

Atık Lastiklerin Katalitik Pirolizi Üzerine Bir İnceleme

*¹Başak Burcu UZUN ve ²Elif YAMAN

¹Faculty of Engineering, Department of Chemical Engineering, Anadolu University, Turkey

² Central Research Laboratory, Bilecik Şeyh Edebalı University, Turkey

Özet

Bu inceleme, atık lastiklerden sıvı yakıt ve değerli kimyasal eldesi için yapılan araştırmalar üzerine bir derleme çalışmasıdır. Bilindiği üzere, dünya enerji ihtiyacı insanlığın gelişmesiyle birlikte hızla artmaktadır. Temel enerji kaynağı olan fosil yakıtların yakın gelecekte tükenerek olması bilim adamlarının alternatif enerji kaynaklarına yönelmesini sağlamaktadır. Atık malzemelerden enerji üretmek, endüstriyel ve insan kaynaklı çevre kirliliğinin giderimini de kapsadığı için önemli bir araştırma alanıdır. Atık lastikler, ömürlerini tamamladıklarında çevrede %65-70 oranında atık oluşturmaktadırlar. Yılda dünyada yaklaşık 5×10^6 ton araç lastiği geri dönüştürülmek üzere açığa çıkmaktadır. Atık lastiklere, yanma, rejenerasyon ve öğütme gibi işlemler yılla boyunca uygulanmıştır, ancak bu metotlar bazı dezavantajlar ve kısıtlamalara sahiptir. Atık lastiklerden piroliz yöntemi ile sıvı yakıt eldesi çoğu bilimsel çalışmada incelenmiştir. Buna göre atık lastik pirolizinin sıvı ürünü kimyasal olarak oldukça kompleks alifatik, aromatik, hetero-atom ve polar bileşenler içermekte olduğu saptanmıştır. Bu nedenle, piroliz sıvı ürününün iyileştirilmesi için katalizör kullanılabilir. Bu derlemede, atık lastik pirolizinden elde edilen sıvı ürünün, katalizör kullanılarak iyileştirilmesi hakkında yapılmış literatür çalışmaları incelenmiştir. Çalışmamız sonucunda, piroliz edilen atık lastiğin tipi ve çalışma şartlarına bağlı olarak elde edilen katalitik piroliz sıvısının, değerli kimyasallar ve yakıt uygulamalarında kullanılabileceği sonucuna ulaşılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Atık lastik, geri dönüşüm, piroliz, katalizör, yapay yakıtlar

A review on catalytic pyrolysis of waste tyre

Abstract

This article is a compilation of past efforts in the pyrolysis of waste tires in order to produce oil and value added chemicals. As known, energy demand is increasing with the advancements of humanity. The fact that fossil fuels, which are the main sources of energy, are about to be consumed away made scientists to focus on alternative energy sources. Energy derived from waste materials is an important research area since it includes industrial and human induced environmental pollution treatment. After completing their lifetime, car tires are left around with the ratio of % 65-70 waste. Approximately 5×10^6 tons of the car tires are left to be recycled every year. Although over the years, different methods have been adopted on waste tires such as combustion, regeneration and grinding, all these methods appear to have their own disadvantages and limitations. Many scientific works have been carried out in the last two decades that investigate the production of liquid fuels from waste tyre via pyrolysis. According to these studies, waste tyre pyrolysis oil is chemically very complex, containing aliphatic, aromatic, hetero-atom and polar fractions. Catalysts can be used to upgrade waste tyre pyrolysis products to high value products. In this compilation, literature about upgrading the waste tyre pyrolysis oil by using catalysts has been reviewed. The review revealed that depending on the type of pyrolyzed waste tires and the operating conditions of the pyrolysis process, the catalytic pyrolytic oil can be used in value added chemicals and fuel applications.

Key words: waste tyre, recycling, pyrolysis, catalyst, artificial fuels

1. Giriş

Plastik malzemelerin günlük hayatımızın bir parçası haline gelmesiyle, her geçen gün çevreye bırakılan plastik malzeme miktarı da artmaktadır. Atık olarak ayrılan bu plastiklerin yaklaşık %75'ini araba, kamyon, otobüs ya da uçak gibi ulaşım ve taşıma araçlarının tekerlekleri oluşturmaktadır [1]. Dünya'da yaklaşık 5×10^6 ton/yıl araç lastiği ömrünü tamamlamakta ve bunların %65-70'i ise doğrudan çevreye bırakılmaktadır [2-4].

Yıllar boyunca yakma, rejenere etme, öğütme gibi yöntemlerle atık lastiklerin geri kazanılabilmesi için çalışmalar yapılmıştır ancak bu yöntemler farklı dezavantajlar ve kısıtlamalar getirmektedir. Modern yöntemlerden olan piroliz yöntemi ile ise yakıt ve petrokimyasallar gibi değerli ürünler elde edildiğinden, son zamanlarda dikkat çeken ve üzerinde çalışılan bir yöntem olmuştur [3].

2. Atık Lastikler

Dünya çapında 1980 yılında 38 milyon araç üretilirken, 2007 yılında yaklaşık 73 milyon araç üretilmiştir. Araç üretimindeki bu ivmelenme göz önüne alındığında yıllık atık lastik miktarının da gün geçtikçe arttığını söylemek kaçınılmazdır [5,6]. Atık lastiklerin geri kazanım yöntemlerinden en uygun olanı seçebilmek için, hammaddenin fiziksel özelliklerinin ve bileşiminin iyi bilinmesi gerekir [6]. Atık lastiklerin ortalama bileşimi Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo.1. Atık araç lastiklerin ortalama bileşimi [7]

Kütlece yüzde (%)	Bileşen
10	Yağ, Reçine
5	Kimyasal
2	Kükürt
24	Kurum
24	Tekstil elyafı
35	Kauçuk

Atık araç lastikleri kullanılarak yapılmış literatürdeki farklı çalışmalardan elde edilen elementel analiz ve kısa analiz sonuçları Tablo 2 ve Tablo 3'de verilmiştir. Burada hammaddelerin içerdikleri kütlece karbon yüzdesi elementel analizlerden ortalama %75,8 iken, sabit karbon miktarı ise %25,6 olduğu görülmektedir.

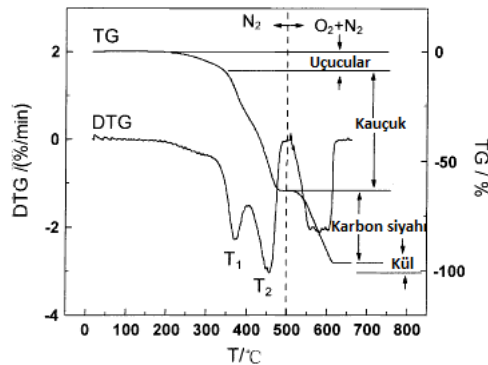
Tablo 2. Atık araç lastiklerin elementel analizi

	C	H	N	S	O
Williams ve Brindle [8]	86,40	8,00	0,50	1,70	3,40
Kar [9]	67,08	6,12	0,17	2,05	24,58
Qu vd. [10]	74,5	6,00	0,50	1,50	3,00
Ahmed ve Gupta [11]	72,25	6,74	0,36	1,23	9,67
İslam vd. [12]	74,50	6,50	0,95	1,63	16,42
İslam vd. [12]	75,50	6,75	0,81	1,44	15,50
İslam vd. [12]	80,30	7,18	0,50	1,19	10,83

Tablo 3. Atık araç lastiklerin kısa analizi

	Uçucu madde	Sabit Karbon	Kül	Nem
Williams ve Brindle [8]	62,20	29,40	7,10	1,30
Kar [9]	59,69	19,45	19,13	1,72
Boxiong vd. [2]	62,20	29,40	7,10	1,30
Ahmed ve Gupta [11]	-	-	8,74	1,02
İslam vd. [12]	55,20	22,30	21,00	1,50
İslam vd. [12]	59,50	20,85	18,12	1,53
İslam vd. [12]	62,70	32,31	4,17	0,82

Bir araç lastiğinin yapısında büyük oranda SBR olduğunu göstermek isteyen Cui vd. [13] çalışmalarında TG-DTG tekniğini kullanmışlardır. Yöntemde 500 °C'ye kadar N₂ gazı kullanılmış, bu sıcaklıktan sonra örnek kütlesi sabit kaldığı için, 500 °C – 650 °C sıcaklık aralığında ise N₂ gazı ile birlikte O₂ gazı da kullanılmıştır. N₂ akışı sırasında kütle kaybı iki kısımda gerçekleşmiştir. Öncelikle örnekten uçucu maddeler uzaklaşmıştır, sonrasında Şekil 1'deki DTG eğrisinde görülen T₁ ve T₂ pikleri ile doğal kauçuk (NR) ve SBR bozunmuştur. Lastik örneği sabit kütleye ulaştıktan sonra ortama karbon siyahı ile reaksiyona girmesi için O₂ sokulmuş ve üçüncü kütle kaybı gözlenmiştir. Geri kalan kısım ise kül miktarı olarak belirlenmiştir.

**Şekil 1.** ÖTL bileşenlerinin TG-dTG eğrileri [13]

3. Atık Lastiklerin Geri Kazanım Yöntemleri

Plastik malzemelerin geri kazanımları metal malzemeler ya da cam malzemelere göre çok daha zordur [14]. Ancak toprakta kendiliğinden çözünemeyen atık lastikler büyük katı atık sahaları, zararlı ve çevresel problemler gibi olumsuzluklara yol açmaktadır [15]. Atık lastiklerin geri kazanımı için çeşitli teknikler mevcuttur. Bunlar aşınmış kaplamanın tekrar yapılmasından lastik içindeki kauçuk, çelik ve tekstilin parçalanmasına kadar çeşitli işlemleri içermektedir. İdeal olarak lastik geri kazanımındaki öncelik, lastiklerin orijinal uygulamalar için kullanılması ve son olarak ise enerji eldesi için yakılmasıdır. Atık lastiklerin geri kazanım yöntemleri; Atık lastiklerin Doğrudan Değerlendirilmesi, Termik Değerlendirme, Çimento Ocağı, Termo-mekanik Geri Dönüşüm Prosesi, Kriyo-mekanik Geri Dönüşüm Prosesi (Nitrojenle parçalama) ve Atık lastiklerin Hammaddesel Değerlendirilmesi olarak sıralanabilir [16-21].

3.1. Atık lastiklerin piroliz yöntemi ile geri kazanımı

Atık lastiklerin hammadde olarak değerlendirilmesi için kullanılan piroliz yöntemi, ısı etkisi ile organik kimyasal bağların kırılması prosesidir. Isıtma veya kısmi yanma olarak da tanımlanan piroliz, ikincil yakıtların ve kimyasal ürünlerin üretiminde kullanılır. Saklanması, depolanması zor ve pahalı olan biyokütle ve atıklar; taşınması, depolanması ve yakılması daha kolay olan sıvı ürünlere piroliz yoluyla dönüştürülebilirler [22].

Elde edilen sıvı ürün, düşük ısıl değerli, korozif ve kararlılığı düşüktür. Bu ürünlerdeki oksijen miktarının katalitik hidrojenasyon ile azaltılması ve alkalilerin uzaklaştırılması gerekmektedir [23].

Atık lastiklerin pirolizi ile karbonca zengin katı ürün (çar), katran veya pirolitik yağ olarak adlandırılan sıvı ürün ve yüksek ısıl değere sahip olan gaz ürün elde edilir. Çar düşük kaliteli karbon siyahı ve katı yakıt olarak kullanılabilir ya da iyileştirilerek aktif karbon haline getirilebilir. Gaz ürün sahip olduğu ısıl değer ile prosesin gereksinimi olan enerjiyi karşılamak için kullanılabilir. Piroliz prosesinden elde edilen pirolitik yağ verimi farklı çalışma şartlarında kütlece %58'e kadar çıkabilmektedir. İstenilen ürünün sıvı halde elde edilmesi bu ürünün depolanmasında ve taşınmasında büyük avantajlar getirmektedir. Ayrıca elde edilen bu ürünün yine fiziksel halinden dolayı geri dönüşüm tesisine yakın yerlerde kullanılma zorunluluğu da yoktur. Pirolitik yağ 42 MJ/kg'lık üst ısıl değere sahip olduğu için başarılı bir şekilde yakılabilir ve kimya endüstrisinde kullanılan benzen, toluen, ksilen ve limonen gibi değerli aromatik bileşenleri de içermektedir [8].

Atık lastiklerin pirolizi prosesinde farklı sıcaklıklarda meydana gelen reaksiyonlar Tablo 4'de verilmiştir.

Tablo 4. Piroliz süresince farklı sıcaklıklarda meydana gelen olaylar [24]

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

Piroliz çalışmalarında prosesin kalbi reaktördür. Literatüre bakıldığında farklı tip reaktörler kullanılarak laboratuvar ölçeklerinde yapılan çalışmalarla karşılaşılmaktadır. Tablo 5'de farklı reaktörlerle yapılan çalışmalar özetlenmiştir.

Piroliz ortamında oluşan ürünün reaktör içerisinden alınması için sürükleyici gaz kullanılmaktadır. İnert olması ve ucuz olması sebebiyle azot gazı tercih edilmektedir ancak bu amaçla argon, hidrojen, helyum ve ortam atmosferinin de kullanıldığı çalışmalar mevcuttur [11, 29-32].

Tablo 5. Piroliz prosesinde kullanılan farklı reaktör tipleri

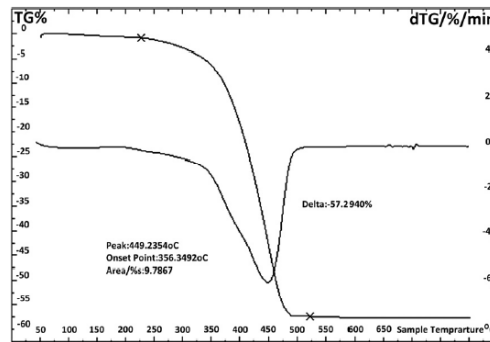
Kaynak	Reaktör tipi
Franco vd. [25]	Dikey silindirik fırın içerisine yerleştirilmiş, paslanmaz çelik sabit yatak reaktör
Kar [9]	Paslanmaz çelikten yapılmış sabit yatak reaktör
Ahmed ve Gupta [11]	Elektronik olarak kontrol edilen, yarı kesikli borusal reaktör
Dung ve ark. [3]	Katalizör yatağı içeren sabit yatak reaktör
Kaminsky ve ark. [26]	Akışkan yatak reaktör
Elbaba ve ark. [27]	İki aşamalı sabit yatak reaktör
Ahoor ve Zandi-Atashbar [28]	Otoklav/Sabit yatak reaktör
Witpathomwong ve ark. [15]	Katalizör yatağı içeren sabit yatak reaktör
Boxiong ve ark. [2]	Kuvarstan yapılmış sabit yatak reaktör

3.2. Piroliz parametrelerinin atık lastiklerin katalitik pirolizi üzerine etkileri

Pirolyzi etkileyen parametreler sıcaklık, ısıtma hızı, reaksiyon süresi, basınç, parçacık boyutu, piroliz ortamı, katalizör tipi ve katalizör/hammadde oranıdır [23]. Katalitik pirolizi etkileyen en önemli parametreler ise piroliz sıcaklığı, katalizör tipi ve katalizör/hammadde oranı olduğu için bu derlemede bu parametrelerin atık lastik pirolizi üzerine etkileri incelenmiştir.

3.2.1. Pirolyz sıcaklığı

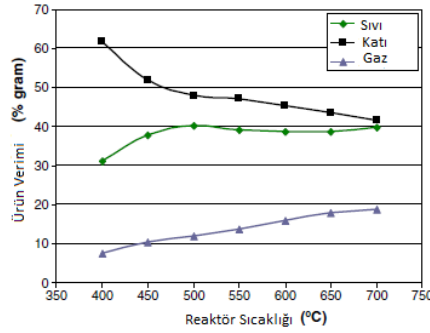
Pirolyz sıcaklığı uçucu maddenin miktar ve bileşimini etkileyen önemli bir parametredir [23]. Şekil 2’de bir ÖTL örneğinin termogravimetrik (TG) ve türevsel termogravimetrik (DTG) eğrileri verilmiştir.



Şekil 2. ÖTL'nin TG ve dTG eğrileri [9]

Kar'ın (2011) yaptığı bu çalışmaya göre, malzemenin ısıl bozunması 200 °C’de başlamaktadır ve 500 °C’de keskin bir düşüş ile bu sıcaklıktan sonra sabit kalmaktadır. TG sonucuna göre piroliz reaksiyonunun 200 °C’de başladığı ve yaklaşık 500 °C’de sona erdiği söylenebilir. Yapılan deneysel çalışmalar 375 °C ile 500 °C aralığında gerçekleştirilmiş, her 25 °C’de ürün verimleri üzerine sıcaklığın etkisi belirlenmiştir. Sıcaklık arttıkça çar verimi azalmış, 425 °C sıcaklığa kadar ise sıvı ürün verimi artmıştır ve bu sıcaklıkta maksimum sıvı verimi % 60,02 olarak belirlenmiştir [9]. Dung ve ark. (2009), 500 °C’de yapılan çalışmalarda polar-aromatik bileşenlerin sıvı ürün içerisindeki kütlece yüzdesinin yaklaşık %11 olduğu ve piroliz sıcaklığı yükseltildiğinde polar-aromatik bileşenlerin de arttığını belirlemiştir [3].

İlkılıç ve Aydın'ın (2011), 400 °C - 700 °C sıcaklık aralığında yaptığı piroliz çalışmalarının reaktör sıcaklığına karşılık ürün verimi değerleri Şekil 3'de verilmiştir. Bu çalışmada ilk sıvı ürün damlası 400°C'de elde edilmiştir. Sıcaklık arttıkça sıvı ürün verimi artmış ve 500 °C'de maksimum değerine ulaşmıştır. 500 °C'den sonra ise verimde küçük düşmeler olmuştur. Çar verimi sıcaklık arttıkça azalırken, gaz ürün verimi ise sıcaklık arttıkça artmaya devam etmiştir [33].



Şekil 3. Reaktör sıcaklığının katı, sıvı ve gaz ürün verimi üzerine etkisi (İlkılıç ve Aydın, 2011)

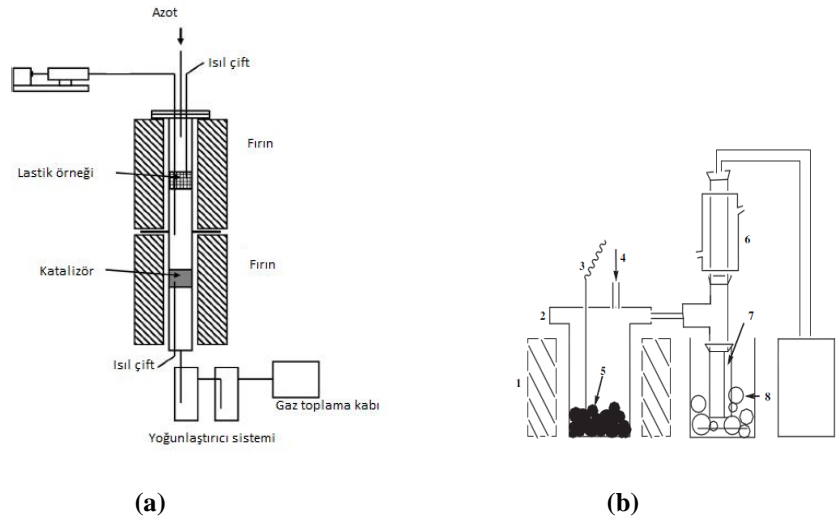
3.2.2. Katalizör etkisi

Piroliz çalışmalarında en fazla kullanılan reaktör tipi sabit yatak reaktördür. Eğer çalışmalar katalizör eşliğinde yapılacak ise, katalizörün sisteme dahil edilmesinin iki yöntemi vardır. Birinci yöntemde reaktör iki kısımdan oluşur ve üst kısma katalizör yatağı yerleştirilir. Reaktörün alt kısmında lastiğin bozunumu gerçekleşir ve ürün katalizör yatağı üzerinden geçirilerek, ürünün iyileştirilmesi yapılır [3-27]. İkinci yöntemde ise katalizör ile hammadde homojen olarak karıştırılarak reaktöre doğrudan yüklenir. Katalitik pirolizde kullanılan iki yöntem için Şekil 4'de şematik gösterim verilmiştir.

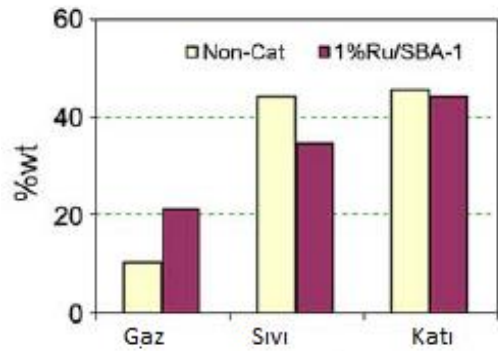
Atık lastiklerin sentetik veya doğal katalizörler ile pirolizi sonucunda değerli ürünlere dönüştürülmesini konu alan çalışmalara literatürde rastlanmaktadır. Xie ve ark. (2004), bakır nitratın atık lastik pirolizi üzerine etkisini incelemişler, piroliz ürünlerinin bileşimini ve ürün verimini etkilediği sonucuna varmışlardır. Bu çalışmaya göre, gaz ürün içerisindeki hidrojen miktarı, katalizör etkisi ile artmaktadır [34].

Zhang ve ark. (2008), bazik katkı maddesi olarak NaOH ve Na₂CO₃ kullanarak, sıvı ürün içerisinde daha fazla limonen elde etmişlerdir [35]. Shah ve ark. (2008) ise MgO ve CaCO₃'ü bazik katalizör olarak kullanarak, sıvı ürün iyileştirilmesi üzerinde olumlu etkisi olduğu sonucuna varmışlardır [32].

Dung ve ark. (2009), mezo gözenek yapısına sahip SBA-1 destekli Ru yüklenmiş katalizör kullanarak, rutenyumun ve kalsinasyon ısıtma hızının atık lastik pirolizi üzerine etkilerini araştırmışlardır. SBA-1 destek malzemesi, katalitik olarak aktif olmadığı ve reaksiyon sonunda da yapısını koruduğu için seçilmiştir. Ortamda rutenyum oluşu, gaz ürün verimini katalizörsüz piroliz çalışmalarına göre yaklaşık iki katı kadar arttırmıştır. Şekil 5'de Ru/SBA-1'in ürün verimi üzerine etkisi görülmektedir [3].



Şekil 4. a.) İki aşamalı sabit yatak reaktöre sahip piroliz sisteminin şematik diyagramı [27] **b.)** Tek aşamalı reaktöre sahip piroliz sisteminin şematik diyagramı 1. Fırın, 2. Reaktör, 3. Isıl çift, 4. N₂, 5. Lastik örneği, 6. Yoğunlaştırıcı, 7. Dereceli silindir, 8. Buz parçaları, 9. Gaz ürün toplayıcı [10]



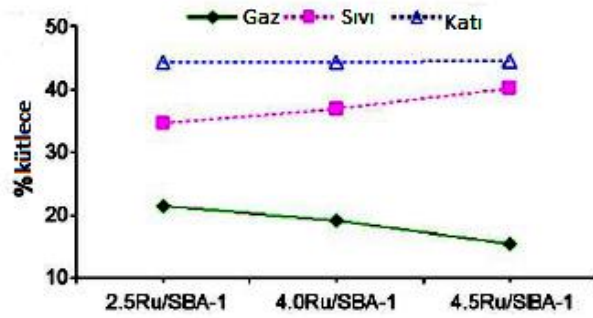
Şekil 5. Ru/SBA-1 katalizörün ürün verimi üzerine etkisi [3]

3.2.3. Katalizör/Hammadde Oranı

Katalitik piroliz prosesinde, katalizör miktarı ürün dağılımını ve ürün kompozisyonunu etkileyen önemli bir parametredir.

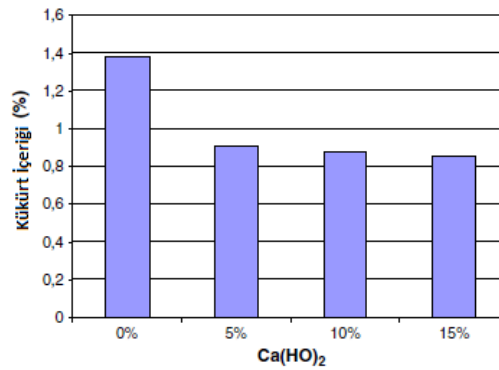
Şişirilmiş perliti katalizör olarak kullanan Kar (2011), katalizör/lastik oranının arttırılması ile sıvı ürün verimini arttırmış ve maksimum verim %65,11 olarak elde etmiştir [9].

Dung ve ark. (2009), katalizör olarak Ru/SBA-1 miktarını kütlece %2.5, %4,0 ve %4,5 olarak değiştirmişler ve ürün dağılımını Şekil 6'da verildiği gibi bulmuşlardır. Katalizör miktarının artışı; katı ürün verimi üzerine çok fazla etkili değilken, bu miktar arttıkça gaz ürün verimi azalırken, sıvı ürün verimi artmıştır [3].



Şekil 6. Ru/SBA-1 katalizörü miktarının ürün verimi üzerine etkisi [3]

İlkılıç ve Aydın (2011), $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 'ı katalizör olarak kullanarak, sıvı ürün içerisindeki kükürt içeriğini azaltmışlardır. Bu çalışmada katalizör/hammadde oranı %5 ile %15 arasında değiştirilmiştir (Şekil 7). Katalizör/hammadde oranı artarken kükürt miktarı azalmıştır ancak bu azalış doğrusal değildir. %10 katalizör eklenmesiyle elde edilen sıvı ürün ile %15 katalizör eklenerek elde edilen sıvı ürün içerisindeki kükürt miktarı yaklaşık aynıdır [33].



Şekil 7. Eklenen $\text{Ca}(\text{OH})_2$ miktarına karşılık kükürt içeriği değerleri [33]

4. Sonuç

Atık lastiklerin geri kazanımı, çevre kirliliği giderimi için günümüzde oldukça önemli bir paya sahiptir. Yılda yaklaşık 5×10^6 ton araç lastiğinin açığa çıkıyor olması, araştırmacıları bu alanda çalışmaya teşvik etmektedir. Atık lastiklere yıllar boyu yanma, rejenerasyon ve öğütme gibi işlemler uygulanmış fakat getirdikleri dezavantaj ve kısıtlamalar sebebiyle farklı yöntemler de araştırılmıştır. Atık lastiklerden piroliz yöntemi ile sıvı ürün eldesi depolama ve taşıma anlamında hatırı sayılır derecede avantajlı bir yöntemdir fakat, bu piroliz sıvısının iyileştirilmesi gereklidir. Bu iyileştirme atık lastik pirolizinde katalizör kullanılarak gerçekleştirilebilir. Bu derleme, atık lastiklerden yakıt ve sıvı kimyasallar üretimi üzerine yapılan son çalışmaları incelemektedir. Sıcaklık, ısıtma hızı, reaksiyon süresi, basınç, parçacık boyutu, piroliz ortamı, katalizör tipi ve katalizör/hammadde gibi piroliz parametrelerinin piroliz ürünleri üzerine etkisini incelemek için pek çok çalışmaya literatürde rastlanmaktadır. Yapılan bu derlemede, katalitik pirolizi etkileyen en önemli parametreler

olan piroliz sıcaklığı, katalizör tipi ve katalizör/hammadde oranının atık lastik pirolizi üzerine etkileri incelenmiştir. İncelenen çalışmaların sonuçlarına göre, katalizör kullanılarak yapılan deneylerde sıcaklık arttıkça çar verimi azalmış, sıvı verimi artmıştır. Buna ek olarak, sıvı ürün içerisinde daha fazla polar-aromatik bileşenler üretmiş ve bazik katalizör sıvı ürün verimini arttırırken, rutenyum destekli katalizör kullanıldığında, elde edilen hidrojen miktarı arttığı saptanmıştır. Ayrıca katalizör/hammadde oranı arttırıldığında katı ürün verimi azalırken, sıvı ürün verimi artmıştır. Elde edilen gaz ürünün sahip olduğu yüksek ısı değer göz önüne alındığında, bir sonraki aşama için kendi ürettiği enerji ile işleyen atık lastik piroliz sistemi tasarımı büyük bir gelişme olacaktır.

5. Kaynaklar

- [1] Shulman, V.L. (2011), European Tyre Recycling Association (ETRA), Chapter 21, Belgium.
- [2] Boxiong, S., Chunfei, W., Binbin, G., Rui, W., Liangcai, Pyrolysis of waste tyres with zeolite USY and ZSM-5 catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental* 2007:73:150– 157.
- [3] Dung, N.A., Mhodomthin, A., Wongkasemjit, S., Jitkarna, S., Effects of ITQ-21 and ITQ-24 as zeolite additives on the oil products obtained from the catalytic pyrolysis of waste tire, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 2009:85:338–344.
- [4] Galvagno, S., Casu, S., Casabianca, T., Calebrese, A., Cornacchia G., Pyrolysis process for the treatment of scrap tyres: preliminary experimental results, *Waste Management* 2002:22:917–923.
- [5] Kanari, N., Pineau, J.L, Shallari, S., End-of-life vehicle recycling in the European union, *JOM* 2003:8:15–19.
- [6] Vermeulen, I., Van Caneghema, J., Block, C., Baeyens, J., Vandecasteele C., Automotive shredder residue (ASR): Reviewing its production from end-of-life vehicles (ELVs) and its recycling, energy or chemicals' valorisation, *Journal of Hazardous Materials* 2011:190:8–2.
- [7] <http://www.lasder.org.tr/anasayfa.aspx?MenuID=29> (Erişim tarihi 24.08.2014)
- [8] Williams, P.T., Brindle, A.J., Aromatic chemicals from the catalytic pyrolysis of scrap tyres, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2003:67:143-164.
- [9] Kar, Y., Catalytic pyrolysis of car tire waste using expanded perlite, *Waste Management* 2011:31:1772–1782.
- [10] Qu, W., Zhou, Q., Wang, Y., Zhang, J., Lan, W., Wu, Y., Yang, J., Wang D., Pyrolysis of waste tire on ZSM-5 zeolite with enhanced catalytic activities, *Polymer Degradation and Stability* 2006:91:2389-2395.
- [11] Ahmed, I., Gupta, A.K., Characteristic of hydrogen and syngas evolution from gasification and pyrolysis of rubber, *International Journal of Hydrogen Energy* 2011:36:4340-4347.
- [12] Islam, M.R., Joardder, M.U.H., Hasan, S.M., Takai, K., Haniu, H., Feasibility study for thermal treatment of solid tire wastes in Bangladesh by using pyrolysis technology, *Waste Management* 2011:31:2142–2149.
- [13] Cui, H., Yang, J., Liu, Z., Thermogravimetric analysis of two Chinese used tires, *Thermochimica Acta* 1999:333:173-175.
- [14] Merrington, A. (2011), *Recycling of plastics*, Chapter 11, USA.
- [15] Witpathomwong, C., Longloilert, R., Wongkasemjit, S., Jitkarnkaa, S., Improving Light Olefins and Light Oil Production Using Ru/MCM-48 in Catalytic Pyrolysis of Waste Tire, *Energy Procedia* 2011:9:245 – 251.

- [16] Adhikari, B., De, D. ve Maiti, S., Reclamation and Recycling of Waste Rubber, Progress in Polymer Science 2000:25:909-948.
- [17] Ertas, T., Zararlı Atıkların Ozon ile Oksidasyonu, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, 1997, İstanbul.
- [18] Gönüllü, M.T., Atık Lastiklerin yönetimi, Katı Atık Geri Dönüşüm Teknolojileri Semineri, İSO, 2004, İstanbul.
- [19] Makrov V.M., Drozdovski VF., Reprocessing of tires and rubber wastes 1991, New York: Ellis Horwood.
- [20] Sugözü, İ., Mutlu, İ., Atık taşıt lastikleri ve değerlendirme yöntemleri, Taşıt Teknolojileri Elektronik Dergisi 2009:1:35-46.
- [21] Yeşilata, B., Bulut, H., Turgut, P., Demir, F., Atık taşıt lastiklerinin geri kazanımı ve yalıtım amaçlı kullanımı, MMO tesisat mühendisliği dergisi 2007:102:64-72.
- [22] Apaydın, E., Farklı Biyokütlelere Değişik Isıl İşlemler Uygulanması ve Elde Edilen Ürün Özelliklerinin Belirlenmesi, Doktora tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2007, Eskişehir.
- [23] Uzun, B.B. Pirinanın İki Kademeli Pirolyzi ve Ürünlerinin Karakterizasyonu, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2005, Eskişehir.
- [24] http://www.icci.com.tr/dosya/2011sunumlar/O40_Hasan_Secgin.pdf
(Erişim tarihi 24.08.2014)
- [25] Franco, M., Fernández-González, C., Alfaro-Domínguez, M., Gómez-Serrano, V., Adsorption of cadmium on carbonaceous adsorbents developed from used tire rubber, Journal of Environmental Management 2011:92:2193-2200.
- [26] Kaminsky, W., Mennerich, C., Zhang, Z., Feedstock recycling of synthetic and natural rubber by pyrolysis in a fluidized bed, J. Anal. Appl. Pyrolysis 2009:85:334-337.
- [27] Elbaba, I., Wu, C., Williams, P.T., Hydrogen production from the pyrolysis-gasification of waste tyres with a nickel cerium catalyst, International Journal of Energy 2011:36:6628-663.
- [28] Ahoor A.H., Zandi-Atashbar N. Fuel production based on catalytic pyrolysis of waste tires as an optimized model, Energy Conversion and Management 2014:87:653-669.
- [29] Kaewluan, S., Pitatmanomai, S., Gasification of high moisture rubber woodchip with rubber waste in a bubbling fluidized bed, Fuel Processing Technology 2011:92:671-677.
- [30] Lopez, G., Aguado, R., Olazar, M., Arabiourrutia, M., Bilbao, J., Kinetics of scrap tyre pyrolysis under vacuum conditions, Waste Management 2009:29:2649-2655.
- [31] Quek, A., Balasubramanian, R., An algorithm for the kinetics of tire pyrolysis under different heating rates, Journal of Hazardous Materials 2009:166:126-132.
- [32] Shah, J., Jan, M.R., Mabood, F., Catalytic pyrolysis of waste tyre rubber into hydrocarbons via base catalysts. Iran. J. Chem. Chem. Eng. 2008:27:103-109.
- [33] İlkılıç, C., Aydın, H., Fuel production from waste vehicle tires by catalytic pyrolysis and its application in a diesel engine, Fuel Processing Technology 2011:92:1129-1135.
- [34] Xie, Q.C.K.C., Bao, W.R., Huang, W., Zhao, J.B., Pyrolysis of waste tires with copper nitrate. Energ. Source. 2004:26:397-407.
- [35] Zhang, X., Wang, T., Ma, L., Chang, J., Vacuum pyrolysis of waste tires with basic additives. Waste Manage. 2008:28:2301-2310.