Çinko kaplama endüstrisi atığı	-Çözücü: tri-n-butül fosfat, 4-trimetilpentil, fosfinik asit -Sıcaklık 25°C - 420 rpm'de 20 dk	-Zn -Fe	-%92,5 -%11,2	Solvent ekst.	(Mansur , 2008)
Çelik boru endüstrisi atığı	-Çözücü: Alamine 336 -Ekstraksiyon sıcaklık değerleri: 30°C, 45°C, 60°C'de 8 dk karıştırma	-Sülfürik asit	%90	Solvent ekst.	(Agrawal, 2007)
Yarı iletken endüstrisi	-Çözücü: 2-etilheksil alkol	HAc	%96,3	Solvent ekst.	(Shing,

asit atığı	- 4 defa ekstraksiyonu -Sıyırma: deiyonize su				2009)
------------	--	--	--	--	-------

2.3.Geri Kazanılması Hedeflenen Bileşen Seçimi

Piroliz yağından geri kazanılabilecek bileşen seçimi için bileşenin öncelikle kazanılabilirliği, tez koşullarında analiz edilebilirliği, kazanılacak bileşenin ekonomik değeri ve kazanım için uygulanacak yöntemin ekonomik maliyetleri seçim kriterleri olarak belirlenmiştir. Pirina piroliz yağı bileşiminden bazı maddeler seçilmiş ve Çizelge 2.6'da gösterildiği üzere kıyaslanarak bu çalışmada fenol veya fenolik bileşenlerin kazanımının çalışılmasına karar verilmiştir.

Çizelge 2.6.Geri kazanılabilecek bileşenler

Bileşen	Kullanım alanları	Analiz yöntemi	Ekonomik değeri *	Maliyet Unsurları*
Oleil alkol	İlaç sektöründe ve deterjan, dezenfektan, kozmetik ürün üretiminde çözücü madde	GC-MS HPLC	900TL/L	Analiz= 250*NUMUNE
Oleik asit	Sabun üretiminde hammadde olarak, deterjan üretiminde, mürekkep üretiminde seramik ve kağıt endüstrisinde	Serbest yağ analizi	115TL/L	NaOH çözeltisi: 268TL/L Fenolftaleyn: 750TL/100gr Etanol: 977 TL/2.5L Dietileter: 240 TL/L Etil asetat: 319 TL/2.5L
Etil oleat	İlaç sektöründe, oleil alkol ve etanol üretiminde, taşıma sektöründe plastikleyici ve yağlayıcı	GC-MS	100TL/mL	Analiz= 250*Numune
Toplam fenol	İlaç sektöründe, zirai ilaç üretimi, Plastik üretimi ve boya endüstrisinde	Optik analiz	905TL/kg	Folin Reaktifi: 340TL/100ml Sodyum karbonat: 318TL/kg Metanol: 521TL/2.5L 4-aminoantipyrine:750TL/250gr

*2022 maliyetleri

2.4.Fenol ve Fenolik Bileşikler

Fenol bileşikleri bir ve daha fazla OH grubunun bağlandığı benzen halkasına sahip maddelerdir (Harborne, 1989). Fenol bileşikleri; insan sağlığı üzerindeki etkileri, tat ve koku oluşumu üzerindeki etkileri, antimikrobiyal ve antioksidatif etkisi, enzim inhibisyonuna sebep olmaları, bazı gıdalarda saflık kriteri olması gibi birçok yönden önem taşımaktadır (Saldamlı, 1998).

Fenol bileşikleri nutrosötik sektörde kullanılan doğal ve yenilenebilir bir kaynaktır. Antioksidan ve antimikrobiyal, özelliğine sahip bu bileşen birçok ilacın etken

maddesi olarak özellikle kanser tedavilerinde kullanılan ilaçların üretiminde kullanılmaktadır. Bunlarla beraber fonksiyonel gıdaların, kozmetik ürünlerin ve farmasötik çözeltilerin hazırlanmasında da kullanılmaktadır (Bolonas, 2006). Fenolün formülü C_6H_5OH , kaynama noktası $181,75\text{ }^{\circ}C$ 'dir.

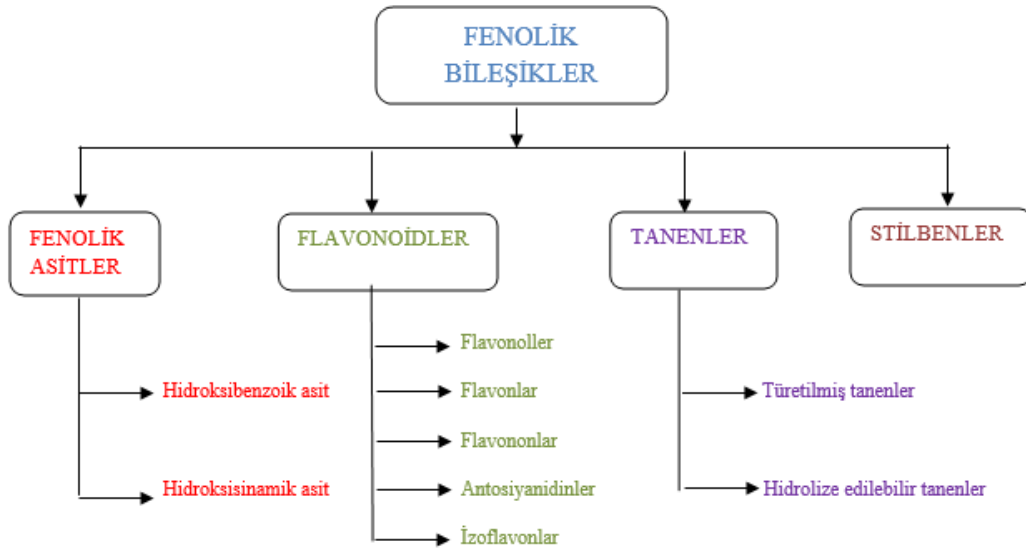
Fenol esas olarak fenolik reçinelerin üretiminde ve naylon ve diğer sentetik elyafların imalatında ve çok düşük konsantrasyonlarda ev temizlik ürünlerinde dezenfektan ve antiseptik olarak ve gargara ve boğaz pastilleri gibi tıbbi müstahzarlarda kullanılır. Günümüzde pek tercih edilmese de fenol cerrahi antiseptiklerdendir. Fenol toksik bir bileşendir ve yoğun kullanımlarında cildin ve mukoza zarının şiddetli bir şekilde yanmasına sebep olmaktadır. N-heksilresorsinol gibi daha az toksiditeye sahip fenoller, öksürük şuruplarında kullanılmaktadır. Endüstride fenol, patlayıcılar, plastikler, aspirin gibi ilaçlar yapmak için de kullanılır. Boya endüstrisinde yoğun renkli boyaları yapmak için de ve kreozot gibi ahşap koruyucularda bir bileşen olarak fenoller kullanılır. Ayrıca slimisidlerde (balçıklardaki bakteri ve mantarları öldüren kimyasallar), kullanılmaktadır (Cdc,2022). Fenol bileşiklerinin çoğu, insan sağlığı üzerinde toksik etki göstermesi sebebiyle tehlikeli kirleticiler arasında sınıflandırılmıştır. Fenol kirliliğine sahip suların canlılar tarafından tüketilmesi sonucunda şiddetli ağrılar, kılcal damar hasarı ve ölümler meydana gelebilmektedir. (Balcı, 2017)



Şekil 2.5.Fenolün yapısal gösterimi (Wikipedia,2022)

Fenolik bileşikler tek veya daha fazla hidroksil grubuna bağlı daha fazla veya tek aromatik halkalı bileşiklerdir (Nour, 2021). Fenolik bileşikler, antioksidan, antimikrobiyal, anti-inflamatuar ve antiproliferatif aktiviteler gibi biyoaktiviteler gösteren, başlıca bitki dokularında bulunan ve çeşitli endüstriler tarafından kullanımlarına büyük ilgi gösteren doğal biyoaktif moleküllerdir (Albuquerque, 2021). Fenolikler esas olarak meyveler, baklagiller, sebzeler, çay, şarap, kahvede bulunur.

Bitkiler arasında fenolikler Şekil 2.6’da görüldüğü üzere; lignanlar, tanenler, fenolik asitler, stilbenler ve flavonoidlerdir (Nour, 2021). Kanseri, kardiyovasküler bozukluklar ve nörodejenerasyon gibi çeşitli hastalıkların tedavisi ve önlenmesi için doğal bir alternatif seçenektir. Cilde zararlı patolojiler veya koşullar üzerinde etkili olan ve bu biyoaktif moleküllerin farmasötik ürünlerde kullanımına olan ilgiyi artıran kozmetiklerin formülasyonunda kullanılabilir. Yapay gıda katkı maddelerine bir alternatiftir ve sağlığı korumayı amaçlayan fonksiyonel gıdaların geliştirilmesi için ilgi çekici olabilir. Tekstil sektöründe de kullanımları mevcuttur (Albuquerque, 2021). Fenolik bileşikler, insan vücudunu aerobik hücrelerin normal metabolizması ile ilişkili olan serbest radikallerden koruma kabiliyetine sahip güçlü antioksidanlardır. Fenolik bileşikler ayrıca kardiyovasküler hastalıkların ve kolon kanserinin önlenmesi ve tedavisi için de faydalıdır. Fenolik bileşiklerin anti-diyabet ve anti-mutajenik etkileride bulunmaktadır (Paz, 2014).



Şekil 2.6.Fenolik bileşiklerin türevleri (Nour, 2021)

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1.Piroliz Yağı Numuneleri

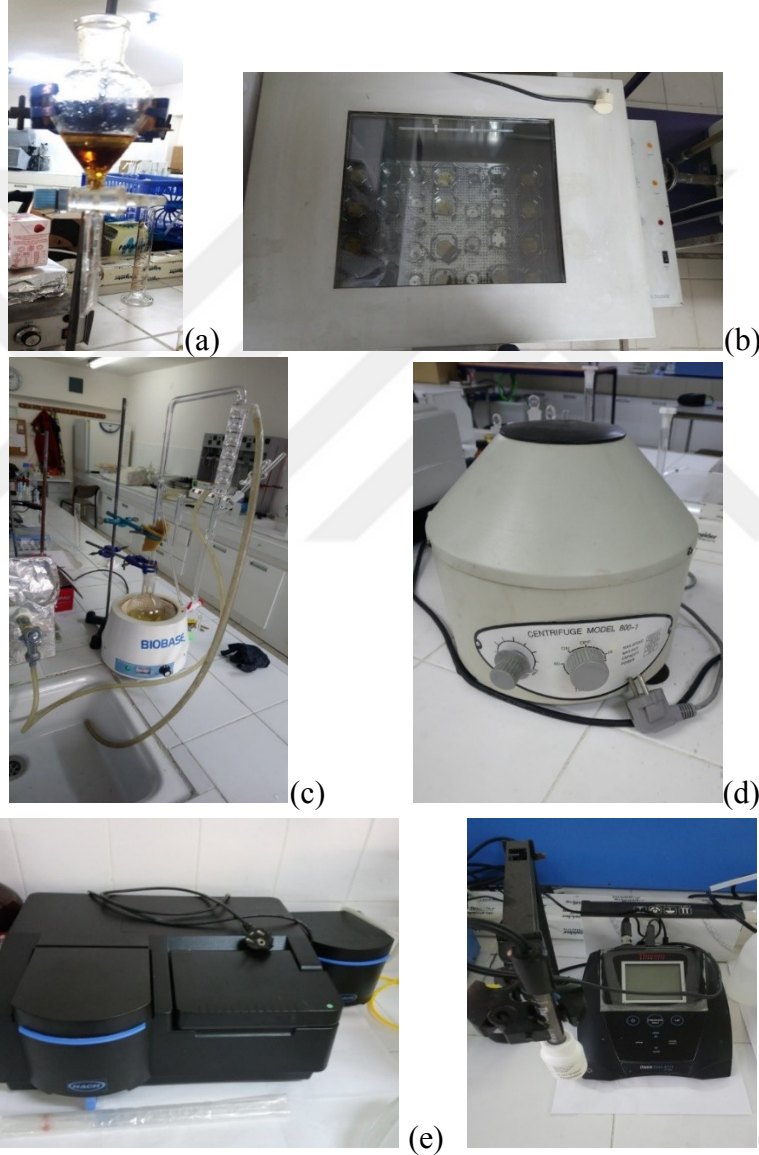
Tez çalışmasında Konya Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü Temel İşlemler-7R Laboratuvarında tamamlanan TÜBİTAK-JSPS Uluslararası İkili İş birliği projesinde (118Y475) üretilen zeytin pirinası (OP) piroliz yağları kullanılmıştır. Anılan projede zeytin pirinası, mermer işleme tesisi atıksularının fizikokimyasal arıtımı sonucu açığa çıkan mermer çamuru katalizörlüğünde değişen piroliz sıcaklığı ve katalizör dozlarında piroliz edilmiştir. Bu piroliz işleminden çıkan yağ fraksiyonlardan bu çalışmada fenol kazanımı hedeflenmiştir. Pirina Mersin-Erdemli’de bulunan ERNAR Tarım Ltd.Şti’ne ait zeytinyağı tesislerinde iki fazlı zeytin sıkım işlemi sonrası oluşan pirinanın ikinci aşama yağ ayırma işlemi sonucunda son kalan posadır. Proje çalışmalarında katalizör olarak kullanılan mermer çamuru Konya’da faaliyet gösteren REMAR A.Ş.’den, traverten tipi mermer kesimi sonrası oluşan atıksuların alum ile koagülasyon-flokülasyon ile arıtımı sonucu elde edilen çamur numunesidir.

Kullanılan piroliz yağı; numuneleri zeytin yağı sıkım işlemi sonrası açığa çıkan pirina atığının mermer çamuru katalizörü ile farklı sıcaklık ve katalizör dozlarında katalitik piroliz işlemi uygulanmıştır. Piroliz işlemi sonrası kok, yağ, gaz olmak üzere üç farklı ürün açığa çıkmıştır. Bu ürünlerden yağ fraksiyonu bu çalışma için numune olarak kullanılmıştır.

300-700°C sıcaklık aralığında beş farklı piroliz sıcaklığında ve her bir sıcaklık için altı farklı katalizör dozu (%5-%50) ile 5°C/dk ısıtma hızında yapılan beklemesiz piroliz denemeleri sonucu pirina – katalizör karışımları katı (kok), sıvı (yağ) ve gaz (piroliz gazı) fraksiyonlarına ayrılmıştır. İlgili TÜBİTAK projesinde bu piroliz yağlarının bileşen analizleri sonucu yapılarında fenol ve fenolik bileşenler tespit edildiği rapor edilmiştir. Bu tez çalışmasında da bu yağlardan fenol kazanımında ekstraksiyon ve distilasyon yöntemlerinin etkinliği araştırılacaktır.

3.2 Materyal

Çalışmada uygulanmak üzere seçilen sıvı-sıvı ekstraksiyonu (SSE) ve clevenger (clevenger) distilasyonu (CLD) işlemlerinde, yardımcı çözücü olarak başlangıçta %99 saflıkta etil asetat (Merck, 1.00868) ve %99 saflıkta metanol (Merck, 1.06007) kullanılmıştır. SSE için ayırma hunisi ve sıcaklık kontrollü ısıtıcı çalkalayıcı olarak Gallenkamp Orbital Incubator cihazı kullanılmıştır (Şekil 3.1'a ve b). CLD işleminde Biobase balon ısıtıcı clevenger distilasyon düzeneği kullanılmıştır (Şekil 3.1 c).



Şekil 3.1. Tez çalışmasında 7R Laboratuvarında kullanılan cihazlar; a) Ayırma hunisi, b) Gallenkamp Orbital Incubator, c) Biobase balon ısıtıcı clevenger distilasyon düzeneği, d) Santrifüj, e) Spektrofotometre, f) Thermo Orion star A111 model pH metre.

Ekstraksiyon ve distilasyon sonrası elde edilen numunelerde;

Toplam fenolik bileşen (TPC- TFB) tayini için; Folin Ciocalteu reaktifi (sıvı halde folin kimyasalı) (Merck,1.09001), sodyum karbonat (Merck,1.06392), metanol (Merck,1.06007) distile su ve cihaz olarak Centrifuge Model 800-1 santrifüj ve Hach DR 4000U spektrofotometre kullanılmıştır (Şekil 3.1 d ve e).

4-Aminoantipirine yöntemiyle fenol tayini için (FNL); fenol (Merck,9035573), fosfat tampon çözeltisi (KH_2PO_4 (Merck,1.04873) + K_2HPO_4 (Merck,1.05101)), amonyum hidroksit (Riedel-de Haen, 05003), aminoantipirin (Acros organics,103150250), potasyum ferrisiyanür (Merck,1.04971) kimyasalları ve cihaz olarak ve Hach DR 4000U spektrofotometre, Thermo Orion star A111 model pH metre kullanılmıştır (Şekil 3.1 e-f).

3.3.Yöntem

3.3.1 Sıvı-sıvı ekstraksiyon (SSE)

Piroliz yağından fenol kazanmak için uygulanan sıvı- sıvı ekstraksiyon işleminde:

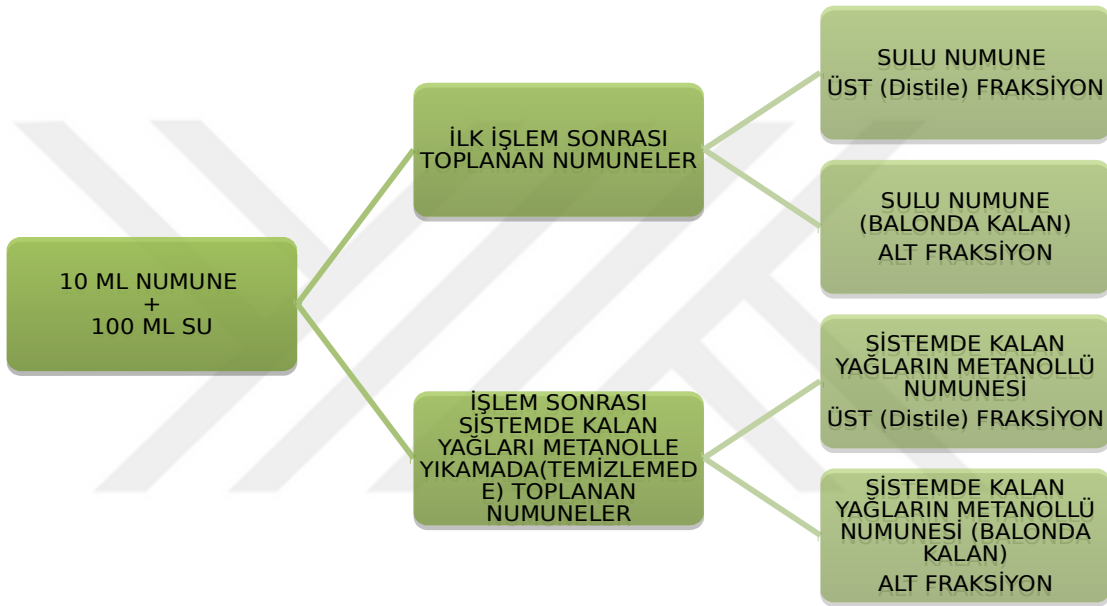
- 5 mL piroliz yağı balon jöjeye alınmış, 5 mL solvent eklenerek ağzı kapatılıp ısıtıcı çalkalayıcıya yerleştirilmiştir.
- Çalkalama süresi sonunda ayırma hunisine alınarak faz ayrımı beklenmiş ve ayrılan solvent faz alınarak fenol analizleri yapılmıştır.

Ekstraksiyon çalışması değişkenleri olarak solvent türü (etil asetat (Merck, 1.00868), asetik asit (Merck,1.00063), metanol (Merck,1.06007), hegzan (Merck,1.04368), kloroform (Merck,1.02431), pentan (Merck,1.07288), triklorometan (Riedel-de Haen, 24216), tetraetilen (Merck, 8.08619), etanol (Riedel-de Haen, 32221), ekstraksiyon sıcaklığı (30°C, 40°C, 50°C) ve ekstraksiyon süresi (30, 60 ve 90 dk) çalışılmıştır. Çalışmanın başlangıcında aynı numunede en fazla fenol kazanımı sağlanan sıcaklık ve süre belirlendikten sonra bu koşullardaki işlem bütün piroliz yağı numuneleri üzerinde uygulanmıştır.

3.3.2. Clevenger distilasyon (CLD)

Distilasyon çalışmaları clevenger distilasyon aparatı ile Şekil 3.2'deki akış diyagramına göre, aşağıdaki şeklide gerçekleştirilmiştir.

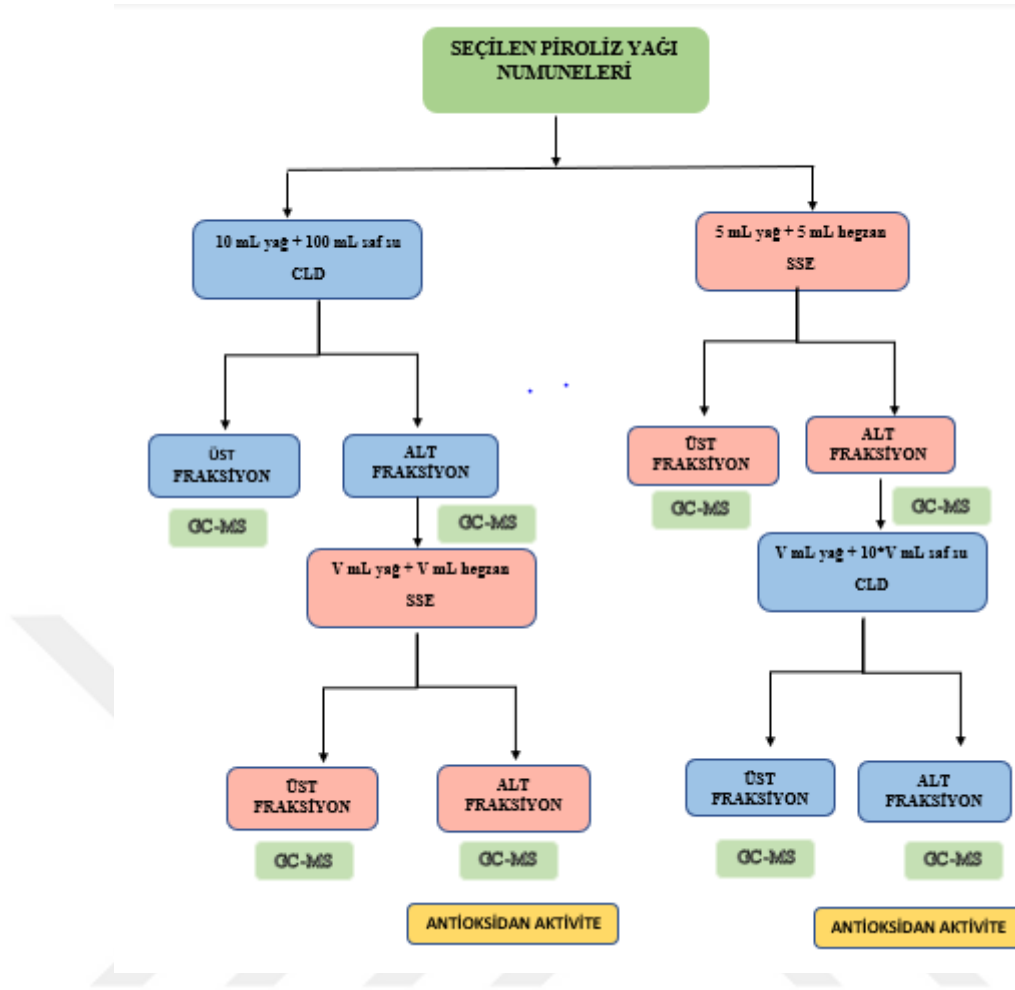
- Piroлиз yağından 10 mL alınarak 100 mL su ile (10 katı su) düzeneğin balonu içerisine konulmuştur.
- Balon ısıtıcı ile ısıtılma başlatılarak uçuculaşan bileşenlerin üst haznede toplanması sağlanmıştır.
- Üst haznede toplanan fraksiyon miktarı sabitlenene kadar işlem sürdürülmüştür.
- İşlem sonunda balon çeperlerinde ve üst hazneye kadar giden cam düzeneğin içerisinde kalıntı bileşenleri de toplamak için aynı işlem balona konulan metanolla tekrarlanmış ve böylelikle metanol üst hazneye birikirken düzeneği yıkaması sağlanmıştır.
- Aynı işlem bütün piroliz yağı numuneleri üzerinde uygulanmıştır.



Şekil 3.2. Distilasyon işlemi akış diyagramı

3.3.3. Kombine sistem uygulaması

Kombine sistem çalışmalarında Şekil 3.3'teki akış diyagramına göre işlemler gerçekleştirilmiştir. Aynı CLD ve SSE işlemlerinin bulgularından yararlanılarak madde kazanım oranı en yüksek olan değil, madde kazanım potansiyeli en yüksek olan piroliz yağları seçilmiş ve bunlarla ardışık çalışma uygulanmıştır. İlk aşamada CLD veya SSE işlemlerinden biri uygulandıktan sonra onun dip (kalıntı) fraksiyonuna diğer işlem uygulanmıştır (Şekil 3.3). Aynı çalışma işlem sıraları değiştirilerek tekrarlanmış, böylece sıralamanın etkisi de irdelenmiştir.



Şekil 3.3. Kombine sistem akış diyagramı

3.3.4. Ekstrakt ve distilatların Fenol analizleri

Fenol ve fenolik bileşenlerin dört farklı analiz yöntemi bulunmaktadır (Şekil 3.4). Bunlar Spektrofotometrik analiz, Kolorimetrik analiz, Gaz Kromatografisi (GC) ve Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC) yöntemidir. Laboratuvar ortamında Spektrofotometrik analiz tercih edilmiştir. Son aşamada optimum fenol kazanımı sağlanan koşullarda elde edilen numunelerde safsızlık oluşturan diğer bileşenlerin varlığını belirlemek amacıyla GC-MS taraması yapılmıştır.

Aynı numunede hem TPC tayini ile fenolik bileşenler Folin Ciocalteu yöntemi ile Gallik asit eşdeğeri olarak, hem de 4-Aminoantipyrine yöntemiyle fenol analizleri şeklinde gerçekleştirilerek iki yöntemle elde edilen bulguların piroliz yağı ve işlem koşullarına bağlı olarak benzerlik ve farklılıkları da bu tez çalışmasında ortaya konulmuştur.



Şekil 3.4. Fenol bileşiklerinin analiz yöntemleri

Folin Reaktifiyle, Folin Ciocalteu Metoduyla Fenolik Madde (TPC) Tayini

Bu çalışmalar literatürde bulunan ve yaygın olarak kullanılan yöntemle yapıldı (Singleton, 1999; Waterhouse, 2001; Chen, 2015).

Reaktifler:

- Sodyum karbonat çözeltisi: 20 g sodyum karbonata (Merck,1.06392) 100 mL saf su ekleyerek 1 gün bekletilir.
- Metanol çözeltisi: 20 mL metanol (Merck,1.06007) saf su ile 80 mL'ye tamamlanarak seyreltilir.
- Folin reaktifi: (Merck,1.09001)

Yöntem:

- Balon jöjelere 40 µL numune eklenir. Üzerine metanol çözeltisinden 3160 µL konulur. Şahit numuneye 3200 µL metanol çözeltisi eklenir.
- 200 µL Folin çözeltisi eklenir ve 5 dk beklemeye bırakılır.
- Bekleme sonunda 600 µL sodyum karbonat eklenir.
- Çalkalayarak kapakları kapatılır ve 90 dk karanlık bir ortamda beklemeye bırakılır.
- İkinci bekleme sonunda 4000 rpm de 5 dk santrifüj uygulanır.

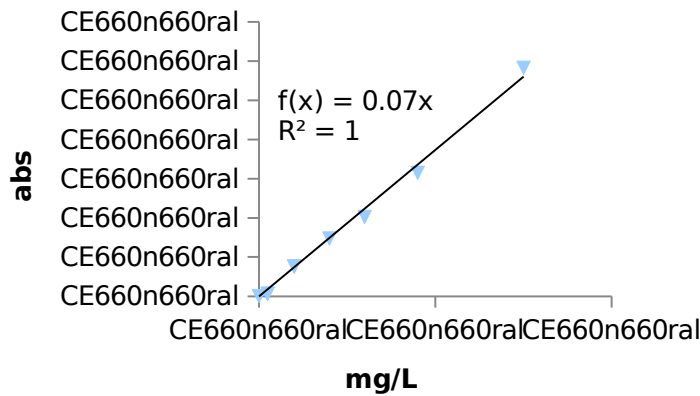
- Spektrofotometre 765 nm de abs değeri okunur ve kalibrasyon denklemiyle fenolik madde konsantrasyonu belirlenir.

Kalibrasyon verisi oluşturmak için 50 mg gallik asit (GA) (Merck, 842649) 25 mL suda çözülürerek 2000 mg/L konsantrasyonunda stok çözeltisi ve bu stok 1/100 oranında seyreltilerek 20 mg/L'lik ara stok çözeltisi hazırlanmıştır. Toplam hacmi 2 mL olacak şekilde ara stoktan 0.5, 1, 4, 6, 9, 15 mg GA/L konsantrasyonuna sahip 6 adet çözelti ve 1 adet gallik asit içermeyen saf su ile şahit çözelti hazırlanmıştır. Çizelge 3.1'de gösterilen aşamalar uygulanarak kalibrasyon eğrisi (Şekil 3.5) ve $y=ax$ şeklinde kalibrasyon denklemi oluşturulmuştur.

Çizelge 3.1.Kalibrasyon deneyi için aşamalar

Mg GA/L	Eklenen stok, μ L	Metanol +su, μ L	Folin, μ L	Bekleme, dk	Sodyum karbonat, μ L	Toplam Hacim, mL	Bekleme, dk	Santrifüj	765 nm'de Abs
0	-	1600	100	5	300	2	90	4000 rpm 5 dk	
0,5	50	1550							0.013
2	200	1400							0.151
4	400	1200							0.294
6	600	1000							0.405
9	900	700							0.630
15	1500	100							1.166

Folin Ciocalteu metodu



Şekil 3.5. Folin Ciocalteu yöntemi kalibrasyon grafiği

4-Aminoantipirin Yöntemiyle Fenol Tayini:

Bu çalışmalar literatürde bulunan ve yaygın olarak kullanılan yöntemle yapıldı (USEPA metot 420.1, Standart Metotlar-5530, (APHA, 2005)).

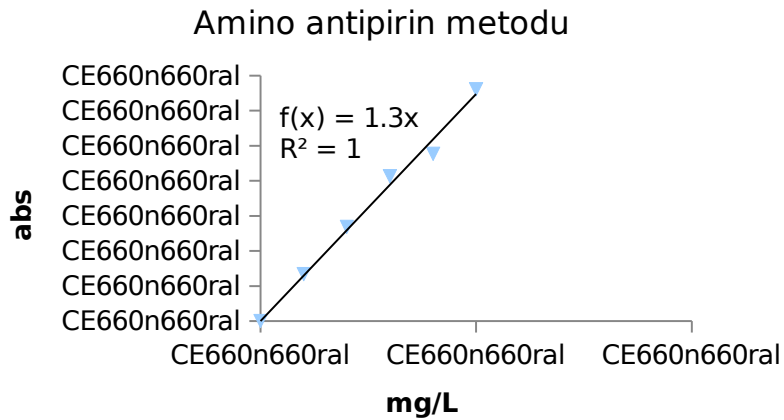
Reaktifler:

- 0.5 N Amonyum Hidroksit (NH₄OH) çözeltisi; 35 mL taze derişik NH₄OH (Riedel-de Haen, 05003) distile su ile 1 litreye tamamlanır.
- Fosfat tampon çözeltisi; 104,5 gram KH₂PO₄ (Merck, 1.04873) ve 72,3 gram K₂HPO₄ (Merck, 1.05101) suda çözülerek 1 litreye seyreltilir. pH 6.8 olmalıdır.
- 4-Aminoantipirin çözeltisi; 2 gram 4-aminoantipirin (Acros organics,103150250) distile suda çözülerek 100 mL'ye seyreltilir.
- Potasyum ferrisiyanür çözeltisi; 8 gram K₃Fe (CN)₆ (Merck, 1.04971) distile suda çözülerek 100 mL'ye seyreltilir.

Yöntem:

- İçinde 0,5 mg dan fazla fenol içermeyen 100 mL'ye seyreltilmiş veya seyreltilmemiş numune 250 mL'lik behere konulur. 2.5 mL 0.5 N NH₄OH çözeltisi eklenir ve fosfat tamponu ile pH 7.9±0.1'e ayarlanır.
- 1 mL 4- aminoantipirin çözeltisi eklenir ve iyice karıştırılır.
- 1 mL K₃Fe (CN)₆ çözeltisi eklenir ve iyice karıştırılır.
- 15 dk bekleddikten sonra küvetlere konur, spektrofotometre de 500 nm dalga boyunda şahide karşı absorbans değerleri okunur. Standart fenol çözeltileri ile hazırlanan kalibrasyon eğrisinin denkleminde fenol konsantrasyonu hesaplanır.

Kalibrasyon eğrisi için 100 mL'lik distile su şahidi ve 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5 mg fenol içeren 100 mL'lik fenol standartları hazırlanmıştır. Şahit ve standartlara aynı fenol analiz yöntemi uygulanarak kalibrasyon eğrisi (Şekil 3.6) ve kalibrasyon denklemi oluşturulmuştur.



Şekil 3.6. Aminoantipirin metodu kalibrasyon grafiği

3.3.5 GC-MS analizi ile bileşen taraması

Seçilen koşullarda ardışık uygulanan SSE ve CLD işlemleri sonrasında elde edilen fraksiyonların laboratuvarında yapılan fenol ve fenolik madde tayinlerinden sonra bunların içerisindeki diğer bileşenleri kalitatif olarak analiz etmek için SHIMADZU marka GC-MS/FID kullanılmıştır. Numuneler n-hegzan (Merck:1.04391 n-hexane for chromatography) kullanılarak ekstrakte edildikten sonra cihaza enjekte edilmiştir. Ekstraksiyon işlemi için hacmi ölçülmüş numuneler ayırma hunilerine konulup, üzerlerine 10 mL n-hegzan eklenerek iyice çalkalanmış ve sonra solvent faz ayırma hunisinden alınarak GC-MS/FID ile analiz edilmiştir. GC-MS taramasında cihazda uygulanan metot ve program detayları Çizelge 3.2’de sunulmuştur.

GC-MS/FID cihazında Restek marka Rxi-5 Sil MS (30m x 0.25mm x 0.25 µm) kolonu kullanılmıştır. Numune girişi split oranı 1:10 olarak ayarlanarak ve sistemde taşıyıcı gaz olarak He kullanılmıştır. Kolondaki akış basınçla kontrol edilmiş olup (90 kPa), kolondaki toplam akış 8,3 mL/dk, kolon akışı ise 0,48 mL/dk olarak ayarlanmıştır. Kolondaki lineer hız 13,7 cm/sn’dir. Ekstraktların analizinde ilk önce GC kolonuna 1µL numune 250°C sıcaklığında enjekte edilmiştir. GC kolonun ısıtma programı şu şekilde ayarlanmıştır: Başlangıç sıcaklığı 40°C, bu sıcaklıkta bekletme süresi 2 dakika, sıcaklığın 40°C’den 240°C’ye çıkarılması için ısıtma hızı 4°C/dk, 240°C’de bekletilme süresi 5 dakika. GC kolonundan sonra numune paralel sinyal çıkışlı FID ve MS dedektörleri vasıtasıyla analiz edilmiştir. Bu analizler Konya Gıda ve Tarım Üniversitesi-SARGEM laboratuvarlarında yapılmıştır.

Çizelge 3.2. Ürünlerin kalitatif analizlerinde uygulanan GC-MS metodu

GC-MS/FID Kalitatif analiz metodu			
Cihaz	SHIMADZU GC-MS/FID		
Kolon (uzunluk x iç çap x kalınlık)	Restek Rxi-5 Sil MS (30m x 0.25mm x 0.25 µm)		
Kolon akış	0.48 mL/dk		
Taşıyıcı gaz	Helium		
Enjeksiyon modu	split 10/1		
Enjeksiyon sıcaklığı	250°C		
Kolon ısıtma programı	Hız (°C/dk)	T (°C)	Bekletme (dk)

-	40	2
4	240	5
Kolon çıkışı		
paralel sinyallli çıkışlı FID ve MS dedektörleri		

3.3.6 Kalıntı ürünlerde DPPH mikropılaka yöntemi ile antioksidan aktivesi tayini

Ekstraksiyon ve distilasyon ardışık işlemleri farklı sıralamada uygulandıktan sonra kalıntı fraksiyonların antioksidan aktivesi literatürde sunulan yöntemlerin Tunalı vd. (2022) tarafından uygulanan modifikasyonu ile analiz edilmiştir (Prieto vd, 2012; Paz vd, 2014; Garcia vd, 2014).

Reaktifler:

- DPPH çözeltisi (0,2 mM) (Sigma Aldrich, D9132-1G); 2,2-difenil-1-pikrilhidrazil (DPPH) serbest radikalinden 7,88 mg tartılarak 100 mL metanol içerisine eklenmiş ve ağız kapatılarak tamamen çözünene kadar vortekslenmiştir.
- Metanol (MeOH) (Merck,1.06007);
- Bütillenmiş hidroksitoluen (BHT): 1 mg/mL MeOH

Yöntem:

- 1.Adım: Öncelikle mikropılakanın her kuyucuğuna Çizelge 3.3'te verilen miktarlarda MeOH eklenmiştir. İlk sıradaki kuyucuklara 100 µL numune eklenmiştir. İkinci ve sonraki sıralarda önceki sıradaki metanollü numune karışımından 100 µL alınarak bir alt sıradaki 100 µL metanol üzerine mikro pipet yardımıyla eklenmiştir. Son sıraya kadar bu işlem devam ettirilmiştir. Bu sayede 2ⁿ katlarında toplam 8 farklı seyreltme oranlarında ve toplam hacmi 100 µL olan örnekler hazırlanmıştır. En son sıradaki toplam 200 µL karışımın 100 µL'si atılmıştır.
- Numunelerin 1. tekrar ve 2. tekrar sütunları her bir numune için aynı şekilde hazırlanmış ve antioksidan aktivesi çalışılacak olan ham yağlar ve kalıntı fraksiyonlar için ikişer tekrarla mikropılakalar hazırlanmıştır.
- Ham yağ ve ardışık işlem sonrası kalıntılar için Çizelge 3.3'te takip edilerek mikropılaka hazırlanan numunelerin kodları şöyledir:
500°C-%40K için:
500: Ham yağ,
503: CLD+SSE uygulaması kalıntısı
508: SSE+CLD uygulaması kalıntısı
600°C-%40K için:
600: Ham yağ,
603: CLD+SSE uygulaması kalıntısı

608: SSE+CLD uygulaması kalıntısı

- Kontrol numunesi olarak sadece MeOH bulunan kuyucuklar, referans numune olarak da BHT çözeltisi ile Çizelge 3.3 takip edilerek mikropilaka hazırlanmıştır. BHT özellikle gıda sektöründe yaygın kullanılan yüksek aktiviteye sahip sentetik bir antioksidandır.

Çizelge 3.3. Çalışmada kullanılan mikropilaka düzeni

Mikropilaka Kuyu Sıra No	Kontrol	Numune 1, 1.tekrar	Numune 1, 2. tekrar
1	MeOH 100 µL	100 µL MeOH + 100 µL numune	100 µL MeOH + 100 µL numune
2	MeOH 100 µL	100 µL MeOH + 100 µL üst sıradaki karışımdan	100 µL MeOH + 100 µL üst sıradaki karışımdan
3	MeOH 100 µL	100 µL MeOH + 100 µL üst sıradaki karışımdan	100 µL MeOH + 100 µL üst sıradaki karışımdan
4	MeOH 100 µL	100 µL MeOH + 100 µL üst sıradaki karışımdan	100 µL MeOH + 100 µL üst sıradaki karışımdan
5	MeOH 100 µL	100 µL MeOH + 100 µL üst sıradaki karışımdan	100 µL MeOH + 100 µL üst sıradaki karışımdan
6	MeOH 100 µL	100 µL MeOH + 100 µL üst sıradaki karışımdan	100 µL MeOH + 100 µL üst sıradaki karışımdan
7	MeOH 100 µL	100 µL MeOH + 100 µL üst sıradaki karışımdan	100 µL MeOH + 100 µL üst sıradaki karışımdan
8	MeOH 100 µL	100 µL MeOH + 100 µL üst sıradaki karışımdan	100 µL MeOH + 100 µL üst sıradaki karışımdan
		Üst sıradaki karışımın 100 µL atılır	Üst sıradaki karışımın 100 µL atılır

- 2.Adım: Her kuyucuğa 100 µL 0.2 mM DPPH çözeltisi eklenmiştir.
- 3.Adım: Plakaların kapağı kapatılıp alüminyum folyoya sarılarak karanlık bir ortamda 30 dk bekletilmiştir. Beklemenin sonunda absorbans değerleri 517 nm dalga boyunda Thermo Scientific marka 1530-801256 model mikro plaka okuyucuda okunmuştur (Şekil 3.7).



Şekil 3.7. Bekleme süresi sonunda mikroplakadaki numuneler ve mikroplaka okuyucu

- Her numunenin tüm seyreltmeleri için ikişer tekrarlı hazırlanan örneklerin tekrarlarına ait absorban değerlerinin ortalaması alınmış ve içinde numune bulunmayan kontrol örneğe ait absorban değerleriyle birlikte Eşitlik [3.1] kullanılarak DPPH inhibisyon yüzdeleri hesaplanmıştır;

$$DPPH \text{ inhibisyon } (\%) = \frac{A_{kontrol} - A_{numune}}{A_{kontrol}} * 100 \quad [3.1]$$

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. Piroliz Yağlarından Ekstraksiyonla FNL ve TFB Kazanımı

4.1.1. Optimum sıvı-sıvı ekstraksiyon şartlarının belirlenmesi

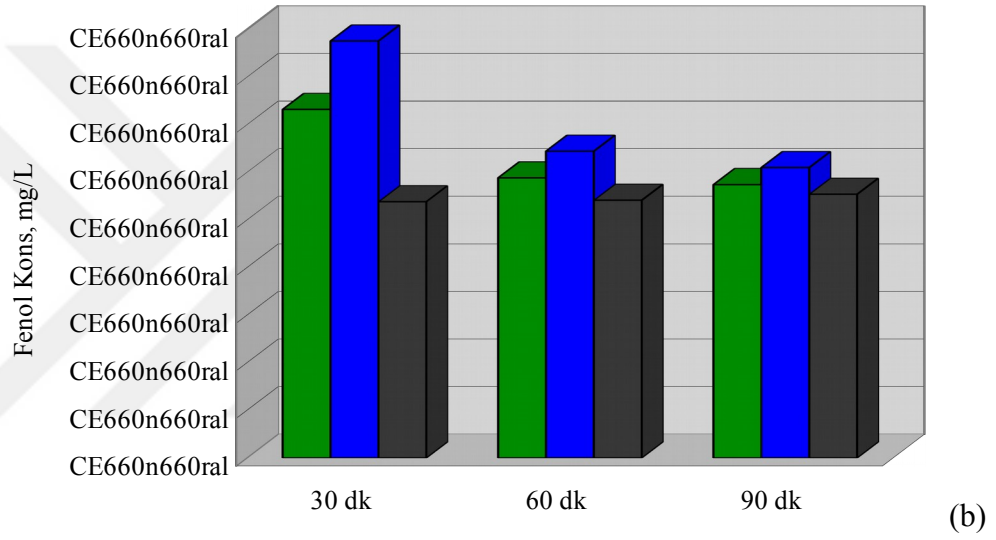
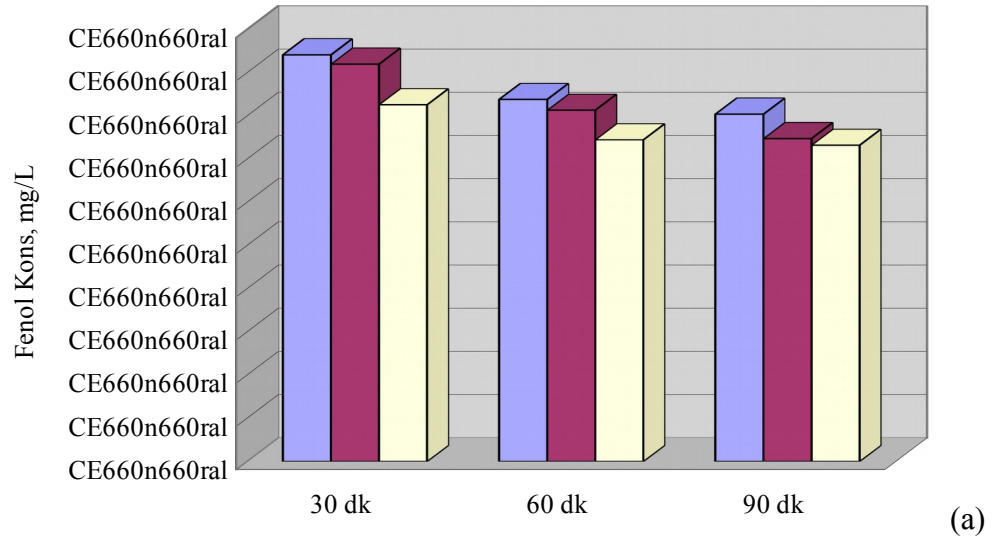
Sıvı-sıvı ekstraksiyon işlemine öncelikle bir numune üzerinden, uygun solvent seçimi ile başlanmıştır. Öncelikle etil asetat ve metanol denemeleri yapılmıştır. Literatürde bu iki solvent en yaygın kullanılan ve önerilen solventlerdir (Kanauijaa vd, 2016). Fakat bu solventler su numunelerinde başarı ile kullanılmakta iken, bu çalışmanın ana unsuru olan katalitik piroliz yağ numuneleri solvent içinde tamamen çözülmüş ve faz ayrımı gözlenmemiştir. Bunun üzerine yağ numunesi ile bu işlemi yapabilecek, Çizelge 4.1’de gösterilen farklı çözücüler denenmiştir. Diğer taraftan bu çözücülerin maliyetleri de araştırılmış ve çalışmada hem ekonomik yönden daha uygun olan hem de faz ayrımı gözlemlenebilen hegzan ve kloroform solventlerinin kullanılmasına karar verilmiştir.

Çizelge 4.1. Ön denemelerde çalışılan solventler ve maliyetleri

Solvent	Ambalaj boyutu ve Fiyatı*
Hegzan	2.5L; 1253.38TL
Kloroform	2.5L; 713.80TL
Pentan	2.5L; 3718TL
Triklorometan	2.5L; 815.38TL
Tetraetilen	100 g; 350 TL
Etanol	Faz ayrımı gözlenmedi.

*Fiyatların alındığı tarih ve döviz kuru: Mart 2022, 1 USD = 14,83 TL

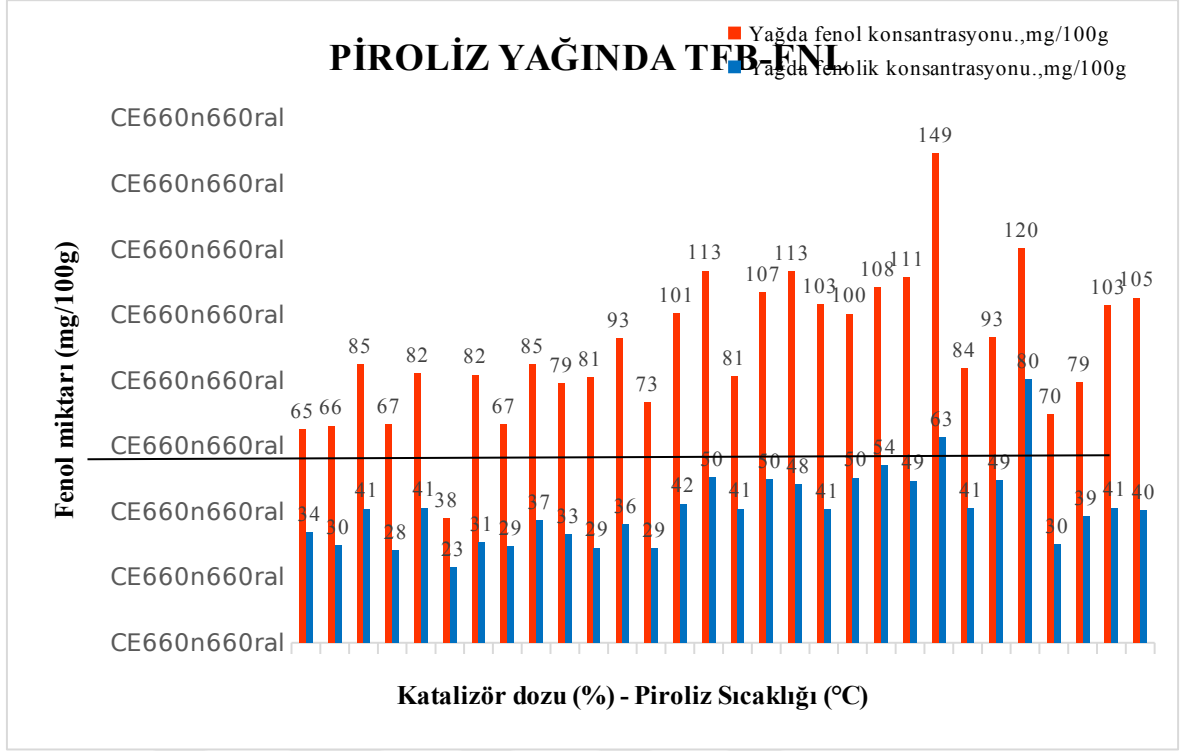
Sıvı-sıvı ekstraksiyon işlemi ön denemelerinde aynı numunede kloroform, hegzan solventleri kullanılarak, 30°C, 40°C, 50°C sıcaklıklarda ve 30 dk, 60 dk, 90 dk bekleme süreleri çalışılmış ve 4-aminoantipirin metoduyla analizleri yapılmıştır. Yağ numunesinde başlangıç fenol konsantrasyonu, $C_0=54,73$ mg/L bulunmuştur. Hegzan kullanılarak yapılan ekstraksiyonlarda farklı sıcaklık ve sürede elde edilen fenol kazanımları Şekil 4.1a’da, aynı koşullarda kloroform kullanılarak elde edilen fenol kazanımları da Şekil 4.1.b’de sunulmuştur. Şekil 4.1’de sunulan bulgulardan optimum koşullar hegzan solventi kullanılarak 30 dk bekleme süresi ve 30°C sıcaklıkta aynı numuneden en fazla fenol kazanımı sağlandığı çıkarımı yapılmıştır.



Şekil 4.1. (a) Hegzan ile (b) Kloroform ile FNL ekstraksiyonuna süre ve sıcaklığın etkisi

4.2.Ham Piroliz Yağı Örneklerinin FNL ve TFB İçeriklerinin Piroliz Sıcaklığı ve Katalizör Dozu ile Değişimi

Piroliz yağı örneklerinin FNL ve TFB içeriklerinin farklı piroliz sıcaklığı ve katalizör dozu koşullarında gerçekleşen piroliz işlemi ile nasıl değişkenlik gösterdiği Şekil 4.2’de gösterilmiştir. FNL içeriğinin TFB’ye kıyasla daha fazla olduğu dikkat çekmektedir.



Şekil 4.2. Ham piroliz yağında FNL ve TFB miktarlarına katalizör dozu ve piroliz sıcaklığı etkisi

300°C sıcaklıkta OP pirolizinde %5-20 aralığında kullanılan katalizör dozunun TFB ve FNL bileşiklerinin miktarında sırasıyla ortak bir azalma-artma yönünde salınım gerçekleşmiştir (Şekil 4.2). Dozun %30-50 arası kullanımlarında ise TFB ve FNL miktarı üzerinde ortak daimi bir azalma olduğu dikkat çekmektedir. Sıcaklığın 400°C çıkarılmasıyla ve katalizör dozunun %10-30 aralığındaki kullanımlarında iki bileşik içinde ortak bir miktar artışı söz konusu iken dozun %40'tan %50'ye çıkarılmasıyla TFB ve FNL miktarında ortak bir azalma gerçekleşmiştir (Şekil 4.2). Bütün piroliz sıcaklıklarında TFB ve FNL miktarlarında aynı düşme eğiliminin gerçekleşmesi dikkat çekmektedir. 500°C piroliz sıcaklığında %5-40 aralığında kullanılan katalizör dozunun artışıyla TFB de daimi bir artış gerçekleşirken FNL miktarında %30 katalizör dozu kullanılmasıyla bir düşme eğilimi göstermiştir (Şekil 4.2). 600°C piroliz sıcaklığında %40 katalizör dozunda en yüksek FNL içeriğine sahip piroliz yağı olduğu dikkat çekmektedir (Şekil 4.2). Yine 600°C sıcaklıkta gerçekleşen piroliz işlemleri, kullanılan her oranda katalizör dozu için diğer sıcaklıklarda gerçekleşen piroliz işlemlerine kıyasla daha fazla FNL içeriğe sahiptir. 700°C sıcaklıkta OP pirolizinde kullanılan katalizör dozunun %5'ten %10'a çıkarılması ile TFB ve FNL miktarlarında ortak bir artış olurken %10-50 arasında kullanılan katalizör dozlarının kullanımında TFB ve FNL miktarlarında ortak bir azalma olduğu dikkat çekmektedir (Şekil 4.2). Kullanılan katalizör CaCO_3

içeriğine sahip olduğu için literatürde CaCO₃ ve FNL ilişkisi araştırılmıştır ve yapılan bir arıtım çalışmasında eklenen CaCO₃'ün FNL ve yan ürünlerinin bozunmasına sebep olduğu ve bozunma hızını arttığı bulgularına ulaşılmıştır. (Muroyama, 2011). Bu çalışmayı baz alarak CaCO₃ belli bir oranda FNL oluşumu üzerinde olumlu artışa sebep olurken dozun daha fazla artışının bozulmalara sebep olduğu çıkarımı yapılmıştır. Özellikle yüksek sıcaklıklarda katalizör dozunun TFB ve FNL bileşikleri bozundurarak miktarının azalmasına sebep olduğu, örneğin 700°C piroliz sıcaklığında kullanılan katalizör dozunun artışıyla bu bileşiklerin miktarının azaldığı gözlenmiştir (Şekil 4.2).

Çizelge 4.2'de Şekil 4.2'deki çizilen kılavuz çizgilerinde de görüldüğü üzere FNL ortalaması olan 85 mg ve TFB ortalaması 41 mg değerinden daha yüksek FNL ve TFB içeriğine sahip piroliz sıcaklığı ve katalizör dozu koşulları listelenmiştir. Numune başlangıç konsantrasyonlarına göre yapılan bu seçimler benzer şekilde tekil işlem çalışmaları sonuçlarına göre de ilerleyen bölümlerde yapılmış ve ardışık işlem için çalışılacak olan numune bunlar arasından seçilmiştir.

Çizelge 4.2. Ham numunede başlangıç FNL ve TFB içeriğine bağlı kombine sistem çalışması adayları

Co konsantrasyonuna göre aday koşullar			
Piroliz Sıcaklığı	500° C	600° C	700° C
Katalizör dozu	%10	%10	%5
	%20	%20	%10
	%40	%30	
	%50	%40	

Şekil 4.2'de de görüldüğü üzere numunelerin TFB ve FNL miktarları farklılık göstermiştir. Farklılıkların sebebi literatürde yapılan çalışmalar üzerinde incelenmiş ve şu sonuçlara ulaşılmıştır. Fenol ölçümü için kullanılan 4-amino antipirin metodu ile, orto ve meta sübstitüe fenoller için uygundur. 4-amino antipirin metodu ile alkil, aril, nitro, benzoil, nitroso veya aldehit gruplarının yer değiştirdiği parasübstitüe fenoller tayin edilemez. Bir örneği, parakresoldür. Çünkü ikame genellikle yanıtı azaltır, bu değer fenolik bileşiklerin minimum konsantrasyonunu temsil eder (Standart Methods-5530). Fenolik bileşiklerin ölçümlerinde kullanılan Folin Ciocalteu metodu ile, Folin fenol reaktifi ile reaksiyona giren gruplar tungstofosforik, molibdofosforik asitler

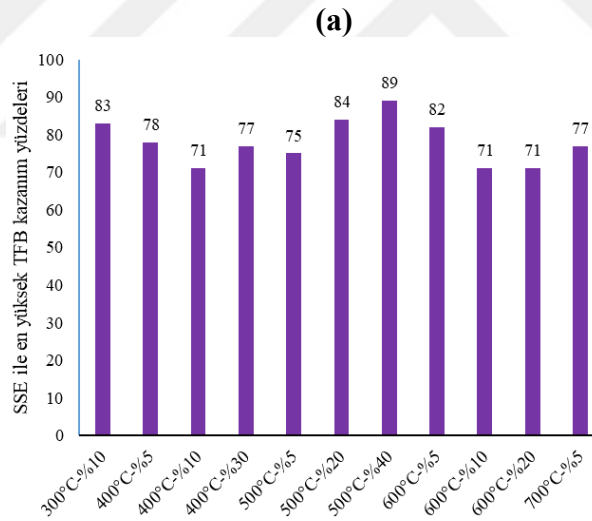
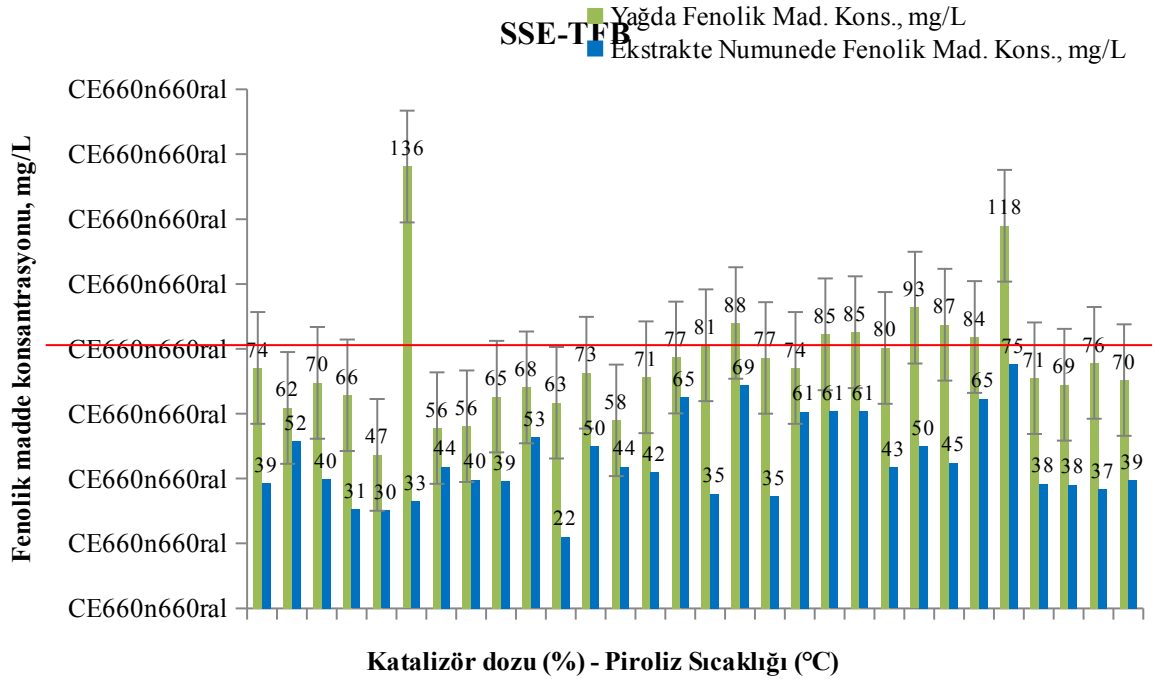
(Standart Methods-5550 B), polifenoller, flavonoller, flavonlar, flavanonlar, proantosiyandinler, izoflavonlar, an-tosiyandinler, fenolik asitler, hidroksil grupları ölçümünde kullanılır. Bu yöntem lignin veya tanen için veya içeren bileşikler için spesifik değildir. Aromatik hem organik hem de inorganik diğer birçok indirgeyici malzeme benzer şekilde tepki verir. Reaksiyon genellikle birkaç fenolik bileşik grubu için doğru ve spesifik veriler sağlar, çünkü birçok bileşik birim kütle ve reaksiyon kinetiğindeki farklılıklar nedeniyle farklı renk değiştirir (Blainski,2013).

4.3. SSE ile FNL ve TFB Kazanımına Piroliz Sıcaklığı ve Katalizör Dozunun Etkileri

Hegzan solventi kullanılarak yapılan SSE işlemi sonucunda Şekil 4.3. ve Şekil 4.4. de verilen grafikler üzerinde görüldüğü üzere ham numunenin içinde bulunan FNL miktarı TFB kıyasla daha yüksektir. Geri kazanılan FNL konsantrasyonunun TFB kıyasla yüzde geri kazanımın oranları ve konsantrasyon geri kazanım miktarlarının daha yüksek olduğu dikkat çekmektedir.

300°C sıcaklıkta OP pirolizinde kullanılan katalizör dozu %10'dan %40'a yükseldikçe elde edilen yağdan ekstraksiyon ile geri kazanılan TFB konsantrasyonu azalmaktadır (Şekil 4.3a). Fakat dozun %50'ye çıkarılmasıyla TFB kazanımında artış gözlenmiştir. 400°C piroliz sıcaklığında %5 ile %20 arasında kullanılan katalizör dozları için geri kazanılan TFB konsantrasyonlarında değişiklik görülmemişken kullanılan katalizörün dozunun %20'den %30'a çıkarılmasıyla TFB geri kazanımında artış gerçekleşmiştir (Şekil 4.3a). Bununla beraber katalizör dozu %40'a çıkarıldığında ise TFB geri kazanımında ciddi bir azalma meydana gelmiş ve %50'ye çıkarıldığında çok fazla artış gözlemlenmiştir. 400°C piroliz sıcaklığı için %20 ile %50 katalizör dozları arasında geri kazanım miktarlarında sırasıyla artma-azalma şeklinde salınım yaşandığı Şekil 4.3a'da görülmektedir. 400°C ve 500°C piroliz sıcaklıkları için %5-%10 katalizör dozunda iki sıcaklık için de geri kazanılan TFB konsantrasyonlarının azaldığı dikkat çekmiştir (Şekil 4.3a). 500°C piroliz sıcaklığı için %10 katalizör dozundan sonraki dozlarda bir salınım mevcuttur (Şekil 4.3a). Bu salınım geri kazanım TFB konsantrasyonları için sırasıyla artma ve azalma yönünde eğilim göstermiştir. Yani %10 katalizör dozunun %20 katalizör dozuna çıkarılmasıyla TFB geri kazanımında artış

yaşanırken katalizör dozunun %20'den %30'a artırılmasıyla geri kazanılan TFB konsantrasyon miktarında azalma olduğu görülmektedir.



Şekil 4.3. (a) SSE ile TFB geri kazanımı üzerinde katalizör dozu ve piroliz sıcaklığı etkisi (b) en yüksek kazanım yüzdeleri ve koşulları

OP'nin 600°C sıcaklıklarda pirolizinde %5-20 oranında katalizör ile elde edilen yağlardan ekstraksiyonla kazanılabilen TFB'ler daha yüksek dozlara kıyasla daha fazladır (Şekil 4.3a). Katalizör dozunun %30 ve daha fazla olduğu durumlarda elde edilen yağlardan TFB kazanımında belirgin bir değişiklik olmamıştır. 700°C sıcaklıkta uygulanan pirolizin yağlarında da durum benzerdir, ama en yüksek kazanımın %5-10 katalizör dozlarında olduğu ve %20 ve daha fazla doz kullanımlarında fenolik madde

kazanımında değişiklik olmadığı dikkat çekmektedir (Şekil 4.3a). TFB geri kazanım miktarının en yüksek olduğu numune OP pirolizinin 700°C sıcaklıkta katalizör dozunun %10 olduğu koşulda sağlanmıştır (Şekil 4.3a).

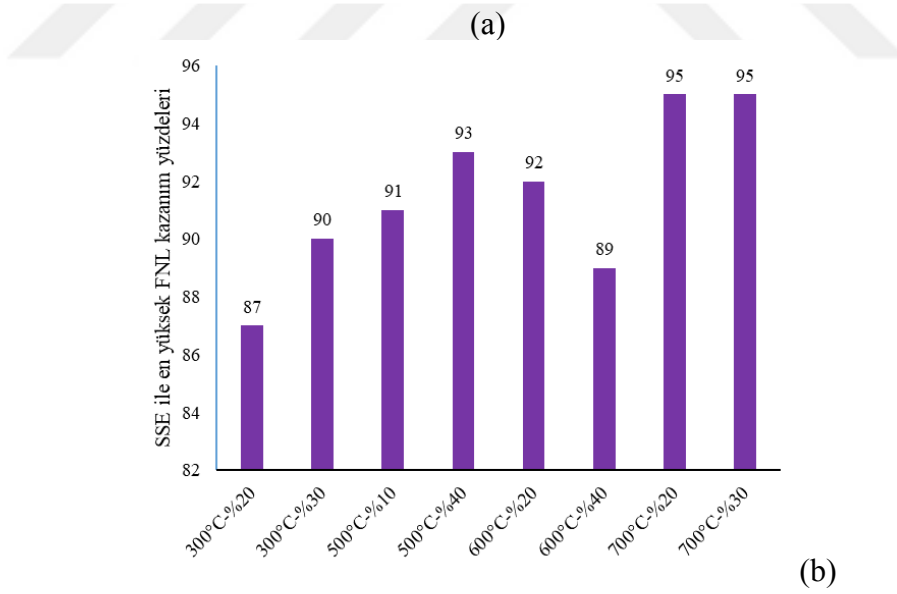
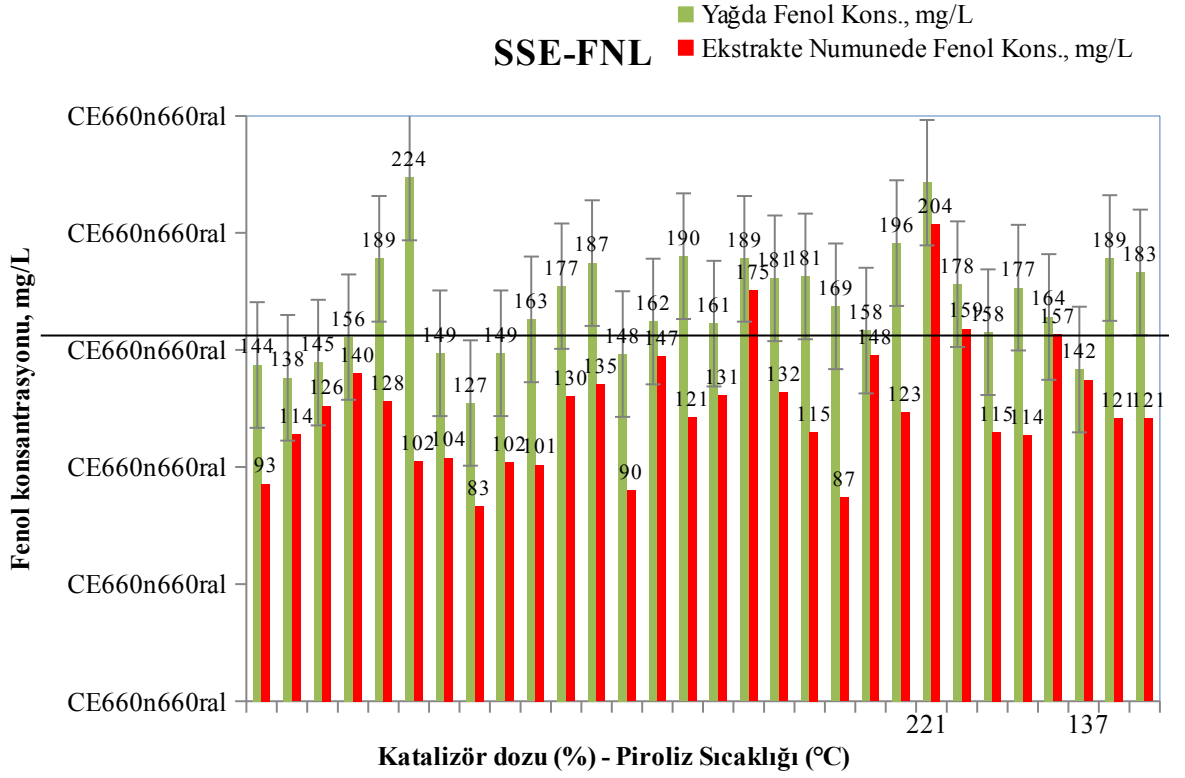
SSE yöntemiyle OP piroliz yağları arasında 300°C-%10 (52 mg/L), 400°C-%30 (53 mg/L), 400°C-%50 (50 mg/L), 500°C-%20 (65 mg/L), 500°C-%40 (69 mg/L), 600°C-%5 (60 mg/L), 600°C-%10 (60mg/L), 600°C-%20 (60 mg/L), 600°C-%50 (45 mg/L), 700°C-%5 (65 mg/L), 700°C-%10 (75 mg/L) koşullarında elde edilen piroliz yağlarından daha yüksek fenolik madde geri kazanılmıştır (Şekil 4.3a). Bu yöntem için en yüksek TFB kazanımı 700°C piroliz sıcaklığı ve %10 katalizör dozunun (75 mg/L) kullanıldığı koşullarda elde edilen OP piroliz yağından sağlanmıştır (Şekil 4.3a).

Ekstraksiyonla en yüksek fenolik madde geri kazanım oranının kazanım yüzdesi kıyaslandığında OP pirolizinde 500°C ve 600°C sıcaklıklarda elde edilen yağlarda diğerlerine kıyasla daha yüksek geri kazanım yüzdelere ulaşılmıştır (Şekil 4.3b). TFB geri kazanım konsantrasyonu en yüksek olduğu değer 700°C-%10 olarak belirtmişken bundan %62 geri kazanım oranı ile kazanımın çok yüksek olmadığı anlaşılmıştır (Şekil 4.3a). Yüzdesel olarak en yüksek geri kazanımın gözlemlendiği piroliz yağı 500°C piroliz sıcaklığı %20 katalizör dozu koşullarında elde edilen piroliz yağıdır (Şekil 4.3b).

Çizelge 4.3'te yağın bileşiminde SSE ile henüz kazanılmamış TFB maddenin diğerlerine göre daha fazla bulunduğu için daha fazla TFB kazanımı potansiyeli bulunan koşullar listelenmiştir. Çalışmanın devamında kombine ayrıştırma çalışmalarına devam edilecek olan koşulun seçiminde Çizelge 4.2'deki adaylar değerlendirilecektir.

Çizelge 4.3. Ekstraksiyon bulgularına göre daha fazla fenolik madde kazanımı potansiyeli bulunan kombine sistem çalışması adayları

SSE bulgularına göre aday koşullar				
Piroliz Sıcaklığı	300° C	500° C	600° C	700° C
Katalizör dozu	%50	%20	%10	%5
		%30	%20	%10
		%40	%30	%40
		%50	%40	
			%50	



Şekil 4.4. (a) SSE ile FNL geri kazanımı üzerinde katalizör dozu ve piroliz sıcaklığı etkisi **(b)** en yüksek kazanım yüzdeleri ve koşulları

300°C sıcaklıkta %5-30 katalizör dozu ile OP pirolizinde katalizör doz artışına bağlı FNL geri kazanımı artmıştır (Şekil 4.4a). Katalizör dozu %30-50 değerlerine çıkarıldığında ise FNL geri kazanımında düzenli bir azalma gerçekleşmiştir. Bu sıcaklık değeri için %5-10 dozun TFB için de FNL üzerinde gözlemlendiği gibi olumlu etki

göstererek geri kazanım konsantrasyonunda artışa sebep oluğu dikkat çekmektedir (Şekil 4.3a ve 4.4a). Yine 300°C piroliz sıcaklığı değeri için %10-30 katalizör dozunun artışıyla geri kazanılan FNL üzerinde artışa sebep olmuş olsa da TFB üzerinde azalma eğilimi göstermiştir (Şekil 4.3a ve 4.4a). Piroliz sıcaklığı 400°C uygulandığında katalizör dozunun %5'ten %10'a arttırılmasıyla piroliz yağından FNL ve TFB geri kazanım miktarlarında ortak bir azalma gözlemlenirken dozun %10'dan %20'ye çıkarılmasıyla FNL geri kazanım miktarı artmıştır (Şekil 4.4a). Bunun sonucunda %5-30 dozları arasında fazla farklılık olmamakla birlikte katalizör dozuna bağı FNL geri kazanım miktarlarında sırasıyla azalma-artma yönünde bir salınım gerçekleştiği görülmektedir (Şekil 4.4a). Dozun %30-50 aralığındaki artışlarında ise FNL geri kazanım konsantrasyonlarında düzenli bir artış meydana gelmiştir (Şekil 4.4a). Bu sıcaklık değeri için katalizör dozunun %40'tan 50'ye çıkarılması TFB ve FNL geri kazanımları üzerinde ortak bir artışa sebep olmuştur (Şekil 4.3a ve 4.4a). 500°C sıcaklıkta OP pirolizi uygulandığında %5-30 aralığında kullanılan katalizör dozlarının 400°C piroliz sıcaklığında aynı doz aralığında gözlemlenen salınımın benzeri bir salınım gerçekleştirdiği dikkat çekmektedir (Şekil 4.4a). Bu salınım sırasıyla artma-azalma şeklindedir. 500°C piroliz sıcaklığı için dozun %40 olduğu durumda FNL geri kazanımı belirgin şekilde yüksektir (Şekil 4.4a). Bu ani artma- azalma durumunun aynı piroliz sıcaklığı ve katalizör dozu miktarı koşullarında TFB geri kazanımı üzerinde de benzer eğilimin gerçekleştirdiği dikkat çekmektedir (Şekil 4.3a ve 4.4a). 600°C sıcaklıkta OP pirolizinde %5-50 katalizör dozunun artmasıyla sırasıyla azalma-artma şeklinde bir salınım göze çarpmaktadır (Şekil 4.4a). Bu salınım 400°C piroliz sıcaklığında %5-40 dozları arasında gözlemlenen salınıma benzerdir. 600°C piroliz sıcaklığı için %20-50 katalizör dozu aralığında FNL ve TFB geri kazanım miktarlarında ortak bir salınım gerçekleştirdiği dikkat çekmiştir (Şekil 4.3a ve 4.4a). 700°C piroliz sıcaklığı için katalizör dozunun %10'dan %20'ye çıkarılmasıyla FNL geri kazanımı da artmaktadır (Şekil 4.4a). Fakat %20-40 dozları arası artışlar için geri kazanım miktarında azalma eğilimi görülmektedir.

SSE yöntemi için kazanılan konsantrasyon değerleri kıyaslandığında en yüksek FNL kazanımının gerçekleştiği piroliz yağları 300°C-%30 (140 mg/L), 400°C-%40 (130 mg/L), 400°C-%50 (135 mg/L), 500°C-%30 (131 mg/L), 500°C-%40 (175 mg/L), 500°C-%50 (132 mg/L), 600°C-%20 (148 mg/L), 600°C-%40 (204 mg/L), 600°C-%50 (159 mg/L), 700°C-%20 (157 mg/L), 700°C-%30 (137 mg/L) olarak görülmüştür (Şekil

4.4a). SSE yöntemi için en yüksek FNL konsantrasyonunun kazanıldığı koşul 600°C sıcaklıkta OP pirolizinde %40 katalizör dozunun eklendiği (204 mg/L) piroliz yağıdır (Şekil 4.4a). SSE işlemiyle en yüksek FNL konsantrasyonu geri kazanım yüzdeleri 700°C sıcaklıkta gerçekleşen pirolizde %20-30 katalizör eklenen koşullar için en yüksek hesaplanmıştır (Şekil 4.4b).

SSE yöntemiyle FNL için en yüksek geri kazanımın sağlandığı numune referans alınarak Şekil 4.4a. üzerinde çizilen kılavuz çizgiye göre içeriğinde daha fazla geri kazanılması mümkün FNL bulunan numuneler kombine sistem uygulaması için aday seçilerek sonraki işlemlerde değerlendirilmek üzere Çizelge 4.4'te verilmiştir.

Çizelge 4.4. Ekstraksiyon bulgularına göre daha fazla fenol kazanım potansiyeli bulunan kombine sistem çalışması adayları

SSE bulgularına göre aday koşullar					
Piroliz Sıcaklığı	300° C	400° C	500° C	600° C	700° C
Katalizör dozu	%40	%30	%10	%5	%5
	%50	%40	%20	%10	%10
		%50	%30	%20	%20
			%40	%30	%40
			%50	%40	%50
				%50	

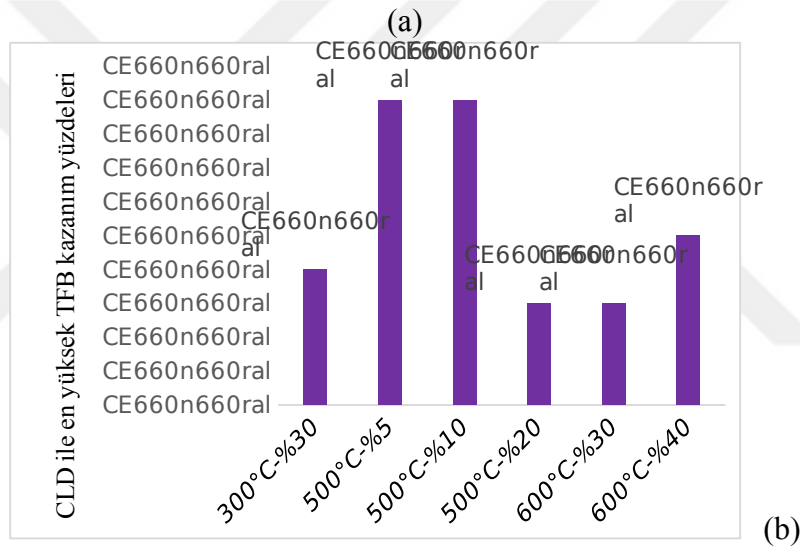
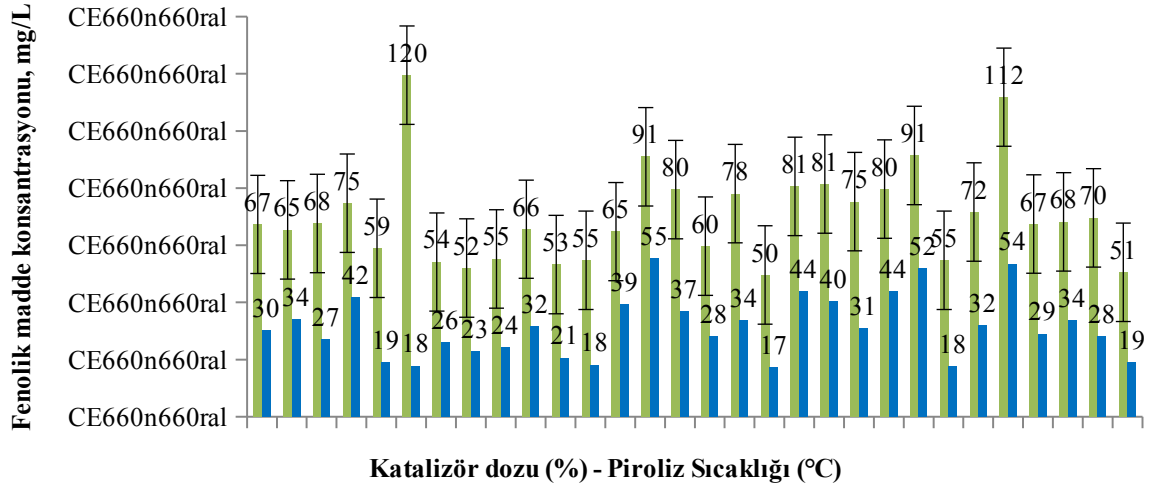
4.4.CLD ile FNL ve TFB Kazanımına Piroliz Sıcaklığı ve Katalizör Dozunun Etkileri

Clevenger distilasyonu işlemi sonucunda geri kazanılan FNL miktarları TFB miktarlarına kıyasla daha fazladır ve %50 katalizör dozu kullanımlarında TFB ve FNL geri kazanımlarında ortak bir azalma mevcuttur (Şekil 4.5 ve Şekil 4.6). 300°C sıcaklıkta OP pirolizinde katalizör dozunun artışına bağlı olarak CLD yöntemi ile geri kazanılan TFB üzerinde bir salınım gerçekleşmiştir (Şekil 4.5). 300°C piroliz sıcaklığı için dozun %5'ten %10'a çıkarılmasıyla SSE yöntemi TFB ve FNL geri kazanımlarında görülen artış CLD yöntemi ile TFB geri kazanımı üzerinde de gözlemlenmiştir (Şekil 4.3-4.5). 300°C piroliz sıcaklığı için CLD Yöntemi ile TFB geri kazanımında %5-20 arası katalizör dozu kullanımında gözlemlenen artma-azalma yönündeki salınım SSE uygulandığında da geri kazanılan TFB konsantrasyonları üzerinde görülen salınımla

aynı şekilde ilerlemiştir (Şekil 4.3, Şekil 4.5). 400°C sıcaklıkta gerçekleşen piroliz işlemi için katalizör dozu %10-30 aralığında kullanıldığında çok az miktarlarda olsa da geri kazanılan TFB konsantrasyonlarında bir artış gözlemlenmiştir (Şekil 4.5). Fakat dozun %30-50 aralıklarına çıkarılmasıyla katalizör dozu geri kazanım üzerinde olumlu yönde değil azalma yönünde bir eğilim göstermesine sebep olmuştur. 300-400°C piroliz sıcaklıklarında %-20-50 katalizör dozlarının kullanılması her iki sıcaklık için bu aralıktaki bütün dozlarda Şekil 4.5'te gösterildiği gibi geri kazanılan TFB miktarlarında aynı yönde etki göstermiştir. 400°C piroliz sıcaklığı için CLD ve SSE kıyaslandığında dozun %5'ten %10'a çıkarılması ile iki yöntem için de hem TFB hem de FNL geri kazanım konsantrasyonlarında ortak bir azalma ve dozun %20'den %30'a çıkarılmasıyla da ortak bir artma gerçekleştiği dikkat çekmektedir (Şekil 4.3-4.5). 500°C sıcaklıkta OP pirolizinde katalizör dozu ile geri kazanılan TFB konsantrasyonu artma-azalma yönünde salınım göstermiştir (Şekil 4.5). Bu salınımın 300°C ve 700°C piroliz sıcaklığında aynı dozlar aralığında benzer şekilde olduğu dikkat çekmektedir. 500°C sıcaklıkta gerçekleşen pirolize katalizör dozunun %30-50 aralığında eklenmesiyle geri kazanılan TFB üzerinde görülen salınımın SSE yönteminde TFB ve FNL geri kazanımları üzerinde de benzer şekilde gerçekleşmesi dikkat çeken bir ortak nokta olmuştur (Şekil 4.3-4.5). 600°C piroliz sıcaklığında katalizör dozunun %5-20 aralığında kullanılmasıyla geri kazanılan TFB azalırken %30-40 dozda artma eğilimindedir (Şekil 4.5). Fakat önceki bulgulara benzer şekilde %50 dozda geri kazanılan TFB konsantrasyonu düşüktür. 600°C sıcaklıkta elde edilen OP piroliz yağlarından SSE yöntemi ile geri kazanılan TFB ve FNL konsantrasyonları ve CLD yöntemi ile kazanılan TFB konsantrasyonları %40 katalizör dozunda daha yüksektir (Şekil 4.3 – 4.5). 700°C piroliz yağlarında da geri kazanılan TFB konsantrasyonlarında salınım gerçekleşmiştir (Şekil 4.5). %5-20 aralığında kullanılan katalizör dozları için bulguların SSE yöntemi ile benzer olduğu dikkat çekmektedir (Şekil 4.3 – 4.5). Bütün piroliz sıcaklıkları için kullanılan katalizör dozunun %50'ye çıkarılması ile geri kazanılan TFB konsantrasyonlarında ortak bir azalma gerçekleşmiştir (Şekil 4.5).

■ Distilant Numunede Fenolik Mad. Kons., mg/L
■ Yağda Fenolik Mad. Kons., mg/L

CLD-TFB



Şekil 4.5. (a) CLD ile TFB geri kazanımı üzerinde katalizör dozu ve piroliz sıcaklığı etkisi (b) en yüksek kazanım yüzdeleri ve koşulları

CLD yöntemi kullanılarak geri kazanımı sağlanan TFB için geri kazanımında en fazla konsantrasyon ulaştığımız sırasıyla piroliz sıcaklığı-katalizör dozu verilen koşullarının geri kazanım konsantrasyonları verilmiştir. 300°C-%30 (42 mg/L), 500°C-%5 (39 mg/L), 500°C-%10 (55 mg/L), 500°C-%20 (37 mg/L), 600°C-%5 (44 mg/L), 600°C-%10 (40 mg/L), 600°C-%30 (44 mg/L), 600°C-%40 (52 mg/L), 700°C-%10 (54 mg/L) koşullarında elde edilen piroliz yağlarıdır (Şekil 4.5a). Şekil 4.5b yüzde oranları en yüksek koşulların değerleri verilmiştir. Bu sonuçlara bağlı olarak 500 °C ve 600°C piroliz sıcaklıkları en yüksek TFB nin geri kazanıldığı sıcaklıklardır. CLD yöntemi ile geri kazanılan TFB konsantrasyonunun en fazla (55 mg/L) kazanıldığı koşul 500°C piroliz sıcaklığında %10 katalizör dozu kullanılmasıyla gerçekleşen pirolizin yağ ürünüdür

(Şekil 4.5a). Benzer şekilde en fazla geri kazanım verimi de %60 kazanım ile 500°C piroliz sıcaklığı ve %5, %10 katalizör dozunun kullanıldığı piroliz yağlarında görülmüştür (Şekil 4.5b).

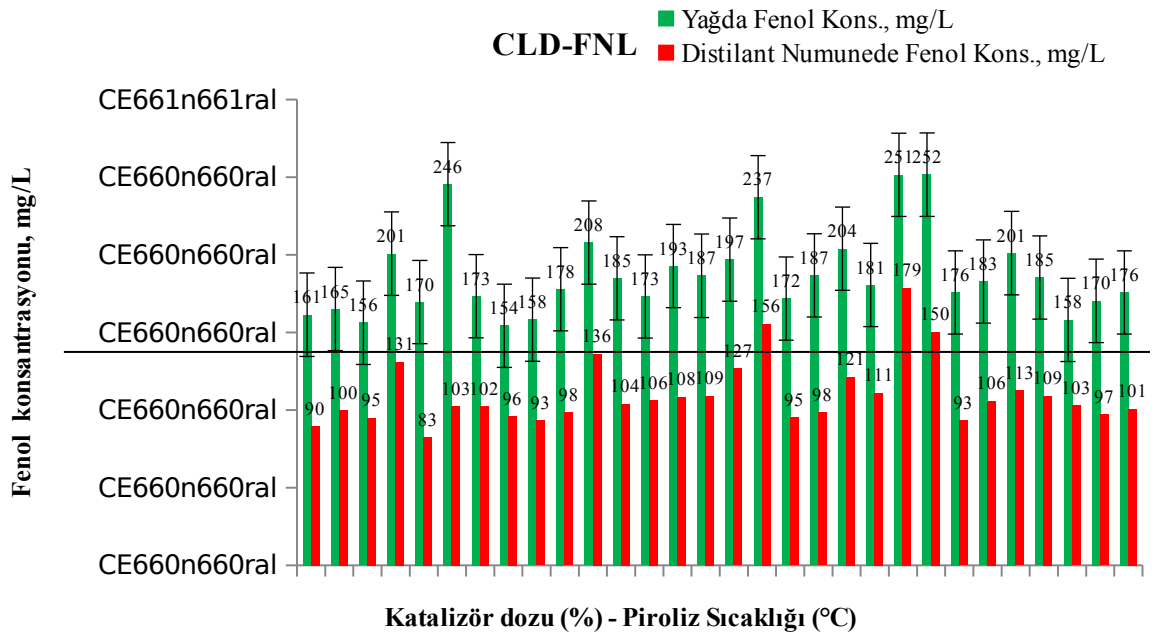
CLD yöntemi uygulanan piroliz yağlarının içerisinde kazanılan ortalama FNL konsantrasyonu 31 mg/L bulunmuştur. Bu değer üstünde kazanım sağlandığı ve içerisinde de daha henüz kazanılmamış TFB bileşen bulunan numuneler, ileriki aşamada uygulanacak kombine sistem yöntemi için Çizelge 4.5'te aday olarak gösterilmiştir.

Çizelge 4.5. Clevenger distilasyon bulgularına göre daha fazla fenolik kazanım potansiyeli bulunan kombine sistem çalışması adayları

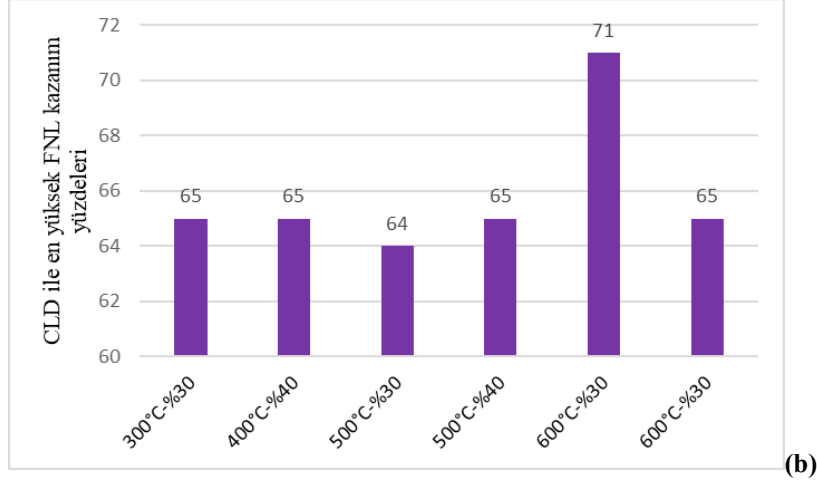
CLD bulgularına göre aday koşullar					
Piroliz Sıcaklığı	300° C	400° C	500° C	600° C	700° C
Katalizör dozu	%10	%30	%5	%5	%5
	%30		%10	%10	%10
			%20	%30	%30
			%40	%40	

Aynı işlemle elde edilen distilatlarda ham numunenin elde edildiği piroliz sıcaklığı ve katalizör dozu ile FNL kazanımı da TFB kazanımına benzer değişim göstermiştir (Şekil 4.5a-4.6a). 300°C sıcaklık koşulunda gerçekleşen piroliz işleminde FNL geri kazanımında CLD ve SSE yöntemleri bulgularının da benzer olduğu görülmektedir (Şekil 4.4a, Şekil 4.6a). Piroliz sıcaklığı 400°C çıkarıldığında ve katalizör dozu %5-20 aralığında kullanıldığında geri kazanılan FNL de düzenli bir azalma söz konusuysen %20-40 arasındaki dozlarda artış gerçekleşmiştir (Şekil 4.6a). Hem CLD hem SSE yöntemleriyle TFB ve FNL kazanımında 400°C piroliz sıcaklığında %5 katalizör dozuyla elde edilen yağlardan %10 dozdakilere kıyasla daha düşük kazanım sağlanmıştır, fakat bu iki yöntem için aynı sıcaklıkta dozun %30'dan %40'a çıkarılmasıyla geri kazanılan FNL konsantrasyonu artarken geri kazanılan TFB konsantrasyonları azalmaktadır (Şekil 4.3a-4.6a). 500°C'de piroliz uygulamasında kullanılan katalizör dozunun artmasıyla geri kazanılan FNL miktarı artarken dozun %50'ye çıkarılması ile kazanılan FNL konsantrasyonunda düşme görülmektedir (Şekil 4.6a). Önceki bulgularda da bu durum dikkat çekmiştir. %50 dozun henüz OP pirolitik reaksiyonlarının tamamlanmadığı bu sıcaklık ortamında baskın etkisi ile bu durumun gözlemlendiği düşünülmektedir (Dinç, 2018). Pirolizin 400°C ve 500°C gerçekleştiği

sıcaklıklarda katalizör dozunun %30-50 aralığında kullanıldığında FNL geri kazanımı üzerinde gerçekleşen artma-azalma yönündeki salınım iki sıcaklık değerinde de ortaklık göstermektedir (Şekil 4.6a). 500°C piroliz sıcaklığı için %20-30 katalizör dozu ile elde edilen piroliz yağlarından CLD ve SSE yöntemi ile kazanılan FNL bileşikleri artarken kazanılan TFB üzerinde azalma gerçekleşmiştir (Şekil 4.3a-4.6a). Yine bu koşullar için dozun %40'a çıkarılması ile kazanılan TFB ve FNL konsantrasyonlarında ortak bir azalma %50 katalizör ile de ortak bir artış gözlemlenmiştir. 600°C sıcaklıkta OP pirolizinde kullanılan katalizör dozu %5-40 aralığında kullanıldığı piroliz yağlarından FNL kazanımının dozu ile değişimi 400°C piroliz yağlarının bulgularıyla benzerlik göstermiştir (Şekil 4.6a). 600°C piroliz sıcaklığı için yine %50 katalizör dozunun yağlarından CLD ve SSE yöntemi ile kazanılan FNL ve TFB bileşikler daha düşüktür (Şekil 4.3a-4.6a). Bulgular kıyaslandığında 300°C ve 700°C'de elde edilen yağlardan kazanımlar diğer piroliz yağlarına kıyasla daha düşüktür. Katalizör dozuna bağlı olarak yine salınımlar görülmektedir (Şekil 4.6a).



(a)



Şekil 4.6. (a) CLD ile FNL geri kazanımı üzerinde katalizör dozu ve piroliz sıcaklığı etkisi **(b)** en yüksek kazanım yüzdeleri ve koşulları

Clevenger düzeneği kullanılarak yapılan distilasyon işlemiyle en yüksek başarı sağlanan numuneler grubunda 113-179 mg/L aralığında FNL kazanımı sağlanmıştır. Bunların çoğunluğu %30-%40 katalizör varlığında elde edilen yağlarda ve birkaç tane de %10-20 katalizör ile elde edilen yağlarda gözlenmiştir (300°C-%30 (131 mg/L), 400°C-%40 (136 mg/L), 500°C-%30 (127 mg/L), 500°C-%40 (156 mg/L), 600°C-%10 (121 mg/L), 600°C-%20 (111 mg/L), 600°C-%30 (179 mg/L), 600°C-%40 (150 mg/L), 700°C-%10 (113 mg/L)) (Şekil 4.6a). 500°C ve özellikle de 600°C piroliz sıcaklıklarında en yüksek FNL konsantrasyonu kazanılmıştır (179 mg/L) (Şekil 4.6a). Konsantrasyonlar bazında kıyaslamada durum böyle iken kazanım yüzdeleri olarak bakıldığında %64-71 oranında kazanım sağlandığı görülmektedir (300°C-%30, 400°C-%40, 500°C-%30, 500°C-%40, 600°C-%30, 700°C-%30) (Şekil 4.6b). En yüksek geri kazanılan FNL yüzdesi %71 ile 600°C piroliz sıcaklığında katalizör dozunun %30 kullanıldığı yağ örneği ile gerçekleşmiştir (Şekil 4.6b).

CLD yöntemi uygulanarak piroliz yağlarının içerisinde kazanımı sağlanan ortalama FNL konsantrasyonu 110 mg/L olarak bulunmuştur. Bu değer üstünde kazanım sağlandığı ve içerisinde de daha fazla TFB kazanılabilme potansiyeli bulunan numuneler ileride uygulanacak kombine sistem yöntemi için aday olarak Çizelge 4.6'da gösterilmiştir.

Çizelge 4.6. Clevenger distilasyon bulgularına göre daha fazla fenol kazanım potansiyeli bulunan kombine sistem çalışması adayları

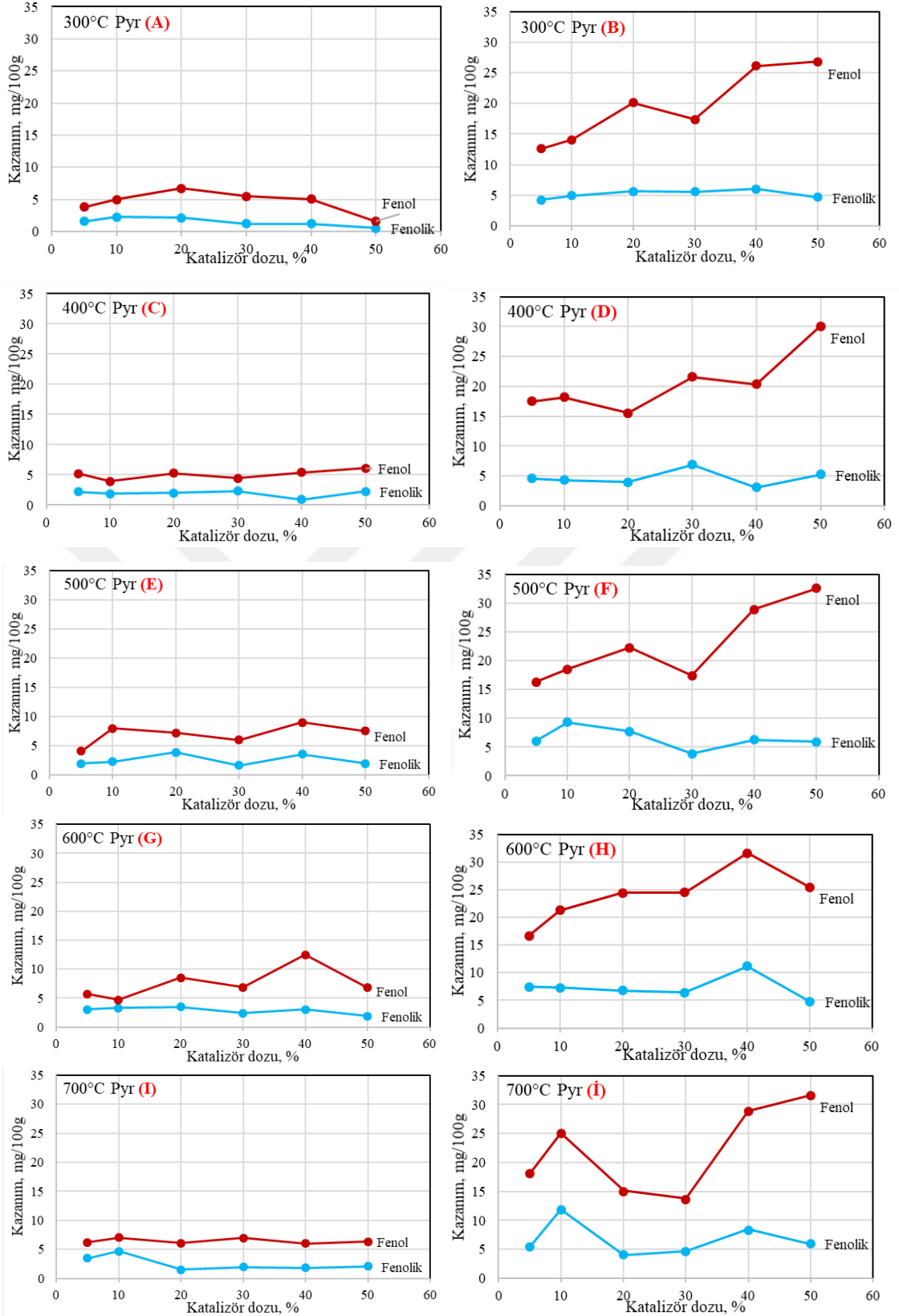
CLD bulgularına göre aday koşullar					
Piroliz Sıcaklığı	300° C	400° C	500° C	600° C	700° C
Katalizör dozu	%30	%40	%30	%10	%10
			%40	%20	
				%30	
				%40	

4.5.SSE ve CLD ile FNL ve TFB Kazanımlarının Kıyaslanması

Yukarıdaki bölümlerde kazanılan konsantrasyon ve başlangıç değerine göre kazanım yüzdeleri açısından FNL ve TFB kazanımları sunulmuştur. Ancak bu maddelerin ürün olarak kazanımlarının değerlendirilmesinde birim kütle başına kazanılabilecek madde miktarı önem taşıdığından bu bölümde 100 gram atıktan elde edilen yağdan uygulanan her iki yöntemle de kazanılan FNL ve TFB miktarları (mg) karşılaştırılmıştır (Şekil 4.7). SSE ve CLD tekil uygulamaları ile birim yağ kütlelerinden kazanılan FNL miktarının TFB miktarına kıyasla daha fazla olduğu görülmektedir (Şekil 4.7) Bu durum iki yöntem için de geçerlidir. İki yöntem için kazanılan mg FNL ve TFB miktarlarına bakıldığında CLD yöntemi ile daha fazla kazanım sağlandığı dikkat çekmektedir. Ancak her iki yöntemde de ortamda henüz kazanılamamış olan FNL ve TFB olduğu göz önüne alındığında geri kazanım için hibrit uygulamanın yapılması gerekliliği açıkça görülmektedir.

4.6.Hibrit Sistemde Ardışık Uygulama İle FNL ve TFB Kazanımı

Önceki bölümlerde Çizelge 4.2 – 4.6’da sunulan aday koşullar Çizelge 4.7’de biraraya getirilerek ardışık uygulama ile kazanım çalışılacak olan piroliz yağının elde edildiği piroliz sıcaklığı ve katalizör dozu, tüm proseslerde aday gösterilen ortak numunelerden aynı katalizör dozunda elde edilen yağlardan seçilmiştir.



Şekil 4.7. SSE ve CLD yöntemlerinin ile FNL ve TFB geri kazanımı üzerinde küresel miktarda etkisi

Çizelge 4.7. Kombine sistem uygulaması için aday seçimi

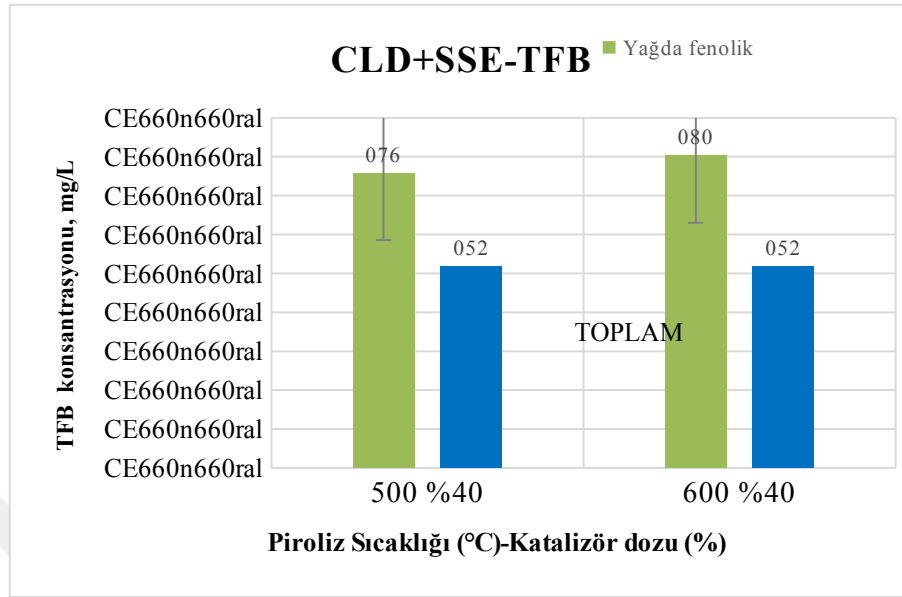
Numune Adı	Co	SSE TFB	SSE FNL	CLD TFB	CLD FNL
300°C-%5					
300°C-%10				+	
300°C-%20					
300°C-%30				+	+
300°C-%40			+		
300°C-%50		+	+		
400°C-%5					
400°C-%10					
400°C-%20					
400°C-%30			+	+	
400°C-%40			+		+
400°C-%50			+		
500°C-%5				+	
500°C-%10	+		+	+	
500°C-%20	+	+	+	+	
500°C-%30		+	+		+
500°C-%40	+	+	+	+	+
500°C-%50		+	+		
600°C-%5			+	+	
600°C-%10	+	+	+	+	+
600°C-%20	+	+	+		+
600°C-%30	+	+	+	+	+
600°C-%40	+	+	+	+	+
600°C-%50		+	+		
700°C-%5	+	+	+	+	
700°C-%10	+	+	+	+	+
700°C-%20		+	+		
700°C-%30				+	
700°C-%40			+		
700°C-%50			+		

Tüm sistemler için geri kazanılabilirlik özelliği işlem sonrası kalıntı numunede kalan fenol içeriği ve ham numunedeki fenol miktarına bakılarak aday seçilen ve kombine sistemin uygulanması hedeflenen adaylar içerisinde yüksek FNL ve TFB içeriğinin olması sebebiyle 500°C-%40, 600°C-%40 koşulundaki numuneler hibrit sistem uygulaması için seçilmiştir (Çizelge 4.7).

4.6.1. CLD+SSE ardışık sisteminde TFB ve FNL geri kazanımı

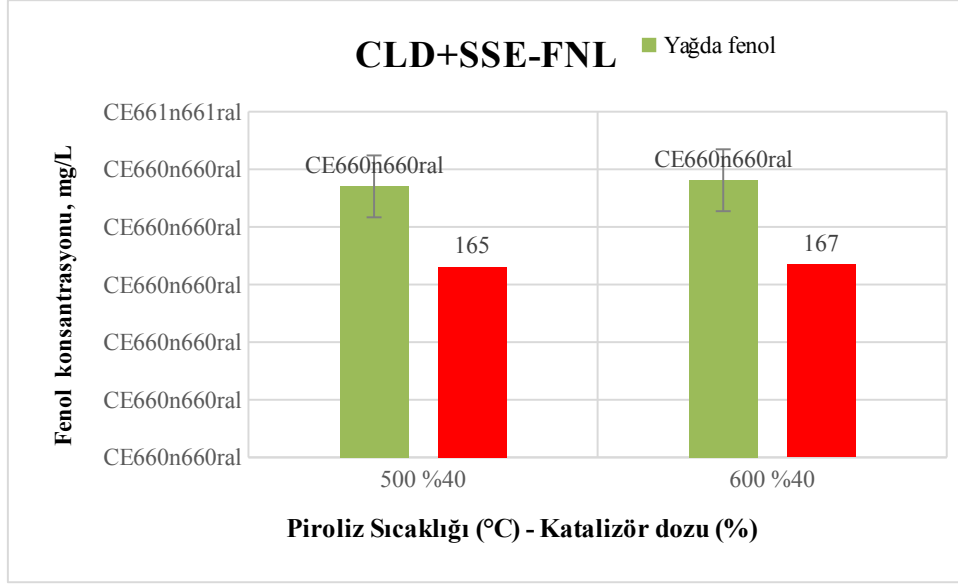
500°C-%40 katalizör ve 600°C-%40 katalizör koşullarında OP pirolizi ile elde edilen piroliz yağlarına önce Clevenger distilasyon sonra da bu numunelerin kalan yağ fazına hegzan ile sıvı sıvı ekstraksiyon işlemi uygulandıktan sonra distilasyon ve ekstraksiyon işlemleri sonucu oluşan üst faz ve dip fazlarda FNL ve TFB analizleri

yapılarak toplam kazanılan fenol ve fenoliklerin konsantrasyonları takip edilmiştir (Şekil 4.8- 4.9).



Şekil 4.8. CLD sonrası SSE yönteminin TFB geri kazanımı üzerinde etkisi

SSE yöntemi ile kazanılan TFB geri kazanım yüzdesi 500°C-%40 piroliz yağı için %58, 600°C-%40 koşulunda %42 olarak gerçekleşmiştir. Sadece CLD yöntemi kullanılarak TFB sırasıyla %43, %56 oranında kazanılmıştır (Şekil 4.5). Ardışık sistem uygulamasında 500°C-%40 piroliz yağından kazanım %68, 600°C-%40 yağından %64 olarak gerçekleşmiştir (Şekil 4.8). Bu sonuçlar doğrultusunda Bir tanesi dışında kombine sistemle elde edilen TFB kazanım yüzdeleri ve üründeki TFB konsantrasyonları tek sistemle geri kazanımlara kıyasla daha yüksektir. Ancak konsantrasyonlar sistemdeki toplam sıvı hacmiyle de ilgilidir. Buna göre verimler ile konsantrasyonlar farklı değişim de göstermektedir. Örneğin 600°C-%40 koşullu piroliz yağı için tek CLD ile geri kazanılan TFB hibrit sistemle aynı konsantrasyona sahip olsa da kazanım yüzdeleri kıyaslandığında daha düşük verime sahip olduğu görülmektedir. 500°C-%40 katalizör koşulunun piroliz yağında daha yüksek (%68) kazanım gerçekleşmiştir.

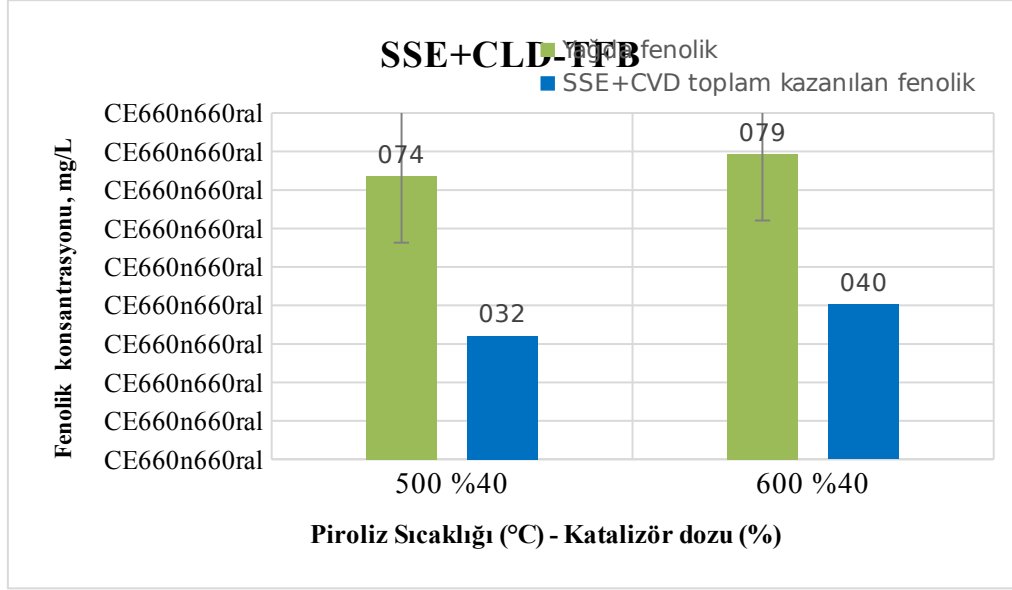


Şekil 4.9. CLD sonrası SSE yönteminin FNL geri kazanımı üzerinde etkisi

500°C-600 °C sıcaklıklarında %40 katalizörlü OP pirolizinin yağından tek başına SSE yöntemi ile sırasıyla %35, %47 (82 mg/L, 112 mg/L) FNL kazanılmıştır. Sadece CLD yöntemi ile aynı numunelerden %65, %60 (156 mg/L ve 150 mg/L) FNL kazanılmıştır (Şekil 4.6). CLD sonrası SSE kullanılarak gerçekleşen hibrit sistemde geri kazanılan FNL her iki numunede de %70 (165 mg/L ve 167 mg/L) olarak gerçekleşmiştir ve tek prosese kıyasla daha fazla FNL kazanılmıştır (Şekil 4.9). Hem TFB hem de FNL için ardışık CLD + SSE yöntemi kullanımı hem konsantrasyon cinsinden hem de yüzde olarak daha yüksek kazanım sağlamıştır.

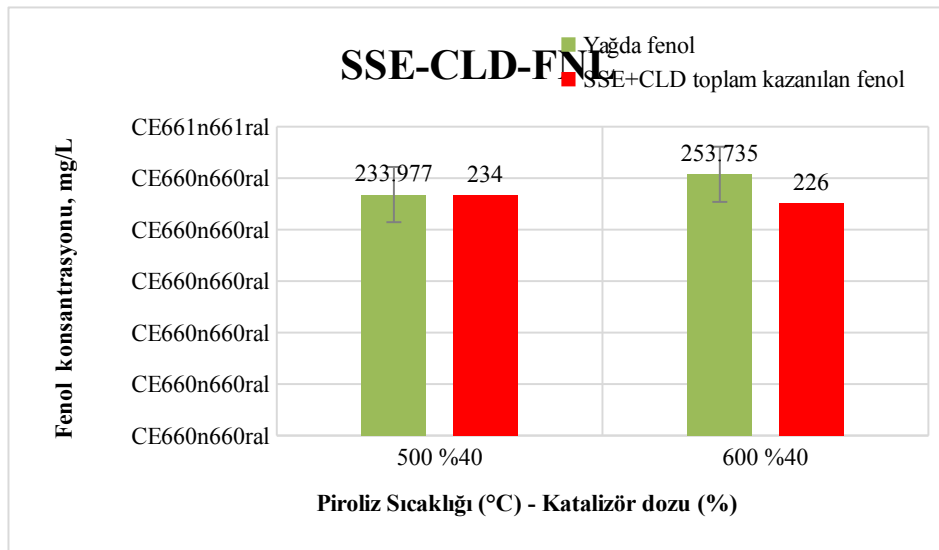
4.6.2. SSE+CLD ardışık sisteminde TFB ve FNL geri kazanımı

Yağ numunelerine önce hegzan ile sıvı sıvı ekstraksiyon yapılan numunelerin kalıntı fazına CLD uygulanmış ve işlemi sonucu bütün fazlarda FNL ve TFB analizleri yapılarak toplam kazanılan fenol ve fenoliklerin konsantrasyonu belirlenmiştir (Şekil 4.10 ve Şekil 4.11).



Şekil 4.10. SSE sonrası CLD yönteminin TFB geri kazanımı üzerinde etkisi

Bu sistem için tekrarlanan SSE işleminde ilk yapılan SSE kıyasla daha az kazanım sağlanmıştır. Bunun sebebi piroliz yağının homojen bir yapıya sahip olmamasıdır. Tekli sistemlerin kullanılmasına kıyasla daha fazla TFB geri kazanımı sağlanmıştır. Hibrit sistemde geri kazanılan TFB sırasıyla 500°C-%40 koşulunun yağı için %44, 600°C-%40 koşulunun yağı için %51 geri kazanım sağlanmıştır. Geri kazanılan TFB konsantrasyonları sırasıyla 32 mg/L ve 40 mg/L'dir (Şekil 5). Bu nedenle kazanılan FNL konsantrasyonu ve yüzde kazanımının CLD+SSE hibrit sistemine kıyasla daha az olduğu dikkat çekmektedir. Bu OP piroliz yağlarından TFB geri kazanımı hedefleniyorsa bu sistem diğer kombine sisteme kıyasla tercih edilmemelidir.



Şekil 4.11. SSE sonrası CLD yönteminin FNL geri kazanımı üzerinde etkisi

FNL geri kazanımı için sonuç daha farklı olmuştur. SSE yöntemi kullanılarak 500°C-%40 koşulunda %35, 600°C-%40 koşulunda %47 yüzdelerle ve sırasıyla 82 mg/L, 112 mg/L FNL kazanımı, sadece CLD yöntemi kullanılarak ise sırasıyla %65, %59 yüzdelerinde 156 mg/L ve 150 mg/L konsantrasyonlarında FNL kazanımı sağlanmıştı (Şekil 4.6). Ardışık sistem uygulamasında FNL kazanımı %99,8, %89 seviyelerine ve 233 mg/L ve 225 mg/L konsantrasyonlarına yükselmiştir (Şekil 4.11). Bu durumda TFB kazanım hedefleniyorsa bu hibrit sistem tercih edilmese de eğer hedef saf FNL kazanımı ise tercih edilmelidir.

4.7. Kütlesel Kazanımların Kıyaslaması

Yukarıdaki bölümlerde proseslerden kazanımlar ve yüzdeleri konsantrasyon bazında kıyaslanmıştı. Prosesin verimleri bu bölümde kütle bazda kıyaslanmıştır. Çalışmada kullanılan OP piroliz yağlarının elde edildiği toplam OP kütlesi esas alınarak her bir proseden kazanılan FNL ve TFB miktarları Çizelge 4.8’de karşılaştırılmaktadır.

Çizelge 4.8. Proseslerden FNL ve TFB kazanımları

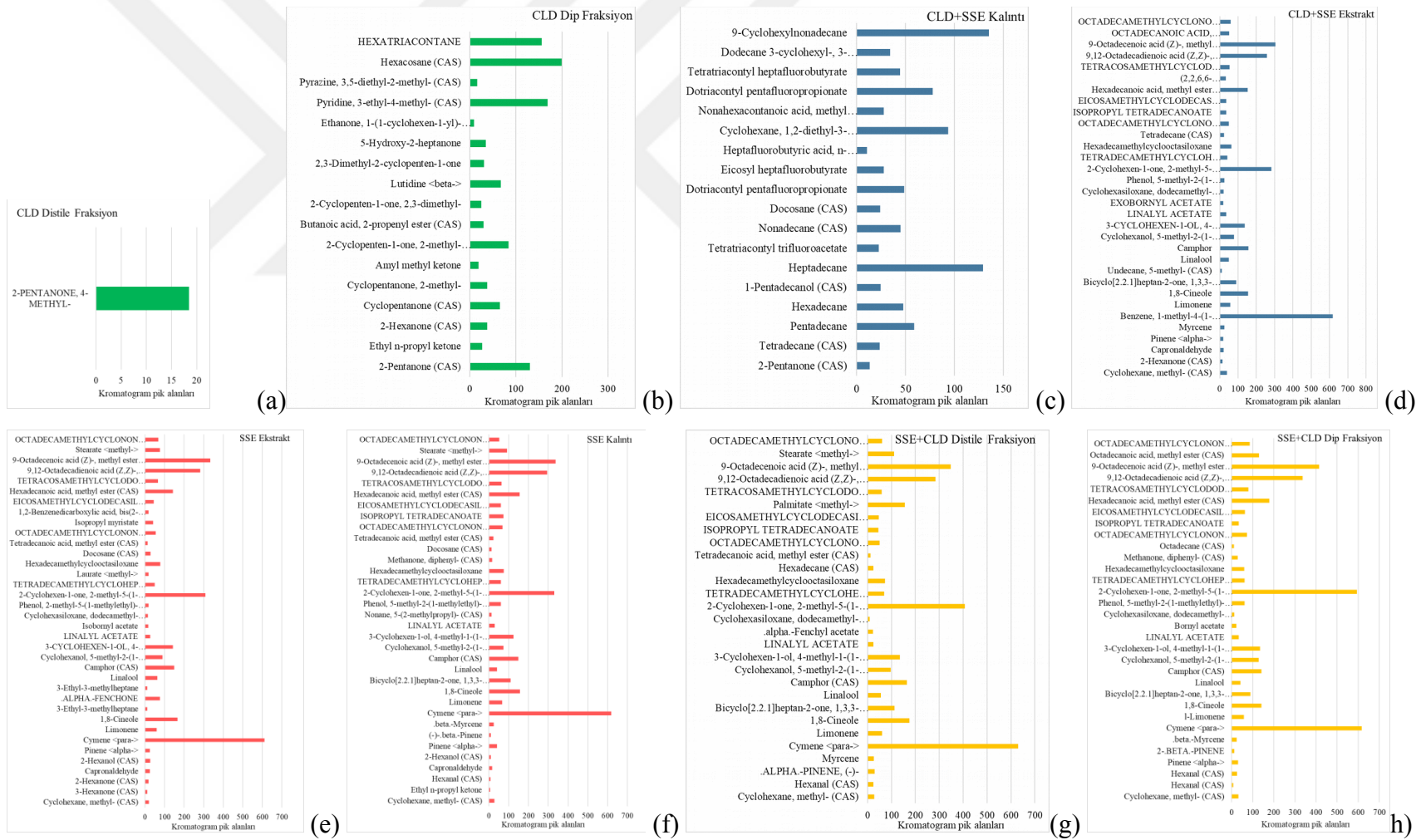
	mg FNL/100 g OP		mg TFB/100 g OP	
Ham yağ içeriği	106,8	149,5	49,7	62,4
Proses	FNL Kazanımı		TFB Kazanımı	
	500°C-%40	600°C-%40	500°C-%40	600°C-%40
CLD	28,9	31,7	6,3	11,2
SSE	9	12,5	3,53	3,06
CLD+SSE	38,2	55	22,6	17,7
SSE+CLD	74,4	94,8	8,6	11,1

Her bir uygulanan yöntemde FNL ve TFB mg cinsinden hesaplandığında sonuçların toplam kazanımları her iki bileşen içinde farklılık göstermiştir. FNL kazanımı hedefleniyorsa SSE+CLD hibrit sistemini TFB kazanımı hedefleniyorsa CLD+SSE sistemi tercih edilmelidir. Kazanım yüzdeleri mg cinsinden en yüksek FNL kazanımın sağlandığı SSE+CLD yöntemi için 500°C-%40 koşulunda %70, 600°C-%40 koşulunda %63 yüzdelerinde 100g OP içerisinde kazanım sağlamıştır. Yine kazanım yüzdeleri mg cinsinden en yüksek TFB kazanımın sağlandığı CLD+SSE yöntemi için 500°C-%40 koşulunda %45, 600°C-%40 koşulunda %30 yüzdelerinde 100g OP içerisinde kazanım sağlamıştır. Piroliz yağı içerisinde FNL kazanımı TFB kütle kazanımları kıyaslandığında FNL geri kazanımı her iki hibrit sistem içinde daha fazla olmuştur. Endüstriyel ölçekli bir proses uygulamasında kazanımı hedeflenen bileşen TFB

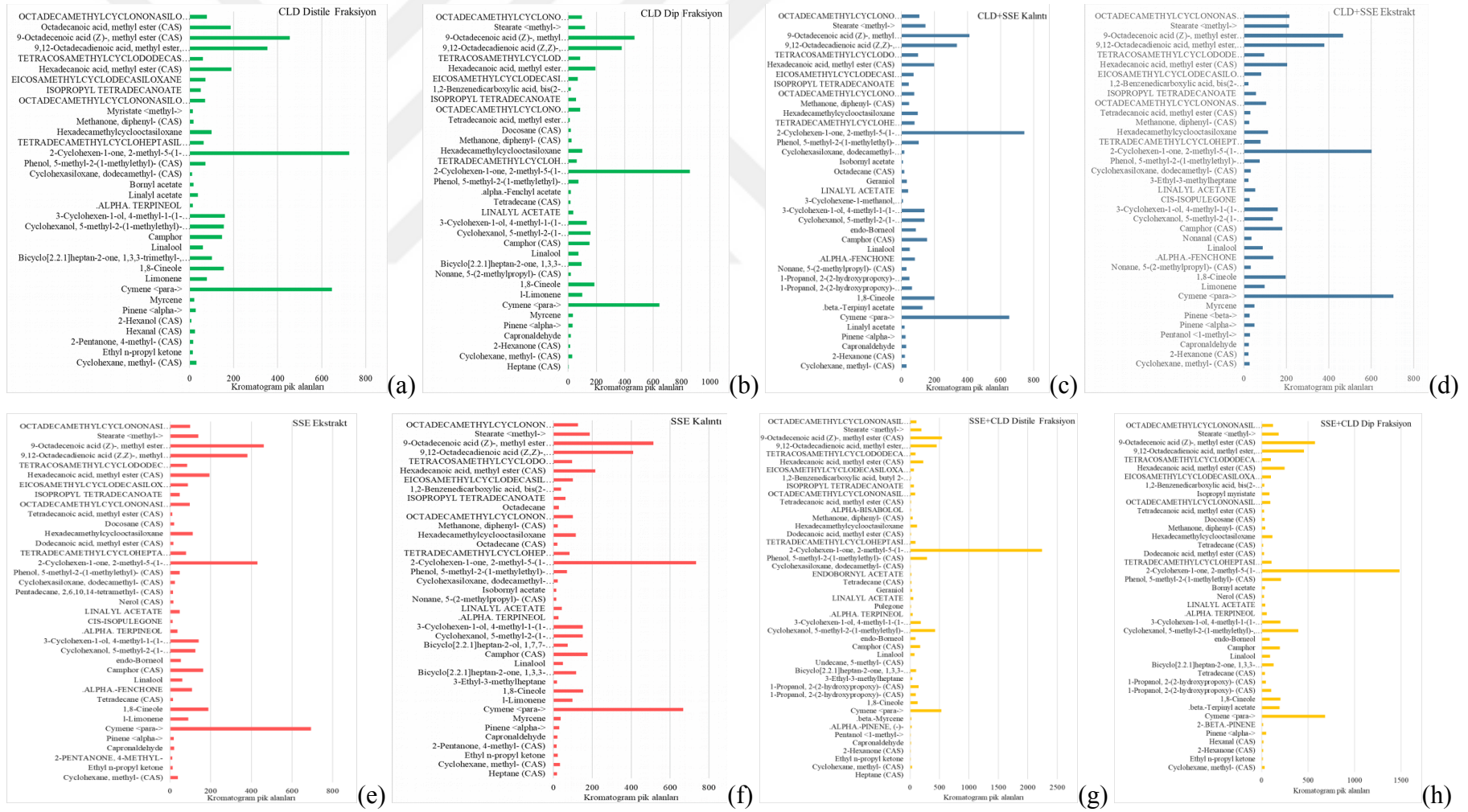
olarak seçilirse uygulanacak hibrit CLD-SSE sistemi ile her 100 gram OP pirolizinden 500°C-%40 koşulu için 22,6 mg ve 600°C-%40 koşulu için 17,7 mg kazanılıyor. 1 ton pirinadan sırasıyla 226000 mg (226 g), 177000 mg (177g) kazanım gerçekleşir. Ortalama bir tesis bir sezonda yaklaşık 3 000 ton pirina üretiyor. Bu tesisler için için kazanım sırasıyla 678 kg, 531 kg TFB kazanımı sağlanabilecektir. Kazanımı hedeflenen bileşen FNL olarak seçilirse uygulanacak hibrit SSE-CLD sistemi ile her 100 gram OP pirolizinden 500°C-%40 koşulu için 74,4 mg ve 600°C-%40 koşulu için 94,8 mg kazanılıyor. 1 ton pirinadan sırasıyla 744000 mg (744 g), 948000 mg (948g) kazanım gerçekleşir. Ortalama bir tesis bir sezonda yaklaşık 3 000 ton pirina üretiyor. Bu tesisler için için kazanım sırasıyla 2232 kg, 2844 kg FNL kazanımı sağlayarak 1 kg Merck marka Fenol fiyatı 1689 TL ve buna kıyasla bir tesisin hem atık maliyetini azalttığı hemde sırasıyla koşullar için 3.769.848 TL, 4.803.516 TL tutarında katkı sağlayabilecektir.

4.8. Fraksiyonların Fenol Haricindeki Bileşenleri

Kombine sistem uygulanan numunelerin ortaya çıkan distile, ekstrakt ve dip fraksiyonlarının GC-MS analizleri yapılarak muhtemel safsızlıklar belirlenmiştir (Şekil 4.12-4.13). Bu bileşenlerden GC-MS kromatogramının verilerinde en yüksek pik alanına sahip bileşenler ve kullanım alanları Çizelge 4.8 ve 4.9'da sunulmuştur. Çizelgelerde bu safsızlıkların kullanım alanları incelendiğinde bu bileşenlerin ortak özelliği dikkat çekmiştir. Bu bileşenlerin parfüm imalatı, temizlik malzemesi ve tatlandırıcı olarak kullanılabilmesi tümünün en belirgin ortak yönleri olmuştur.



Şekil 4.12. 500°C-%40 koşullu piroliz yağının kombine sistemde elde edilen fraksiyonlarının safsızlıkları



Şekil 4.13. 600°C-%40 koşullu piroliz yağının kombine sistemde elde edilen fraksiyonlarının safsızlıkları

Çizelge 4.8. 500°C-%40 koşullu piroliz yağının kombine sistemde elde edilen fraksiyonlarının safsızlık yaratan başlıca bileşenleri ve kullanım alanları

Bileşik Adı	Türü	Sektörel kullanım alanları							
		CLD Dip Fraksiyon	CLD+SSE Kalıntı	CLD+SSE Ekstrakt	SSE Ekstrakt	SSE Kalıntı	SSE+CLD Distile Fraksiyon	SSE+CLD Dip Fraksiyon	
2-Cyclohexen-1-one, 2-methyl-5-(1-methylethenyl)- (CAS)	Karvon			9,35	9,65	10,01	12,17	15,77	Temizlik ürünleri ve ev bakımı (oda spreyi), tatlandırıcı, koku, koku bileşeni olarak kullanılmaktadır.
2-Pentanone (CAS)	Keton	11,47							İnşaat ve yapı malzemeleri (örn. döşeme, fayans, lavabo, küvet, ayna, duvar malzemeleri/alçıpan, duvardan duvara halı, yalıtım, oyun alanı vb.) , yapıştırıcılar ve yapışkan sökücüler, tatlandırıcı, koku bileşeni olarak kullanılmaktadır.
9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-, methyl ester (CAS)	Asit				8,79		8,52	8,95	Bu iki bileşen genellikle beraber bulunmaktadır. Yumuşatıcı ve cilt bakımı ürünlerinin imalatında, sanayi sektöründe ara ürün olarak, kişisel bakım ürünlerinin imalatında, gıda sektöründe tatlandırıcı, parfümlerde koku bileşeni olarak kullanılmaktadır.
9-Octadecenoic acid (Z)-, methyl ester (CAS)				10,11	10,44	8,92	10,4	11,03	
Benzene, 1-methyl-4-(1-methylethyl)- (CAS)	Hidro Karbon			20,49					Bu iki bileşen birbiriyle eş yapıdadır. Temizlik ürünleri ve ev bakımı (oda spreyi ve kokulu mumlar), banyo temizleyici, tatlandırıcı, parfüm kokusu, vernik çözücü olarak kullanılmaktadır.
Cymene <para->					19,07	18,75	18,88	16,41	
Heptadecane	Alkan		14,58						Tatlandırıcı, koku bileşeni, parfüm üretimlerinde kullanılır.
Hexacosane (CAS)	Alkan	17,57							Bu iki bileşen genellikle beraber bulunmaktadır. Deterjan veya protein üretimi ve oksidasyon ve klorlama reaksiyonlarında kullanılır.
Hexatriacontane		13,75							
Stearate <methyl->	Asit					10,2			Yumuşatıcı, tatlandırıcı, koku bileşeni, cilt bakım ürünleri imalatında kullanılmaktadır. Deterjanlar, emülgatörler, ıslatıcı maddeler, stabilizatörler, reçineler, yağlayıcılar, plastikleştiriciler için ara madde olarak kullanılmaktadır.

Çizelge 4.9. 600°C-%40 koşullu piroliz yağının kombine sistemde elde edilen fraksiyonlarının safsızlık yaratan başlıca bileşenleri ve kullanım alanları

Bileşik Adı	Türü	Fraksiyon içerisinde bulunma yüzdesi								Sektörel kullanım alanları
		CLD Distile Fraksiyon	CLD Dip Fraksiyon	CLD+SSE Kalıntı	CLD+SSE Ekstrakt	SSE Ekstrakt	SSE Kalıntı	SSE+CLD Distile Fraksiyon	SSE+CLD Dip Fraksiyon	
2-Cyclohexen-1-one, 2-methyl-5-(1-methylethenyl)- (CAS)	Karvon	17,09	19,13	16,16	12,29	10,25	15,04	31,77	22,02	Temizlik ürünleri ve ev bakımı (oda spreyi), tatlandırıcı, koku, koku bileşeni olarak kullanılmaktadır.
9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-, methyl ester (CAS)	Asit		8,4			9,08	8,42			Yumuşatıcı ve cilt bakımı ürünlerinin imalatında, sanayi sektöründe ara ürün olarak, kişisel bakım ürünlerinin imalatında, gıda sektöründe tatlandırıcı, parfümlerde koku bileşeni olarak kullanılmaktadır. 9-Octadecenoic acid (Z)-, methyl ester (CAS) bileşeni ile beraber bulunmaktadır.
9,12-Octadecadienoic acid, methyl ester, (E,E)- (CAS)	Asit	8,35			7,75					9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-, methyl ester (CAS) bileşeni ile aynı yapıya sahip bir bileşendir. Yukarıdaki kullanım alanlarına ek sentetik ara madde ve kayganlık artışı sağlayan bir biyodizel bileşenidir.
9-Octadecenoic acid (Z)-, methyl ester (CAS)	Asit	10,72	10,4	8,92	9,56	11	10,55			Yumuşatıcı ve cilt bakımı ürünlerinin imalatında, sanayi sektöründe ara ürün olarak, kişisel bakım ürünlerinin imalatında, gıda sektöründe tatlandırıcı, parfümlerde koku bileşeni olarak kullanılmaktadır.
Cymene <para->	Hidro Karbon	15,25	14,34	14,16	14,4	16,51	13,69			Temizlik ürünleri ve ev bakımı (oda spreyi ve kokulu mumlar), banyo temizleyici, tatlandırıcı, parfüm kokusu, vernik çözücü olarak kullanılmaktadır.

Yüksek başarıyla TFB kazanımı kombine sistem yöntemlerinden Şekil 4.8’de gösterildiği üzere CLD sonrası yapılan SSE işlemi ile sağlanmıştır. Bu yöntemin ürünü olan distilat ve ekstraktların içerisindeki safsızlık oranı 500°C piroliz sıcaklığı %40 katalizör dozu piroliz yağının fraksiyonlarında %70 ve 600°C piroliz sıcaklığı %40 yağının fraksiyonlarında %55’tir. FNL kazanımı yüksek olan kombine sistem yöntemi farklılık göstermiş ve Şekil 4.11’de görüldüğü üzere SSE sonrası yapılan CLD işlemi ile daha yüksek başarı sağlanmıştır. Distilat ve ekstraktların içerisindeki safsızlık oranı %50 (500°C-%40) ve %70 (600°C-%40) olarak tespit edilmiştir. Bu numuneler içinde Çizelge 4.8 ve 4.9’da bulunmayıp safsızlığa etkisi çok düşük oranda olsa dahi numunelerin çoğunda görülen bazı bileşenler dikkat çekmektedir. Bu bileşenler Çizelge 4.10.’da verilmiştir. Aşağıda belirtilen bileşenler çoğu numunede görülse de sadece üç numunede bu bileşenlere rastlanmamıştır. Rastlanmayan numuneler Çizelge 4.10’da ‘Bulunmuyor’ tabiri ile gösterilmiştir. Bu bileşenlerin de hepsi temizlik malzemesi, koku bileşeni olarak kullanılabiliriyorken, bazı bileşikler de dezenfektan imalatlarında kullanılabilir.

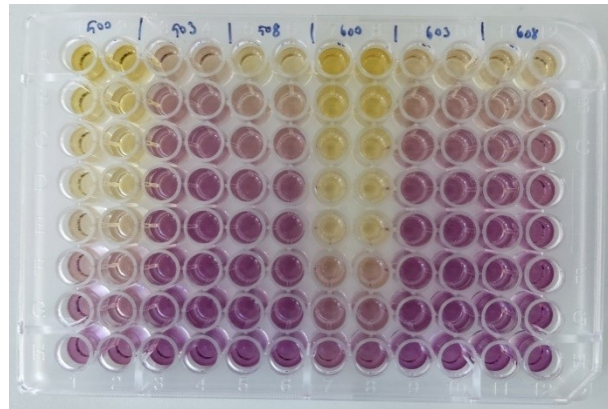
Çizelge 4.10. Kombine sistemde birden fazla numunelerde bulunan bileşenler ve kullanım alanları

Bileşik adı	Türü	SSE Ekstrakt		SSE Kalıntı		CLD Distile Fraksiyon		CLD Dip Fraksiyon		CLD+SSE Kalıntı		CLD+SSE Ekstrakt		SSE+CLD Distile Fraksiyon		SSE+CLD Dip Fraksiyon		Kullanım alanları		
		505	605	506	606	501	601	502	602	503	603	504	604	507	607	508	608			
1,8-Cineole	Lipit	✓	✓	✓	✓	Bulunmuyor	✓	Bulunmuyor	✓	Bulunmuyor	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	Gargara imalatı		
3-Cyclohexen-1-ol, 4-methyl-1-(1-methylethyl)- (CAS)	Terpen		✓	✓	✓		✓		✓		✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	Tatlandırıcı, koku bileşeni, temizlik maddesi imalatı
Camphor (CAS)	Keton	✓	✓	✓	✓		✓		✓		✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	Koku bileşeni, temizlik maddesi ve dezenfektan imalatı
Cyclohexane, methyl- (CAS)	Hidro karbon	✓	✓	✓	✓		✓		✓		✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	Temizlik ürünleri ve mürekkep imalatı
Eicosamethylcyclo-decasiloxane	Diğer	✓	✓	✓	✓		✓		✓		✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	Tıbbi cihazlarda ve kişisel bakım ürünlerinde kullanılmak üzere silikon bazlı polimerlerin imalatı
Isopropyl Tetradecanoate	Asit		✓	✓	✓		✓		✓		✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	Mürekkep, Yumuşatıcı, cilt bakımı ürünleri imalatında
Linalyl Acetate	Terpen	✓	✓	✓	✓		✓		✓		✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	Koku bileşeni, temizlik maddesi ve dezenfektan imalatı
Linalool	Terpen	✓	✓	✓	✓		✓		✓		✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	Boya, temizlik maddesi, dezenfektan ve biyosit imalatı
Phenol, 5-methyl-2-(1-methylethyl)- (CAS)	Terpen		✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	Koku bileşeni, temizlik maddesi , dezenfektan ve biyosit imalatı			

4.9. Kalıntı Fraksiyonların Antioksidan Aktiviteleri

Distilasyon ve ekstraksiyon ardışık uygulamalarının TFB ve FNL geri kazanımına katkı sağladığı ortaya konulmuştur. Bileşimlerinde safsızlıklar olsa da distilat ve ekstraktların içeriğinde önemli miktarda fenol ve fenolik maddeler ile ayrıca birçok sektörel kullanımı olan diğer bileşenler bulunmaktadır. Çalışmada elde edilen dip fraksiyonlar proses atıklarıdır. Bunlara da çevresel çözümler bulunması gereklidir. Aksi takdirde safsızlıklarıyla beraber elde edilen üst fraksiyonların hem üretim maliyeti hem de çevresel maliyeti kazanımların önüne geçecektir. Bu yaklaşımla çalışmanın son aşamasında elde edilen dip fraksiyonların antioksidan aktivitesi değerlendirilmiştir. Kıyaslama amacıyla da ham piroliz yağı numunelerinin antioksidan aktivitesi çalışılmıştır.

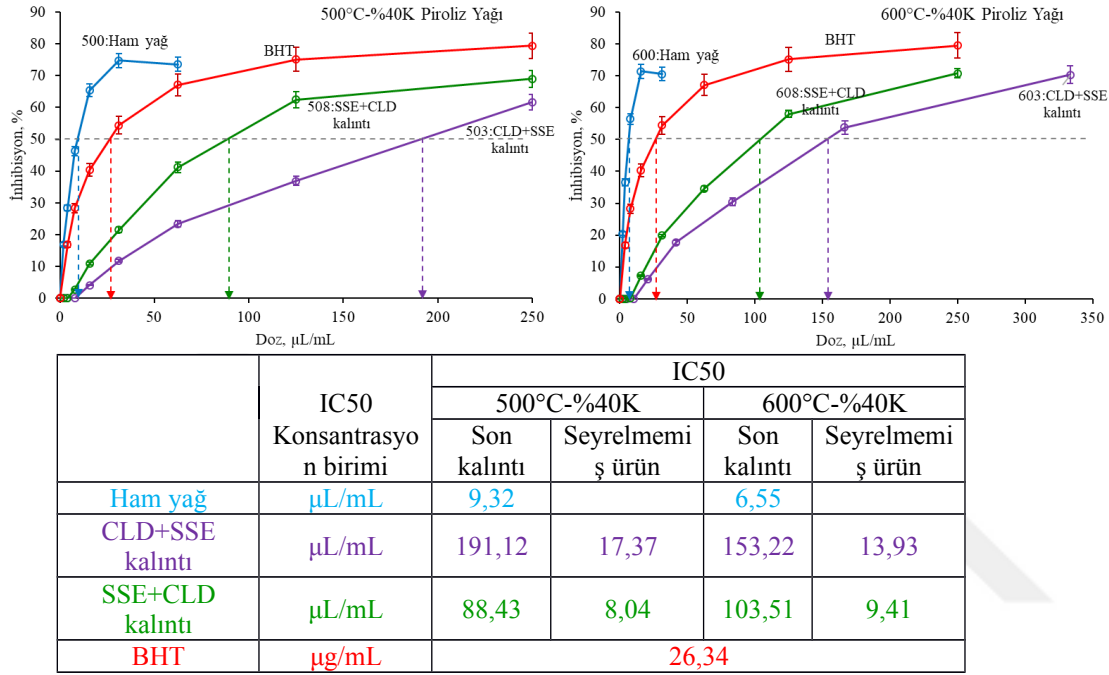
DPPH, antioksidanların serbest radikal süpürücü aktivitelerini tahmin etmek için bir araç olarak yaygın olarak kabul edilen kararlı bir serbest radikaldir (Sanchez-Moreno, 2002). Kolay ve hızlı bir yöntem olduğu için yaygın tercih edilen yöntemlerden biri olan DPPH mikroparka metodu ile yapılan testler sonucu elde edilen sonuçların görseli Şekil 4.14'te sunulmuştur.



Şekil 4.14. Test süresi sonunda mikroparka görsel bulguları; 500°C-%40K için: 500: Ham yağ, 503: CLD+SSE uygulaması kalıntısı ve 508: SSE+CLD uygulaması kalıntısı; 600°C-%40K için: 600: Ham yağ, 603: CLD+SSE uygulaması kalıntısı ve 608: SSE+CLD uygulaması kalıntısı

Her iki piroliz yağı örneğinin de Ham yağ, SSE+CLD uygulaması kalıntısı ve CLD+SSE uygulaması kalıntısı için İnhibisyon oranının doz ile değişimleri ve test sonunda elde edilen IC₅₀ (DPPH radikalının %50'sini süpüren konsantrasyon) değerleri Şekil 4.15'te görülmektedir. Bu çalışmada pozitif kontrol olarak BHT kullanılmıştır.

BHT'nin IC₅₀ değeri 26.34 µg/mL olarak bulunmuştur. İşlem görmemiş ham piroliz yağlarının antioksidan özelliğinin diğerlerinin hepsinden yüksek olduğu düşük IC₅₀ değerlerinden anlaşılmaktadır (Şekil 4.15). Kalıntı fraksiyonların DPPH radikal süpürme kapasitesi ham yağa göre düşük bulunsa da %70'lere ulaşmaktadır. Çeşitli bitki ekstraktlarının DPPH radikal süpürme aktiviteleri %39,6-%80,5 aralığında rapor edilmiştir (Wong-Paz vd, 2014)



Şekil 4.15. Ham yağ, SSE+CLD uygulaması kalıntısı ve CLD+SSE uygulaması kalıntısı için İnhibisyon oranının doz ile değişimleri ve test sonunda elde edilen IC₅₀ değerleri.

Hem 500°C-%40K hem de 600°C-%40K piroliz yağlarından FNL ve TFB kazanımı için uygulanan ardışık işlem sıralamasının ürün verimi üzerine etkisi olduğu gibi kalıntı ürünün antioksidan özelliğinin bir ölçüsü olan IC₅₀ değeri üzerine de önemli etkisi olduğu tespit edilmiştir. Önce ekstraksiyon, ardından distilasyon (SSE+CLD) işlemlerinin kalıntı ürününün IC₅₀ konsantrasyonu (88-103 µL/mL) tersi sıralamada (CLD+SSE) uygulanan işlemlerin kalıntısının IC₅₀ konsantrasyonundan (153-191 µL/mL) daha düşük, yani antioksidan özellikleri daha yüksektir (Şekil 4.15). SSE+CLD sistemi ile kazanılan TFB konsantrasyonu ve yüzdesi CLD+SSE hibrit sistemine kıyasla daha düşük, FNL kazanımı ise çok daha yüksek bulunmuştu (Şekil 4.10, 4.11). Bu bulgu ile birlikte değerlendirildiğinde kalıntıda kazanılmamış daha fazla fenolik madde bulunması daha yüksek antioksidan aktivite ile ilişkilendirilebilir. Toplam kütlelesel

kazanım kıyaslandığında 500°C-%40K ,600°C-%40K her iki koşul için piroliz yağlarından FNL en yüksek kazanım sağlandığı SSE+CLD hibrit sisteminde kalıntı numunenin antioksidan aktiviteleride diğer hibrit sisteme kıyasla daha fazla olduğu dikkat çekmektedir. Bu yöntem kullanıldığında hem maddesel geri kazanım miktarı hem de kalıntı fazda antioksidan potansiyeli yüksek endüstürilerde kullanılabilir iki faz elde edilmiştir. Böylelikle çalışma sonucunda iki koşul için de hem maddesel kazanımın sağlandığı hem de kalıntı ürünün dahi kullanım alanlarının bulunduğu iki değerli son ürün elde edilmiştir.

Bu çalışmanın numuneleri sıvı formda olduğu için IC₅₀ konsantrasyonları referans numune ile aynı birimde değildir. Ancak yağların ve ardışık işlem kalıntılarının özgül ağırlığının 1 g/cm³'e yakın veya çok az daha düşük olduğu dikkate alınırca bulunan µL/mL birimindeki konsantrasyon bulguları µg/mL birimine çevrildiği zaman kalıntı ürünlerin antioksidan aktiviteleri referans numunenin değerlerine daha da yakın olacaktır. Bu bulgulardan ardışık distilasyon-ekstraksiyon işlemleri ile FNL ve TFB kazanıldıktan sonra proses atığı olarak ortaya çıkan kalıntıların antioksidan özellikleri ile sektörel kullanımı sağlanabilecek üçüncü nesil çözüm üretilmiş olmaktadır. Böylece bu çalışma ile önerilen ayrıştırma prosesi sıfır atık prensibiyle kurulan bir geri kazanım sistemi olarak döngüsel ekonomiye katkı sağlayacaktır.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1 Sonuçlar

Bu tez çalışmasında zeytin yağı üretimi gerçekleştiren tesislerin katı atığı zeytin pirinasına farklı piroliz sıcaklığı ve katalizör dozunda gerçekleşen piroliz işlemi sonucu açığa çıkan piroliz ürünlerinden piroliz yağının içerisinde birçok zengin bileşen bulunmaktadır. Doğrudan doğaya bırakıldığında çevresel kirliliğe sebep olacak bu yağlar içerisinde fazlaca bulunan fenol ve fenolik bileşiklerin kazanımı üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Bu sayede hem piroliz yağının içindeki fenol bileşenlerini geri kazanmış hem de yağın fraksiyonlara ayrılmasıyla her biri farklı faydalara sahip forma dönüşümü sağlanmıştır. Proses kalıntısı ürünlerin de farklı sahalarda yeniden kullanımını sağlayan çözümler ile sıfır atıklı proses sağlanmıştır. Yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar şu şekildedir;

- ✓ OP'nin başka bir atık olan mermer çamuru ile pirolizinden elde edilen katalitik piroliz yağları fenol ve fenolik madde içermektedir ve bunlardan fenol içerikleri fenoliklerden daha fazladır. Benzer şekilde TFB kazanımı da FNL kazanımına kıyasla daha düşüktür.
- ✓ Piroliz yağının elde edildiği piroliz sıcaklıkları ve katalizör dozu koşullarına bağlı olarak fenol ve fenolik bileşik içerikleri farklılık göstermektedir.
- ✓ Bu çalışmanın sonucunda diğer koşulların yağlarından daha yüksek miktarda fenol ve fenolik bileşik içeriğine sahip ve daha iyi kazanım sağlanabilen piroliz sıcaklıkları 500°C, 600°C olarak belirlenmiştir.
- ✓ Yağlardan fenol kazanımı yağın elde edildiği piroliz sıcaklığının da etkisiyle, katalizör dozunun artışıyla birlikte kısmen artış göstermiş, ama %50 katalizör dozunda her numune için geri kazanım üzerinde azalmalar gözlenmiştir. Bu sebeple %40 katalizör ile elde edilen OP katalitik piroliz yağlarından fenol kazanımının daha başarılı olduğu sonucuna varılmıştır.
- ✓ 500°C-%40K, 600°C-%40K koşulları için sırasıyla SSE yöntemi için 9 mg FNL, 12,5 mg FNL ve 3,53 mg TFB, 3,06 mg TFB kazanım sağlanmıştır. CLD yöntemi için 28,9 mg FNL, 31,7 mg FNL ve 6, 3 mg TFB, 11,2 mg TFB kazanım sağlanmıştır. CLD+SSE yöntemi için 32,2 mg FNL, 55 mg FNL ve 22, 6 mg TFB, 17,7 mg TFB kazanım

- sağlanmıştır. SSE+CLD yöntemi için 74,4 mg FNL, 94,8,7 mg FNL ve 8,6 mg TFB, 11,1mg TFB kazanım sağlanmıştır.
- ✓ Tek başına SSE ve CLD işlemi uygulandığında kütle kazanımı kombine sistemin uygulamasına kıyasla daha az olmuştur. Bu iki yöntemde SSE işleminde konsantrasyon olarak daha yüksek kazanım sağlandığı gözlemlense de birim kütlede kazanılan miktar olarak kıyaslandığında CLD yönteminin fenol ve fenolik bileşikler üzerinde daha etkili olduğu gözlemlenmiştir. 500°C-%40K, 600°C-%40K koşulları için sırasıyla SSE yöntemi için FNL 9 mg, 12,5 mg ve TFB 3,53 mg, 3,06 mg kazanım sağlanmıştır. CLD yöntemi kullanıldığı 500°C-%40K, 600°C-%40K koşullarına sahip OP piroliz yağları için kazanım sırasıyla FNL için 28,9 mg, 31,7 mg ve TFB için 6, 3 mg, 11,2 mg değerlerindedir.
 - ✓ Kombine sistemde kazanım konsantrasyonları kıyaslandığında tek aşamalı sistemlere kıyasla daha yüksek kütle kazanımları elde edildiği çalışmalar sonucunda ortaya konulmuştur.
 - ✓ Kombine sistem uygulamasında 500°C-%40K, 600°C-%40K koşullarının piroliz yağlarından CLD+SSE işleminin daha yüksek TFB ve SSE+CLD işleminin daha yüksek FNL kazanımı sağladığı ortaya konulmuştur.
 - ✓ Endüstriyel ölçekli bir tesisi için FNL kazanımı için SSE-CLD sistemi ile her 100 gram OP pirolizinden 500°C-%40 koşulu için 74,4 mg ve 600°C-%40 koşulu için 94,8 mg kazanıldı. 1 ton pirinadan sırasıyla 744000 mg (744 g), 948000 mg (948g) kazanım gerçekleşir. Ortalama bir tesis bir sezonda yaklaşık 3 000 ton pirina üretiyor. Bu tesisler için için kazanım sırasıyla 2232 kg, 2844 kg FNL kazanımı sağlıyarak 1 kg Merck marka Fenol fiyatı 1689 TL ve buna kıyasla bir tesisin hem atık maliyetini azalttığı hemde sırasıyla koşullar için 3.769.848 TL, 4.803.516 TL tutarında katkı sağlayabilecektir.
 - ✓ OP piroliz yağlarının bu çalışmada distilasyon ve ekstraksiyon prosesleriyle işlenmesi ve FNL ve TFB açısından daha zengin fraksiyonların elde edilmesi sırasında yağın bileşiminde bulunan başka organik bileşenlerin de fraksiyon içerisine geçmesi mümkündür, çünkü bu çalışmada ayırma uygulanmış ama saflaştırma yapılmamıştır. Bu sebeple fraksiyonlardaki safsızlıklar GC-MS ile ortaya konulmuştur.

- ✓ Fenol kazanımı yüksek olan hibrit sistem fraksiyonlarında safsızlık oranlarının yaklaşık %50 olduğu belirlenmiştir.
- ✓ GC-MS bulgularına göre çalışmada SSE ve CLD prosesleriyle ayrıştırılan fraksiyonlarda bulunan diğer bileşenler de geniş sektörel kullanım alanına sahiptir.
- ✓ Safsızlık olarak tespit edilen bileşenler temizlik maddesi üretimi, parfüm imalatında koku bileşeni, boya imalatında, antimikrobiyal özelliğine sahip bileşenler için dezenfektan imalatı ve gıda sektöründe tatlandırıcı olarak kullanılmaları bu bileşikler için ortak bir kullanım alanı sağlamaktadır.
- ✓ Bu bileşenler ortak kullanım alanına sahip olması ve kullanım alanlarının fenol ve fenolik bileşikler ile de örtüşmesi dikkat çekmiştir. Bu sayede, çalışmada üretilen fraksiyonların ham madde olarak kullanılma potansiyeli olduğu ortaya konulmuştur.
- ✓ Her iki hibrit sistem için de kalıntı ürünlerin antioksidan aktiviteleri belirlenmiştir. SSE+CLD işleminin kalıntı ürününün daha yüksek antioksidan aktivitesine sahip olduğu belirlenmiştir.
- ✓ Piroiliz yağlarının kendisinin antioksidan aktivitesinin çeşitli referans antioksidanlardan daha yüksek iken bu çalışmada bu yağlardan ardışık işlem ile fraksiyonlama yapıldıktan sonra proses atığı olarak geriye kalan kalıntıların da antioksidan aktiviteleri yüksek bulunmuştur. Böylelikle bu kalıntı ürünlerin de endüstriyel kullanım potansiyelleri olduğu ve böylece atıksız bir sistem ile üçüncü nesil ürünlerin kazanılabileceği ortaya konulmuştur.

5.2 Öneriler

- ✓ Saf fenol ve fenolik bileşiklerin geri kazanım için kombine sistem seçilmek isteniyorsa kütleli geri kazanımın en fazla olduğu CLD-SSE yöntemi tercih edilmelidir. Bu yöntemin sadece fenol veya fenolik bileşiklere yönelik gerektirdiği saflaştırma prosesleri üzerinde çalışılmalıdır.
- ✓ Bu çalışmada elde edilen ekstrakt ve distilat ürünler içerisindeki diğer bileşenlerin ve fenolün ortak kullanım alanları olan temizlik maddesi imalatı, parfüm koku bileşeni, dezenfektan, tatlandırıcı olarak kullanımı

değrlendirilmeli ve bu kullanım için devamında ne tür işlemlerin yapılması gerektiği bilimsel çalışma ile ortaya konulmalıdır.

- ✓ Kalıntı ürünlerin antioksidan aktivite özellikleri ile farklı sektörlerde kullanımı için yapılması gereken ilave saflaştırma işlemleri üzerinde çalışılması da önerilmektedir.
- ✓ Distilant ve ekstraktlarda fenolik bileşiklerin türleri belirlenerek maliyet analizi çalışılmalıdır.
- ✓ Saflaştırma işlemi sonrasında bir tesis üzerinde fayda- maliyet analizi yapılarak etkilerine göstermek.
- ✓ Farklı koşuldaki numunelere hibrit sistem uygulanılabilir.
- ✓ 2 aşamalı hibrit sonrası kalıntı fraksiyonlara 3. aşama uygulaması denenebilir.
- ✓ Kullanılan pirina Akdeniz bölgesine aittir. Marmara ve Ege bölgesinde bulunan atıklar üzerinde uygulayarak farklılıkların incelenmesi yapılabilir.

KAYNAKLAR

Agrawal A. , Kumari S. , Ray B.C. , Sahu K.K. ,2007, Extraction of acid and iron values from sulphate waste pickle liquor of a steel industry by solvent extraction route, Hydrometallurgy,İndia, 58-66

Akdoğan A.Y.,2015, Ayırma prosesleri, İnovatif kimya dergisi, Balıkesir,18-19

Albuquerque B. R., Heleno S. A., Oliveira M., Barros L., Ferreira I., 2021, Phenolic compounds: current industrial applications, limitations and future challenges, Food & Function, Portugal, 1

Anonim, 2016, Ayırmalar 1,15-16

Anonim, 2013, Damıtma yöntemleri, PowerPoint Sunumu

[Awang M.](#), [Seng G.M.](#),2009, Sulfonation of Phenols Extracted from the Pyrolysis Oil of Oil Palm Shells for Enhanced Oil Recovery, ChemSusChem, Malaysia, [13](#)

Balcı B., Erkurt F.E., Turan E.S.,2017, Halk sağlığı için tehdit oluşturan fenolün sulardan düşük maliyetli bir aktif karbon ile giderimi, 2. uluslararası su ve sağlık kongres

Bolonas F, J., Rodríguez G., Rodríguez R., Guillén R., Jiménez, A., 2006, Extraction of Interesting Organic Compounds from Olive Oil Waste, Grasas y Aceites, 95-106

[Blainski A.](#), [Lopes C.G.](#), and [Mello P.](#),2013, Application and Analysis of the Folin Ciocalteu Method for the Determination of the Total Phenolic Content from *Limonium Brasiliense* L., Molecules 6852–6865

Castillo J., Benavente G. O., Lorente, J., Ortuno, A., Del Rio, JA. 2000. Antioxidant activity of phenolics extracted from *Olea europaea* L. Leaves. Food Chemistry 68: 457-462.

[Cesari L.](#),[Rochelle L.C.](#),[Mutelet F.](#),2019, Separation of phenols from lignin pyrolysis oil using ionic liquid, [Separation and Purification Technology](#),France, 528-534

Coulson J.M., Richardson J.F., Sinnott R.K., 1983. Chemical Engineering V: 6, Pergamon, Oxford., Design, 1st Ed.

Dinç G., Işık F., Yel E., 2018 , Effects of Pyrolysis Conditions on Organic Fractions and Heat Values of Olive Mill Wastes Pyrolysis Liquid, Turkey

Erkaç G.,2019,Pilot ölçekli ekstraksiyon-distilasyon kolonu kombinasyonu ile gallik asit eşdeğeri polifenol üretim tesisi tasarımı,T.C. Süleyman demirel üniversitesi fen bilimleri enstitüsü, Isparta

[Esquijarosa J.A.](#),[Donis I.R.](#),[Haza U.J.](#),[Paz L.N.](#),[Fontdevila E.P.](#),2006, Recovery of acetonitrile from aqueous waste by a combined process: Solvent extraction and batch distillation, [Separation and Purification Technology](#), Cuba, 95-101

- Fardhyanti D.S., Sediawan W.B., Mulyono P., 2015, Complex extraction of phenol, o-cresol, and p-cresol from model coal tar using methanol and acetone solutions. *B. J. Appl. Sci. & Technol., Indonesia*, 427-436
- Fardhyanti D.S., [Triwibowo B.](#), [Istanto H.](#), [Anajib M.K.](#), [Larasati A.](#), [Oktaviani W.](#), 2019, Liquid phase equilibrium of phenol extraction from bio-oil produced by biomass pyrolysis using thermodynamic models, [Chinese Journal of Chemical Engineering](#), Indonesia, 391-399
- García G., Pardo G., Arroqui C., Vírveda P., Arroyo M., Navarro M., 2014, Intra-laboratory validation of microplate methods for total phenolic content and antioxidant activity on polyphenolic extracts, and comparison with conventional spectrophotometric methods., *Research Article*, 204–209
- Gikas, E., F.N. Bazoti and A. Tzarbopoulos. 2007. Conformation of Oleuropein, the major bioactive compound of *Olea europea*. *J. Mol. Struct.: Theochem.* 821, 125-132.
- [González J.B.](#), [Echart A. S.](#), [Aguirre J. L.](#), [González S.](#), 2020, Chemical recycling of plastic waste: Bitumen, solvents, and polystyrene from pyrolysis oil, [Waste Management](#), Spain. 139-149
- [Guo Z.](#), [Wang S.](#), [Gu Y.](#), [Xu G.](#), [Li X.](#), [Luo Ç.](#), 2010, Separation characteristics of biomass pyrolysis oil in molecular distillation, [Separation and Purification Technology](#), China, 52-57
- Harborne, J.B., Dey, P.M. 1989. *Methods in Plant Biochemistry*. Academic Press, London
- <https://wwwn.cdc.gov/>, 2022,
- Kanaujiaa P.K., Naik D.V., Tripathi D., Singha R., Poddar M.K., Konathalaa S.K., Sharmaa Y.K., 2016, Pyrolysis of *Jatropha Curcas* seed cake followed by optimization of liquid–liquid extraction procedure for the obtained bio-oil, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, India, 202-224
- [Kesieme U.K.](#) , [Aral H.](#), 2015, Application of membrane distillation and solvent extraction for water and acid recovery from acidic mining waste and process solutions, [Journal of Environmental Chemical Engineering](#), Australia, 2050-2056
- [Kim J.Y.](#), [Shina C.H.](#), [Choi H.](#), [Bae W.](#), 2012, Recovery of phosphoric acid from mixed waste acids of semiconductor industry by diffusion dialysis and vacuum distillation, [Separation and Purification Technology](#), Korea, 64-68
- [Kim H.](#), [Vinueza N.R.](#), [Kelley S.S.](#), [Park S.](#), 2018, Correlation between solubility parameters and recovery of phenolic compounds from fast pyrolysis bio-oil by diesel extraction, [Carbon Resources Conversion](#), USA, 238-244

Kimyaevi.org, Su Buharı Damıtması, 26.02.2021

[Kong X.](#), [Zha G.](#), [JiangW.](#), [Yang B.](#), [Xu B.](#), [Liu D.](#), [Mei Q.](#), [ChenW.](#), 2020, Sustainable chemical reaction-free vacuum separation process to extract selenium from high-value-added hazardous selenium sludge, [Journal of Cleaner Production](#), China

[Larriba M.](#), [Navarro P.](#), [Mellado N.D.](#), [Stanisci V.](#), [García J.](#), [Rodríguez F.](#), 2017, Extraction of aromatic hydrocarbons from pyrolysis gasoline using tetrathiocyanatocobaltate-based ionic liquids: Experimental study and simulation, [Fuel Processing Technology](#), Spain, 96-110

[Li J.](#), [Wang C.](#), [Yang Z.](#), 2010, Production and separation of phenols from biomass-derived bio-petroleum, [Journal of Analytical and Applied Pyrolysis](#), China, 218-224

[Lin B.](#), [Wang J.](#), [HuangQ.](#), [AliM.](#), [Chi Y.](#), 2017, Aromatic recovery from distillate oil of oily sludge through catalytic pyrolysis over Zn modified HZSM-5 zeolites, [Journal of Analytical and Applied Pyrolysis](#), China, 291-303

[Lombardi M.](#), [Costantino M.](#), 2021, A Hierarchical Pyramid for Food Waste Based on a Social Innovation Perspective, *Sustainability*, Italy, 4661

[Lu Y.](#), [Song Q.](#), [Xu Z.](#), 2017, Integrated technology for recovering Au from waste memory module by chlorination process: Selective leaching, extraction, and distillation, [Journal of Cleaner Production](#), China, 30-39

[Mansur M.B.](#), [Rocha S.D.F.](#), [Magalhães F.S.](#), [dos J.](#), [Benedetto S.](#), 2008, Selective extraction of zinc(II) over iron(II) from spent hydrochloric acid pickling effluents by liquid-liquid extraction, [Journal of Hazardous Materials](#), Brazil, 669-678,

MEB, Destilasyon ve absorpsiyon kolonu hazırlama, Kimya teknolojisi, 2012, Ankara 6-11

[Mebdoza S.M.V.](#), [Moreno E.A.](#), [Fajardo C.A.G.](#), [Medine R.F.](#), 2019, Liquid-Liquid Continuous Extraction and Fractional Distillation for the Removal of Organic Compounds from the Wastewater of the Oil Industry, *Water*

[Mumper, R. J.](#), [Dai, J.](#), (2010). Plant phenolics: extraction, analysis and their antioxidant and anticancer properties. *Molecules*, 15(10), 7313-7352.

[Muroyama K.](#), [Suwa S.](#), [Kawabata A.](#), [Takami Y.](#), [Hayashi J.](#), 2011, Effects of Addition of Hydrogen Peroxide and/or Calcium Carbonate on Ozone-Decomposition of Phenol Sparingly Dissolved in Water, *Ozone: Science & Engineering*, 1547-6545

- [Ni C., Wu X., Dan J., Du D.](#), 2014, Facile recovery of acetic acid from waste acids of electronic industry *via* a partial neutralization pretreatment (PNP) – Distillation strategy, [Separation and Purification Technology](#), China, 23-26
- Nour H.A., Oluwaseun R. A., Chinonso I. U., Extraction of phenolic compounds: A review, *Current Research in Food Science*, Nigeria, 200-214
- [Ozumchelouei E.J., Bahmanyar H. & Mansoori. S.](#), 2018, Simultaneous investigation of hydrodynamic characteristics and column mass recovery of waste water of spearmint produced in a hydro-distillation using RDC extraction column, *Separation Science and Technology*, Iran, 2440-2449.
- [Pagano I. , Sánchez A. , Mendiola J.A, Campone L., Cifuentes A., Rastrelli L., Ibañez E.](#), 2018, Selective extraction of high-value phenolic compounds from distillation wastewater of basil (*Ocimum basilicum* L.) by pressurized liquid extraction, *Elektrophoresis*, Spain
- Paz J.E., Márquez D.B, Zárata P., Herrera R., Aguilar C.N., 2014, Microplate Quantification of Total Phenolic Content from Plant Extracts Obtained by Conventional and Ultrasound Methods, *Phytochemical Analysis*, Mexico, 439-444
- [Pietrelli L., Ferro S., Vocciantec M.](#), 2018, Raw materials recovery from spent hydrochloric acid-based galvanizing wastewater, [Chemical Engineering Journal](#), Italy, 539-546
- Prieto J.M., 2012, Procedure: Preparation of DPPH Radical, and antioxidant scavenging assay, Dr Prieto's DPPH Microplate Protocol
- [Rao R.N., Venkateswarlu N., Khalid S., Narsimha R., Sridhar S.](#), 2006 , Use of solid-phase extraction, reverse osmosis and vacuum distillation for recovery of aromatic sulfonic acids from aquatic environment followed by their determination using liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry, [Journal of Chromatography A](#), India, 20-31
- Rasrendra C., Girisuta B., Bovenkamp H.H., Winkelman J.G.M., Leijenhurst E.J., Venderbosch R.H., Windt M., Meier D., Heeres H.J., 2011, Recovery of acetic acid from an aqueous pyrolysis oil phase by reactive extraction using tri-*n*-octylamine, [Chemical Engineering Journal](#), Germany, 244-252
- [Ressam D., Lux S., Almer C., Daniel S. & Siebenhofer M.](#), 2017, Solvent recovery through reactive distillation to intensify bio-based chemical production from effluents, *Journal Separation Science and Technology*, 1957-1965.
- Roy C., [Murwanashyaka J.N., Pakdel H.](#), 2001, Separation of syringol from birch wood-derived vacuum pyrolysis oil, [Separation and Purification Technology](#)
- Rögener F. , Sartor M. , Bán A. , Buchloh D. , Reichardt T. 2012, Metal recovery from spent stainless steel pickling solutions , *Resour. Conserv. Recycl.*, , 72-77
- Saldamlı İ, 1998, Gıda Kimyası, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara.

Sanchez-Moreno, C., 2002. Review Methods used to evaluate the free radical scavenging activity in foods and biological systems. *Food Sci. Technol. Int.* 8, 121–137.

Stalikas C. D., 2007), Extraction, separation, and detection methods for phenolic acids and flavonoids. *Journal of separation science*, 30(18), 3268-3295

[Shin C.](#),[Kim J.](#),[Kim Y.](#),[Kim H.](#),[Lee H.](#),[Mohapatra D.](#),[Ahn J.](#),[Ahn G.](#),[Bae W.](#),2009, A solvent extraction approach to recover acetic acid from mixed waste acids produced during semiconductor wafer process, [Journal of Hazardous Materials](#), Korea, 1278-1284

Sinha M.K. , Sahu S.K. , Meshram P. , Pandey B.D. ,2014,Solvent extraction and separation of zinc and iron from spent pickle liquor, *Hydrometallurgy*, İndia, 103-111

[Slavov A.](#), [Ognyanov M.](#), [Vasileva I.](#), 2020. Pectic polysaccharides extracted from pot marigold (*Calendula officinalis*) industrial waste, [Food Hydrocolloids](#), Bulgaria

Standart Metotlar-5530

[Stefaniak J.](#), [Karwacka S.](#), [Janiszewska M.](#),[Dutta A.Rene E.R.](#),[Rosocka M.R.](#), 2020, Co(II) and Ni(II) transport from model and real sulfate solutions by extraction with bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic acid (Cyanex 272), [Chemosphere](#),Poland

Tao J.,Li C.,Li J., Yan B., Chen G.,Cheng Z.,Li W., Lin F., Hou L.,2020, Multi-step separation of different chemical groups from the heavy fraction in biomass fast pyrolysis oil, [Fuel Processing Technology](#), China

Treybal R.E.,1981, Mass transfer operations, McGraw-Hill

Tunalı, F., Sökmen, M., Sökmen, A., Gedikoglu, A., 2022. Antioxidant Action of H. lupulus Extracts, Gıda Kimyası Kongresi, 03-06 Mart 2022, Antalya, Türkiye.

Uysal B.Z,2019,Kütle Transferleri Esas ve Uygulamaları,Gazi kitapevi,Ankara

Üçgül İ., Elibüyük U.,2014,Tekstil Atıklarının Piroliz ile Değerlendirilmesi,Isparta,40-46

[Vitasari R.C.](#),[Meindersma G.W.](#), [Haan A.B.](#),2011, Water extraction of pyrolysis oil: The first step for the recovery of renewable chemicals, [Bioresource Technology](#), Netherlands, 7204-7210

Vogelpohl A., 2015, Başlık:Distillation : The Theory,Almanya

- [Wang D., Li D., Liu Y., Lv D., Ye Y., Zhu S., Zhang B.](#),2014,Study of a new complex method for extraction of phenolic compounds from bio-oils, [Separation and Purification Technology](#), China, 132-138
- [Wang Y., Wang R., Zhang C., Wang J.](#),2021, Full components recovery of organic matter and indium from discarded liquid crystal display panels,[Journal of Cleaner Production](#), China
- [Wei R., Yang C., Pang R., Li Y., Bu C.](#), 2009, [3. Uluslararası Biyoinformatik ve Biyomedikal Mühendisliği Konferansı](#), IEEE, Çin-Pekin
- [Yang B., Huang D., Liu D., Zha G., Jiang W., Kong X.](#), 2020, Research and industrial application of a vacuum separation technique for recovering valuable metals from copper dross, [Separation and Purification Technology](#), China
- [Yang B., Zha G., Hartley W., Kong X., Liu D., Jiang W., Guo X.](#),2019, Sustainable extraction of lead and re-use of valuable metals from lead-rich secondary materials, [Journal of Cleaner Production](#), China, 110-116
- [Zha G., Yang C., Wang Y., Guo X., Jiang W., Yang B.](#), 2019, New vacuum distillation technology for separating and recovering valuable metals from a high value-added waste, [Separation and Purification Technology](#), China, 863-869