

**BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ❖ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KIZILÇAM (*Pinus brutia* Ten.) KABUĞUNUN KATALİTİK PİROLİZİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Salih KAYA**

**Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Aralık 2017**



**BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ❖ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KIZILÇAM (*Pinus brutia* Ten.) KABUĞUNUN KATALİTİK PİROLİZİ**



**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Salih KAYA**

**Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Tez Danışmanı: Doç. Dr. Murat ERTAŞ**

**Aralık 2017**

## YÜKSEK LİSANS TEZİ ONAY FORMU

BTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 152080701 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Salih KAYA, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "Kızılcam (*Pinus brutia* Ten.) kabuğunun katalitik pirolizi" başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

**Tez Danışmanı : Doç. Dr. Murat ERTAŞ** .....

Bursa Teknik Üniversitesi

**Jüri Üyeleri : Yrd. Doç. Dr. M. Said FİDAN** .....

Bursa Teknik Üniversitesi

**Yrd. Doç. Dr. Ertuğrul ALTUNTAŞ** .....

K. Maraş Sütçü İmam Üniversitesi

**Savunma Tarihi : 22.12.2017**

**FBE Müdürü : Doç. Dr. Murat ERTAŞ** .....

Bursa Teknik Üniversitesi ...../...../.....

Bu çalışma Bursa Teknik Üniversitesi BAP birimi tarafından desteklenmiştir (Proje No:2016-01-009).

## İNTİHAL BEYANI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belgelediğimi, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim.

Öğrencinin Adı-Soyadı: Salih KAYA

İmzası:

## ÖNSÖZ

Kızılçam (*Pinus brutia* Ten.) kabuğunun katalitik pirolizi konusuna yönelik hazırlanan bu çalışma Bursa Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalında yüksek lisans tezi olarak hazırlanmıştır.

Yüksek lisans tez danışmanlığımı üstlenerek, tez konumu belirleyen, çalışmalarım boyunca yardım ve desteğini aldığım Sayın Hocam Doç. Dr. Murat ERTAŞ'a teşekkürlerimi sunarım. Bu çalışmada hammadde olarak kullandığım kızılçam kabuğunun temininde yardımcı olan Bursa Orhaneli Orman İşletme Müdürü Orman Mühendisi Sayın Sadettin ÖZER'e teşekkürlerimi sunarım. Bu çalışmada katalizör olarak kullandığım halloysitin temininde yardımcı olan Bursa Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyesi Sayın Yrd. Doç. Dr. Halit Levent HOŞGÜN'e teşekkürlerimi sunarım.

Hammaddenin (kızılçam kabuğu) ve katı ürünlerin elementel analizinde yardımcı olan Artvin Çoruh Üniversitesi Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü Öğretim Elemanı Sayın Arş. Gör. Türker GÜLEÇ'e teşekkürlerimi sunarım. Elde ettiğim sıvı ürünlerin GC-MS analizinin yapılmasında yardımcı olan Bursa Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Sayın Yrd. Doç. Dr. Burçak KAYA ÖZSEL'e teşekkürlerimi sunarım. Sıvı ürünlerin elementel analizinde yardımcı olan Anadolu Üniversitesi Fizik Bölümü Öğretim Üyesi Sayın Yrd. Doç. Dr. Meryem Türkay AYTEKİN AYDIN'a teşekkürlerimi sunarım.

# İÇİNDEKİLER

|                                                   | <u>Sayfa</u> |
|---------------------------------------------------|--------------|
| ÖNSÖZ .....                                       | iv           |
| İÇİNDEKİLER .....                                 | v            |
| KISALTMALAR .....                                 | vii          |
| SEMBOLLER .....                                   | viii         |
| ÇİZELGE LİSTESİ.....                              | ix           |
| ŞEKİL LİSTESİ.....                                | xi           |
| ÖZET.....                                         | xiii         |
| SUMMARY .....                                     | xiv          |
| <b>1. GİRİŞ .....</b>                             | <b>1</b>     |
| 1.1 Enerji ve Birincil Enerji Kaynakları.....     | 1            |
| 1.2 Biyokütle .....                               | 1            |
| 1.2.1 Biyokütle enerjisi .....                    | 2            |
| 1.2.2 Biyokütle enerjisi kaynakları .....         | 2            |
| 1.2.3 Biyokütle enerjisi kullanım alanları.....   | 3            |
| 1.2.4 Dünyada ve Türkiye’de biyokütle .....       | 4            |
| 1.3 Kızılçam ( <i>Pinus brutia</i> Ten.).....     | 4            |
| 1.4 Kabuk .....                                   | 5            |
| 1.5 Piroliz .....                                 | 6            |
| 1.5.1 Piroliz ürünleri .....                      | 6            |
| 1.5.2 Piroliz verimini etkileyen faktörler.....   | 7            |
| 1.6 Halloysit (Katalizör).....                    | 8            |
| <b>2. LİTERATÜR ÖZETİ .....</b>                   | <b>9</b>     |
| <b>3. MATERYAL VE YÖNTEM.....</b>                 | <b>15</b>    |
| 3.1 Materyal.....                                 | 15           |
| 3.1.1 Kızılçam kabuğu .....                       | 15           |
| 3.1.2 Halloysit.....                              | 16           |
| 3.1.3 Kullanılan kimyasallar .....                | 16           |
| 3.1.4 Kullanılan makine ve teçhizatlar .....      | 16           |
| 3.2 Yöntem .....                                  | 17           |
| 3.2.1 Tez çalışmasında uygulanan iş akışı.....    | 17           |
| 3.2.2 Kızılçam kabuğunun karakterizasyonu.....    | 17           |
| 3.2.2.1 Nem tayini.....                           | 18           |
| 3.2.2.2 Kül tayini .....                          | 18           |
| 3.2.2.3 Ekstraktif madde tayini .....             | 19           |
| 3.2.2.4 Kalıntı ve çözünür lignin tayini .....    | 19           |
| 3.2.2.5 Selüloz ve hemiselüloz tayini .....       | 20           |
| 3.2.2.6 Kızılçam kabuğunun elementel analizi..... | 21           |
| 3.2.2.7 Kızılçam kabuğunun TGA analizi .....      | 21           |
| 3.2.3 Halloysitin karakterizasyonu .....          | 21           |
| 3.2.3.1 Halloysitin termal davranışı.....         | 22           |
| 3.2.3.2 Halloysitin XRD analizi.....              | 22           |
| 3.2.3.3 Halloysitin FT-IR analizi .....           | 22           |
| 3.2.3.4 Halloysitin SEM analizi.....              | 22           |
| 3.2.3.5 Halloysitin BET Analizi .....             | 22           |
| 3.2.4 Piroliz.....                                | 22           |

|                                                                     |           |
|---------------------------------------------------------------------|-----------|
| 3.2.4.1 Piroliz ürünleri .....                                      | 23        |
| 3.2.4.2 Piroliz Ürünlerinin Karakterizasyonu .....                  | 24        |
| 3.2.4.3 Piroliz sıvı ürünlerin GC-MS analizi .....                  | 24        |
| 3.2.4.4 Piroliz sıvı ürünlerin elementel analizi .....              | 24        |
| 3.2.4.5 Piroliz sıvı ürünün FT-IR spektrumları .....                | 25        |
| 3.2.4.6 Piroliz katı ürünün elementel analizi .....                 | 25        |
| <b>4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....</b>                                 | <b>26</b> |
| 4.1 Kızılçam ( <i>Pinus brutia</i> Ten.) Kabuğunun Özellikleri..... | 26        |
| 4.2 Halloysitin Özellikleri .....                                   | 29        |
| 4.3 Piroliz Çalışması.....                                          | 33        |
| 4.4 Katalitik Piroliz Çalışması.....                                | 35        |
| 4.5 Sıvı Ürünlerin GC-MS Analizleri .....                           | 41        |
| 4.6 Sıvı Ürünlerin Elementel Analizi .....                          | 63        |
| 4.7 Sıvı Ürünlerin FT-IR Analizleri .....                           | 65        |
| 4.8 Katı Ürünlerin (Biochar) Elementel Analizi .....                | 68        |
| <b>5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....</b>                                    | <b>71</b> |
| <b>KAYNAKLAR .....</b>                                              | <b>73</b> |
| <b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>                                                | <b>79</b> |



## KISALTMALAR

|                          |                                                       |
|--------------------------|-------------------------------------------------------|
| <b>AB</b>                | : Avrupa Birliği                                      |
| <b>AR-GE</b>             | : Araştırma-Geliřtirme                                |
| <b>BET</b>               | : Yüzey Alanı Karakterizasyonu                        |
| <b>DTA</b>               | : Diferansiyel Termal Analiz                          |
| <b>FT-IR</b>             | : Four Transformer- Infrared Spektroskopisi           |
| <b>GC-MS</b>             | : Gaz Kromatografisi- Kütle Spektroskopisi            |
| <b>HPLC</b>              | : Yüksek Basınçlı Sıvı Kromatografisi                 |
| <b><sup>1</sup>H-NMR</b> | : Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi            |
| <b>SEM</b>               | : Taramalı Elektron Mikroskobu                        |
| <b>TGA</b>               | : Termogravimetrik Analiz                             |
| <b>UV-VİS</b>            | : Ultraviyole-Görünür Işık Absorbsiyon Spektroskopisi |
| <b>XRD</b>               | : X- Işını Difraktometresi                            |
| <b>ZKÜ</b>               | : Zonguldak Karaelmas Üniversitesi                    |

## SEMBOLLER

|           |                  |
|-----------|------------------|
| <b>dk</b> | :Dakika          |
| <b>Dp</b> | :Parçacık boyutu |
| <b>g</b>  | :Gram            |
| <b>K</b>  | :Kelvin          |
| <b>MJ</b> | :Megajoule       |
| <b>mm</b> | :Milimetre       |
| <b>nm</b> | :Nanometre       |
| <b>sn</b> | :Saniye          |

## ÇİZELGE LİSTESİ

### Sayfa

|                                                                                                                                                                                                   |           |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Çizelge 1.1:</b> Enerji kaynaklarının sınıflandırılması .....                                                                                                                                  | <b>1</b>  |
| <b>Çizelge 1.2:</b> Türkiye'nin yıllık biyokütle üretim ve enerji değerleri .....                                                                                                                 | <b>4</b>  |
| <b>Çizelge 1.3:</b> Piroлиз teknikleri ve değişkenleri .....                                                                                                                                      | <b>6</b>  |
| <b>Çizelge 3.1:</b> Halloysitin kimyasal analizi .....                                                                                                                                            | <b>16</b> |
| <b>Çizelge 4.1 :</b> Kızılçam kabuğunun nem tayini sonuçları.....                                                                                                                                 | <b>26</b> |
| <b>Çizelge 4.2 :</b> Kızılçam kabuğunun kül tayini sonuçları.....                                                                                                                                 | <b>26</b> |
| <b>Çizelge 4.3 :</b> Kızılçam kabuğunun ekstraktif madde tayini sonuçları .....                                                                                                                   | <b>27</b> |
| <b>Çizelge 4.4 :</b> Kızılçam kabuğunun lignin analizi sonuçları.....                                                                                                                             | <b>27</b> |
| <b>Çizelge 4.5 :</b> Kızılçam kabuğunun şeker analizi sonuçları.....                                                                                                                              | <b>27</b> |
| <b>Çizelge 4.6 :</b> Kızılçam kabuğunun elementel analiz sonuçları.....                                                                                                                           | <b>28</b> |
| <b>Çizelge 4.7 :</b> Kızılçam kabuğunun TGA sonuçları.....                                                                                                                                        | <b>29</b> |
| <b>Çizelge 4.8 :</b> Halloysitin TGA sonuçları .....                                                                                                                                              | <b>30</b> |
| <b>Çizelge 4.9 :</b> Halloysitin BET analizi sonuçları .....                                                                                                                                      | <b>33</b> |
| <b>Çizelge 4.10 :</b> Piroлиз sıcaklığının optimizasyonu .....                                                                                                                                    | <b>34</b> |
| <b>Çizelge 4.11 :</b> 250 °C'de kalsine edilmiş halloysit ile yapılan katalitik pirolizin verim sonuçları .....                                                                                   | <b>36</b> |
| <b>Çizelge 4.12 :</b> 400 °C'de kalsine edilmiş halloysit ile yapılan katalitik pirolizin verim sonuçları .....                                                                                   | <b>37</b> |
| <b>Çizelge 4.13 :</b> 600 °C'de kalsine edilmiş halloysit ile yapılan katalitik pirolizin verim sonuçları .....                                                                                   | <b>38</b> |
| <b>Çizelge 4.14 :</b> 1000 °C'de kalsine edilmiş halloysit ile yapılan katalitik pirolizin verim sonuçları .....                                                                                  | <b>40</b> |
| <b>Çizelge 4.15 :</b> Katalizörsüz üretilen sıvı ürünün GC-MS analizi verileri.....                                                                                                               | <b>42</b> |
| <b>Çizelge 4.16 :</b> 250 °C'de kalsine edilmiş, numunenin %5'i oranında katalizör ilavesi ile gerçekleştirilen katalitik piroliz işlemi sonucu üretilen sıvı ürünün GC-MS analizi verileri. .... | <b>43</b> |
| <b>Çizelge 4.17:</b> 250 °C'de kalsine edilmiş, numunenin %10'u oranında katalizör ilavesi ile gerçekleştirilen katalitik piroliz işlemi sonucu üretilen sıvı ürünün GC-MS analizi verileri.....  | <b>44</b> |
| <b>Çizelge 4.18:</b> 250 °C'de kalsine edilmiş, numunenin % 15'i oranında katalizör ilavesi ile gerçekleştirilen katalitik piroliz işlemi sonucu üretilen sıvı ürünün GC-MS analizi verileri..... | <b>46</b> |
| <b>Çizelge 4.19:</b> 250 °C'de kalsine edilmiş, numunenin %20'i oranında katalizör ilavesi ile gerçekleştirilen katalitik piroliz işlemi sonucu üretilen sıvı ürünün GC-MS analizi verileri. .... | <b>47</b> |
| <b>Çizelge 4.20:</b> 400 °C'de kalsine edilmiş, numunenin %5'i oranında katalizör ile yapılan katalitik piroliz deneyinde üretilen sıvı ürünün GC-MS analizi verileri.....                        | <b>49</b> |
| <b>Çizelge 4.21:</b> 400 °C'de kalsine edilmiş, numunenin %10'u oranında katalizör ile gerçekleştirilen katalitik piroliz işlemi sonucu üretilen sıvı ürünün GC-MS verileri. ....                 | <b>50</b> |

|                                                                                                                                                                                                   |           |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Çizelge 4.22:</b> 400 °C’de kalsine edilmiş, numunenin %15’i oranında katalizör ile gerçekleştirilen katalitik piroliz işlemi sonucu üretilen sıvı ürünün GC-MS verileri. ....                 | <b>51</b> |
| <b>Çizelge 4.23:</b> 400 °C’de kalsine edilmiş, numunenin %20’i oranında katalizör ile gerçekleştirilen katalitik piroliz işlemi sonucu üretilen sıvı ürünün GC-MS verileri. ....                 | <b>52</b> |
| <b>Çizelge 4.24:</b> 600 °C’de kalsine edilmiş, numunenin %5’i oranında katalizör ilavesi ile gerçekleştirilen katalitik piroliz işlemi sonucu üretilen sıvı ürünün GC-MS analizi verileri. ....  | <b>54</b> |
| <b>Çizelge 4.25:</b> 600 °C’de kalsine edilmiş, numunenin %10’u oranında katalizör ile yapılan katalitik piroliz işlemi sonucu üretilen sıvı ürünün GC-MS analizi verileri. ....                  | <b>55</b> |
| <b>Çizelge 4.26:</b> 600 °C’de kalsine edilmiş, numunenin %15’i oranında katalizör ilavesi ile gerçekleştirilen katalitik piroliz işlemi sonucu üretilen sıvı ürünün GC-MS analizi verileri. .... | <b>56</b> |
| <b>Çizelge 4.28:</b> 1000 °C’de kalsine edilmiş, numunenin %5’i oranında katalizör ilavesi ile gerçekleştirilen katalitik piroliz işlemi sonucu üretilen sıvı ürünün GC-MS analizi verileri. .... | <b>59</b> |
| <b>Çizelge 4.29:</b> 1000 °C’de kalsine edilmiş, numunenin %10’u oranında katalizör ilavesi ile gerçekleştirilen katalitik piroliz işlemi sonucu üretilen sıvı ürünün GC-MS analizi verileri..... | <b>60</b> |
| <b>Çizelge 4.30:</b> 1000 °C’de kalsine edilmiş, numunenin %15’i oranında katalizör ilavesi ile gerçekleştirilen katalitik piroliz işlemi sonucu üretilen sıvı ürünün GC-MS analizi verileri..... | <b>61</b> |
| <b>Çizelge 4.31:</b> 1000 °C’de kalsine edilmiş, numunenin %20’i oranında katalizör ilavesi ile gerçekleştirilen katalitik piroliz işlemi sonucu üretilen sıvı ürünün GC-MS analizi verileri..... | <b>62</b> |
| <b>Çizelge 4.32:</b> Katalizörlü (Halloysit) ve katalizörsüz ortamda yapılan piroliz deneylerinde üretilen sıvı ürünlerin elementel analiz verileri. ....                                         | <b>64</b> |
| <b>Çizelge 4.33:</b> Katı ürünlerin elementel analiz verileri.....                                                                                                                                | <b>69</b> |

## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

|                                                                                                                                                                                      |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 1.1: Biyokütlenin temel bileşenleri .....                                                                                                                                      | 4  |
| Şekil 1.2: Kızılçam meşçeresi .....                                                                                                                                                  | 5  |
| Şekil 1.3: Halloysitin yapısı .....                                                                                                                                                  | 8  |
| Şekil 3.1: Kızılçam meşçere haritası (ArcGIS Verileri).....                                                                                                                          | 15 |
| Şekil 3.2: Kızılçam meşçeresi uydu görüntüsü (ArcGIS Verileri).....                                                                                                                  | 15 |
| Şekil 3.3: Tez çalışmasında uygulanan iş akışı .....                                                                                                                                 | 17 |
| Şekil 3.4: Kızılçam kabuğu ve öğütülmüş hali.....                                                                                                                                    | 18 |
| Şekil 3.5: Piroлиз düzeneği.....                                                                                                                                                     | 23 |
| Şekil 3.6: a:Sıvı ürün (organik faz), b: Sıvı ürün (su fazı), c:katı ürün .....                                                                                                      | 24 |
| Şekil 4.1 : Kızılçam kabuğunun şeker analizine ait HPLC kromotogramı.....                                                                                                            | 28 |
| Şekil 4.2 : Kızılçam kabuğunun TGA eğrisi .....                                                                                                                                      | 29 |
| Şekil 4.3 : Halloysitin TGA eğrisi .....                                                                                                                                             | 30 |
| Şekil 4.4 : Halloysitin X ışını kırınım deseni .....                                                                                                                                 | 31 |
| Şekil 4.5 : Halloysitin FT-IR spektrumu .....                                                                                                                                        | 31 |
| Şekil 4.6 : Kalsine edilmiş hallosyitin SEM analizi sonuçları (a:250 °C, b:400 °C, c:600 °C, d:1000 °C).....                                                                         | 32 |
| Şekil 4.7: Katalizörsüz ortamda yapılan piroliz sonucu elde edilen ürünlerinin dağılımı .....                                                                                        | 34 |
| Şekil 4.8 : Kızılçam kabuğunun 250 °C’de kalsine edilmiş hallosyit ile yapılan katalitik piroliz ürünlerin dağılımı .....                                                            | 36 |
| Şekil 4.9 : Kızılçam kabuğunun 400°C’de kalsine edilmiş hallosyit ile yapılan katalitik piroliz ürünlerin dağılımı .....                                                             | 37 |
| Şekil 4.10 : 600 °C’de kalsine edilmiş hallosyit ile yapılan katalitik piroliz sonucu elde edilen ürünlerin dağılımı .....                                                           | 39 |
| Şekil 4.11 : Kızılçam kabuğunun 1000 °C’de kalsine edilmiş hallosyit ile yapılan katalitik piroliz ürünleri dağılımı .....                                                           | 40 |
| Şekil 4.12: Katalizörsüz üretilen sıvı ürünün GC-MS kromotogramı.....                                                                                                                | 42 |
| Şekil 4.13 : 250 °C’de kalsine edilmiş, numunenin % 5’i oranında katalizör ilavesi ile gerçekleştirilen katalitik piroliz işlemi sonucu üretilen sıvı ürünün GC-MS kromotogramı..... | 43 |
| Şekil 4.14: 250 °C’de kalsine edilmiş, numunenin %10’u oranında katalizör ilavesi ile katalitik piroliz işlemi sonucu üretilen sıvı ürünün GC-MS kromotogramı .....                  | 45 |
| Şekil 4.15: 250 °C’de kalsine edilmiş, numunenin %15’i oranında katalizör ilavesi ile gerçekleştirilen katalitik piroliz işlemi sonucu üretilen sıvı ürünün GC-MS kromotogramı.....  | 47 |
| Şekil 4.16: 250 °C’de kalsine edilmiş, numunenin %20’i oranında katalizör ilavesi ile gerçekleştirilen katalitik piroliz işlemi sonucu üretilen sıvı ürünün GC-MS kromotogramı.....  | 48 |

|                                                                                                                                                                                                                                              |           |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Şekil 4.17:</b> 400 °C’de kalsine edilmiş, numunenin %5’i oranında katalizör ilavesi ile gerçekleştirilen katalitik piroliz deneyinde üretilen sıvı ürünün GC-MS kromotogramı.....                                                        | <b>49</b> |
| <b>Şekil 4.18:</b> 400 °C’de kalsine edilmiş, numunenin %10’u oranında katalizör ile yapılan katalitik piroliz işlemi sonucu üretilen sıvı ürünün GC-MS kromotogramı .                                                                       | <b>51</b> |
| <b>Şekil 4.19:</b> 400 °C’de kalsine edilmiş, numunenin %15’i oranında katalizör ilavesi ile yapılan katalitik piroliz işlemi sonucu üretilen sıvı ürünün GC-MS kromotogramı .....                                                           | <b>52</b> |
| <b>Şekil 4.20:</b> 400 °C’de kalsine edilmiş, numunenin %20’i oranında katalizör ilavesi ile gerçekleştirilen katalitik piroliz işlemi sonucu üretilen sıvı ürünün GC-MS kromotogramı.....                                                   | <b>53</b> |
| <b>Şekil 4.21:</b> 600 °C’de kalsine edilmiş, numunenin %5’i oranında katalizör ilavesi ile yapılan katalitik piroliz işlemi sonucu üretilen sıvı ürünün GC-MS kromotogramı .....                                                            | <b>54</b> |
| <b>Şekil 4.22:</b> 600 °C’de kalsine edilmiş, numunenin %10’u oranında katalizör ilavesi ile gerçekleştirilen katalitik piroliz işlemi sonucu üretilen sıvı ürünün GC-MS kromotogramı.....                                                   | <b>55</b> |
| <b>Şekil 4.23:</b> 600 °C’de kalsine edilmiş, numunenin %15’i oranında katalizör ile yapılan katalitik piroliz işlemi sonucu üretilen sıvı ürünün GC-MS kromotogramı .....                                                                   | <b>57</b> |
| <b>Şekil 4.24:</b> 600 °C’de kalsine edilmiş, numunenin %20’i oranında katalizör ilavesi ile gerçekleştirilen katalitik piroliz işlemi sonucu üretilen sıvı ürünün GC-MS kromotogramı.....                                                   | <b>58</b> |
| <b>Şekil 4.25:</b> 1000 °C’de kalsine edilmiş, numunenin %5’i oranında katalizör ilavesi ile gerçekleştirilen katalitik piroliz işlemi sonucu üretilen sıvı ürünün GC-MS kromotogramı.....                                                   | <b>60</b> |
| <b>Şekil 4.26:</b> 1000 °C’de kalsine edilmiş, numunenin %10’u oranında katalizör ilavesi ile gerçekleştirilen katalitik piroliz işlemi sonucu üretilen sıvı ürünün GC-MS kromotogramı.....                                                  | <b>61</b> |
| <b>Şekil 4.27:</b> 1000 °C’de kalsine edilmiş, numunenin %15’i oranında katalizör ilavesi ile gerçekleştirilen katalitik piroliz işlemi sonucu üretilen sıvı ürünün GC-MS kromotogramı.....                                                  | <b>62</b> |
| <b>Şekil 4.28:</b> 1000 °C’de kalsine edilmiş, numunenin %20’i oranında katalizör ilavesi ile gerçekleştirilen katalitik piroliz işlemi sonucu üretilen sıvı ürünün GC-MS kromotogramı.....                                                  | <b>63</b> |
| <b>Şekil 4.29:</b> Katalizörsüz piroliz ortamında elde edilen sıvı ürünün FT-IR spektrumu .....                                                                                                                                              | <b>65</b> |
| <b>Şekil 4.30:</b> 250 °C’de kalsine edilmiş katalizör ilavesi ile yapılan katalitik piroliz deneyleri sonucu elde edilen sıvı ürünlerin FT-IR spektrumu (a: %20 katalizör, b: %15 katalizör, c: %10 katalizör, d: %5 katalizör) .....       | <b>66</b> |
| <b>Şekil 4.31:</b> 400 °C’de kalsine edilmiş katalizör ilavesi ile yapılan katalitik piroliz deneyleri sonucu elde edilen sıvı ürünlerin FT-IR spektrumu (a:% 20 katalizör, b: %15 katalizör, c:%10 katalizör, d: %5 katalizör) .....        | <b>67</b> |
| <b>Şekil 4.32:</b> 600 °C’de kalsine edilmiş katalizör ilavesi ile yapılan katalitik piroliz deneyi sonucu elde edilen sıvı ürünlerin FT-IR spektrumu (a: %20 katalizör, b:%15 katalizör, c: %10 katalizör, d: %5 katalizör).....            | <b>67</b> |
| <b>Şekil 4.33:</b> 1000 °C’de kalsine edilmiş katalizör ilavesi ile yapılan katalitik piroliz deneyi sonucu elde edilen sıvı ürünlerin FT-IR spektrumu (a: %20 katalizör ilavesi, b: %15 katalizör, c: %10 katalizör, d: %5 katalizör) ..... | <b>68</b> |

## KIZILÇAM (*Pinus brutia* Ten.) KABUĞUNUN KATALİTİK PİROLİZİ

### ÖZET

Ülkemizde ve dünyada birçok enerji türü kullanılmaktadır. Biyokütle enerjisi de günümüzde kullanılan enerji türlerinden bir tanesidir. Piroliz, biyokütle kaynağını havasız ortamda bırakıp ısı işlem uygulanması sonucu katı, sıvı ve gaz olarak kimyasal bozundurma işlemidir. Piroliz sonucu üretilen biyoyağlar da biyoyakıt ve biyoenerji olarak kullanılabilir.

Bu çalışmada materyal olarak dünyada en geniş yayılış alanı Türkiye’de olan kızılçamın (*Pinus brutia* Ten.) kabuğu biyokütle kaynağı olarak seçilmiştir. Sabit yataklı reaktörde 100 ml/dk azot akış hızı ve 10 °C/dk ısıtma hızında yavaş piroliz tekniği kullanılarak katalizörlü ve katalizörsüz ortamda piroliz deneyleri gerçekleştirilmiştir. Balıkesir ve Çanakkale çevresinde büyük yatakları olan halloysit piroliz işleminde ilk kez katalizör olarak kullanılmıştır. Ülkemizden yurtdışına işlenmeden ihraç edilen bu kimyasal maddenin piroliz sıvı ürün verimine etkisi araştırılarak ülkemiz ekonomisi için bir katma değere sahip olabileceği değerlendirilmiştir.

Çalışmanın ilk bölümünde 400, 450, 500, 550 ve 600 °C sıcaklıklarda piroliz yapılarak optimum piroliz sıcaklığı araştırılmıştır. Sıvı ürün veriminin en yüksek olduğu sıcaklık 500 °C olarak belirlenmiştir. Sıvı ürün veriminin en yüksek olduğu 500 °C sıcaklıkta katalitik piroliz deneyleri gerçekleştirilmiştir. 250, 400, 600 ve 1000 °C’de kalsine edilmiş halloysit katalizöründen numunenin %5, 10, 15 ve 20’si kadar kullanılarak katalitik piroliz deneyleri gerçekleştirilmiştir. Halloysitin piroliz ürünlerinin verimi üzerine etkisi araştırılmıştır.

Hammaddenin nem tayini, kül tayini, ekstraktif madde tayini, lignin tayini ve elementel analizi yapılmıştır. Elde edilen sıvı ürünlerin elementel, GC-MS ve FT-IR analizleri yapılarak karakterize edilmiştir. Aynı zamanda elde edilen katı ürünler elementel analizi yapılarak karakterize edilmiştir.

Bu çalışmada halloysit ile yapılan katalizörlü piroliz deneyleri sonucunda halloysitin piroliz sıvı ürün verimini %12,97-23,23 arasında arttırdığı tespit edilmiştir. Elde edilen sıvı ürünlerin ısı değerleri 16,02-30,76 MJ/kg, katı ürünlerin ısı değerleri 13,73-26,01 MJ/kg arasında olduğu belirlenmiştir. Elde edilen sıvı ürünlerin GC-MS analizleri incelendiğinde etken madde olarak furfural, p-krezol, 3-furaldehit bileşenleri tespit edilmiştir. Halloysitin piroliz işleminde sıvı ürün verimini arttırması piroliz tesislerinde katalizör olarak kullanılabilirliğini göstermiştir. Bu çalışma ülkemizde işlenmeden yurtdışına ihraç edilen halloysitin yurtiçinde kullanılarak ekonomik katma değer sağlayabileceği sonucunu göstermiştir.

**Anahtar Sözcükler:** Kızılçam, halloysit, kabuk, piroliz, biyokütle.

# CATALYTIC PYROLYSIS OF RED PINE (*Pinus Brutia* Ten.) BARK

## SUMMARY

Many types of energy are used in our country and in the world. Biomass energy is one of the types of energy used today. Pyrolysis is the process of chemical decomposition of the biomass source in the absence of air and the application of heat treatment as a result solid, liquid and gas. Pyrolysis-produced biofuels can also be used as biofuels and bioenergy.

In this study, the red pine (*Pinus brutia* Ten.) bark, which has the largest spreading area in Turkey, was selected as the biomass source and pyrolysis was carried out using a slow pyrolysis technique at a nitrogen flow rate of 100 ml/min and a heating rate of 10°C/min in a fixed bed reactor. The halloysite which has large beds around Balıkesir and Çanakkale, was used as the first catalyst in the pyrolysis process. It has been evaluated that this chemical substance exported from our country without being processed abroad can have an added value for the country economy by investigating the effect of pyrolysis liquid product yield.

In the first part of the study, the optimum pyrolysis temperature was investigated by pyrolysis at 400, 450, 500, 550 and 600°C. The temperature at which the pyrolysis oil yield was the highest was found at 500°C. Catalytic pyrolysis experiments were carried out at 500°C, where the pyrolysis oil yield was the maximum. In catalytic pyrolysis experiments, halloysite which was activated at 250, 400, 600 and 1000 °C was used as catalyst. The effect of halloysite and its ratio (5%, 10%, 15% and 20% W/W) on the pyrolysis conversion and product yields was investigated in detail.

Moisture, ash, extractive matter, lignin and elemental analysis of raw material were performed. The obtained liquid products were characterized by using elemental, GC-MS, FT-IR analysis. Also solid products obtained were characterized by elemental analysis.

In this study, the catalytic pyrolysis experiments with halloysite showed that halloysite increased pyrolyzed liquid yield by 12.97% to 23.23%. It was determined that the obtained liquid products had calorific values of 16.02-30.76 MJ/kg and solid products had calorific values of 13.73-26.01 MJ/kg. When the GC-MS analyzes of the obtained liquid products were examined, furfural, p-krezol, 3-furaldehit components were determined as active substances. Halloysite showed that increasing the yield of liquid product in the pyrolysis process could be used as a catalyst in pyrolysis plants. This study showed that halloysite exported abroad without processing in our country could provide economical added value by using it domestically.

**Key words:** Red pine, halloysite, bark, pyrolysis, biomass.



## 1. GİRİŞ

### 1.1 Enerji ve Birincil Enerji Kaynakları

Dünya nüfusunun artmasıyla enerji ihtiyacı da her geçen gün artış göstermektedir. Doğalgaz, petrol ve kömür dünyada ve ülkemizde en fazla tüketilen fosil yakıtlardır. Bu yakıtların tüketimi çevremize oldukça zarar vermektedir. Bu yakıtların tüketildikten sonra yenisinin oluşması binlerce yılı bulmaktadır. Bu sebeplerden dolayı bilim adamları farklı enerji kaynakları aramaya başlamıştır. Günümüzde yenilenebilir enerji kaynakları toplam enerji arzının yaklaşık %2'sini karşılayabilirken her geçen gün bu oranın daha da artacağı öngörülmektedir [1]. Ülkemiz enerji ihtiyacının çoğunu fosil yakıtlardan karşılamaktadır. Enerji ihtiyacını karşıladığı fosil yakıtların ilk sırasında petrol olup bu enerji kaynaklarının % 78'i diğer ülkelerden ithal edilmektedir. Enerji ithalatının çevreye ve ekonomiye yaptığı olumsuz etki her geçen gün katlanarak büyümektedir. Ülkemizin menfaatleri doğrultusunda dışa bağımlılığın azaltılması için yenilenebilir enerji kaynakları çalışmalarımızı arttırmamız gerekmektedir [2].

Enerjinin dönüşüme uğramamış şekli birincil olarak isimlendirilir. Birincil enerji kaynakları şunlardır: Doğalgaz, kömür, linyit gibi katı yakıtlar, petrol ve petrol ürünleri, nükleer enerji, güneş enerjisi, hidrolik enerji, rüzgar enerjisi, jeotermal enerji ve biyokütle enerjisidir [3]. Enerji kaynaklarının sınıflandırılması Çizelge 1.1'de gösterilmiştir.

**Çizelge 1.1:** Enerji kaynaklarının sınıflandırılması [3].

| <b>Birincil Enerji Kaynakları</b> |                         |                                                                 |
|-----------------------------------|-------------------------|-----------------------------------------------------------------|
| 1                                 | Fosil Kaynaklar         | Doğalgaz, Kömür, Petrol                                         |
| 2                                 | Yenilenebilir Kaynaklar | Hidrolik, Rüzgâr, Güneş, Jeotermal, Dalga ve Biyokütle enerjisi |
| 3                                 | Nükleer Kaynaklar       | Uranyum, Toryum                                                 |

### 1.2 Biyokütle

Biyolojik olarak fosil kökenli olmayan, doğada varolan bitki ve hayvanlardan elde edilen ve yenilenebilir yapıya sahip olan her çeşit doğal madde kütesine biyokütle

denir. Biyokütle, suda ve karada gelişen bitkileri, hayvan atıklarını, tarım ve orman bitkilerini, çevremizin organik atıklarını kapsayan yenilenebilir bütün organik maddelere verilen bir isimdir [4]. Türkiye yenilenebilir enerji kaynakları bakımından büyük bir potansiyele sahiptir. Türkiye’de yenilenebilir enerji kaynakları üretimi ikinci sıradadır. Bu yenilenebilir enerji kaynaklarının üçte ikisi biyokütleden elde edilmektedir. Bu açıdan biyokütle Türkiye için büyük bir öneme sahiptir ve günümüzde biyokütleden enerji kaynağı olarak faydalanılması üzerine yapılan araştırmalar daha fazla önem kazanmıştır [5].

Ana bileşenleri karbonhidrat olan biyokütle, farklı kimyasal, biyolojik ve fiziksel yöntemler uygulanarak katı, sıvı ve gaz halindeki biyokütle enerjisine dönüştürülebilmektedir [6].

### **1.2.1 Biyokütle enerjisi**

Yenilenebilir enerji kaynaklarından olan biyokütle enerjisi, odun ve bitki gibi canlı varlıkların fotosentez yolu ile ürettikleri her türlü canlı organizmayı içine almaktadır. Biyokütle enerjisi üretiminde hammadde olarak kullanılan biyokütle orman, bitki, ahşap endüstrisi ve tarımsal atıklar, enerji bitkileri, çevremizdeki katı organik atıklar ve alglerden meydana gelmektedir [7]. Biyokütle enerjisi, biyokütlenin ısı, elektrik ve sıvı yakıtlara dönüştürülmüş şeklidir [8].

### **1.2.2 Biyokütle enerjisi kaynakları**

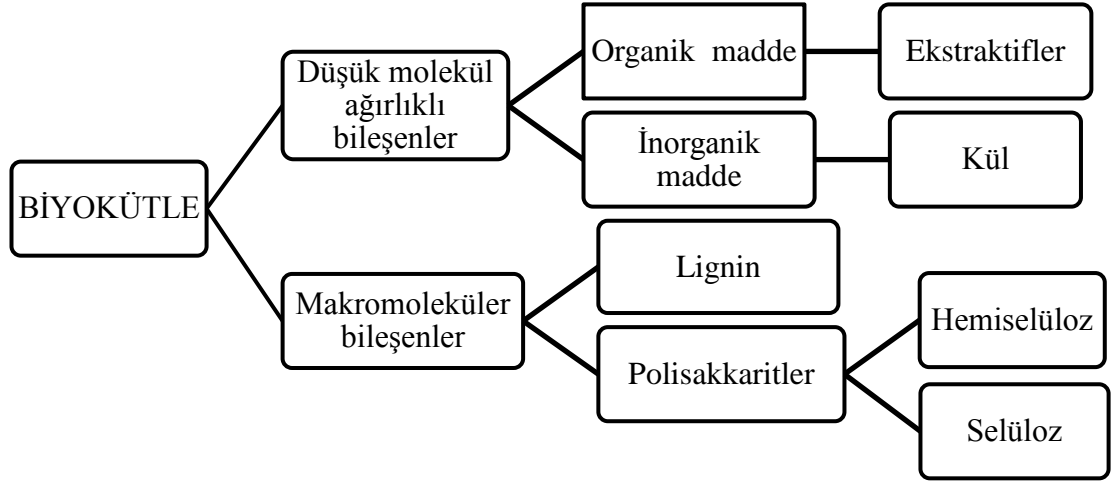
Biyokütle enerjisi, biyokütlenin farklı kimyasal, fiziksel ve biyolojik yöntemlerden geçirilerek üretilen bir enerji çeşididir. Biyokütle enerjisi eldesi için kullanılan biyokütle kaynakları dört gruba ayrılır [9].

- 1- Otsu ve odunsu bitkilerden meydana gelen odun endüstrisi artıkları ve ormansal artıklar,
- 2- Tarım alanlarında üretilen yağlı tohum bitkileri, nişastalı bitkiler, şekerli bitkiler ve hayvansal atıklar,
- 3- Göllerde ve denizlerde bulunan ve yüksek neme ve gelişme hızına sahip olan deniz otları, saz bitkileri, yosunlar ve bazı mikroorganizmalar,
- 4- Endüstriyel kaynaklı gıda ve endüstriyel amaçlar için kullanılan hammadde artıkları ve şehirsal atıklardır.

Biyokütle enerjisi üretiminde kullanılan bitkisel kaynaklar; orman ürünleri, hızlı gelişen bazı ağaç türleri, suda büyüyen yosun tipi otlar, algler ve enerji bitkilerini içine almaktadır. Enerji bitkileri panikum, penistum, şeker pancarı, tatlı sorgum, şeker kamışı, mısır vb. bitkilerdir. Bitkisel kaynaklı biyokütleden metil ve etil alkol üretilmektedir. Enerji bitkileri diğer bitkilere göre CO<sub>2</sub>'yi daha iyi absorbe etmekte ve suyu daha iyi kullanmakla beraber kuraklığa karşı daha güçlüdür. Şekerli karbonhidratlardan (şeker kamışı, melas ve sorgum), nişastalardan (mısır ve patates) ve selülozlu bitkilerden (odun ve tarımsal atıklar) etanol üretilmektedir [10].

### **1.2.3 Biyokütle enerjisi kullanım alanları**

Biyogaz ve odunsu kaynaklar, sanayi devriminden önce gelişmekte olan ülkelerde yoğun şekilde kullanılan biyokütle enerjisi haline gelmiştir. Eski uygarlıklardan biri olan Romalılar, biyokütle kaynaklarını özellikle de orman ürünlerini Fransa, İspanya ve Kuzey Afrika gibi uzak ülkelere alarak, mimari, gemi yapımı, ısınma-pişirme ve metalürji gibi birçok alanda kullanmışlardır. Rosillo-Calle'ye göre Amerika ve Avrupa'nın biyokütle kaynakları olmadan gelişimini tamamlayamayacağı ve İngiltere'nin sanayi devrimine geçişteki başarısında büyük ormanlara sahip olmasının önemli bir rol oynadığı bilinmektedir. Biyokütlenin bütün çeşitleri dikkate alındığında, temel kullanım alanları yem, gıda, elyaf ya da lif, gübre ve yakıttır. Küresel ölçekte kullanım alanları ise tuğla ve kiremit yapımı, metal işleme, gıda işleme süreçlerinde, dokuma endüstrisinde, lokanta v.b. yerlerde, evlerde ve sanayi alanında kullanılmaktadır. Biyokütle enerjisi kullanımının artmasında nüfus artışı, kentleşme ve çevresel sorunlar etkilidir. Teknolojik gelişmelerin katkısıyla enerji talebindeki artışın önemli bir bölümü biyokütle enerjisi ile sağlanabilmektedir [11]. Biyokütlenin temel bileşenleri Şekil 1.1'de gösterilmiştir.



Şekil 1.1: Biyokütlenin temel bileşenleri [11]

#### 1.2.4 Dünyada ve Türkiye’de biyokütle

Gelişmiş ülkelerin biyokütle kullanımındaki payı gelişmemiş ülkelere göre daha fazladır [12]. Türkiye’nin yıllık biyokütle üretim ve enerji değerli Çizelge 1.2’de gösterilmiştir.

Çizelge 1.2: Türkiye’nin yıllık biyokütle üretim ve enerji değerleri [13].

| Biyokütle                 | Yıllık Potansiyel<br>(milyon ton) | Enerji Değeri<br>(milyon ton eşdeğer petrol) |
|---------------------------|-----------------------------------|----------------------------------------------|
| Yıllık Bitkiler           | 55                                | 14,9                                         |
| Çok Yıllık Bitkiler       | 16                                | 4,1                                          |
| Orman Artıkları           | 18                                | 5,4                                          |
| Tarım ve Sanayi Artıkları | 10                                | 3,0                                          |
| Orman Endüstri Artıkları  | 6                                 | 1,8                                          |
| Hayvan Artıkları          | 7                                 | 1,5                                          |
| Diğer                     | 5                                 | 1,3                                          |
| Toplam                    | 117                               | 32,0                                         |

#### 1.3 Kızılçam (*Pinus brutia* Ten.)

Türkiye’de en geniş yayılış alanına sahip olan kızılçam (*Pinus brutia* Ten.), Akdeniz, Ege, Güney Marmara ve Batı Karadeniz’de saf ya da yapraklılarla karışık ormanlar oluşturmakta ve 3.729.866 hektar ile ülkemiz orman alanının %18’ini kaplamaktadır. Kızılçamın Türkiye’de en geniş yayılış alanına sahip olduğu belirtilmektedir. Kızılçamın dünyadaki yayılışına bakıldığında kuzey yarımkürede 15°-45° doğu boylamları ile 32°-45° kuzey enlemleri arasında kalan bölgelerde doğal yayılış yaptığı görülmektedir. Bu yayılışında en batı ucu Kalabriya yarımadası, en doğu

noktası da Irak'ın kuzeyinde "Zavita Atrush" bölgesi olduğu bilinmektedir. Kızılçam, Anadolu dışında Kıbrıs, Girit, Ege Adaları, Kuzeydoğu Yunanistan, Gagra ve Gudak arasında, Pitsun, Sokhum'un kuzeybatısında, Gürcistan, eski S.S.C.B., Orta Kafkasya, Soçi yakınlarında, Rusya'nın Karadeniz sahilinde ve Kırım yarımadasında doğal yayılış yapmaktadır. Çeşitli tür denemelerinde Akdeniz ve Ege bölgelerinde hızlı gelişen egzotik türlerle yarıştığı görülen kızılçamın Karadeniz kesimlerde, özellikle Kızılırmak vadisi boyunca Durağan, Boyabat-Isırganlı ormanları, Kargı yöreleri ile Kelkit vadisinde doğal yayılış yaptığı belirtilmektedir [14]. Çalışmada hammadde olarak kullanılan kızılçam kabuğunun temin edildiği meşcerenin görüntüleri Şekil 1.2'de gösterilmiştir.



**Şekil 1.2:** Kızılçam meşceresi

#### **1.4 Kabuk**

Gövdeyi, dalları ve kökü saran dış katmana kabuk denir ve ağaç türüne göre değişkenlik göstererek ağacın toplam ağırlığının yaklaşık %10-15'ni meydana getirir [15]. Dikili haldeki ağacın önemli bir bölümünü oluşturduğundan potansiyel bir biyokütle kaynağıdır [16]. Kesim sonrasında odundan soyma işlemiyle kesilen kabuk kesim alanında çürümeye bırakılırken kereste fabrikalarında ve odun işleyen diğer birçok endüstri kuruluşunda yakma işlemiyle enerji elde edilmesinde kullanılmaktadır [17,18].

Kabuk bir diğer yandan ise farklı kullanım alanları için kimyasal madde olarak da potansiyel kaynaktır. Kabuk heterojen yapısından kaynaklanan farklı bir kimyasal yapıya sahiptir [19]. Ağaç kabuklarının aynı türler arasındaki kimyasal bileşenleri bölge, yaş, yetiştirme koşulları ve örnekleme yöntemleri gibi birçok etkene göre değişiklik göstermektedir [20]. Kabuktaki selüloz ve hemiselüloz odundaki yapıya benzemektedir [19]. Kabuk ile diğer lignoselülozik maddeler arasındaki temel fark, aromatik bileşikler ve polisakkarit miktarlarının farklı olmasıdır [20]. Kabukta ekstraktif madde miktarı gövde odununa göre daha fazladır [21]. Kabukta odundakinden daha fazla pektin, süberin ve fenolik bileşikler bulunmaktadır [15].

## 1.5 Piroliz

Biyokütlenin havasız ortamda ısı işlem uygulanmasıyla bozundurma işlemine piroliz denir [22]. Piroliz teknikleri ve değişkenleri Çizelge 1.3’de gösterilmiştir.

**Çizelge 1.3:** Piroliz teknikleri ve değişkenleri [24,25].

| Piroliz Tekniği | Reaksiyon süresi | Isıtma hızı | Sıcaklık (°C) | Ürünler           |
|-----------------|------------------|-------------|---------------|-------------------|
| Karbonlaştırma  | Günlerce         | Çok düşük   | 400           | Katı              |
| Yavaş piroliz   | 5-30 dk.         | Düşük       | 600           | Katı, sıvı ve gaz |
| Hızlı piroliz   | 0,5-5 sn.        | Çok yüksek  | 650           | Biyo-yakıt        |
| Flash piroliz   |                  |             |               |                   |
| Sıvı            | <1 sn.           | Yüksek      | <650          | Biyo-yakıt        |
| Gaz             | <1 sn.           | Yüksek      | >650          | Kimyasal, gaz     |
| Ultra piroliz   | <0,5 sn.         | Çok yüksek  | 1000          | Kimyasal, gaz     |
| Vakum piroliz   | 2-30 sn.         | Orta        | 400           | Biyo-yakıt        |
| Hidropiroliz    | < 10 sn.         | Yüksek      | <500          | Biyo-yakıt        |
| Metanoliz       | < 10 sn.         | Yüksek      | <700          | Kimyasal          |

### 1.5.1 Piroliz ürünleri

Piroliz işlemi sonucunda katı, sıvı ve gaz olmak üzere üç farklı ürün elde edilebilmektedir. Genel olarak piroliz işlemi ile biyokütle biyo-yağa dönüştürülür. Bu biyo-yağ, organik bileşiklerin karışımıdır. Piroliz işlemi sonucunda üretilen katı, sıvı ve gaz ürünlerin miktarları, biyokütle kaynağına, reaktör tipine ve proses parametrelerine bağlıdır [23].

#### 1.5.1.1 Katı ürün

Yavaş piroliz işlemi sonucunda üretilen katı ürün (biochar), genelde gözenekli yapıya sahiptir ve karbon içeriği oldukça yüksektir. Katı ürün, piroliz sonucu organik

bileşiklerden elde edilen inorganik maddeleri, karbon içeren atıkları ve dönüşüme uğramayan organik atıkları içermektedir [26].

### **1.5.1.2 Sıvı ürün**

Biyokütlenin pirolizi sonucu üretilen sıvı ürün aynı zamanda katran, pirolitik sıvı, piroliz yağı, biyo-ham-petrol, biyoyağ, odun sıvısı, biyoyakıt ve odun yağı gibi isimlerle tanımlanmaktadır. Sıvı ürün akışkan, koyu kahve renkli ve keskin bir kokuya sahiptir. Kimyasal bakımdan sudan ve oksijenli bileşikler içeren hidrokarbonlardan oluşan karışımdır [27]. Yüzyıllar boyunca ahşaptan elde edilen piroliz sıvısı metanol, asetik asit, terebentin gibi kimyasalların önemli bir kaynağını oluşturmuştur. Günümüzde, bu kimyasalların çoğu fosil esaslı hammaddelerden daha ucuza üretilmektedir [28].

### **1.5.1.3 Gaz ürün**

Biyokütlenin pirolizi sonucu  $CO_2$ ,  $H_2$ ,  $C_2H_4$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_6$  ve  $CO$  gazları elde edilmektedir [29]. Gaz ürün ısıtma işlemlerinde ve güç santrallerinde kullanılmaktadır. Gaz ürünün bileşimi su içeriği, hammadde bileşimi ve piroliz ürünlerinin yükseltgenme derecesi olmak üzere pek çok faktörden etkilenmektedir [30].

### **1.5.2 Piroliz verimini etkileyen faktörler**

Piroliz verimini etkileyen başlıca etkenler şunlardır; reaksiyon süresi, ısıtma hızı, piroliz ortamı, piroliz sıcaklığı, reaksiyon süresi ham maddenin parçacık boyutu ve reaktör tipidir.

Piroliz sıcaklığı, piroliz ürün verimini etkileyen en temel etkidir. Ürünlerin miktarı ve içeriği piroliz sıcaklığına göre değişkenlik gösterir. Piroliz sıcaklığının artırılmasıyla katı ve sıvı ürün verimi düşüş göstermektedir [31].

Isıtma hızının piroliz ürünleri verimine etkisi düşüktür. Bundan dolayı reaksiyon süresi ve sıcaklık ile beraber incelenir. Kısa reaksiyon süresi ve yüksek ısıtma hızında gaz ürün verimi en yüksektir. Aksi durumda ise sıvı ve katı ürün verimi gaz ürün verimine göre daha yüksektir [32].

Piroliz işleminde kullanılan ham maddenin parçacık boyutu büyük olduğu zaman uçucu maddeler yüzeyle temas edeceği için ikincil reaksiyonlar artış gösterir ki bu katı ürün veriminin artışına neden olur. Yavaş piroliz sisteminde sürükleyici gaz

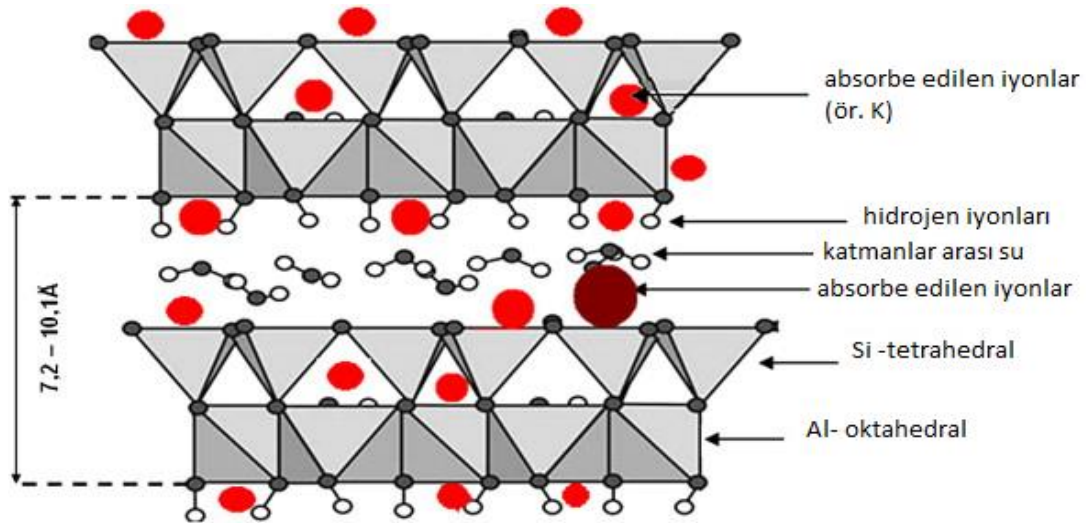
kullanılması sıvı ürün veriminin artmasını sağlamaktadır. Ancak sürükleyici gaz akış hızının fazla arttırılması yoğunlaşmanın etkin gerçekleşmemesine sebep olmaktadır. Basınç, uçucu madde verimine etki etmektedir. Basınç yüksek olduğunda parçalanma reaksiyonları artış gösterdiği için katı ürün verimi yüksek, düşük basınçta ise sıvı ürün verimi yüksektir [33].

### 1.6 Halloysit (Katalizör)

Katalizörler tepkimeye girdiği gibi çıkan, sadece reaksiyonun hızını ve verimini arttıran maddelerdir. Katalizörler piroliz şartlarına ve tekniğine göre katı, sıvı ve gaz ürün verimine etki etmektedirler. Genellikle biyokütle, bozunma ürünlerini etkileyecek saf tuzları içermektedir. Bununla beraber, tuzlar organik maddeleri etkilemeden rahatlıkla uzaklaştırılmazlar. Herhangi bir katalitik etki, basit termal bozunma sürecinin bir bölümüne dönüşmektedir [34].

İkili katmanlı tabakalardan oluşan ve serpentin-kaolin grubuna ait bir kil mineralidir. Yapısında iki hidroksil grubu mevcuttur; biri oktahedral ve tetrahedral tabakalar arasındaki dahili grup, diğeri de oktahedral tabaka üstündeki yüzeysel gruptur [35].

Halloysitin bulunduğu büyük yataklar; Yeni Zelenda, Japonya, A.B.D. ve Güney Kore'dir. Halloysitin bulunduğu küçük yataklar ise; Türkiye, Fas, Çin, Filipinler ve Fransa'dır. Halloysit, Türkiye'de başta Çanakkale ve Balıkesir olmak üzere Kuzey Anadolu'da yatakları mevcuttur. Bu halloysit yataklarından yılda 5 bin ton halloysit çıkartılmaktadır fakat bu çıkarılan halloysit çoğu işlenmeden ihraç ürünü olarak yurtdışına gönderilmektedir [36]. Halloysitin yapısı Şekil 1.3'de gösterilmiştir [37].



Şekil 1.3: Halloysitin yapısı [37]



## 2. LİTERATÜR ÖZETİ

Ertaş ve Alma, yaptıkları çalışmada defne (*Lauris nobilis* L.) artıklarının pirolizi üzerine sıcaklık, sürükleyici azot gazı akış hızı ve parçacık boyutunun etkilerini araştırmışlardır. Yapılan piroliz deneyleri sonucunda optimum piroliz sıcaklığını 500 °C, optimum parçacık boyutunu  $0,850 > D_p > 0,420$  mm ve optimum azot gazı akış hızını ise 100 ml/dk olarak bulmuşlardır. En yüksek piroliz yağı verimi %21,91 olarak bulunmuştur. Uygun koşullar altında elde edilen piroliz yağının FT-IR, GC-MS, elementel, kolon kromatografisi, GPC analizleri yapılarak karakterize edilmiştir. Sonuç olarak defne artıklarından elde edilen piroliz yağının önemli bir sıvı yakıt olabileceği görülmüştür [38].

Uzun ve arkadaşları, yaptıkları çalışmada çay atığının pirolizini yapmışlardır. Katı ve sıvı ürünlerin temel özelliklerini ve miktarlarını araştırmışlardır. Piroliz değişkenlerinden sıcaklık (400-600 °C) , ısıtma hızı (5-700 K/dk) ve azot gazı akış hızı (200-800 cm<sup>3</sup>/dk) üzerine çalışmalar yapılmışlardır. Maksimum sıvı ürün verimini %30,4 olarak maksimum katı ürün verimini ise %43,3 olarak bulmuşlardır. Piroliz sıvı ürünün alifatik alt fraksiyonunu elementel, FTIR, <sup>1</sup>H-NMR ve GC-MS analizleri yaparak karakterize etmişlerdir. Düşük yüzey alanına sahip olduğundan dolayı katı ürünün adsorpsiyon amaçlı kullanılamayacağı, sıvı ürünün ise yakıt olarak kullanılmasının uygun olduğu bulmuşlardır [39].

Pütün, yaptığı piroliz çalışmasında biyokütle kaynağı olarak pamuk tohumunu seçmiştir. Çeşitli sürükleyici gaz akış hızları altında ve farklı piroliz sıcaklıklarında sabit yataklı reaktörde piroliz deneyleri gerçekleştirmiştir. Katalizörsüz ortamda yapılan çalışmalarda maksimum piroliz yağı verimi 550 °C'de ve 200 ml/dk sürükleyici gaz akış hızında % 48,30 olarak bulmuştur. Uygun koşullar altında pamuk tohumunun katalitik pirolizi, değişken miktarlarda MgO katalizörü numunenin kütlece %5, 10, 15 ve 20'si kadar ilave edilerek yapmıştır. MgO katalizörü ilavesi sıvı ürün verimini azalttığı fakat sıvı ürünün kalorifik değerini, kalitesini arttırdığını belirlemiştir. Katalizör (MgO) miktarının artırılması petrol

veriminin düşmesine neden olurken gaz ve katı ürün verimlerinin artmasını sağlamıştır. Uygun şartlar altında elde edilen piroliz yağları aromatik, alifatik ve polar alt fraksiyonlara ayırmıştır. Elde edilen piroliz yağların elementel, FT-IR ve <sup>1</sup>H-NMR analizleri yapılarak piroliz yağı karakterize etmiştir. Sonuç olarak üretilen piroliz yağların analiz sonuçları petrol fraksiyonlarıyla karşılaştırmıştır. Potansiyel bir sıvı yakıt kaynağı olarak değerlendirilebileceği sonucuna varmıştır [40].

Gerçel, yaptığı çalışmada *Asteraceae* familyasına ait deve dikenini (*Onopordum acanthium* L.) sabit yataklı Heinze piroliz reaktöründe piroliz yapmıştır. Piroliz işlemlerinde ısıtma hızı (7 °C/dk ve 40 °C/dk), sıcaklık (350, 400, 500, 550, ve 700 °C) ve katalizör (sepiolit) oranının piroliz ürünlerinin verimine ve kimyasal bileşenlere etkisini araştırmıştır. Katalitik piroliz deneyleri sonucunda 550 °C piroliz sıcaklığı, 40 °C/dk ısıtma hızı 0,6<Dp<0,85 mm parçacık boyutu ve %10 katalizör (sepiolit) ilavesi ile yapılan piroliz işlemlerinde piroliz yağ veriminin %18,5'dan %27,3'e arttığını belirlemiştir. Elde edilen biyoyağa uygulanan kromatografik ve spektroskopik analizler sonucunda deve dikeninden (*Onopordum acanthium* L.) üretilen biyoyağın yenilenebilir yakıt ve kimyasal besleme stoğu olarak kullanılabilirliğini belirlemiştir [41].

Kim ve arkadaşları, yapıları çalışmada biyokütle kaynağı olarak lale ağacının (*Liriodendron tulipifera*) odununu seçmişlerdir. Lale ağacı odununun hızlı pirolizinden elde edilen piroliz yağların fizikokimyasal özellikleri üzerine araştırma yapmışlardır. Piroliz işlemlerinde 400-550 °C aralığında piroliz sıcaklığının ve 1,2-7,7 sn aralığında bekleme süresinin biyoyağ verimine etkisi araştırılmıştır. Bekleme süresi ve sıcaklığın biyoyağ verimine etki ettiği sonucunu bulmuşlardır. Maksimum sıvı ürün verimini 1,9 sn bekleme süresi ve 500 °C sıcaklıkta %68,5 olarak bulmuşlardır. GC-MS analizi sonucunda biyoyağda yaklaşık 30 tane bileşik olduğu tespit etmişlerdir. Elementel analiz yapılarak ısıl değerleri, SEM ile morfolojik özellikleri olmak üzere, biocharın fizikokimyasal özelliklerini belirlemiştir [42].

Amutio ve arkadaşları, yaptıkları çalışmada orman çalı atıklarının (*Cytisus multiflours*, *Sparium junceum*, *Acacia dealbata*, *Prerospartum tridentatum*) değerlendirilmesi amacıyla sürekli beslemeli, konik ağızlı yataklı bir reaktörde 500 °C'de flash piroliz deneyleri gerçekleştirmişlerdir. Piroliz işlemlerinde bütün biyokütleler için sıvı ürün verimini %75-80 aralığında, katı ürün verimini %16-23 aralığında ve gaz ürün verimini de %4-5 aralığında bulmuşlardır. Sıvı ürünün

yaklaşık %34-40'ı sudan oluşurken kalan kısmı ise ketonlar, asitler, furanlar ve fenoller ile az bir kısmı da aldehitler, sakkaritler ve alkolden oluştuğunu belirlemişlerdir [43].

Vi ve arkadaşları, yaptıkları çalışmada biyokütle kaynağı olarak pirinç kabuğunu kullanmışlardır. Katalitik piroliz deneylerinde katalizör tipi (H- $\beta$ , H-Y, HZSM-5), piroliz sıcaklığı (400, 500 °C), katalizör oranı (%1, 5, 12) ve sürükleyici gaz akış hızını (60, 100 ml/dk) parametre olarak kullanmışlardır. Maksimum biyoyağ verimini 500 °C piroliz sıcaklığı, %12 katalizör ilavesi, HZSM-5 katalizörü ve 60 ml/dk sürükleyici gaz akış hızında %38 olarak belirlemişlerdir [44].

Abnisa ve arkadaşları, yaptıkları çalışmada zengin bir biyokütle kaynağına sahip olan palmye ağacı artıklarını piroliz yaparak piroliz yağı ve biochar olarak kullanımını araştırmışlardır. Piroliz deneylerini 200 ml/dk sürükleyici azot gazı akış hızı, 60 dk reaksiyon süresi ve 500 °C reaksiyon sıcaklığında sabit yataklı bir reaktörde yapmışlardır. Deneyler sonucunda sıvı ürün verimini %16,58 katı ürün verimini ise %43,50 olarak bulmuşlardır. Elde edilen ürünlerin biyo-yakıt olarak kullanımına uygunluğu fiziksel ve kimyasal özellikleri karakterize edilerek belirlemişlerdir. Sıvı ürünün ısıl değerini 15,41 MJ/kg, katı ürünün ısıl değerini ise 23,32 MJ/kg olarak bulmuşlardır [45].

Hassen-Trabelsi ve arkadaşları, yaptıkları çalışmada bazı hayvan atıklarını sabit yataklı bir reaktörde ve nitrojen gazı altında piroliz deneyleri yapmışlardır. Çalışmada hayvansal yağ atıklarının pirolizinden elde edilen piroliz yağının yakıt üretimi için kullanılabilirliğini araştırmışlardır. Maksimum sıvı ürün verimini 500 °C piroliz sıcaklığı ve 5 °C/dk ısıtma hızında elde edilmişlerdir. Piroliz yağının spektroskopik analizleri (FTIR) ve kimyasal analizleri (GC-MS) yapılarak, organik bileşikler hidrokarbonlar (alkanlar, alkenler), fenoller, ketonlar, asitler ve alkollerle benzer içeriklere sahip olduklarını belirlemişlerdir. Elde edilen sıvı ürünün sentetik yakıt ve kimyasal hammadde için potansiyel bir kaynak olduğunu bulmuşlardır. Katın ürünün ise yüksek oranda kül ve düşük oranda aktif karbon içermesinden dolayı alternatif bir yakıt olmadığını tespit etmişlerdir [46].

Lopez ve arkadaşları, yaptıkları çalışmada plastik atıklarının pirolizini yapmışlardır. Katalitik piroliz deneylerinde ZSM-5 zeolit ve kırmızı çamurun piroliz verimine etkisini araştırmışlardır. ZSM-5 zeolit ve kırmızı çamuru karakterize etmişlerdir.

Katalitik piroliz deneylerinde ZSM-5 zeolit ve kırmızı çamuru %10 oranında ilave etmişlerdir. ZSM-5'in güçlü ve zayıf asidik bölgeler ve BET yüzey alanı (412 m<sup>2</sup>/g) gösterdiği, kırmızı çamurun ise daha düşük asit özelliği gösterdiğini belirlemişlerdir. Katalitik piroliz deneylerini 440 ve 500 °C'de yapmışlardır. Katalitik piroliz deneyleri sonucunda ZSM-5'in piroliz ürünlerinin yapısında ve dağılımında etkili olduğunu belirlemişlerdir. Kırmızı çamurun 500 °C'de gaz verimini arttırdığı, sıvı içerisindeki aromatiklerin miktarını arttırdığı, sıvı viskozitesini düşürdüğü ve 440 °C'de herhangi bir aktivite göstermediğini tespit etmişlerdir [47].

Veses ve arkadaşları, yaptıkları çalışmada odun biyokütlesini kullanarak yapılan piroliz deneylerinde düşük maliyetli katalizörlerden kil minerali (sepiolit, bentonit ve attapulgit) ve kırmızı çamurun pirolize etkisini araştırmıştır. Katalitik piroliz deneyleri 400, 450, 500 °C piroliz sıcaklıklarında ve kütlece 3:1, 1:6 oranlarında katalizör ilavesi ile yapılmıştır. Optimum sıcaklık 450 °C ve minimum katalizör oranı (kütlece 1:6) olarak belirlemişlerdir. Katalizör oranının fazla olması sıvı ürün verimini azaltırken, katı ürün verimini arttırdığını bulmuşlardır. Bütün katalizörler için yoğunluğun azalmasıyla ısı değerinin yükseldiğini belirlemişlerdir [48].

Sellin ve arkadaşları, yaptıkları çalışmada kurutulmuş muz ağacı yapraklarını akışkan yataklı reaktörde piroliz yapmışlardır. Biyokütle kaynağına DTA, elementel, üst ısı değer ve alt ısı değer analizleri yapmışlardır. Üretilen gaz geri besleme yapılarak reaktörü ısıtmak için kullanmışlardır. Piroliz ürün verimlerini, sıvı ürün verimi %27, katı ürün verimi %49,6 ve gaz ürün verimi %23,3 olarak bulmuşlardır. Üretilen piroliz yağına FTIR, GC-MS, alt ısı ve üst ısı değer analizleri yapılmıştır. Katı ürüne TGA, DTA ve SEM analizlerini uygulayarak karakterize etmişlerdir. Piroliz yağının üst ısı değeri 25 MJ/kg olarak belirlemişlerdir. Katı ürünün yüksek enerji potansiyeline sahip olduğu için yakıt olarak kullanılabileceğini belirlemişlerdir [49].

Chen ve arkadaşları, yaptıkları çalışmada bambu türevi yavaş piroliz tekniği kullanılarak sabit yataklı reaktörde piroliz deneylerini yapmışlardır. Deneylerde ısıtma hızının etkisi, kinetik parametreler ve ürün özelliklerini incelemişlerdir. Piroliz deneylerini 5, 10, 15 ve 20 °C/dk ısıtma hızlarında ve 700 °C sıcaklığa kadar gerçekleştirmişlerdir. Isıtma hızı biyoyağ (su içeriği, kimyasal bileşim), katı ürün (element içeriği, kısmi analiz, spesifik yüzey alanı, ısıtma değeri) ve yoğunlaşmayan gaz da dahil piroliz ürünlerinin özelliklerine farklı etkilere sahip olduğunu

belirlemişlerdir. Isıtma hızının artışıyla aktivasyon enerjisi, metan konsantrasyonu, katı ürünün yüzey alanı artmış, katı ürün verimi, sıvı ürünlerdeki su içeriği, yoğunluk ve CO<sub>2</sub> konsantrasyonunun azaldığını belirlemişlerdir [50].

Taşar, yaptığı çalışmada mobilya fabrikası atık tozlarının pirolizini gerçekleştirmişlerdir. Maksimum sıvı ürün verimini 500 °C’de yapılan piroliz sonucu %57,16 olarak bulmuşlardır. Maksimum katı ürün verimini yine 500 °C’de NaOH katalizörü ile hazırlanan peletlerin pirolizi sonucunda %27,63 olarak belirlemişlerdir. En yüksek gaz ürün verimini ise 700 °C’de gerçekleşen piroliz sonucunda %43,43 olarak elde etmişlerdir. Elde edilen katı ürünleri bazı spektroskopik ve kromatografik yöntemler ile karakterize etmişlerdir [51].

Özbay, yaptığı piroliz çalışmasında biyokütle kaynağı olarak melamin kaplı yonga levha, sarıçam ve doğu kayınıni kullanmıştır. Piroliz çalışması katalizörsüz ortamda ve katalitik piroliz olarak sabit yataklı reaktörde gerçekleştirmiştir. Biyokütle çeşidinin, sıcaklığın ve katalizör tipinin piroliz verimine etkisi incelemiştir. Katalizör olarak Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bazik tuzları ile FeCl<sub>3</sub> Lewis asidini kullanmıştır. Yapılan piroliz çalışmaları sonucunda katalizör tipi, biyokütle çeşidi ve sıcaklığın piroliz ürünlerinin verimine etki ettiğini bulmuştur [52].

Salan, yaptığı piroliz çalışmasında hamur açma işleminde oluşan pulper atıklarının katalitik pirolizini yapmıştır. Katalizör olarak doğal zeolit, sepiyolit ve kırmızı çamuru kullanmıştır. Katalitik piroliz deneylerinde numunenin %5, 10 ve 15’i kadar katalizör kullanmıştır. Katalitik piroliz deneyleri 500 °C piroliz sıcaklığı, 10 °C/dk ısıtma hızı ve 50 ml/dk azot akış hızında 30 dakika sürede gerçekleştirmiştir. Maksimum sıvı ürün verimi %40,28 ile %15 zeolit ilavesinde gerçekleşen katalitik piroliz deneyinde elde etmiştir. Maksimum katı ürün verimini %36,48 ile %5 kırmızı çamur ilavesi ile yapılan katalitik piroliz deneyinde elde etmiştir. Maksimum gaz ürün verimi %21,44 ile 3 mm çapındaki pulper atıklarının pirolizi sonucu elde etmiştir [53].

Şensöz, yaptığı çalışmada biyokütle kaynağı olarak kızılçam odun kabuklarını seçmiş ve sabit yataklı reaktörde piroliz deneylerini gerçekleştirmiştir. 300-500 °C arasındaki reaktör sıcaklıklarında, 7 ve 40 °C/dk ısıtma hızlarında piroliz ürün verimini araştırmıştır. Piroliz sonucu elde edilen ürünlerin verimleri deney

koşullarına bağlı olarak etkilenmiştir. Maksimum sıvı ürün verimi 450 °C’de elde etmiştir. Sıvı ürünleri FT-IR analiziyle karakterize etmiştir [54].

Morali ve arkadaşları, yaptıkları çalışmada biyoyağ ve biyocharın fiziksel ve kimyasal özelliklerini araştırmak için gürgen kabuklarını piroliz etmişler ve optimum piroliz koşullarını belirlemişlerdir. Piroliz deneylerini 7, 15, 30, 50 °C/dk ısıtma hızlarında 400, 450, 500, 550 ve 600 °C piroliz sıcaklıklarında ve 50, 100, 150 ml/dk azot akış hızlarında yapmışlardır. Maksimum biyoyağ ve biyochar verimi %24,67 ve %40,30 olarak elde etmişlerdir. Biocharın FTIR, BET, SEM analizlerini yaparak karakterize etmişlerdir. Piroliz deneyleri sonucunda elde edilen biyoyağın sıvı yakıt olarak ve biocharın ise aktif karbon üretiminde kullanılabileceğini tespit etmişlerdir [55].



### 3.1.2 Halloysit

Bu katalitik piroliz çalışmasında katalizör olarak 250, 400, 600 ve 1000 °C sıcaklıklarda tüp fırında 10 °C/dk ısıtma hızında iki saat süre ile kalsine edilmiş doğal bir nanotüp olan halloysit kullanılmıştır. Halloysit Tuzla/İstanbul, Esan Eczacıbaşı Endüstriyel Hammaddeler Sanayi ve Ticaret A.Ş.'den temin edilmiştir. Halloysitin kimyasal analizi Çizelge 3.1'de gösterilmiştir.

**Çizelge 3.1:** Halloysitin kimyasal analizi [62].

|                                    |       |
|------------------------------------|-------|
| SiO <sub>2</sub> (%)               | 47,30 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%) | 35,90 |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%) | 0,20  |
| TiO <sub>2</sub> (%)               | 0,10  |
| CaO (%)                            | <0,1  |
| MgO (%)                            | 0,10  |
| Na <sub>2</sub> O (%)              | <0,1  |
| K <sub>2</sub> O (%)               | <0,1  |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)  | 0,60  |
| MnO (%)                            | <0,1  |
| SO <sub>3</sub> (%)                | 0,31  |
| LOI (%)                            | 15,20 |

### 3.1.3 Kullanılan kimyasallar

Biyoyağlar ve örneklerin analizinde diklorometan (Sigma-Aldrich), sülfürik asit (Norateks) ve aseton (Sigma-Aldrich) kullanılmıştır.

### 3.1.4 Kullanılan makine ve teçhizatlar

Kızılçam kabuğunun toz haline getirilmesi işleminde Wiley tipi öğütücü (Fritsch Pulverisette 19) makinesi, nem tayini işleminde alüminyum kap ve etüv (Pol-Eko) cihazı, ekstraksiyon işleminde selüloz kartuş ve soxhlet (Şimşek Laborteknik) cihazı, kül tayininde porselen kroze ve kül fırını (Nabertherm p 330), biyoyağın diklorometandan ayrılması işleminde döner buharlaştırıcı cihazı (Heidolph Advantage ML-G1) , Termogravimetrik analizlerde TGA cihazı (Hitachi Hi-Tech STA7200) ve seramik pan, kimyasal fonksiyonel grupların belirlenmesinde FT-IR cihazı (Bruker Tensor 37), piroliz deneyinde piroliz cihazı (MSE Pyrolysis 850) kullanılmıştır.

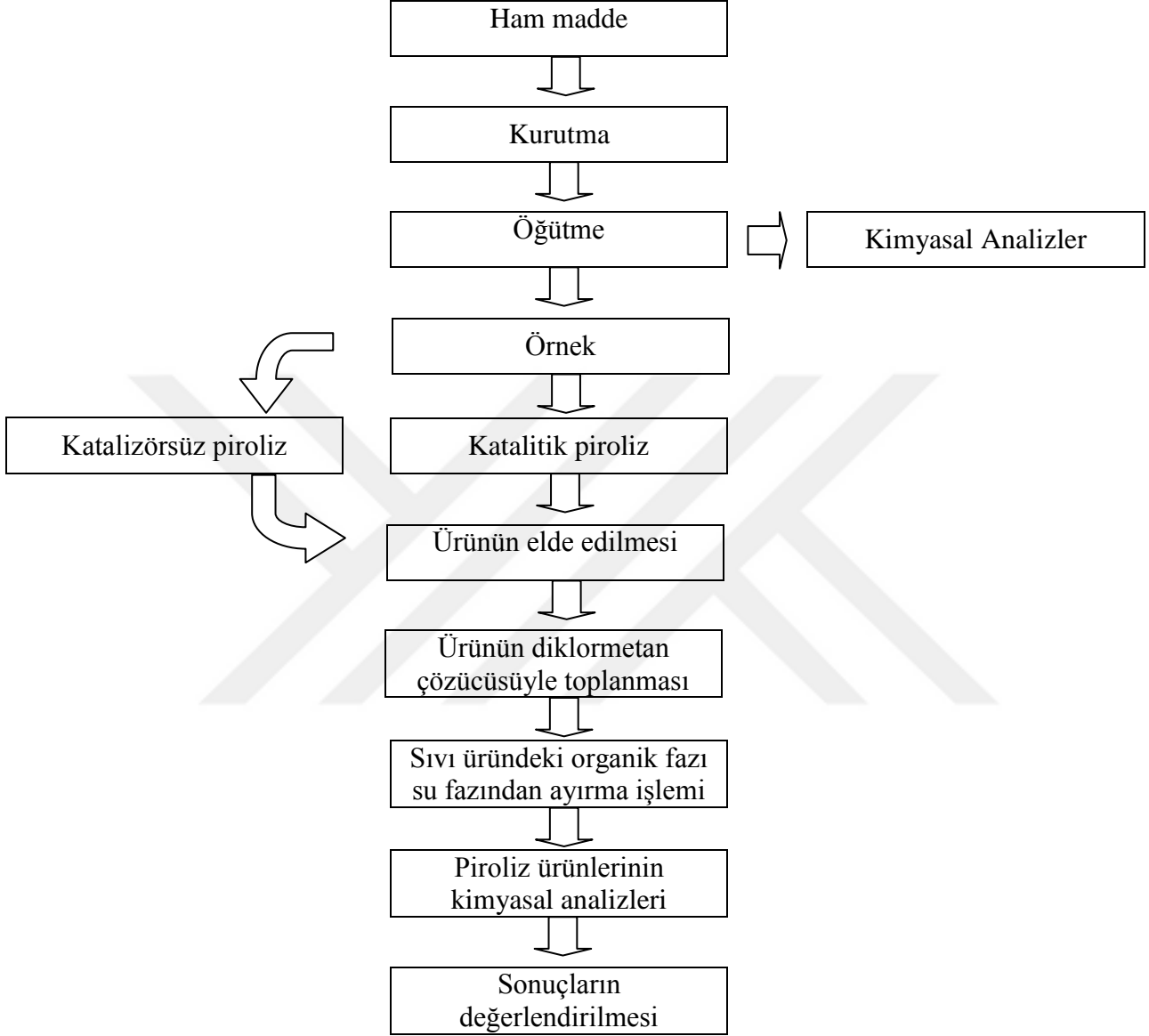
Hammaddenin ve piroliz ürünlerinin karakterizasyonunda elementel analiz cihazı (Elemantar vario micro), GC-MS cihazı (Agilent/7890A GC-5975C MSD), HPLC cihazı (Agilent-1260) ve vialler kullanılmıştır.



## 3.2 Yöntem

### 3.2.1 Tez çalışmasında uygulanan iş akışı

Piroliz çalışmasında uygulanan iş akışı Şekil 3.3’de gösterilmiştir.



Şekil 3.3: Tez çalışmasında uygulanan iş akışı

### 3.2.2 Kızılçam kabuğunun karakterizasyonu

Temin edilen kızılçam kabukları 15 gün süreyle hava kurusu rutubete gelmesi için Orman Fakültesi laboratuvarında bekletilmiştir. Hava kurusu rutubete getirilen kızılçam kabukları Wiley tipi (Fritsch Pulverisette 19) öğütücüde öğütülerek Şekil 3.4’de gösterilen toz haline getirilmiştir. 0,1 mm’den küçük parçacık boyutuna sahip örnekler kimyasal analiz ve piroliz deneyi için kilitli poşetlerde saklanmıştır.



**Şekil 3.4:** Kızılçam kabuğu ve öğütülmüş hali

### 3.2.2.1 Nem tayini

Kimyasal analiz için hazır hale getirilen örneklerden 0,5-2 gr arasında tartılarak darası alınmış alüminyum kap yardımıyla etüvde dört saat  $103\pm 2^{\circ}\text{C}$ 'de bekletilmiştir. Etüvde dört saat bekledikten sonra alınan örnekler 15-20 dakika arası desikatörde soğutulup hassas terazide tartılarak nem miktarları NREL (National Renewable Energy Laboratory) prosedürüne ait aşağıdaki Denklem 3.1'e göre hesaplanmıştır [56].

$$\text{Nem (\%)} = \frac{A-B}{A} \times 100 \quad (3.1)$$

A= Örneğin başlangıç ağırlığı (g)

B= Örneğin etüvde kurutulduktan sonraki ağırlığı (g)

### 3.2.2.2 Kül tayini

Üç adet boş porselen kroze kül fırınına (Nabertherm p 330) koyulmuştur. Yaklaşık üç saat kül fırınında kaldıktan sonra boş porselen krezeler çıkarılıp desikatörde soğumaya bırakılmıştır. 30 dakika desikatörde kalan boş porselen krezeler alınıp hassas terazide tartılarak boş porselen krezelerin darası belirlenmiştir. Sonra darası alınan boş porselen krezelere örnekler koyulmuş ve kül fırınına yerleştirildikten sonra  $575^{\circ}\text{C}$ 'de dört saat kül fırınında bekletilmiştir. Dört saat sonra örnekler kül fırınından çıkarılarak desikatöre koyulmuştur. Desikatörde 40 dakika bekletildikten

sonra hassas terazide tartımları yapılarak kül miktarları NREL (National Renewable Energy Laboratory) prosedürüne ait aşağıdaki Denklem 3.2'ye göre hesaplanmıştır. [57].

$$\text{Kül miktarı (\%)} = \frac{A-B}{C} \times 100 \quad (3.2)$$

A= Kül ve krozenin ağırlığı (g)

B=Krozenin ağırlığı (g)

C=Örneğin başlangıç fırın kurusu ağırlığı (g)

### 3.2.2.3 Ekstraktif madde tayini

Üç adet selüloz kartuşa 10-12 gr arasında kızılçam kabuğu tozu koyularak üzeri filtre kâğıdı ile kapatılmıştır. Örnekler soxhlet cihazında aseton yardımıyla ekstraksiyon işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlem yaklaşık 6-24 saat arası devam etmiştir. Balonlardaki ekstraktif maddeyi asetondan ayırmak için döner buharlaştırıcı kullanılmıştır. Balonda kalan ekstraktif madde hassas terazide tartılarak ekstraktif madde miktarı NREL (National Renewable Energy Laboratory) prosedürüne ait aşağıdaki Denklem 3.3'e göre hesaplanmıştır [58].

$$\text{Ekstraktif madde miktarı (\%)} = \frac{A-B}{C} \times 100 \quad (3.3)$$

A = Kap ve ekstraktiflerin ağırlığı (g)

B = Kabin ağırlığı (g)

C= Örneğin fırın kurusu ağırlığı (g)

### 3.2.2.4 Lignin tayini

İlk olarak tam kuru 0,3 gr odun örneği tartılarak deney tüpüne alındı ve üzerine 3 ml %72'lik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eklenmiştir. Deney tüplerin ağzı plastik kapak ile kapatıldıktan sonra vortex yardımıyla karıştırılıp ve 30 °C'ye ayarlanmış su banyosuna konulmuştur. Karışım yaklaşık bir saat su banyosunda durduğu süre boyunca 10 dakika arayla su banyosundan alınıp karıştırılarak tekrar su banyosuna konulmuştur. Bu işlem bittikten sonra karışım 100 ml'lik otoklav şişesine koyulmuştur. Üzerine 84 ml saf su ilave edilerek otoklavda 1 saat 121 °C' de bekletilmiştir. Otoklavdaki işlem bittikten sonra karışım, darası alınmış 3 nolu cam krozelerde vakum altında süzme işlemi yapılmıştır. Süzme işlemi bittikten sonra cam krozeler sıcaklığı 103±2 °C'ye

ayarlanmış etüve alınmıştır. Cam krozeler etüvde bir gün süre ile bekletildikten sonra desikatöre alınmıştır. Desikatörde 15-20 dakika arası bekletilen cam krozeler tartılarak NREL (National Renewable Energy Laboratory) prosedürüne ait Denklem 3.4'de hesaplanmıştır [59].

$$\text{Klason lignin (\%)} = \frac{(A-B)-(C-B)}{D} \times 100 \quad (3.4)$$

A= Cam kroze ve ligninin ağırlığı (g)

B= Cam krozenin ağırlığı (g)

C= Cam kroze ve külün ağırlığı (g)

D= Başlangıç fırın kurusu örnek ağırlığı (g)

Asit çözümlü lignin analizi otoklavdan çıkarılıp vakum altında süzme işleminden geçtikten sonra süzüntüden yaklaşık 50 ml alınır ve deiyonize suyla uygun oranda seyreltilerek 205 nm'de Uv-vis spektrofotometre yardımıyla absorbanslar okunmuştur. Asitin etkisini sıfırlamak için aynı işlem %4 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içinde yapılmıştır. Asit çözümlü lignin NREL (National Renewable Energy Laboratory) prosedürüne ait aşağıdaki Denklem 3.5'de hesaplanmıştır [59].

$$\text{Asitte çözümlü lignin (\%)} = \frac{A \times 0,0791 \times B}{C} \quad (3.5)$$

A= Uygun dalga boyundaki örnek için ortalama UV-Vis absorbansı

B= Seyreltme faktörü

C= Örneğin fırın kurusu ağırlığı (g)

### 3.2.2.5 Selüloz ve hemiselüloz tayini

Selüloz ve hemiselüloz tayini için otoklavdan çıkan karışımın vakum altında süzülmesiyle elde edilen süzüntüden 20 ml alınmış ve kalsiyum karbonat (CaCO<sub>3</sub>) ile nötralize edilmiştir. Örnek nötralize edildikten sonra 0,20 µm filitreden geçirilerek viallere konularak analiz için hazır hale getirilmiştir. HPLC analizleri için D-glukoz, D-ksiloz, D-galaktoz, L-arabinoz ve D-mannoz şekerinin uygun konsantrasyonları hazırlanmış ve 5 farklı nokta için kalibrasyon grafiği hazırlanmıştır. Örnekteki mono şekerler Bursa Teknik Üniversitesi Orman Fakültesi Enstrümantal Analiz Laboratuvarı'ndaki HPLC (Agilent) cihazında Shodex SP0810 kolon ve refraktif indeks dedektör yardımıyla 80 °C'de 0,5 ml/dk akış hızında analiz yapılmıştır.

Hemiselüloz ve selüloz miktarları NREL (National Renewable Energy Laboratory) prosedürüne ait aşağıdaki Denklem 3.6 ve 3.7'de hesaplanmıştır [59].

$$\text{Selüloz (\%)} = \frac{A \times 0,9}{B} \times 100 \quad (3.6)$$

A= Glukozun ağırlığı (g)

B= Örneğin fırın kurusu ağırlığı (g)

$$\text{Hemiselüloz (\%)} = \frac{((A+B) \times 0,88) + (C \times 0,9)}{D} \times 100 \quad (3.7)$$

A= Ksilozun ağırlığı (g)

B= Arabinozun ağırlığı (g)

C= Galaktozun ağırlığı (g)

D= Örneğin fırın kurusu ağırlığı (g)

#### **3.2.2.6 Kızılçam kabuğunun elementel analizi**

Örneklerin karbon, hidrojen, azot ve kükürt miktarları Artvin Çoruh Üniversitesi Bilim Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde bulunan elementel analiz cihazı (Elementar vario micro) ile belirlenmiştir. Elementel analiz sonuçlarının yardımıyla örneklerin ısı değeri Dulong formülüyle aşağıdaki Denklem 3.8'e göre hesaplanmıştır [60,61].

$$\text{Isıl değer (MJ/kg)} = 33,83 (C) + 144,3 (H - (O/8)) \quad (3.8)$$

#### **3.2.2.7 Kızılçam kabuğunun TGA analizi**

Piroliz deneylerinde biyokütle kaynağı olarak seçilip ham madde olarak kullanılan kızılçam kabuğunun ısı davranışı Bursa Teknik Üniversitesinin Orman Fakültesi Enstrümental Analiz Laboratuvarında bulunan TGA (Hitachi Hi-Tech STA7200) cihazında 10 °C/dk ısıtma hızında oda sıcaklığından başlayarak 800 °C'ye kadar ısıtılarak incelenmiştir.

#### **3.2.3 Halloysitin karakterizasyonu**

Katalitik piroliz deneylerinde katalizör olarak kullanılan halloysitin TGA, XRD, FT-IR, SEM ve BET analizleri yapılarak karakterize edilmiştir.

### **3.2.3.1 Halloysitin termal davranışı**

Piroliz deneylerinde katalizör olarak kullanılan halloysitin ısıl davranışı Bursa Teknik Üniversitesi Orman Fakültesi Enstrümantal Analiz Laboratuvarındaki TGA (Hitachi Hi-Tech STA7200) cihazında 10 °C/dk ısıtma hızında oda sıcaklığından 800 °C'ye kadar ısıtılarak incelenmiştir.

### **3.2.3.2 Halloysitin XRD analizi**

Katalitik piroliz deneylerinde katalizör olarak kullanılan halloysitin kristal yapısı CuK $\alpha$  ışınmasında 40 kV ve 40 mA koşullarında Anadolu Üniversitesinde bulunan XRD (Bruker D8 Advance) cihazında incelenmiştir.

### **3.2.3.3 Halloysitin FT-IR analizi**

Katalitik piroliz çalışmalarında katalizör olarak kullanılan halloysitin spektrumu Bursa Teknik Üniversitesi Orman Fakültesi Enstrümantal Analiz Laboratuvarında bulunan FT-IR (Bruker Tensor 37) cihazında yapılmıştır.

### **3.2.3.4 Halloysitin SEM analizi**

Katalitik piroliz çalışmalarında katalizör olarak kullanılan halloysitin morfolojik karakterizasyonları Anadolu Üniversitesi'nde bulunan taramalı elektron mikroskopunda (Zeiss ultraplus) gerçekleştirilmiştir.

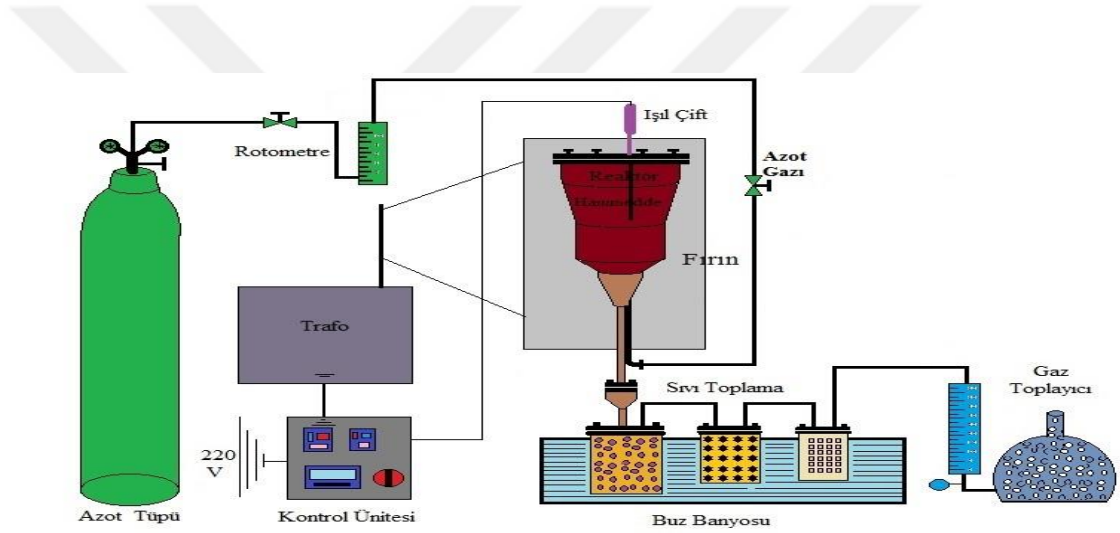
### **3.2.3.5 Halloysitin BET Analizi**

Katalitik piroliz deneylerinde katalizör olarak kullanılan halloysitin gözenek hacmi, gözenek dağılımı ve yüzey alanı belirlemek için Bursa Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliğindeki yüzey alanı ve gözenek boyutu analiz (Micrometrics Tristar II) cihazı kullanılmıştır. BET analizi vakum altında ve 300 °C sıcaklıkta degaz işleminden sonra yapılmıştır.

### **3.2.4 Piroliz**

Katalizörlü ve katalizörsüz piroliz deneyleri piroliz cihazında (MSE Pyrolysis 850) yapılmış ve piroliz ünitesinin düzeneğini Şekil 3.5'de gösterilmiştir. Katalitik piroliz deneylerine başlamadan önce optimum piroliz sıcaklığını belirlemek için 400, 450, 500, 550, 600 °C sıcaklıklarda iki tekrarlı katalizörsüz piroliz deneyleri gerçekleştirilmiştir. Yapılan katalizörsüz piroliz deneyleri sonucunda optimum piroliz sıcaklığı 500 °C olarak belirlenmiştir.

Katalitik piroliz çalışmasında kullanılan hammadde, katalizör olarak kullanılan halloysit etüvde kurutulduktan sonra yaklaşık 90 g hammadde ve hammaddenin %5, 10, 15 ve 20'sine tekabül eden miktarlarda halloysit hassas terazide tartılarak retorta yerleştirilmiştir. Retort reaktöre yerleştirildikten sonra üst kapağı kapatılarak vidalar iyice sıkılıp hava alması önlenerek sıvı ürünlerin toplanacağı üç adet balon joje tuz-buz karışımı ile soğutulmuştur. Üç adet balon joje ve tuzak şişesi plastik borular ile birbirine bağlanarak düzenek kurulduktan sonra azot gazı açılarak düzenekteki azot akışı 100 ml/dk olacak şekilde ayarlanmıştır. Piroliz ünitesi açılarak 10 °C/dk ısıtma hızında ısıtma işlemine başlanmıştır. Sıcaklık piroliz çalışmasının gerçekleştireceği 500 °C'ye ulaştığında 30 dk süre bu sıcaklıkta bekletilerek katalitik piroliz işlemi sonlandırılmıştır.



**Şekil 3.5:** Piroliz düzeneği

Katalitik piroliz işleminden sonra sıvı ürünlerin toplandığı üç adet balon joje diklorometan ile geri kazanılarak 250 ml'lik ayırma hunisine alınmıştır. Ayırma hunisindeki sıvı ürünün su fazı yoğunluk farkından yararlanarak su fazını ayırdıktan sonra sıvı ürünün organik fazı diklorometandan döner buharlaştırıcı cihazı yardımıyla ayrılmıştır. Kaynama noktası farkından faydalanarak 50 °C'ye ayarlanmış döner buharlaştırıcıda diklorometan uçurularak sıvı ürünün organik fazı elde edilmiştir.

### 3.2.4.1 Piroliz ürünleri

Piroliz işlemi sonrasında katı ürün (biochar), sıvı ürün (organik faz+ su fazı) ve gaz ürün elde edilmektedir. Elde edilen bu ürünlerden sıvı ürünün organik fazı Şekil

3.6(a)'da, sıvı ürünün su fazı Şekil 3.5(b)'de ve katı ürün Şekil 3.5(c)'de gösterilmiştir.



**Şekil 3.6:** a:Sıvı ürün (organik faz), b: Sıvı ürün (su fazı), c:katı ürün

Piroliz sonucu elde edilen ürünlerin verimi aşağıdaki formüller yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\text{Katı ürün (\%)} = (\text{Katı ürün (gr)}/\text{Beslenen hammadde (g)}) \times 100$$

$$\text{Sıvı ürün (\%)} = (\text{Sıvı ürün (gr)}/\text{Beslenen hammadde (g)}) \times 100$$

$$\text{Gaz ürün (\%)} = 100 - (\text{Katı ürün (\%)} + \text{Sıvı ürün (\%)})$$

#### **3.2.4.2 Piroliz Ürünlerinin Karakterizasyonu**

Optimum piroliz koşullarında elde edilen sıvı ürünler bazı spektroskopik ve kromatografik yöntemlerle karakterize edilmiştir.

#### **3.2.4.3 Piroliz sıvı ürünlerin GC-MS analizi**

Piroliz sonucu elde edilen sıvı ürün GC-MS analizi için öncelikle aseton ile %6'lık çözeltisi hazırlanmıştır. Çözelti bir gün süre ile buzdolabında bekletilip çökme olup olmadığı kontrol edilmiştir. Balon jodedeki çözeltiyi şırınga yardımıyla alıp 0,2 µl'lik filtreden geçirilerek viallere alındıktan sonra filtrelenmiş ve seyreltilmiş sıvı ürün GC-MS analizine hazır hale getirilmiştir. Piroliz sıvı ürünlerin GC-MS analizi Bursa Teknik Üniversitesi Kimya bölümünde marka GC-MS (Agilent) cihazında, fırın 4 dakika 45 °C'de tutulup, 3 °C/dk ısıtma hızında 280 °C'ye kadar ısıtılıp 280 °C'de 20 dakika bekletilerek, 250 °C enjektör sıcaklığında, 30:1 split oranında ve 1 ml/dk helyum taşıyıcı gaz akışında analizi yapılmıştır.

#### **3.2.4.4 Piroliz sıvı ürünlerin elementel analizi**

Piroliz sıvı ürünlerin elementel analizi Anadolu Üniversitesi Kimya bölümü laboratuvarında Elementar vario EL III marka cihazda, 1150 °C yanma tüpü sıcaklığı, 850 °C indikatör tüpü sıcaklığı ve katalizör olarak volfram oksit



bulunduğu ortamda yapılmıştır. Katalitik piroliz çalışması sonucu elde edilen sıvı ürünlerin ısıl değerleri Dulong formülü ile hesaplanmıştır [60,61].

#### **3.2.4.5 Piroliz sıvı ürünün FT-IR spektrumları**

Piroliz sıvı rnlerin FT-IR spektrumları Bursa Teknik Üniversitesi Orman Fakültesi Orman Endüstri Mühendisliği enstrümental laboratuvarında FT-IR (Bruker tensor 37) cihazında alınmıştır.

#### **3.2.4.6 Piroliz katı ürünün elementel analizi**

Piroliz katı ürünlerin elementel analizi (N,S,H,C) Artvin oruh Üniversitesi Bilim Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde Enstrümental laboratuvarındaki Elemanter vario micro marka cihaz ile gerçekleştirilmiştir. Isıl değerler Dulong formülüyle hesaplanmıştır [60,61].

## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 4.1 Kızılçam (*Pinus brutia* Ten.) Kabuğunun Özellikleri

Bu çalışmada biyokütle kaynağı olarak kullanılan kızılçamın nem tayin sonuçları Çizelge 4.1’de, kül tayini sonuçları Çizelge 4.2’de, ekstraktif madde tayini sonuçları Çizelge 4.3’de, lignin analizi sonuçları Çizelge 4.4’de, şeker analizi sonuçları Çizelge 4.5’de, şeker analizine ait HPLC kromatogramı Şekil 4.1’de, elementel analiz sonuçları Çizelge 4.6’da, TGA eğrisi Şekil 4.2’de ve kızılçam kabuğunun TGA sonuçları Çizelge 4.7’de verilmiştir.

Çizelge 4.1.’de gösterildiği üzere kızılçam kabuğunun nem oranı %14,28 olarak bulunmuştur. Literatüre bakıldığında biyokütlenin piroliz işlemi yapılabilmesi için neminin %10’dan az olması gerektiği belirtilmiştir[63]. Bu çalışmada kullanılan biyokütlenin nem oranı %10’dan fazla bir değer olduğu için kızılçam kabuğu piroliz işlemi öncesi kurutulmuştur.

**Çizelge 4.1:** Kızılçam kabuğunun nem tayini sonuçları.

| Örnek | Dolu vezin (g) | Boş vezin (g) | Örnek Ağırlığı (g) | Nem (%) | Ortalama+Standart sapma |
|-------|----------------|---------------|--------------------|---------|-------------------------|
| 1     | 4,32           | 3,05          | 1,49               | 14,43   |                         |
| 2     | 4,64           | 3,06          | 1,84               | 14,26   | 14,28±0,47              |
| 3     | 4,45           | 3,05          | 1,63               | 14,13   |                         |

Çizelge 4.2’de görüldüğü üzere kızılçam kabuğundaki kül oranı %1,06 olarak bulunmuştur. Literatürde kızılçam kabuğunun kül içeriğinin %1,08 olduğu rapor edilmiştir [64]. Bulunan sonucun literatür ile uyumlu olduğu görülmektedir.

**Çizelge 4.2:** Kızılçam kabuğunun kül tayini sonuçları.

| Örnek | Dolu kroze (g) | Boş kroze (g) | Örnek Ağırlığı (g) | Kül miktarı (%) | Ortalama+Standart sapma |
|-------|----------------|---------------|--------------------|-----------------|-------------------------|
| 1     | 26,23          | 26,22         | 1,55               | 1,13            |                         |
| 2     | 25,49          | 25,48         | 1,44               | 1,01            | 1,06±0,05               |
| 3     | 24,64          | 24,62         | 1,60               | 1,04            |                         |

Çizelge 4.3’de görüldüğü üzere kızılçam kabuğundaki ekstraktif madde oranı %11,52 olarak belirlenmiştir. Literatüre bakıldığında kabuktaki ekstraktif madde oranı %2-25 arasında değiştiği belirtilmektedir [19]. Bulunan değerlerin literatür ile uyumlu olduğu görülmektedir.

**Çizelge 4.3:** Kızılçam kabuğunun ekstraktif madde tayini sonuçları\*.

| Örnek | Dolu balon (g) | Boş balon (g) | Örnek Ağırlığı (g) | Ekstraktif madde (%) | Ortalama+Standart sapma |
|-------|----------------|---------------|--------------------|----------------------|-------------------------|
| 1     | 69,65          | 68,60         | 10,90              | 11,31                |                         |
| 2     | 70,92          | 69,83         | 10,72              | 11,84                | 11,52±0,28              |
| 3     | 70,23          | 69,21         | 10,41              | 11,42                |                         |

\* Aseton

Çizelge 4.4’de görüldüğü üzere kızılçam kabuğundaki lignin oranı %57,00 olarak belirlenmiştir. Literatüre bakıldığında ekstrakte edilmiş kızılçam kabuğundaki lignin oranı %57,79 olarak belirtilmiştir [64]. Bulunan değerler literatür ile yakın değere sahip olduğu görülmektedir.

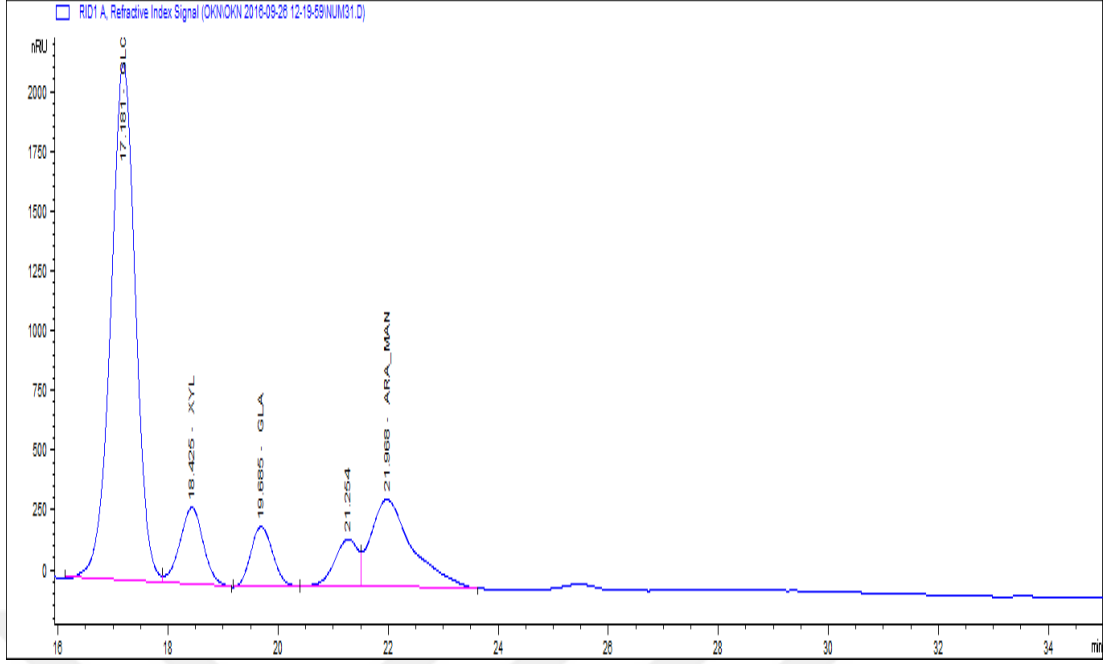
**Çizelge 4.4:** Kızılçam kabuğunun lignin analizi sonuçları.

| Bileşenler            | (%+Standart sapma) |
|-----------------------|--------------------|
| Klason Lignin         | 55,20±0,50         |
| Asitte çözünür lignin | 1,80±0,40          |
| Toplam Lignin         | 57,00±0,90         |

Çizelge 4.5’e bakıldığında kızılçam kabuğunun Glukan oranı %14,7, Ksilan oranı %1,2 galaktan oranı %0,8, Arabinan ve Mannan oranı %2,6, selüloz oranı %14,7, hemiselüloz oranı ise %4,6 olarak belirlenmiştir. Literatürde sığla ağacı kabuğunun selüloz oranı %26,3 ve hemiselüloz oranı %21,6 olarak rapor edilmiştir [65]. Bulunan değerler literatürle kıyaslandığında selüloz ve hemiselüloz oranının daha düşük çıkması yapraklı ağaçların kabuğundaki selüloz ve hemiselüloz oranınının daha fazla olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

**Çizelge 4.5:** Kızılçam kabuğunun şeker analizi sonuçları.

| Bileşenler      | (%+Standart sapma) |
|-----------------|--------------------|
| Glukan          | 14,70±0,39         |
| Ksilan          | 1,20±0,24          |
| Galaktan        | 0,80±0,70          |
| Arabinan+Mannan | 2,60±0,28          |
| Selüloz         | 14,70±0,39         |
| Hemiselüloz     | 4,60±1,22          |



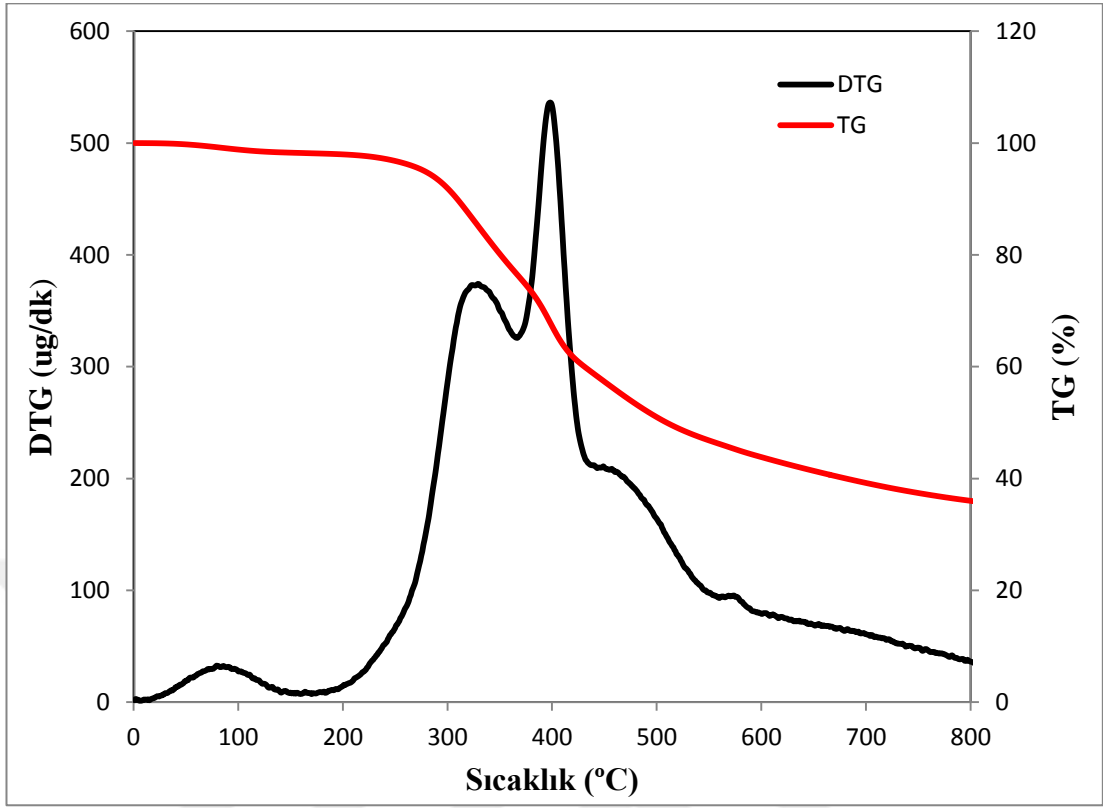
**Şekil 4.1:** Kızılcam kabuğunun şeker analizine ait HPLC kromotogramı

Çizelge 4.6’da verilen kızılcam kabuğunun elementel analiz sonuçları incelendiğinde karbon oranı %50,68, hidrojen oranı %5,92, azot oranı %0,17, kükürt oranı %0,37, oksijen oranı %42,86 ve ısıl değeri 18,26 MJ/kg olarak belirlenmiştir. Literatüre bakıldığında kızılcam kabuğunun ısıl değeri 18,61 MJ/kg olarak rapor edilmiştir [54]. Kızılcam kabuğunun ısıl değeri literatür ile karşılaştırıldığında uyumlu olduğu görülmektedir.

**Çizelge 4.6:** Kızılcam kabuğunun elementel analiz sonuçları.

| Örnek Adı       | C     | O     | H    | N    | S    | Isıl değer (MJ/kg) |
|-----------------|-------|-------|------|------|------|--------------------|
| Kızılcam kabuğu | 50,68 | 42,86 | 5,92 | 0,17 | 0,37 | 18,26              |

Şekil 4.2’de hammaddenin ısıl bozunma eğrisi incelendiğinde 150 °C’ye olan kısım uzaklaşan nemi göstermektedir. Bozunmanın başladığı sıcaklık (Ti) 284,8 °C, maksimum bozunmanın gerçekleştiği sıcaklık (Tp) 384,9 °C, bozunmanın sonlandığı sıcaklık 527,5 °C olarak belirlenmiştir. Literatüre bakıldığında selülozun bozunma sıcaklığı 300-360 °C, hemiselülozun bozunma sıcaklığı 200-260 °C ve lignin bozunma sıcaklığı 280-500 °C olarak rapor edilmiştir [26,68]. Sonuçlar literatür ile kıyaslandığında uyumlu oldukları görülmektedir. Çizelge 4.7’de kızılcam kabuğunun TGA sonuçları verilmiştir.



Şekil 4.2: Kızılcam kabuğunun TGA eğrisi

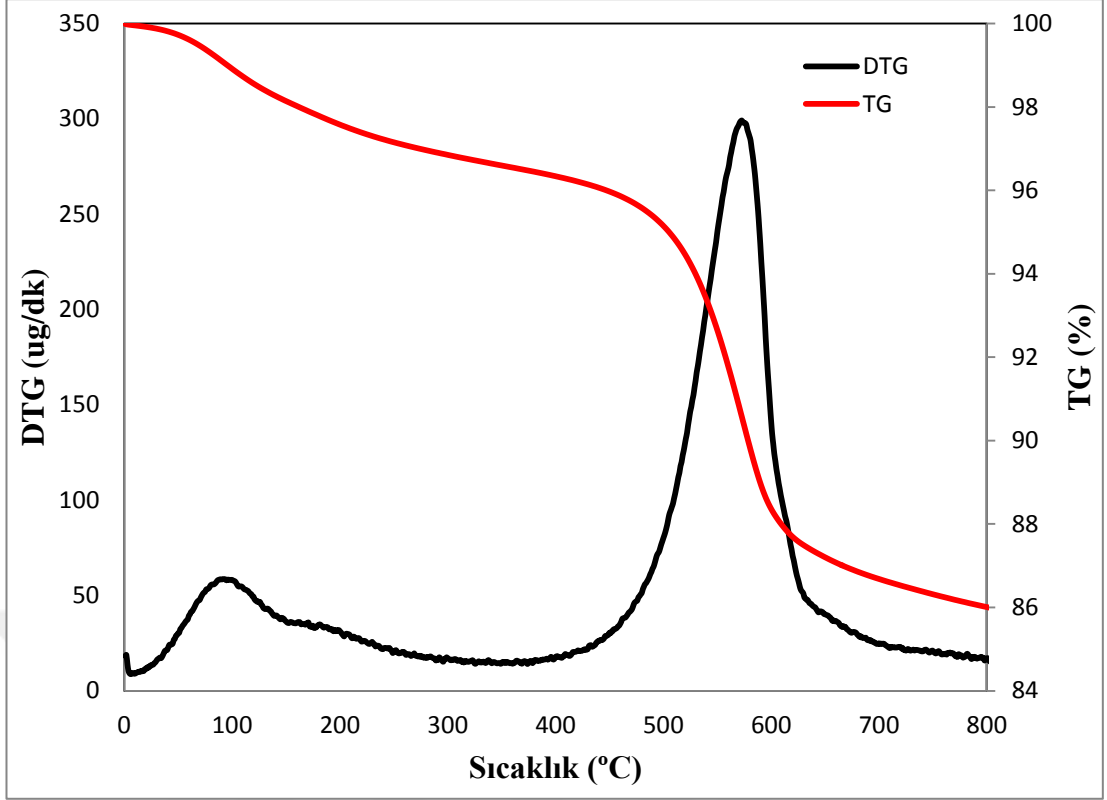
Çizelge 4.7: Kızılcam kabuğunun TGA sonuçları.

| Numune          | Ti (°C) | Tp (°C) | Ts (°C) | Kalıntı (%) |
|-----------------|---------|---------|---------|-------------|
| Kızılcam kabuğu | 284,8   | 384,9   | 527,5   | 31,2        |

#### 4.2 Halloysitin Özellikleri

Bu çalışmada katalizör olarak kullanılan halloysitin TGA eğrisi Şekil 4.3’de, TGA sonuçları Çizelge 4.8’de, kalsinasyon deneyi sonuçları Çizelge 4.8’de, X ışını kırınım deseni Şekil 4.4’de, FT-IR spektrumu Şekil 4.5’de, SEM analizi Şekil 4.6’da ve BET analizi sonuçları Çizelge 4.9’da verilmiştir.

Şekil 4.3’de halloysitin ısıl bozunması incelendiğinde 150 °C’ye kadar olan kısım uzaklaşan nemi göstermektedir. Bozunmanın başladığı sıcaklık (Ti) 466,7 °C olarak belirlenmiştir. Maksimum bozunmanın olduğu sıcaklık (Tp) 572,7 °C ve bozunmanın bitiş sıcaklığı (Ts) 618,4 °C olarak belirlenmiştir.

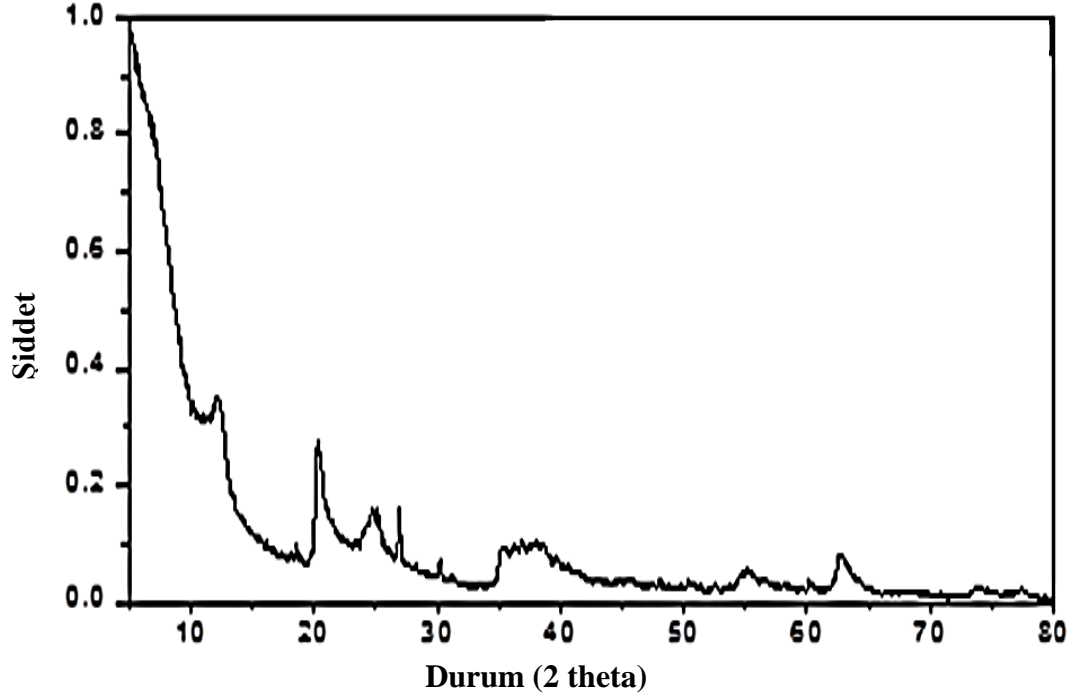


Şekil 4.3: Halloysitin TGA eğrisi

Çizelge 4.8: Halloysitin TGA sonuçları.

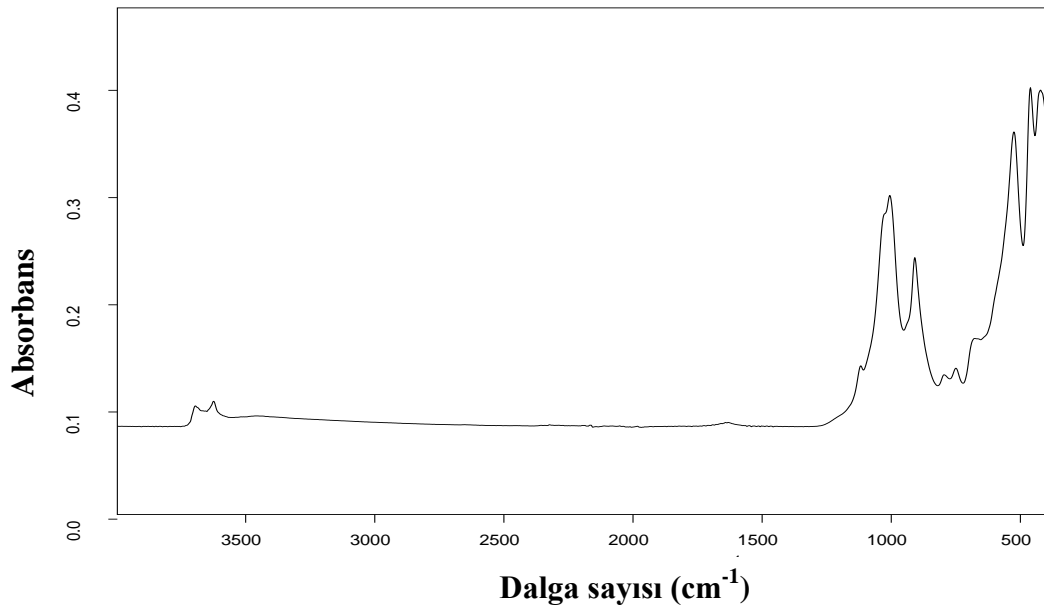
| Numune    | Ti (°C) | Tp (°C) | Ts (°C) | Kalıntı (%) |
|-----------|---------|---------|---------|-------------|
| Halloysit | 466,7   | 572,7   | 618,4   | 84,14       |

Şekil 4.4’de halloysitin XRD analizi incelendiğinde halloysitin karakteristik pikleri olan 20,1 theta silika ve 12,8 theta alümina bileşenlerinin varlığını göstermektedir. XRD analizinde bulunan piklerin literatür ile uyumlu oldukları görülmektedir [86].



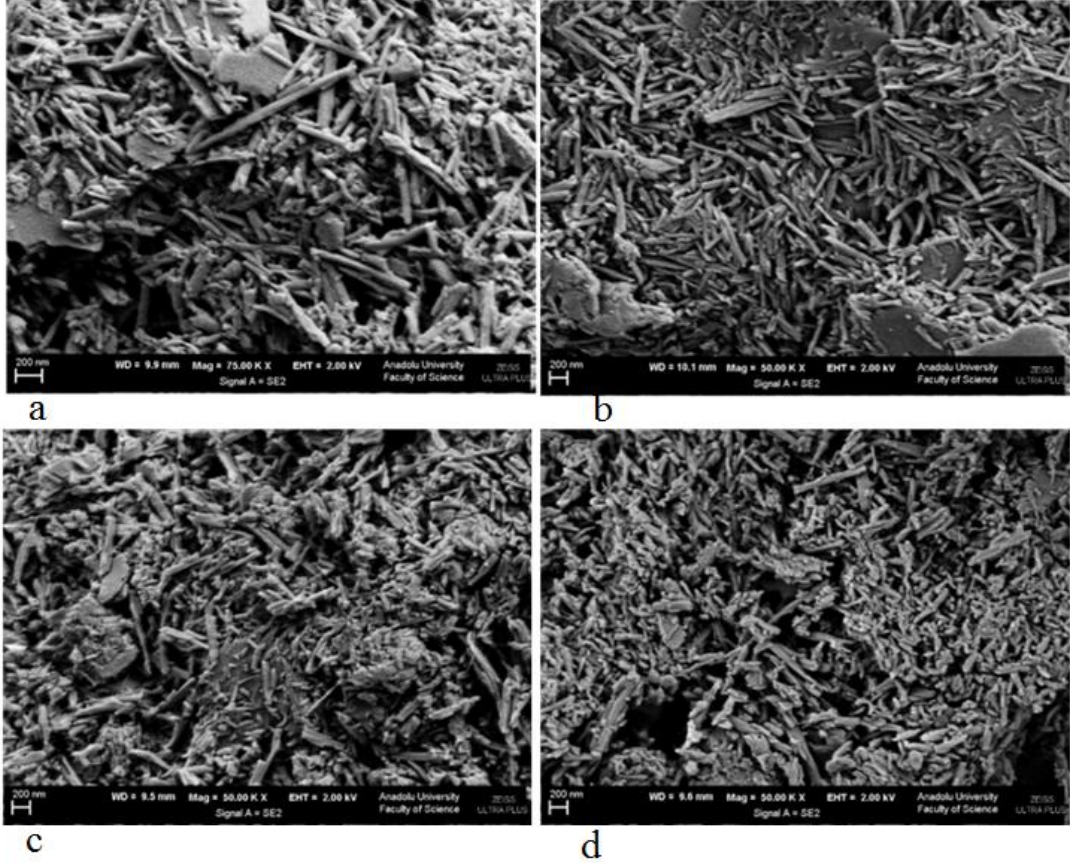
Şekil 4.4: Halloysitin X ışını kırınım deseni

Şekil 4.5'deki katalizör olarak kullanılan halloysitin FT-IR spektrumu incelendiğinde  $3695-3620\text{ cm}^{-1}$  aralığı  $\text{-OH}$  gerilme titreşim bandını,  $1010-960\text{ cm}^{-1}$  Si-O-Si titreşim bandını ve  $565-495\text{ cm}^{-1}$  Si-O-Al titreşim bandını göstermektedir. Bulunan gerilme titreşim gerilme bandlarının literatür ile uyumlu olduğu görülmüştür [86].



Şekil 4.5: Halloysitin FT-IR spektrumu

Şekil 4.6 incelendiğinde kalsine sıcaklığı arttığında kümelenmenin daha fazla olduğu görülmektedir. SEM görüntüleri incelendiğinde halloysitin tübüler yapıda olduğu görülmektedir. Halloysitin tübüler yapıda olması halloysitin doğal bir nanotüp olduğunu ispatlamaktadır.



**Şekil 4.6:** Kalsine edilmiş halloysitin SEM analizi sonuçları (a:250 °C, b:400 °C, c:600 °C, d:1000 °C)

Çizelge 4.9 incelendiğinde halloysitin kalsine sıcaklığı artışına bağlı olarak BET yüzey alanında düşüş görülmüştür. Gözenek hacmi, kalsine sıcaklığı artışına bağlı olarak artış göstermiş fakat 1000 °C’de düşmüştür. Bu düşüşün halloysitin 600 °C’de bozunmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Gözenek boyutu ise genel olarak kalsine sıcaklığının artışına bağlı olarak artış göstermiş, 600 °C’de düşüş meydana gelmiştir.



**Çizelge 4.9:** Halloysitin BET analizi sonuçları.

| Örnek | Kalsine sıcaklığı (°C) | BET Yüzey Alanı (m <sup>2</sup> /g) | Gözenek Hacmi (cm <sup>3</sup> /g) | Gözenek Boyutu (Å) |
|-------|------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|--------------------|
| HNT   | –                      | 99,37                               | 0,1566                             | 135,6              |
| HNT1  | 250                    | 91,78                               | 0,1592                             | 134,1              |
| HNT 2 | 400                    | 78,81                               | 0,1699                             | 141,8              |
| HNT 3 | 600                    | 75,17                               | 0,1711                             | 127,0              |
| HNT 4 | 1000                   | 18,54                               | 0,0859                             | 188,6              |

### 4.3 Piroliz Çalışması

Piroliz sıcaklığının optimizasyonu için katalizörsüz ortamda 100 ml/dk azot akış hızı ve 10 °C/dk ısıtma hızında 400, 450, 500, 550 ve 600 °C sıcaklıklarda iki tekrarlı piroliz deneyleri yapılmış olup ortalama değerleri alınmıştır. Katalizörsüz ortamda yapılan piroliz deneylerinde maksimum sıvı ürün verimi 500 °C’de alınmıştır. Optimum piroliz sıcaklığı literatürde belirtilen optimum piroliz sıcaklığıyla aynı olduğu belirlendikten sonra katalitik piroliz çalışmaları 500 °C’de gerçekleştirilmiştir.

Katalizörsüz ortamda yapılan piroliz deneylerinde elde edilen piroliz ürün verimlerinin yüzdeleri Çizelge 4.10’da ve dağılımları ise Şekil 4.7’de gösterilmiştir. Şekil 4.7 ve Çizelge 4.10 incelendiğinde, katalizörsüz yapılan piroliz deneylerini incelediğimizde katı ürün verimi 400 °C’de gerçekleştirilen piroliz deneyinde %58,94, 450 °C’de gerçekleştirilen piroliz deneyinde % 51,02, 500 °C’de gerçekleştirilen piroliz deneyinde % 44,67, 550 °C’de gerçekleştirilen piroliz deneyinde %41,31 ve 600 °C’de gerçekleştirilen piroliz deneyinde %39,28 olarak belirlenmiştir. Katalizörsüz yapılan piroliz deneylerinde katı ürün veriminde sıcaklığın artışıyla verimde düşüş meydana gelmiştir.

Sıvı ürün verimleri 400, 450, 500, 550 ve 600 °C’de gerçekleşen piroliz deneylerinde sırasıyla %26,67,%33,82, %43,56, %41,76 ve %42,43 olarak belirlenmiştir. Sıvı ürün veriminde 500 °C’ye kadar sıcaklık artışıyla beraber sıvı ürün veriminde artış meydana gelirken 600 °C’ye çıktığında sıvı ürün veriminde azalma meydana gelmiştir. Katalizörsüz ortamda yapılan piroliz deneylerinde maksimum sıvı ürün verimi 500 °C’de %43,56 olarak belirlenmiştir. Katalizörsüz ortamda yapılan piroliz deneylerinde maksimum sıvı ürün verimi 500 °C’de alınmıştır. Literatürde maksimum sıvı ürünün alındığı piroliz sıcaklığı 450-500 °C arasında olduğu belirtilmiştir [2, 53, 66, 67]. Piroliz sıcaklığının artmasıyla sıvı ürün verimi artıyor

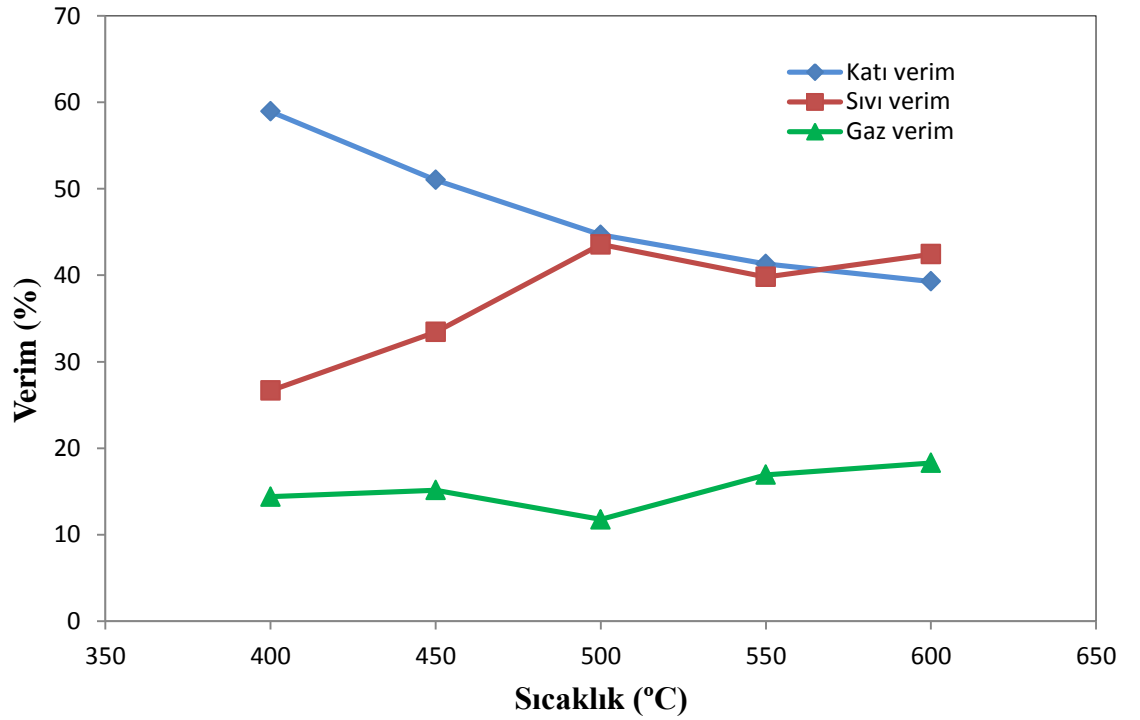
fakat 500 °C'den sonra gaz ürün veriminin artışının daha fazla olmasından dolayı sıvı ürün verimi azalmaya başlıyor. Sıcaklığın artması sıvı ürün verimini 500 °C'ye olumlu etkilerken bu sıcaklıktan sonra olumsuz etkileyerek sürekli olarak düşmesine neden olmuştur.

Gaz ürün verimleri 400, 450, 500, 550 ve 600 °C'de gerçekleşen katalizörsüz piroliz deneylerinde sırasıyla %14,38, %15,14, %11,76, %16,92 ve %18,30 olarak belirlenmiştir. Gaz ürün verimi sıcaklık artışıyla doğru orantılı olarak artış göstermiştir.

**Çizelge 4.10:** Piroliz sıcaklığının optimizasyonu\*.

| Sıcaklık (°C) | Piroliz dönüşümü(%) | Katı verim (%) | Sıvı verim (%) | Gaz verim (%) |
|---------------|---------------------|----------------|----------------|---------------|
| 400           | 41,05               | 58,94±8,24     | 26,67±10,42    | 14,38±2,17    |
| 450           | 48,97               | 51,02±3,18     | 33,82±2,76     | 15,14±0,42    |
| 500           | 55,32               | 44,67±1,03     | 43,56±4,22     | 11,76±3,18    |
| 550           | 58,69               | 41,31±0,75     | 41,76±1,24     | 16,92±2,00    |
| 600           | 60,72               | 39,28±1,34     | 42,43±2,36     | 18,30±1,01    |

\*Isıtma hızı: 10 °C/dk, Azot akış hızı: 100 ml/dk, reaksiyon süresi: 30 dk



**Şekil 4.7:** Katalizörsüz ortamda yapılan piroliz sonucu elde edilen ürünlerinin dağılımı

Piroliz sıcaklığının artışı katı ürün veriminde olumsuz etki yaparak katı ürün verimini düşürürken sıvı ürün veriminde 500 °C'ye artmasını sağlamış 500 °C'den sonra düşmesine neden olmuş, gaz ürün veriminde ise olumlu etki yaparak sürekli artmasını sağlamıştır. Yüksek sıcaklıkta katı üründe meydana gelen ikincil bozunmalar gaz ürün verimini arttırmaktadır [52].

#### **4.4 Katalitik Piroliz Çalışması**

Katalizörsüz ortamda yapılan piroliz deneyleri sonucunda optimum piroliz sıcaklığı 500 °C olarak belirlenmiştir. 500 °C'de kızılcam kabuğunun %5, 10, 15 ve 20'si kadar katalizör (halloysit) ilavesi ile katalitik piroliz deneyleri gerçekleştirilmiştir.

250 °C'de kalsine edilmiş katalizör ilavesi ile yapılan piroliz deneylerinin ürün verimlerinin yüzdeleri Çizelge 4.11'de ve dağılımları ise Şekil 4.8'de verilmiştir.

Çizelge 4.11 ve Şekil 4.8 incelendiğinde, 250 °C'de kalsine edilmiş ve numunenin %5, 10, 15 ve 20'si oranında katalizör ilavesi ile yapılan katalitik piroliz deneyleri sonucunda katı ürün verimleri %45,43, %45,48, %44,66 ve %44,56 olarak belirlenmiştir. Katı ürün verimi katalizör ilavesi %5'den %10'a çıktığında artmış, katalizör ilavesi %10'dan %15'e çıktığında azalmış, katalizör ilavesi %15'den %20'ye çıktığında tekrar azalmıştır.

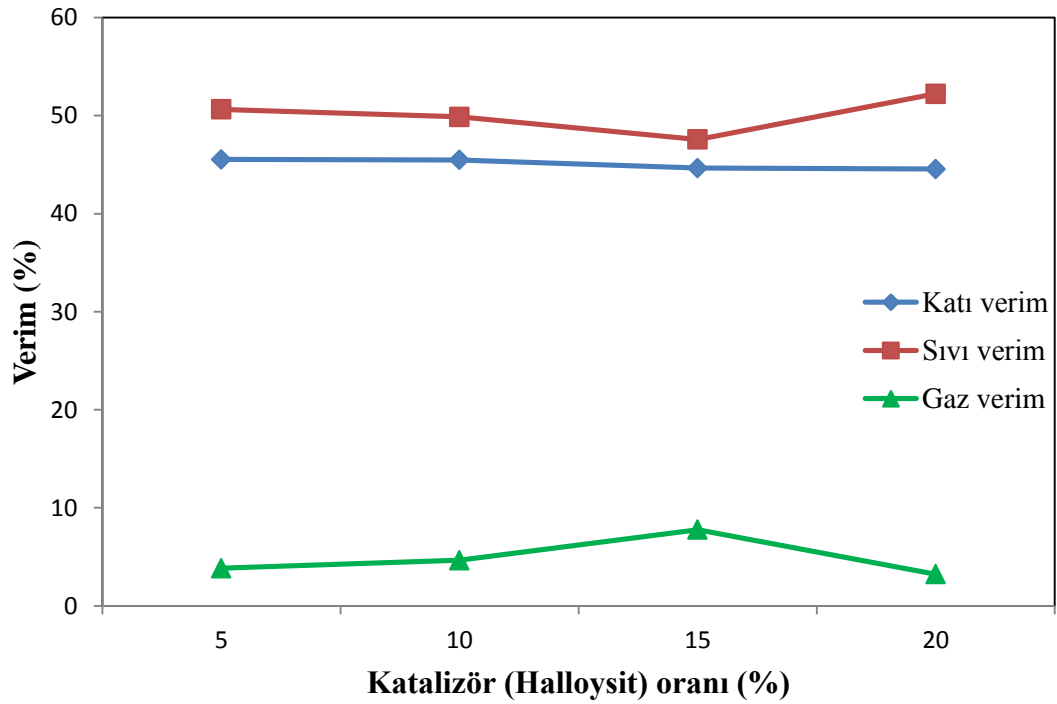
250 °C'de kalsine edilmiş ve numunenin %5, 10, 15 ve 20'si oranında katalizör ilavesi ile yapılan katalitik piroliz deneylerinde sıvı ürün verimleri sırasıyla %50,64, %49,88, %47,57 ve % 52,22 olarak belirlenmiştir. Sıvı ürün verimi katalizör ilavesi %5'den %10'a ve %10'dan %15'e çıktığında azalmış, katalizör ilavesi %20'ye çıktığında artış göstermiştir.

Katalitik piroliz deneylerinde gaz ürün verimi katalizör ilavesi %5'den %15'e kadar olan aralıkta artış göstermiş, %20 katalizör ilavesi ile yapılan katalitik piroliz deneyinde ise azalmıştır.

**Çizelge 4.11:** 250 °C’de kalsine edilmiş halloysit ile yapılan katalitik pirolizin verim sonuçları\*.

| Halloysit oranı (%) | Piroliz dönüşümü (%) | Katı verim (%) | Sıvı verim (%) | Gaz verim (%) |
|---------------------|----------------------|----------------|----------------|---------------|
| 5                   | 54,46                | 45,53±0,08     | 50,64±0,06     | 3,82±0,02     |
| 10                  | 54,52                | 45,48±0,20     | 49,88±0,02     | 4,64±0,22     |
| 15                  | 55,34                | 44,66±0,06     | 47,57±0,13     | 7,77±0,43     |
| 20                  | 55,44                | 44,56±0,61     | 52,22±0,90     | 3,22±0,29     |

\*Isıtma hızı: 10 °C/dk, Azot akış hızı: 100 ml/dk, reaksiyon süresi: 30 dk, piroliz sıcaklığı: 500 °C



**Şekil 4.8:** Kızılçam kabuğunun 250 °C’de kalsine edilmiş halloysit ile yapılan katalitik piroliz ürünlerin dağılımı

400 °C’de kalsine edilmiş katalizör ilavesi ile yapılan piroliz deneylerinin ürün verimlerinin yüzdeleri Çizelge 4.12’de ve dağılımları da Şekil 4.9’da verilmiştir.

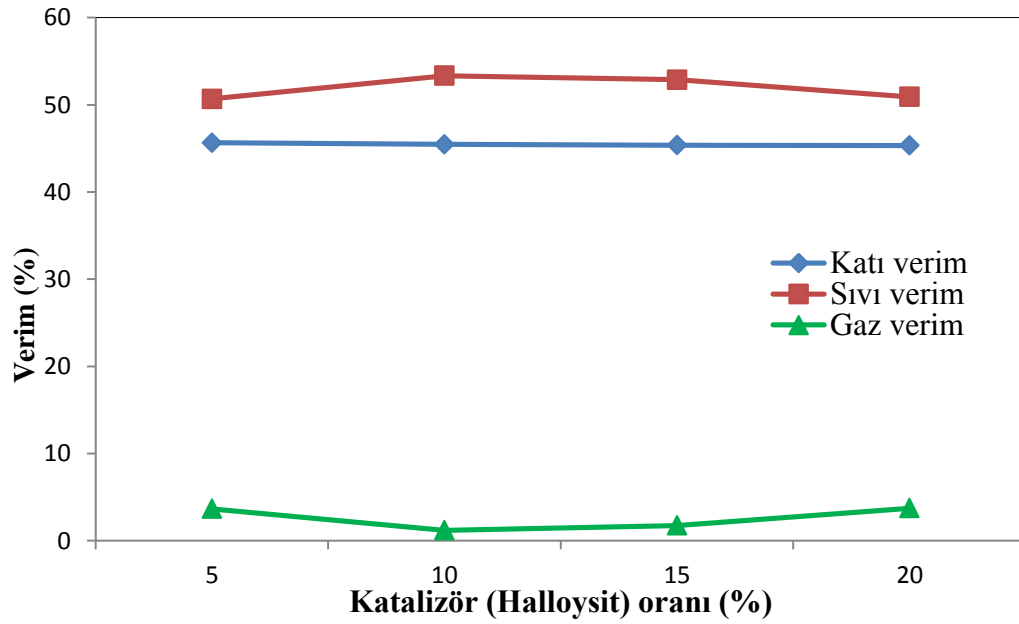
Çizelge 4.12 ve Şekil 4.9 incelendiğinde, 400 °C’de kalsine edilmiş ve numunenin %5, 10, 15 ve 20’si oranında katalizör ilavesi ile yapılan katalitik piroliz deneylerinde katı ürün verimleri sırasıyla %45,66, %45,47, %45,37 ve %45,33 olarak belirlenmiştir. Katalizör ilave oranının artışıyla katı ürün veriminin azaldığı gözlemlenmiştir.

400 °C’de kalsine edilmiş ve numunenin %5, 10, 15 ve 20’si oranında katalizör ilavesi ile yapılan katalitik piroliz deneylerinde sıvı ürün verimleri %50,68, %53,34, %52,89 ve %50,92 olarak belirlenmiştir. Katalizör ilavesi %5’den %10’a çıktığında sıvı ürün veriminde artış görülürken %10’dan %15 ve %20’ye çıktığında sıvı ürün veriminde düşüş meydana gelmiştir. 400 °C’de kalsine edilmiş %5, 10, 15 ve 20’si oranında katalizör ilavesi ile yapılan katalitik piroliz deneylerinde gaz ürün verimleri sırasıyla %3,66, %1,18, %1,74 ve % 3,74 olarak belirlenmiştir. Gaz ürün verimi %5 katalizör ilavesi ile gerçekleştirilen katalitik piroliz deneyinde %3,66 iken %10 katalizör ilavesinde %1,18’e düşmüş, %15 katalizör ilavesinde %1,74’e ve %20 katalizör ilavesinde %3,74’e çıkmıştır (Çizelge 4.12 ve Şekil 4.9)

**Çizelge 4.12:** 400 °C’de kalsine edilmiş halloysit ile yapılan katalitik pirolizin verim sonuçları\*.

| Halloysit oranı(%) | Piroliz dönüşümü(%) | Katı verim (%) | Sıvı verim (%) | Gaz verim (%) |
|--------------------|---------------------|----------------|----------------|---------------|
| 5                  | 54,34               | 45,66±0,38     | 50,68±0,56     | 3,66±0,18     |
| 10                 | 54,53               | 45,47±0,10     | 53,34±0,02     | 1,18±0,12     |
| 15                 | 54,63               | 45,37±0,16     | 52,89±0,76     | 1,74±0,93     |
| 20                 | 54,67               | 45,33±0,07     | 50,92±0,60     | 3,74±0,53     |

\*Isıtma hızı: 10 °C/dk, Azot akış hızı: 100 ml/dk, reaksiyon süresi: 30 dk, piroliz sıcaklığı: 500 °C



**Şekil 4.9:** Kızılçam kabuğunun 400°C’de kalsine edilmiş halloysit ile yapılan katalitik piroliz ürünlerin dağılımı

600 °C’de kalsine edilmiş katalizör ilavesi ile elde edilen piroliz ürünlerinin ürün verim yüzdeleri Çizelge 4.13’de, dağılımları da Şekil 4.10’de verilmiştir.

Çizelge 4.13 ve Şekil 4.10 incelendiğinde, 600 °C’de kalsine edilmiş ve numunenin %5, 10, 15 ve 20’si oranında katalizör ilavesi ile yapılan katalitik piroliz deneylerinde katı ürün verimleri %47,03, %45,06, %45,07 ve %44,69 olarak belirlenmiştir. Katalizör ilavesi arttıkça katı ürün veriminin azaldığı görülmüştür.

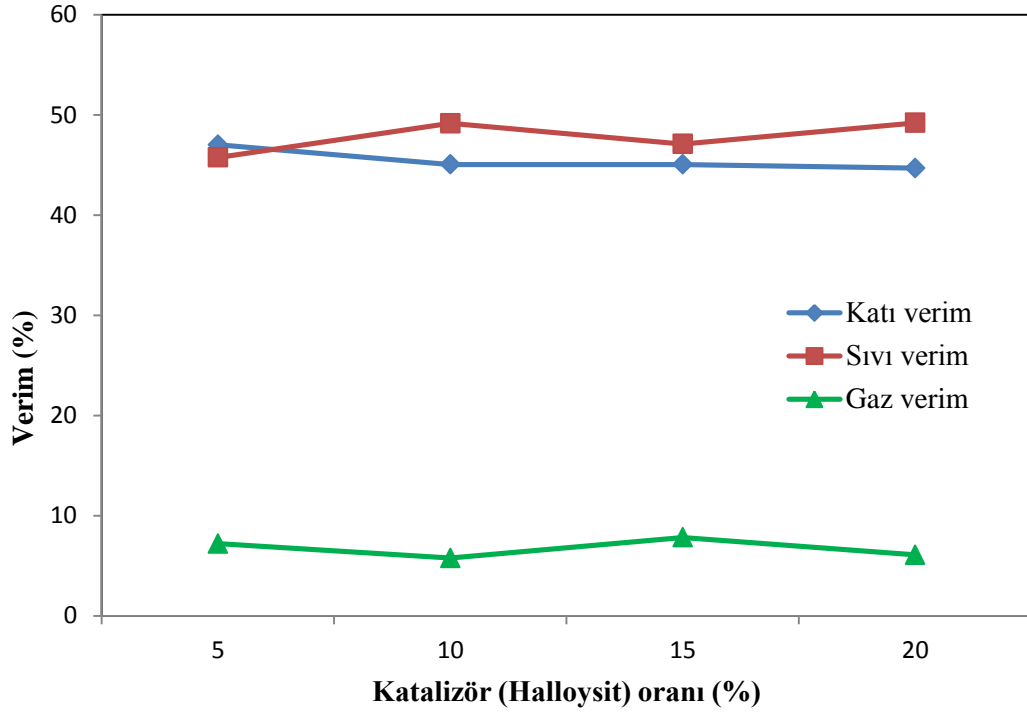
600 °C’de kalsine edilmiş ve numunenin %5, 10, 15 ve 20’si oranında katalizör ilavesi ile yapılan katalitik piroliz deneylerinde sıvı ürün verimleri %45,77, %49,17, %47,10 ve %49,21 elde edilmiştir. Katalizör ilavesi %10 oranında yapılan katalitik piroliz deneyinde sıvı ürün verimi artmış, katalizör ilavesi %15 oranında olduğunda sıvı ürün veriminde düşüş meydana gelmiş ve katalizör ilavesi %20 oranında olduğunda ise sıvı ürün verimi tekrar artış göstermiştir (Çizelge 4.13 ve Şekil 4.10).

600 °C’de kalsine edilmiş ve numunenin %5, 10, 15 ve 20’si oranında katalizör ilavesi ile yapılan katalitik piroliz deneylerinde gaz ürün verimleri %7,20, %5,77, %7,82 ve %6,08 olarak belirlenmiştir. Gaz ürün verimi katalizör ilavesi %5’den %10’a çıkınca artmış, %10’dan %15’e çıkınca azalmış ve %20 katalizör ilavesinde tekrar artış göstermiştir (Çizelge 4.13 ve Şekil 4.10).

**Çizelge 4.13:** 600 °C’de kalsine edilmiş halloysit ile yapılan katalitik pirolizin verim sonuçları\*.

| Halloysit oranı(%) | Piroliz dönüşümü(%) | Katı verim (%) | Sıvı verim (%) | Gaz verim (%) |
|--------------------|---------------------|----------------|----------------|---------------|
| 5                  | 52,97               | 47,03±0,16     | 45,77±0,48     | 7,20±0,65     |
| 10                 | 54,94               | 45,06±0,17     | 49,17±0,62     | 5,77±0,44     |
| 15                 | 54,93               | 45,07±0,15     | 47,10±0,96     | 7,82±1,10     |
| 20                 | 55,30               | 44,69±0,77     | 49,21±0,90     | 6,08±0,68     |

\*Isıtma hızı: 10 °C/dk, Azot akış hızı: 100 ml/dk, reaksiyon süresi: 30 dk, piroliz sıcaklığı: 500 °C



**Şekil 4.10:** 600 °C’de kalsine edilmiş halloysit ile yapılan katalitik piroliz sonucu elde edilen ürünlerin dağılımı

1000 °C’de kalsine edilmiş katalizör ilavesi ile yapılan piroliz deneylerinde elde edilen piroliz ürünlerinin ürün verimlerinin yüzdeleri Çizelge 4.14’de ve dağılımları da Şekil 4.11’de verilmiştir.

Çizelge 4.14 ve Şekil 4.11 incelendiğinde, 1000 °C’de kalsine edilmiş ve numunenin %5, 10, 15 ve 20’si oranında katalizör ilavesi ile gerçekleştirilen katalitik piroliz deneylerinde katı ürün verimi sırasıyla %44,91, %45,59, %45,98 ve %46,52 olarak belirlenmiştir. Katı ürün verimi katalizör ilavesi artışına doğru orantılı olarak artış göstermiştir.

1000 °C’de kalsine edilmiş ve numunenin %5, 10, 15 ve 20’si oranında katalizör ilavesi ile gerçekleştirilen katalitik piroliz deneylerinde sıvı ürün verimleri %53,68, % 53,61, %53,26 ve %49,78 olarak belirlenmiştir. Sıvı ürün verimleri katalizör oranı artışıyla doğru orantılı olarak artış göstermiştir (Şekil 4.11).

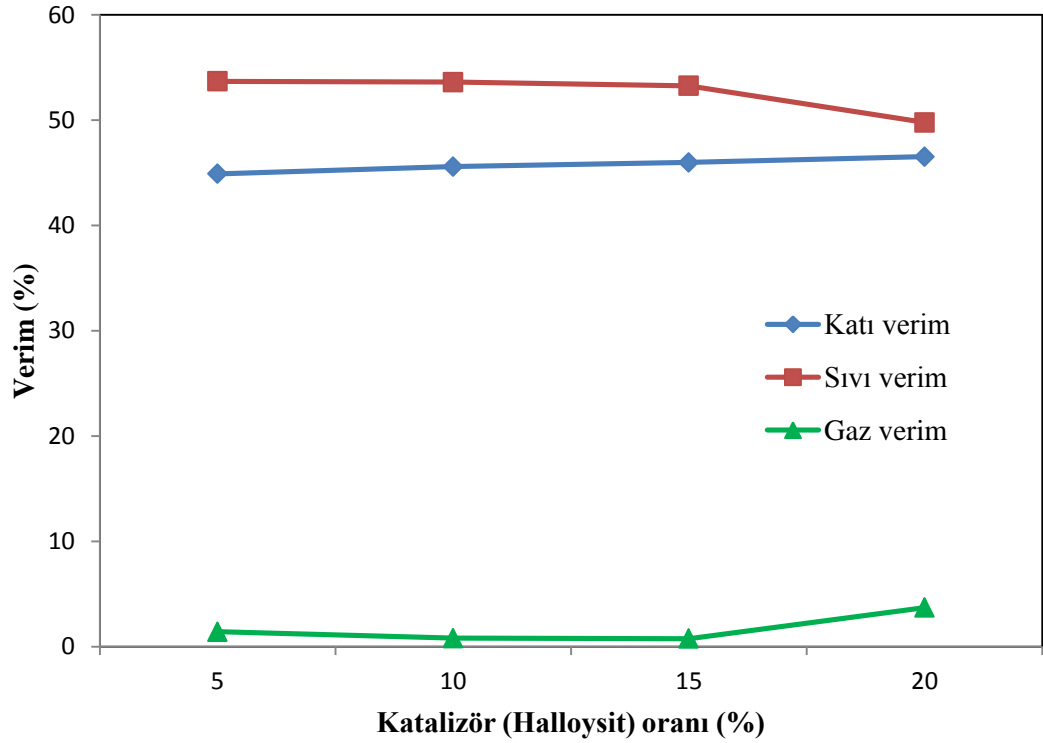
1000 °C’de kalsine edilmiş ve numunenin %5, 10, 15 ve 20’si oranında katalizör ilavesi ile gerçekleştirilen katalitik piroliz deneylerinde gaz ürün verimleri %1,41, %0,80, %0,76 ve %3,70 olarak belirlenmiştir. Numunenin %5’i oranında katalizör ilavesinden %15 oranında katalizör ilavesine kadar gerçekleştirilen katalitik piroliz deneylerinde gaz ürün veriminde düşüş meydana gelirken numunenin %20 oranında

katalizör ilavesi ile gerçekleştirilen katalitik piroliz deneyinde gaz ürün verimi artış göstermiştir (Çizelge 4.14).

**Çizelge 4.14:** 1000 °C’de kalsine edilmiş halloysit ile yapılan katalitik pirolizin verim sonuçları\*.

| Halloysit oranı(%) | Piroliz dönüşümü(%) | Katı verim (%) | Sıvı verim (%) | Gaz verim (%) |
|--------------------|---------------------|----------------|----------------|---------------|
| 5                  | 55,09               | 44,91±0,11     | 53,68±1,00     | 1,41±1,11     |
| 10                 | 54,41               | 45,59±0,27     | 53,61±0,14     | 0,80±0,41     |
| 15                 | 54,01               | 45,98±0,37     | 53,26±0,56     | 0,76±0,19     |
| 20                 | 53,48               | 46,52±0,46     | 49,78±0,24     | 3,70±0,70     |

\*Isıtma hızı: 10 °C/dk, Azot akış hızı: 100 ml/dk, reaksiyon süresi: 30 dk, piroliz sıcaklığı: 500 °C



**Şekil 4.11:** Kızılçam kabuğunun 1000 °C’de kalsine edilmiş halloysit ile yapılan katalitik piroliz ürünleri dağılımı

Katalitik piroliz deneylerinden elde edilen ürünlerden katalizörsüz ortamda yapılan piroliz deneylerinden elde edilen ürünlere göre katı ürün veriminde herhangi bir değişme olmazken, sıvı ürün verimi artmış ve gaz ürün verimi azalmıştır. Literatüre bakıldığında katalizörün sıvı ürün verimini arttırdığı rapor edilmiştir [2,53].



Katalitik piroliz deneyleri sonuçları incelendiğinde katalizör olarak kullanılan halloysitin sıvı ürün verimini önemli oranda arttırdığı gözlenirken katı ürün ve gaz ürün veriminde önemli bir artış sağlamadığı gözlemlenmiştir. Katalizör 500 °C’de ısıtıldığında hidroksil grupları ve H<sup>+</sup> iyonu su olarak uzaklaştırıldığından Lewis asit bölgeleri artış gösterir. Lewis asit bölgelerindeki artış, 500 °C’deki iyileştirme reaksiyonlarının parçalanmasında meydana gelen karbonyum iyonlarının oluşumuna engel olarak brönsted asit bölgelerinin H<sup>+</sup> miktarını düşürebilir, bundan dolayı sıvı ürün veriminde artış meydana gelebilir [2].

#### **4.5 Sıvı Ürünlerin GC-MS Analizleri**

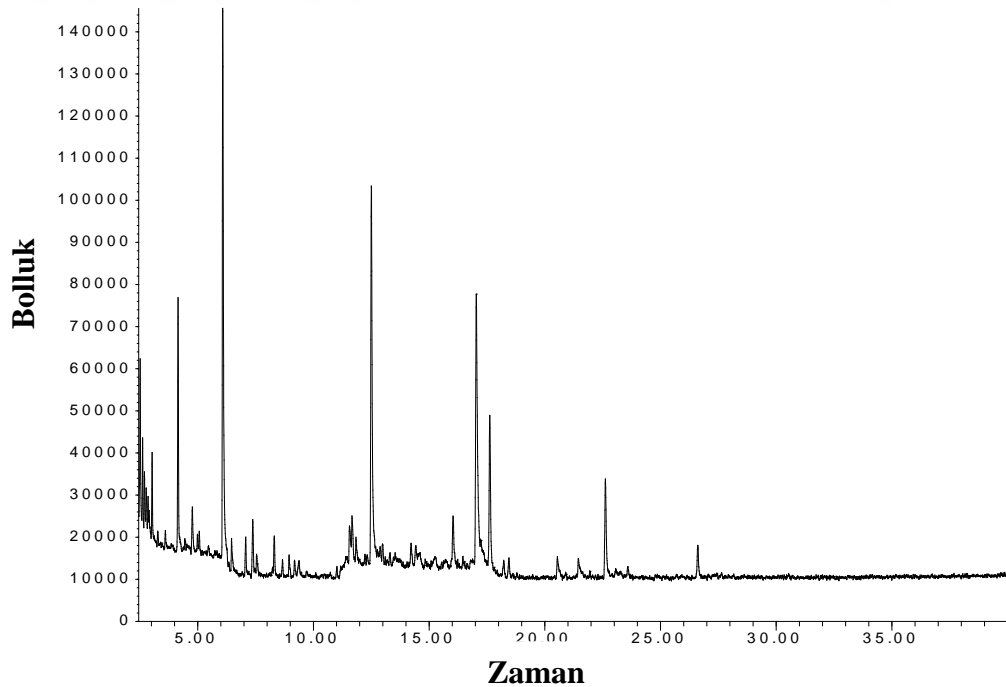
Katalizörsüz ortamda 500 °C reaksiyon sıcaklığı, 100 ml/dk. azot akış hızı, 10 °C/dk. ısıtma hızında gerçekleşen piroliz deneyi sonucu elde edilen sıvı ürünü GC-MS sonuçları Çizelge 4.15’de ve kromotogramı Şekil 4.12’de verilmiştir.

Katalizörsüz ortamda yapılan piroliz işlemi sonucunda elde edilen sıvı ürününün GC-MS analizi incelendiğinde 21 madde tespit edilmiştir. Etken madde olarak %20,96 alana sahip 3-furaldehyde belirlenmiştir. 3-furaldehyde selülozun çözünmesi sonucu ortaya çıkan bir madde olduğu düşünülmüştür. Sıvı ürünün %100’e yakını karakterize edilmiştir. Aldehit grubu bileşikler selülozun bozunması sonucu oluştukları rapor edilmiştir [24]. Literatür ile sonuçların uyumlu olduğu görülmektedir [69].

250 °C’de kalsine edilmiş, numunenin %5, 10, 15 ve 20’si oranında katalizör ilavesi ile gerçekleşen katalitik piroliz deneyleri sonucunda elde edilen sıvı ürünlerin GC-MS sonuçları Çizelge 4.16, 4.17, 4.18, 4.19’da ve kromotogramları ise Şekil 4.12, 4.13, 4.14 ve 4.15’de verilmiştir.

**Çizelge 4.15:** Katalizörsüz üretilen sıvı ürünün GC-MS analizi verileri.

| No | Bileşik adı                     | Alıkonma Zamanı (dk) | Alan (%) |
|----|---------------------------------|----------------------|----------|
| 1  | Benzene                         | 2,512                | 4,23     |
| 2  | 3-Buten-2-one. 3-methyl         | 2,618                | 1,83     |
| 3  | 1-Deoxy-d-arabitol              | 2,698                | 1,39     |
| 4  | 2-Pentanone                     | 2,777                | 1,26     |
| 5  | Acetylacetone                   | 2,857                | 0,85     |
| 6  | Furan. 2.5-dimethyl             | 3,029                | 1,96     |
| 7  | Toluene                         | 4,156                | 7,61     |
| 8  | 3-Hexene                        | 4,773                | 2,30     |
| 9  | 3-Furaldehyde                   | 6,085                | 20,96    |
| 10 | 2-Pentanone. 4-hydroxy-4-methyl | 6,469                | 1,09     |
| 11 | Ethylbenzene                    | 7,073                | 1,52     |
| 12 | p-Xylene                        | 7,378                | 2,29     |
| 13 | Ethylbenzene                    | 8,306                | 1,34     |
| 14 | 2-Furancarboxaldehyde. 5-methyl | 11,560               | 1,84     |
| 15 | Isobutyl ether                  | 11,673               | 1,86     |
| 16 | Phenol                          | 12,508               | 16,70    |
| 17 | Phenol. 2-methyl                | 16,041               | 1,57     |
| 18 | p-Cresol                        | 17,042               | 16,61    |
| 19 | Phenol. 2-methoxy               | 17,625               | 6,58     |
| 20 | Creosol                         | 22,617               | 4,72     |
| 21 | Phenol. 4-ethyl-2-methoxy       | 26,607               | 1,50     |

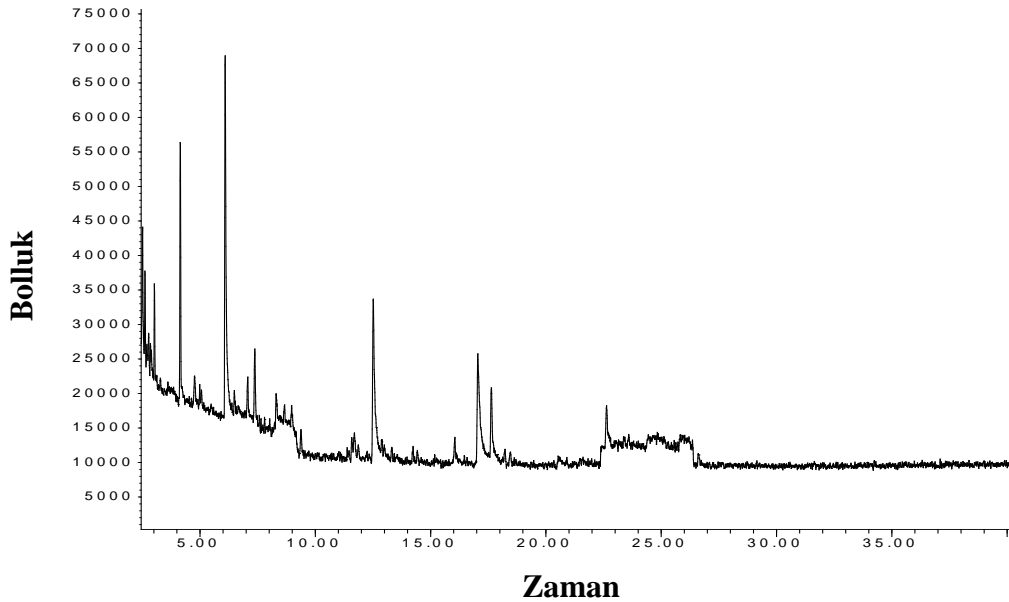


**Şekil 4.12:** Katalizörsüz üretilen sıvı ürünün GC-MS kromotogramı

**Çizelge 4.16:** 250 °C’de kalsine edilmiş, numunenin %5’i oranında katalizör ilavesi ile gerçekleştirilen katalitik piroliz işlemi sonucu üretilen sıvı ürünün GC-MS analizi verileri.

| No | Bileşik adı                  | Alıkonma Zamanı (dk.) | Alan (%) |
|----|------------------------------|-----------------------|----------|
| 1  | Formic acid. chloro          | 2,512                 | 7,21     |
| 2  | Hydroperoxide. 1-methylethyl | 2,618                 | 4,94     |
| 3  | Furan. 2.5-dimethyl          | 3,029                 | 3,89     |
| 4  | Toluene                      | 4,149                 | 12,66    |
| 5  | 3-Furaldehyde                | 6,092                 | 28,50    |
| 6  | p-Xylene                     | 7,378                 | 4,74     |
| 7  | Phenol                       | 12,515                | 15,52    |
| 8  | p-Cresol                     | 17,049                | 16,41    |
| 9  | Mequinol                     | 17,632                | 6,12     |

Çizelge 4.16 incelendiğinde, 250 °C’de kalsine edilmiş %5 katalizör ilavesi ile yapılan katalitik piroliz deneyi sonucunda 9 maddeye rastlanmıştır. Sıvı üründe etken madde olarak %28,6 alana sahip olan 3-furaldehyde tespit edilmiştir. 3-furaldehit selülozun bozunması sonucunda meydana gelmiştir. Sıvı ürünün %99,9’u karakterize edilmiştir. Literatürde aydınlatılan bileşiklerin çoğunun fenolik bileşikler olduğu belirtilmiştir [67]. Sıvı üründe aydınlatılan bileşiklerin literatür ile uyumlu oldukları görülmektedir.



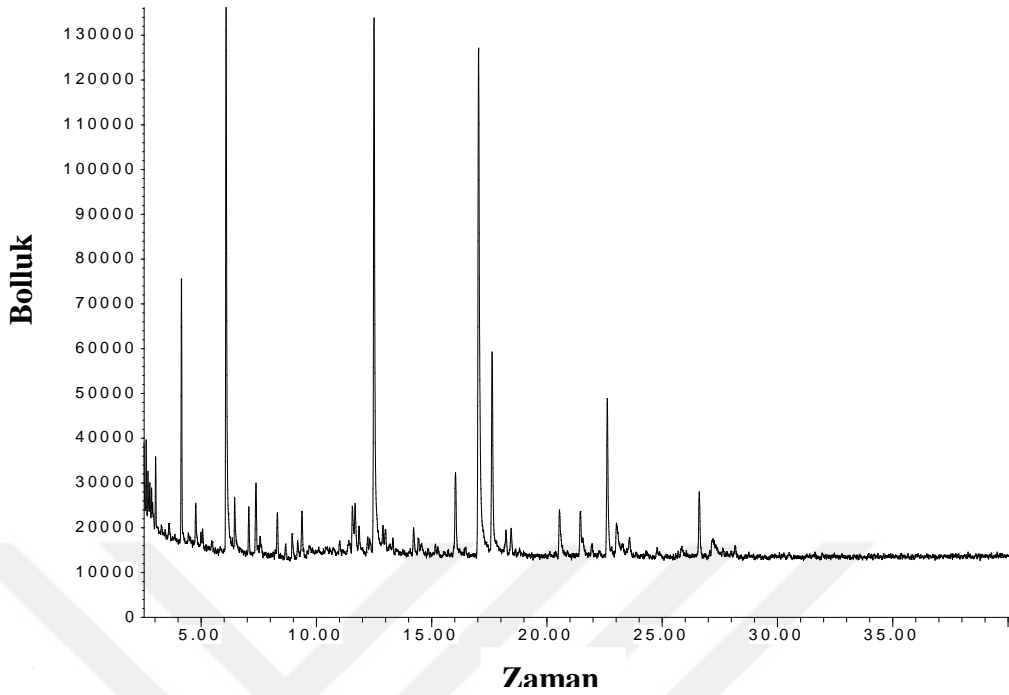
**Sekil 4.13:** 250 °C’de kalsine edilmiş, numunenin % 5’i oranında katalizör ilavesi ile gerçekleştirilen katalitik piroliz işlemi sonucu üretilen sıvı ürünün GC-MS kromotogramı

Çizelge 4.17 incelendiğinde, 250 °C’de kalsine edilmiş %10 katalizör ilavesi ile yapılan katalitik piroliz deneyi sonucunda 25 maddeye rastlanmıştır. Sıvı üründe etken madde olarak %21,40 alana sahip p-krezol tespit edilmiştir. Ligninin bozunması sonucu fenolik bileşikler meydana gelmektedir [26]. Sıvı ürünün %100’ü karakterize edilmiştir.

Çizelge 4.18 incelendiğinde, 250 °C’de kalsine edilmiş %15 katalizör ilavesi ile yapılan katalitik piroliz deneyi sonucunda elde edilen sıvı üründe etken madde olarak % 17,85 alana sahip Furfural tespit edilmiştir. Furfural selülozun bozunması sonucu ortaya çıkmıştır. Sıvı ürünün %99,9’u karakterize edilmiş ve sıvı üründe 32 maddeye rastlanmıştır. Literatürde yapılan bir çalışmada sıvı ürünün bozunması sonucu 32 bileşene rastlanılmıştır [70].

**Çizelge 4.17:** 250 °C’de kalsine edilmiş, numunenin %10’u oranında katalizör ilavesi ile gerçekleştirilen katalitik piroliz işlemi sonucu üretilen sıvı ürünün GC-MS analizi verileri.

| No | Bileşik adı                        | Alıkonma Zamanı<br>(dk) | Alan<br>(%) |
|----|------------------------------------|-------------------------|-------------|
| 1  | Acetone                            | 2,406                   | 0,95        |
| 2  | Benzene                            | 2,512                   | 3,23        |
| 3  | 3-Buten-2-one. 3-methyl            | 2,618                   | 1,56        |
| 4  | Propanoic acid. 3-hydroxy-. methyl | 2,698                   | 1,16        |
| 5  | 2-Butanone. 3-methyl               | 2,777                   | 0,99        |
| 6  | Furan. 2.5-dimethyl                | 3,029                   | 1,20        |
| 7  | Toluene                            | 4,150                   | 5,22        |
| 8  | 2H-Pyran. 3.4-dihydro              | 4,773                   | 1,10        |
| 9  | Furfural                           | 6,079                   | 15,71       |
| 10 | 2-Pentanone. 4-hydroxy-4-methyl    | 6,456                   | 1,05        |
| 11 | Ethylbenzene                       | 7,073                   | 1,22        |
| 12 | Benzene. 1.3-dimethyl              | 7,378                   | 1,85        |
| 13 | Benzene. 1.3-dimethyl              | 8,312                   | 1,25        |
| 14 | Anisole                            | 9,380                   | 1,25        |
| 15 | 2-Furancarboxaldehyde. 5-methyl    | 11,560                  | 1,61        |
| 16 | 2-Butanone. 3.3-dimethyl           | 11,686                  | 1,67        |
| 17 | Phenol                             | 12,502                  | 16,88       |
| 18 | p-Cresol                           | 16,035                  | 2,93        |
| 19 | p-Cresol                           | 17,036                  | 21,40       |
| 20 | Phenol. 2-methoxy                  | 17,626                  | 6,52        |
| 21 | Phenol. 2.4-dimethyl               | 20,542                  | 2,19        |
| 22 | Phenol. 3-ethyl                    | 21,444                  | 1,27        |
| 23 | Creosol                            | 22,624                  | 5,66        |
| 24 | Catechol                           | 23,021                  | 0,30        |
| 25 | Phenol. 4-ethyl-2-methoxy          | 26,607                  | 1,83        |



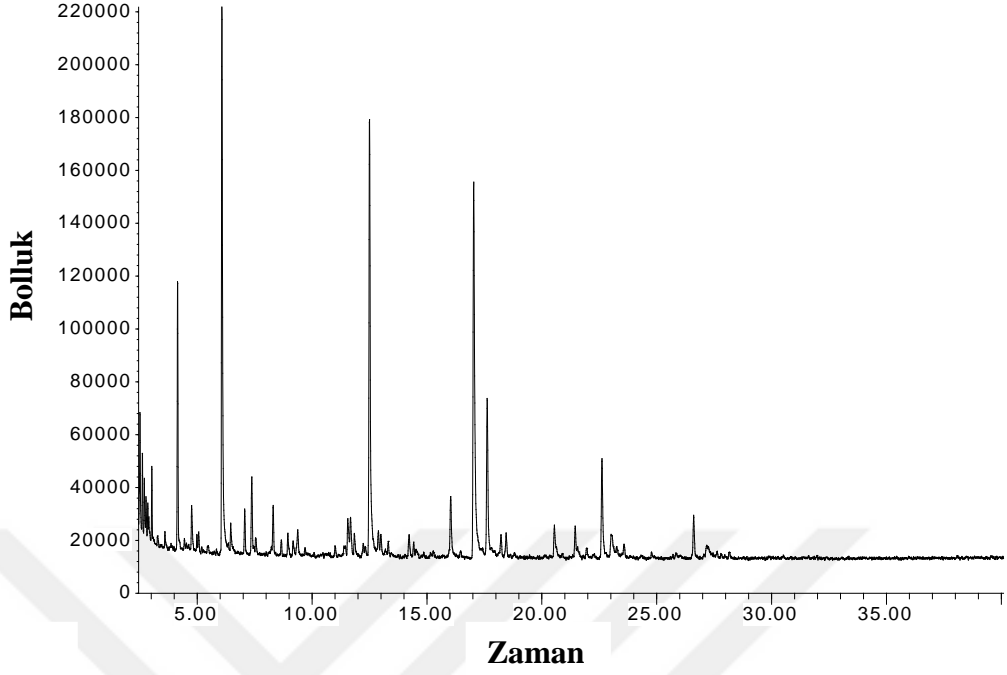
**Şekil 4.14:** 250 °C’de kalsine edilmiş, numunenin %10’u oranında katalizör ilavesi ile katalitik piroliz işlemi sonucu üretilen sıvı ürünün GC-MS kromotogramı

Çizelge 4.19 incelendiğinde, 250 °C’de kalsine edilmiş %20 halloysit ilavesi ile yapılan katalitik piroliz deneyi sonucunda elde edilen sıvı üründe etken madde olarak %26,95 alana sahip olan furfural tespit edilmiştir. Aldehitler selülozun bozunması sonucu meydana gelmiştir [26]. Sıvı ürünün %100’ünün karakterize edilmesi sonucu 7 madde tespit edilmiştir.

400 °C’de kalsine edilmiş ve numunenin %5, 10, 15 ve 20’si oranında katalizör ilavesi ile yapılan piroliz deneyleri sonucu elde edilen sıvı ürünleri GC-MS sonuçları Çizelge 4.20, 4.21, 4.22, 4.23’de ve kromotogramları Şekil 4.17, 4.18, 4.19, 4.20’de verilmiştir.

**Çizelge 4.18:** 250 °C’de kalsine edilmiş, numunenin % 15’i oranında katalizör ilavesi ile gerçekleştirilen katalitik piroliz işlemi sonucu üretilen sıvı ürünün GC-MS analizi verileri.

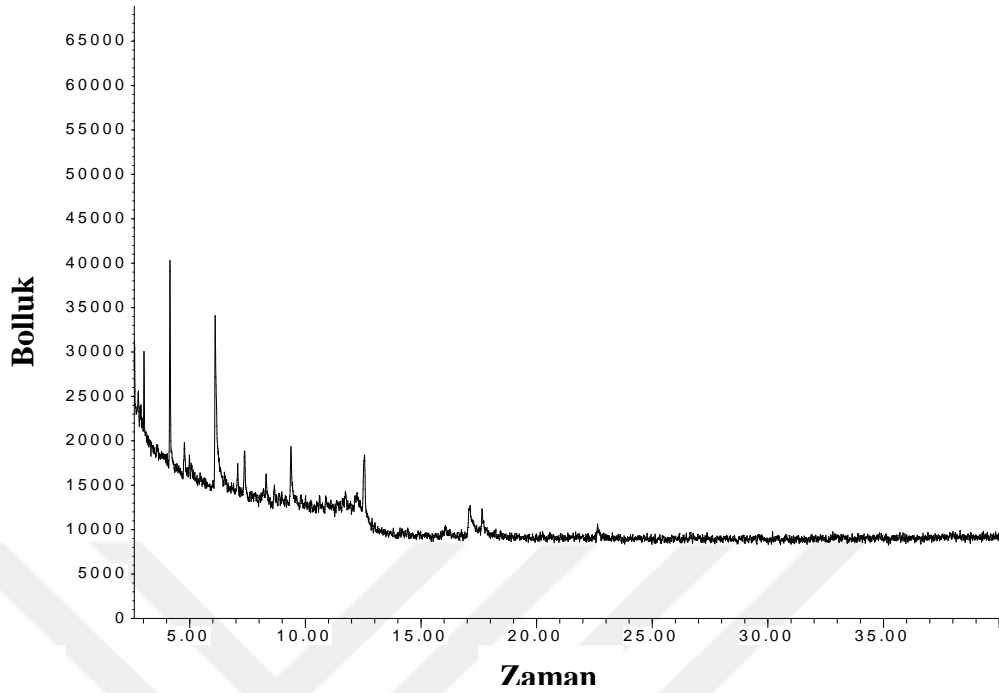
| No | Bileşik adı                     | Alıkonma Zamanı (dk) | Alan (%) |
|----|---------------------------------|----------------------|----------|
| 1  | 2-Pentanone                     | 2,479                | 0,35     |
| 2  | Benzene                         | 2,512                | 2,16     |
| 3  | 3-Buten-2-one. 3-methyl         | 2,618                | 1,29     |
| 4  | Propanoic acid                  | 2,698                | 1,06     |
| 5  | 2-Pentanone                     | 2,771                | 0,77     |
| 6  | Acetylacetone                   | 2,850                | 0,59     |
| 7  | Furan. 2.5-dimethyl             | 3,029                | 1,23     |
| 8  | Toluene                         | 4,149                | 6,25     |
| 9  | 1H-Tetrazole. 1-methyl          | 4,759                | 1,39     |
| 10 | Furfural                        | 6,078                | 17,85    |
| 11 | 2-Pentanone. 4-hydroxy-4-methyl | 6,456                | 0,80     |
| 12 | Ethylbenzene                    | 7,073                | 1,33     |
| 13 | p-Xylene                        | 7,378                | 2,20     |
| 14 | Benzene. 1.3-dimethyl           | 8,306                | 1,54     |
| 15 | 2-Cyclopenten-1-one. 2-methyl   | 8,949                | 0,74     |
| 16 | Anisole                         | 9,373                | 0,81     |
| 17 | 2-Furancarboxaldehyde. 5-methyl | 11,554               | 1,53     |
| 18 | 3-Pentanone. 2-methyl           | 11,680               | 1,53     |
| 19 | 2-Butanone. 1-(acetyloxy)       | 11,845               | 0,78     |
| 20 | Phenol                          | 12,501               | 17,01    |
| 21 | Benzene. 1.2.3-trimethyl        | 12,886               | 0,69     |
| 22 | Benzene. 1-methoxy-4-methyl     | 14,225               | 0,93     |
| 23 | Phenol. 2-methyl                | 16,035               | 2,20     |
| 24 | p-Cresol                        | 17,035               | 17,68    |
| 25 | Phenol. 2-methoxy               | 17,625               | 5,88     |
| 26 | Cinnamaldehyde. (E)             | 18,222               | 0,90     |
| 27 | Benzofuran. 2-methyl            | 18,447               | 1,08     |
| 28 | Phenol. 2.4-dimethyl            | 20,549               | 1,56     |
| 29 | Phenol. 4-ethyl                 | 21,457               | 0,89     |
| 30 | Creosol                         | 22,623               | 4,20     |
| 31 | Catechol                        | 23,015               | 1,07     |
| 32 | Phenol. 4-ethyl-2-methoxy       | 26,607               | 1,70     |



**Şekil 4.15:** 250 °C’de kalsine edilmiş, numunenin %15’i oranında katalizör ilavesi ile gerçekleştirilen katalitik piroliz işlemi sonucu üretilen sıvı ürünün GC-MS kromotogramı

**Çizelge 4.19:** 250 °C’de kalsine edilmiş, numunenin %20’i oranında katalizör ilavesi ile gerçekleştirilen katalitik piroliz işlemi sonucu üretilen sıvı ürünün GC-MS analizi verileri.

| No | Bileşik adı                        | Alıkonma Zamanı (dk) | Alan (%) |
|----|------------------------------------|----------------------|----------|
| 1  | 1.3-Hexadien-5-yne                 | 2,512                | 17,04    |
| 2  | 3-Buten-2-one. 3-methyl            | 2,618                | 7,98     |
| 3  | Ethanone. 1-(methylenecyclopropyl) | 3,023                | 6,59     |
| 4  | Toluene                            | 4,150                | 20,82    |
| 5  | Furfural                           | 6,105                | 26,95    |
| 6  | Anisole                            | 9,386                | 5,82     |
| 7  | Phenol                             | 12,561               | 14,80    |



**Şekil 4.16:** 250 °C’de kalsine edilmiş, numunenin %20’i oranında katalizör ilavesi ile gerçekleştirilen katalitik piroliz işlemi sonucu üretilen sıvı ürünün GC-MS kromotogramı

Çizelge 4.20 incelendiğinde, 400 °C’de kalsine edilmiş %5 katalizör ilavesi ile yapılan katalitik piroliz deneyi sonucunda elde edilen sıvı üründe etken madde olarak %20,14 alana sahip furfural tespit edilmiştir. Literatürde sıvı ürünün bozunması sonucu ortaya çıkan bileşiklerde furfurala rastlanmıştır [71]. Sıvı ürünün %100’nün karakterize edilmesi sonucunda 23 madde tespit edilmiştir.

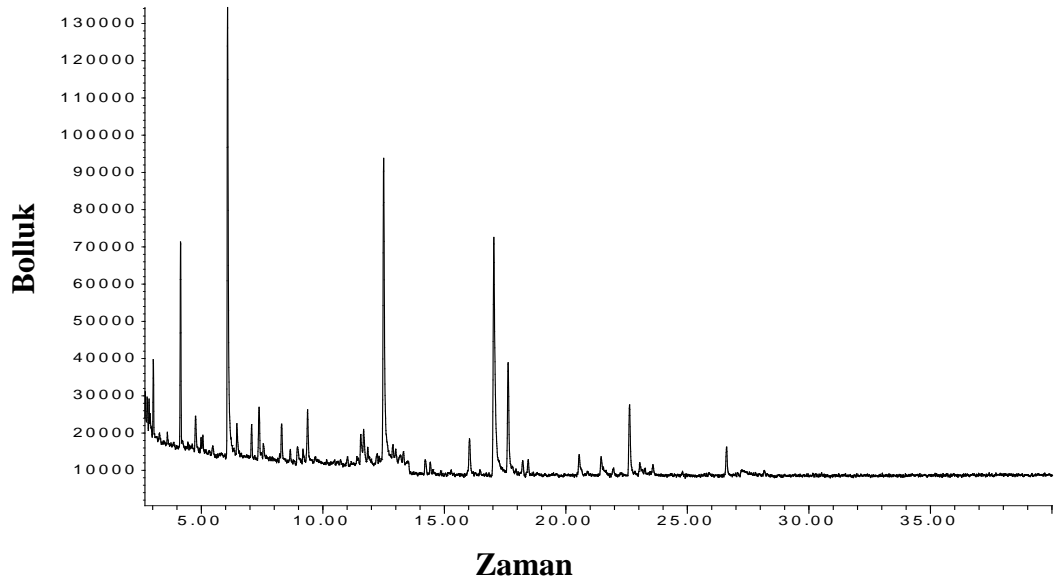
Çizelge 4.21 incelendiğinde, 400 °C’de kalsine edilmiş %10 haloysit ilavesi ile yapılan katalitik piroliz deneyi sonucunda elde edilen sıvı üründe etken madde olarak %20,69 alana sahip olan furfural tespit edilmiştir. Matrixde fenolik bileşiklerin alanı en fazladır. Literatürde fenolik bileşiklerin alanı diğer gruplardan fazla olduğu rapor edilmiştir [72]. Sıvı üründe 25 maddeye rastlanmış ve sıvı ürünün %100’ü karakterize edilmiştir.

Çizelge 4.22 incelendiğinde, 400 °C’de kalsine edilmiş %15 katalizör ilavesi ile yapılan katalitik piroliz deneyi sonucunda elde edilen sıvı üründe etken madde olarak %20,80 alana sahip Furfural tespit edilmiştir. Sıvı ürünün %100’ü karakterize edilmiştir ve bulunan değerler literatür ile uyum göstermektedir [73].



**Çizelge 4.20:** 400 °C’de kalsine edilmiş, numunenin %5’i oranında katalizör ile yapılan katalitik piroliz deneyinde üretilen sıvı ürünün GC-MS analizi verileri.

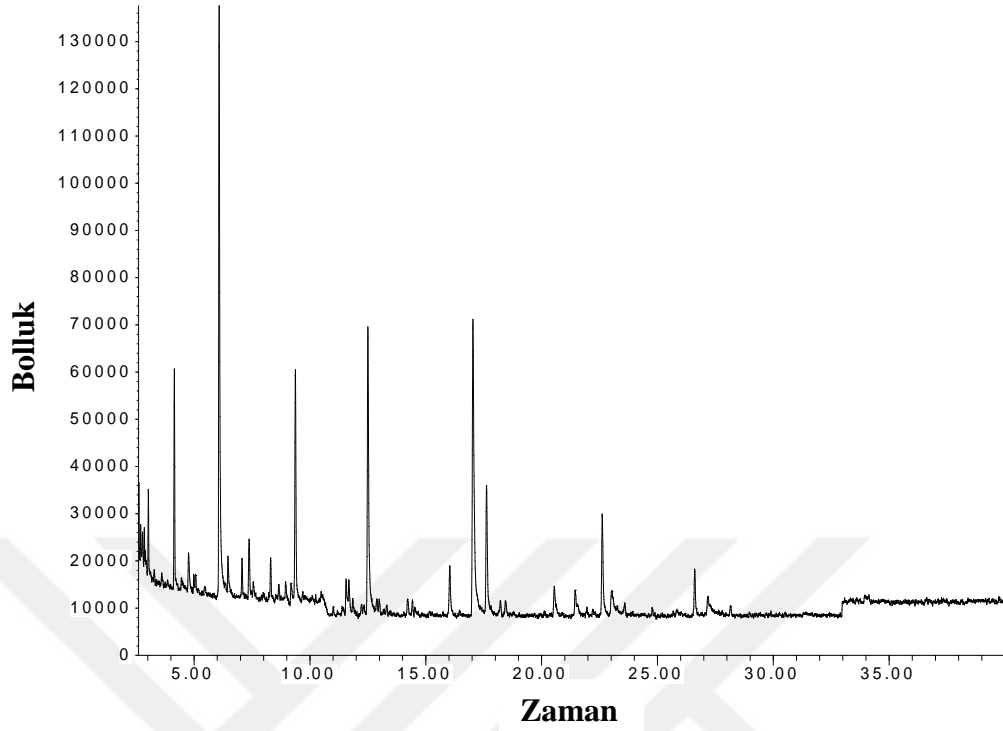
| No | Bileşik adı                       | Alıkonma Zamanı (dk) | Alan (%) |
|----|-----------------------------------|----------------------|----------|
| 1  | Acetone                           | 2,406                | 1,38     |
| 2  | Benzene                           | 2,512                | 4,88     |
| 3  | 3-Buten-2-one. 3-methyl           | 2,618                | 2,30     |
| 4  | Ethanol. 1-(methylencyclopropyl)  | 2,698                | 1,62     |
| 5  | 2-Butanol. 3-methyl-. acetate     | 2,771                | 1,38     |
| 6  | 2-Hexanone                        | 2,850                | 1,00     |
| 7  | Furan. 2.5-dimethyl               | 3,029                | 1,90     |
| 8  | Toluene                           | 4,149                | 6,51     |
| 9  | Cyclopentanone                    | 4,766                | 1,45     |
| 10 | Furfural                          | 6,078                | 20,14    |
| 11 | 2-Pentanone. 4-hydroxy-4-methyl   | 6,463                | 1,83     |
| 12 | Ethylbenzene                      | 7,073                | 1,32     |
| 13 | p-Xylene                          | 7,371                | 2,30     |
| 14 | p-Xylene                          | 8,299                | 1,68     |
| 15 | Anisole                           | 9,373                | 2,26     |
| 16 | 2-Furancarboxaldehyde. 5-methyl   | 11,560               | 1,56     |
| 17 | Carbonic acid. propargyl 3-pentyl | 11,680               | 1,58     |
| 18 | Phenol                            | 12,501               | 15,23    |
| 19 | Phenol. 2-methyl                  | 16,041               | 1,79     |
| 20 | p-Cresol                          | 17,035               | 16,87    |
| 21 | Phenol. 2-methoxy                 | 17,625               | 5,43     |
| 22 | Creosol                           | 22,617               | 3,89     |
| 23 | Phenol. 4-ethyl-2-methoxy         | 26,614               | 1,71     |



**Şekil 4.17:** 400 °C’de kalsine edilmiş, numunenin %5’i oranında katalizör ilavesi ile gerçekleştirilen katalitik piroliz deneyinde üretilen sıvı ürünün GC-MS kromotogramı

**Çizelge 4.21:** 400 °C’de kalsine edilmiş, numunenin %10’u oranında katalizör ile gerçekleştirilen katalitik piroliz işlemi sonucu üretilen sıvı ürünün GC-MS verileri.

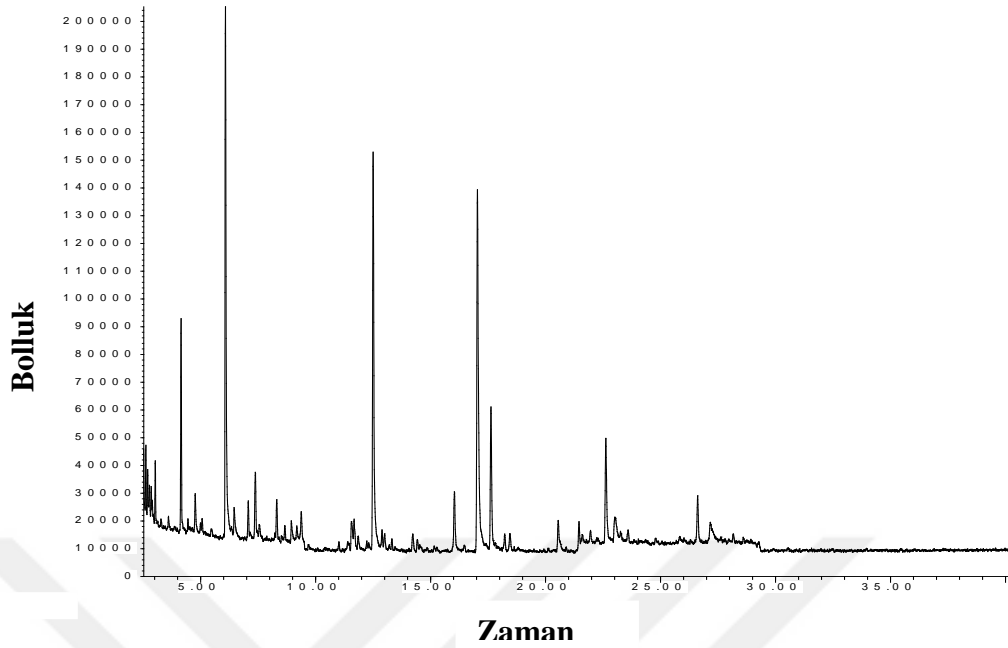
| No | Bileşik adı                                | Alıkonma Zamanı<br>(dk) | Alan<br>(%) |
|----|--------------------------------------------|-------------------------|-------------|
| 1  | Acetone                                    | 2,413                   | 1,38        |
| 2  | 2-Pentanone                                | 2,486                   | 0,81        |
| 3  | Benzene                                    | 2,512                   | 3,27        |
| 4  | 3-Buten-2-one. 3-methyl                    | 2,618                   | 1,99        |
| 5  | 1-Deoxy-d-arabitol                         | 2,698                   | 1,29        |
| 6  | 2-Pentanone                                | 2,777                   | 1,33        |
| 7  | Acetylacetone                              | 2,850                   | 0,94        |
| 8  | Furan. 2.5-dimethyl                        | 3,029                   | 1,76        |
| 9  | Toluene                                    | 4,149                   | 5,09        |
| 10 | Cyclopentanone                             | 4,766                   | 1,57        |
| 11 | Furfural                                   | 6,078                   | 20,69       |
| 12 | 2-Pentanone. 4-hydroxy-4-methyl            | 6,456                   | 1,38        |
| 13 | Ethylbenzene                               | 7,073                   | 1,03        |
| 14 | p-Xylene                                   | 7,371                   | 1,91        |
| 15 | o-Xylene                                   | 8,306                   | 1,16        |
| 16 | Anisole                                    | 9,373                   | 7,54        |
| 17 | 2-Furancarboxaldehyde. 5-methyl-           | 11,567                  | 1,54        |
| 18 | Propanoic acid. 2.2-dimethyl-. ethyl ester | 11,686                  | 1,14        |
| 19 | Phenol                                     | 12,508                  | 12,85       |
| 20 | Phenol. 2-methyl                           | 16,035                  | 2,55        |
| 21 | p-Cresol                                   | 17,036                  | 15,91       |
| 22 | Phenol. 2-methoxy                          | 17,625                  | 5,55        |
| 23 | Phenol. 2.4-dimethyl                       | 20,549                  | 1,10        |
| 24 | Creosol                                    | 22,617                  | 4,13        |
| 25 | Phenol. 4-ethyl-2-methoxy                  | 26,607                  | 2,07        |



**Şekil 4.18:** 400 °C’de kalsine edilmiş, numunenin %10’u oranında katalizör ile yapılan katalitik piroliz işlemi sonucu üretilen sıvı ürünün GC-MS kromotogramı

**Çizelge 4.22:** 400 °C’de kalsine edilmiş, numunenin %15’i oranında katalizör ile gerçekleştirilen katalitik piroliz işlemi sonucu üretilen sıvı ürünün GC-MS verileri.

| No | Bileşik adı                 | Alıkonma Zamanı<br>(dk) | Alan<br>(%) |
|----|-----------------------------|-------------------------|-------------|
| 1  | Benzene                     | 2,512                   | 3,80        |
| 2  | 3-Buten-2-one. 3-methyl     | 2,618                   | 1,90        |
| 3  | Propanoic acid              | 2,698                   | 1,56        |
| 4  | Acetylacetone               | 2,857                   | 0,94        |
| 5  | Furan. 2.5-dimethyl         | 3,029                   | 1,39        |
| 6  | Toluene                     | 4,150                   | 5,59        |
| 7  | 1.2-Cyclopentenediol. trans | 4,766                   | 1,50        |
| 8  | Furfural                    | 6,078                   | 20,80       |
| 9  | Ethylbenzene                | 7,073                   | 1,24        |
| 10 | p-Xylene                    | 7,384                   | 2,50        |
| 11 | Benzene. 1.3-dimethyl       | 8,312                   | 1,48        |
| 12 | Phenol                      | 12,502                  | 18,64       |
| 13 | Phenol. 3-methyl            | 16,041                  | 3,15        |
| 14 | p-Cresol                    | 17,036                  | 20,40       |
| 15 | Phenol. 2-methoxy           | 17,626                  | 6,14        |
| 16 | Phenol. 4-ethyl             | 21,457                  | 1,04        |
| 17 | Creosol                     | 22,624                  | 5,43        |
| 18 | Phenol. 4-ethyl-2-methoxy   | 26,614                  | 2,50        |



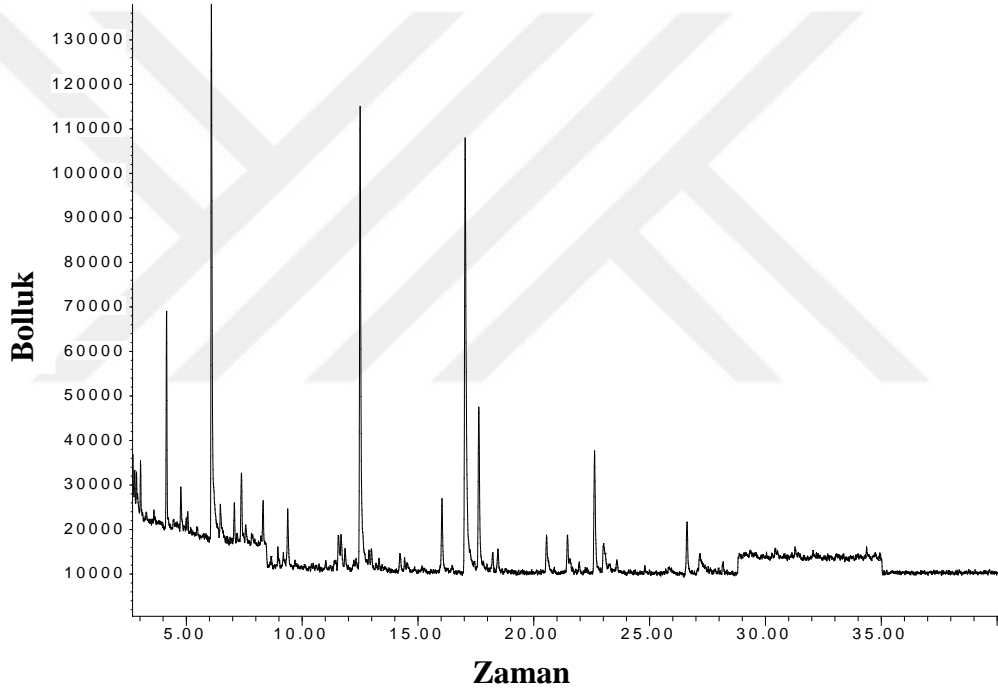
**Şekil 4.19:** 400 °C’de kalsine edilmiş, numunenin %15’i oranında katalizör ilavesi ile yapılan katalitik piroliz işlemi sonucu üretilen sıvı ürünün GC-MS kromotogramı

**Çizelge 4.23:** 400 °C’de kalsine edilmiş, numunenin %20’i oranında katalizör ile gerçekleştirilen katalitik piroliz işlemi sonucu üretilen sıvı ürünün GC-MS verileri.

| No | Bileşik adı                       | Alıkonma Zamanı (dk) | Alan (%) |
|----|-----------------------------------|----------------------|----------|
| 1  | 2-Propanone. 1-hydroxy            | 2,512                | 4,13     |
| 2  | Ethanone. 1-cyclopropyl           | 2,618                | 2,40     |
| 3  | Ethanol. 1-(methylenecyclopropyl) | 2,698                | 1,87     |
| 4  | 2-Butanone. 3-methyl              | 2,777                | 1,71     |
| 5  | Methyl Isobutyl Ketone            | 2,850                | 1,22     |
| 6  | Furan. 2.5-dimethyl               | 3,029                | 1,61     |
| 7  | Toluene                           | 4,150                | 4,80     |
| 8  | 2-Hexene                          | 4,766                | 1,57     |
| 9  | Furfural                          | 6,085                | 18,50    |
| 10 | Ethylbenzene                      | 7,079                | 1,21     |
| 11 | p-Xylene                          | 7,378                | 2,08     |
| 12 | p-Xylene                          | 8,319                | 1,34     |
| 13 | Anisole                           | 9,380                | 2,22     |
| 14 | Phenol                            | 12,508               | 17,68    |
| 15 | Phenol. 3-methyl                  | 16,041               | 2,96     |
| 16 | p-Cresol                          | 17,042               | 19,93    |
| 17 | Phenol. 2-methoxy                 | 17,632               | 5,92     |
| 18 | Phenol. 2.4-dimethyl              | 20,555               | 1,47     |
| 19 | Phenol. 4-ethyl                   | 21,450               | 1,01     |
| 20 | Creosol                           | 22,624               | 4,62     |
| 21 | Phenol. 4-ethyl-2-methoxy         | 26,614               | 1,75     |

Çizelge 4.23 incelendiğinde, 400 °C’de kalsine edilmiş %20 katalizör ilavesi ile yapılan katalitik piroliz deneyi sonucunda elde edilen sıvı üründe etken madde olarak %19,93 alana sahip p-krezol tespit edilmiştir. Literatürde fenolik bileşiklerin oranı diğer bileşiklere göre daha fazla olduğu belirtilmiştir [74]. Sıvı üründe 21 maddeye rastlanmıştır. Sıvı ürünün %100’ü karakterize edilmiştir.

600 °C’de kalsine edilmiş ve numunenin %5, 10, 15 ve 20’ si oranında katalizör ilavesi ile gerçekleşen katalitik piroliz deneyleri sonucu elde edilen sıvı ürünlerin GC-MS sonuçları Çizelge 4.24, 4.25, 4.26, 4.27’de ve kromotogramları Şekil 4.21, 4.22, 4.23, 4.24’de verilmiştir.

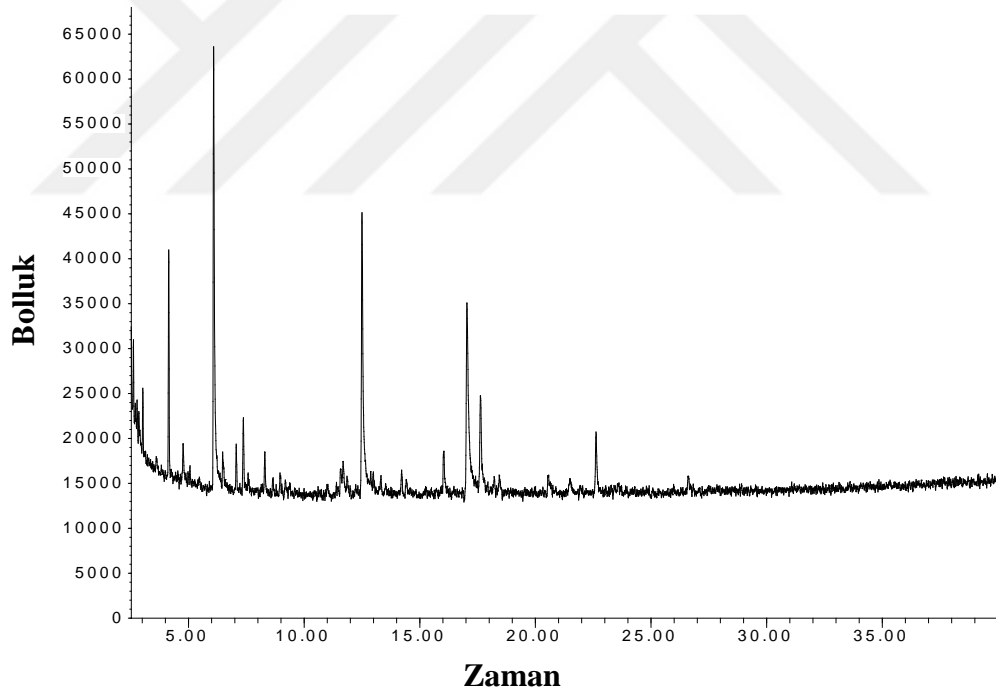


**Şekil 4.20:** 400 °C’de kalsine edilmiş, numunenin %20’i oranında katalizör ilavesi ile gerçekleştirilen katalitik piroliz işlemi sonucu üretilen sıvı ürünün GC-MS kromotogramı

Çizelge 4.24’e bakıldığında, 600 °C’de kalsine edilmiş %5 katalizör ilavesi ile yapılan katalitik piroliz deneyi sonucunda elde edilen sıvı üründe etken madde olarak %27,14 alana sahip olan 3-furaldehit tespit edilmiştir. 3-Furaldehit selülozun bozunması sonucu ortaya çıkmıştır. Literatürde aldehitlerin selülozun bozunması sonucu ortaya çıktığı belirtilmiştir [75].

**Çizelge 4.24:** 600 °C’de kalsine edilmiş, numunenin %5’i oranında katalizör ilavesi ile gerçekleştirilen katalitik piroliz işlemi sonucu üretilen sıvı ürünün GC-MS analizi verileri.

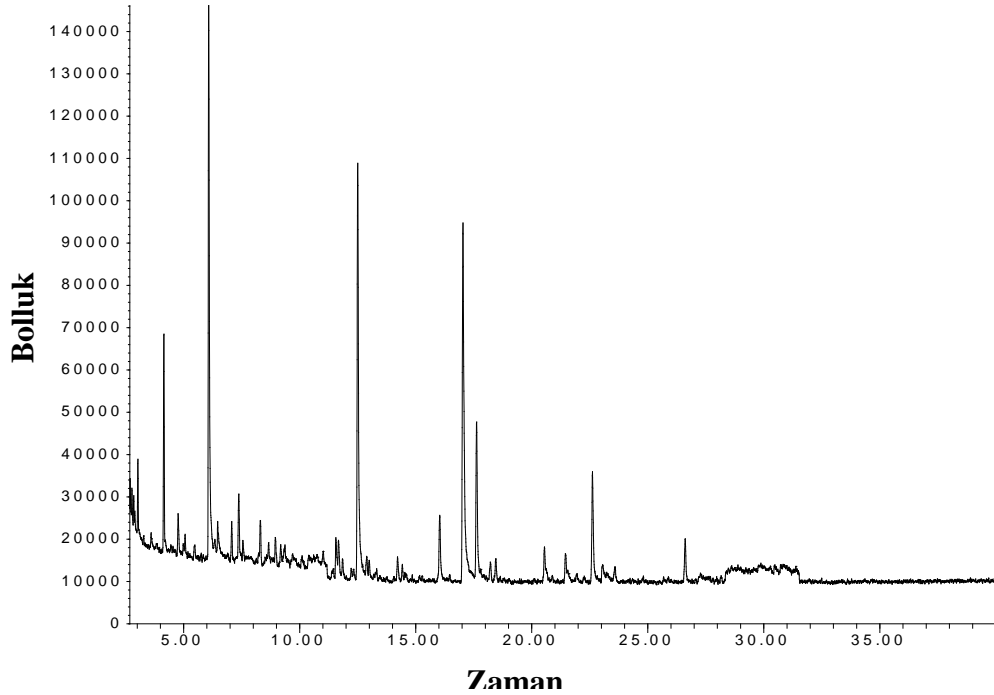
| No | Bileşik adı                   | Alıkonma Zamanı (dk) | Alan (%) |
|----|-------------------------------|----------------------|----------|
| 1  | Acetone                       | 2,512                | 3,32     |
| 2  | 3-Buten-2-one. 3-methyl       | 2,618                | 2,32     |
| 3  | Toluene                       | 4,149                | 8,78     |
| 4  | 3-Furaldehyde                 | 6,085                | 27,16    |
| 5  | Benzene. 1.3-dimethyl         | 7,371                | 4,00     |
| 6  | Phenol                        | 12,502               | 20,25    |
| 7  | p-Cresol                      | 17,042               | 22,31    |
| 8  | Phenol. 2-methoxy             | 17,625               | 6,36     |
| 9  | 1.3-Benzenediol. 4.5-dimethyl | 22,630               | 5,49     |



**Şekil 4.21:** 600 °C’de kalsine edilmiş, numunenin %5’i oranında katalizör ilavesi ile yapılan katalitik piroliz işlemi sonucu üretilen sıvı ürünün GC-MS kromatogramı

**Çizelge 4.25:** 600 °C’de kalsine edilmiş, numunenin %10’u oranında katalizör ile yapılan katalitik piroliz işlemi sonucu üretilen sıvı ürünün GC-MS analizi verileri.

| No | Bileşik adı                     | Alıkonma Zamanı (dk) | Alan (%) |
|----|---------------------------------|----------------------|----------|
| 1  | 2-Butanone. 3-methyl            | 2,486                | 0,62     |
| 2  | 1.2-Epoxy-3-propyl acetate      | 2,512                | 2,74     |
| 3  | Ethanone. 1-cyclopropyl         | 2,618                | 1,76     |
| 4  | Butane                          | 2,698                | 1,42     |
| 5  | 2-Pentanone                     | 2,771                | 1,20     |
| 6  | Furan. 2.5-dimethyl             | 3,029                | 1,95     |
| 7  | Toluene                         | 4,150                | 6,09     |
| 8  | Cyclopentanone                  | 4,766                | 1,43     |
| 9  | Furfural                        | 6,079                | 20,01    |
| 10 | Ethylbenzene                    | 7,073                | 1,29     |
| 11 | p-Xylene                        | 7,378                | 2,01     |
| 12 | o-Xylene                        | 8,306                | 2,05     |
| 13 | 2-Furancarboxaldehyde. 5-methyl | 11,560               | 1,45     |
| 14 | Phenol                          | 12,502               | 17,00    |
| 15 | Phenol. 2-methyl                | 16,035               | 3,17     |
| 16 | p-Cresol                        | 17,036               | 20,43    |
| 17 | Phenol. 2-methoxy               | 17,626               | 6,93     |
| 18 | Phenol. 2.5-dimethyl            | 20,555               | 1,02     |
| 19 | Creosol                         | 22,624               | 5,49     |
| 20 | Phenol. 4-ethyl-2-methoxy       | 26,614               | 1,96     |



**Şekil 4.22:** 600 °C’de kalsine edilmiş, numunenin %10’u oranında katalizör ilavesi ile gerçekleştirilen katalitik piroliz işlemi sonucu üretilen sıvı ürünün GC-MS kromotogramı

Çizelge 4.25'e bakıldığında, 600 °C'de kalsine edilmiş %10 katalizör ilavesi ile yapılan katalitik piroliz deneyi sonucunda elde edilen sıvı üründe etken madde olarak %20,43 alana sahip olan p-krezol tespit edilmiştir. Sıvı ürünün karakterize edilmesi sonucu 20 bileşik ortaya çıkmıştır ve bu bileşiklerin çoğu fenolik bileşiktir. Literatürde yapılan bir çalışmada sıvı ürünün karakterize edilmesi sonucu 20 bileşik ortaya çıkmıştır [76].

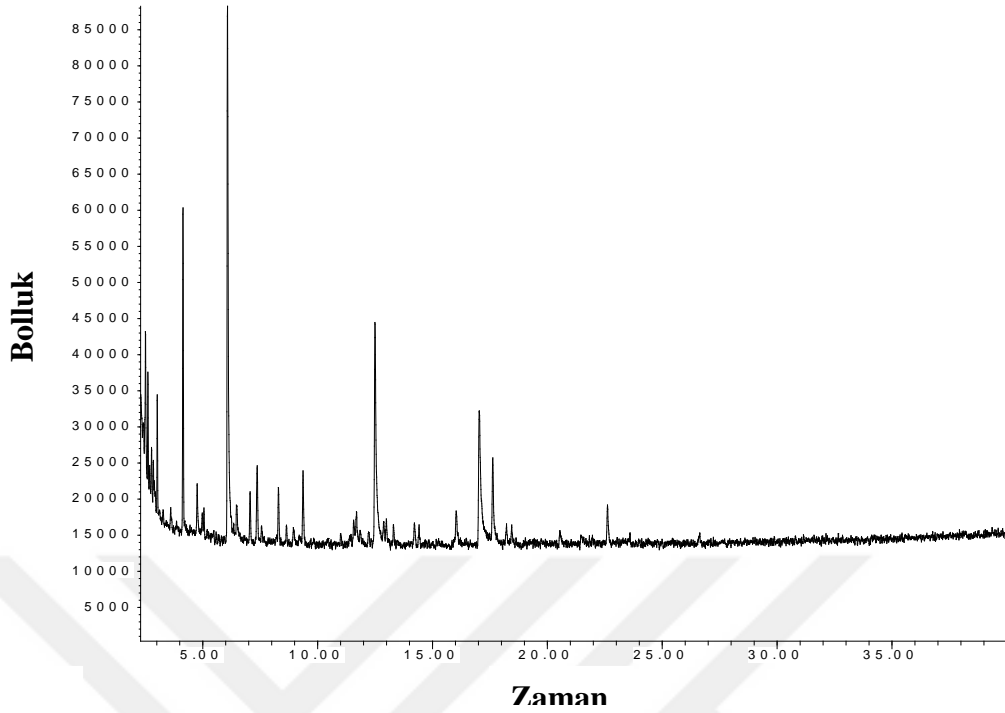
**Çizelge 4.26:** 600 °C'de kalsine edilmiş, numunenin %15'i oranında katalizör ilavesi ile gerçekleştirilen katalitik piroliz işlemi sonucu üretilen sıvı ürünün GC-MS analizi verileri.

| No | Bileşik adı                | Alıkonma Zamanı<br>(dk) | Alan<br>(%) |
|----|----------------------------|-------------------------|-------------|
| 1  | Benzene                    | 2,512                   | 4,54        |
| 2  | 3-Buten-2-one. 3-methyl    | 2,618                   | 2,67        |
| 3  | 2-Butanone. 3-methyl       | 2,777                   | 1,53        |
| 4  | Acetylacetone              | 2,850                   | 1,11        |
| 5  | Furan. 2.5-dimethyl        | 3,023                   | 3,05        |
| 6  | Toluene                    | 4,143                   | 10,37       |
| 7  | 1-Pentene. 4-methyl        | 4,759                   | 2,25        |
| 8  | Furfural                   | 6,079                   | 28,17       |
| 9  | Ethylbenzene               | 7,060                   | 2,30        |
| 10 | p-Xylene                   | 7,371                   | 3,67        |
| 11 | Ethylbenzene               | 8,299                   | 2,48        |
| 12 | Anisole                    | 9,366                   | 3,01        |
| 13 | Phenol                     | 12,502                  | 15,93       |
| 14 | p-Cresol                   | 17,036                  | 11,73       |
| 15 | Phenol. 2-methoxy          | 17,626                  | 5,01        |
| 16 | Phenol. 2-methoxy-3-methyl | 22,624                  | 2,17        |

Çizelge 4.26'ya bakıldığında, 600 °C'de kalsine edilmiş %15 katalizör ile gerçekleştirilen katalitik piroliz sonucunda elde edilen sıvı üründe etken madde olarak %28,17 alana sahip olan furfural tespit edilmiştir. Sıvı üründe 16 maddeye rastlanmıştır. Sıvı ürünün %100'ü karakterize edilmiştir. Literatürdeki bir çalışmada sıvı ürünün karakterize edilmesi sonucu furfural bileşeni ortaya çıktığı belirtilmiştir [77].

Çizelge 4.27'ye bakıldığında, 600 °C'de kalsine edilmiş %20 katalizör ilavesi ile gerçekleştirilen katalitik piroliz deneyi sonucunda elde edilen sıvı üründe etken madde olarak %26,38 alana sahip olan furfural tespit edilmiştir. Sıvı ürünün %100'ü karakterize edilmiştir. Literatürde sıvı ürünün karakterize edilmesi sonucu ortaya çıkan bileşiklerin çoğunu aldehitlerin oluşturduğu belirtilmiştir [78].

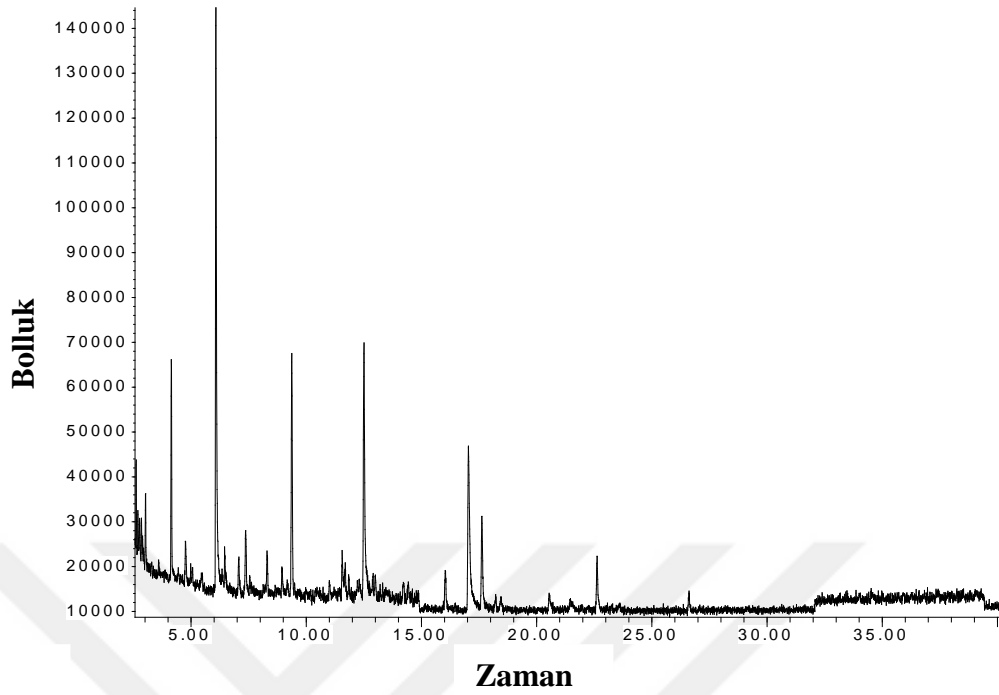




**Şekil 4.23:** 600 °C’de kalsine edilmiş, numunenin %15’i oranında katalizör ile yapılan katalitik piroliz işlemi sonucu üretilen sıvı ürünün GC-MS kromotogramı

**Çizelge 4.27:** 600 °C’de kalsine edilmiş, numunenin %20’i oranında katalizör ile yapılan katalitik piroliz işlemi sonucu üretilen sıvı ürünün GC-MS analizi verileri.

| No | Bileşik adı                     | Alıkonma Zamanı (dk) | Alan (%) |
|----|---------------------------------|----------------------|----------|
| 1  | Acetic acid. hydrazide          | 2,510                | 2,70     |
| 2  | Ethanone. 1-cyclopropyl         | 2,616                | 1,82     |
| 3  | Hydroperoxide. 1-methylethyl    | 2,696                | 1,20     |
| 4  | 2-Pentanone                     | 2,769                | 1,31     |
| 5  | Acetylacetone                   | 2,848                | 1,05     |
| 6  | Furan. 2.5-dimethyl             | 3,027                | 1,84     |
| 7  | Toluene                         | 4,147                | 6,71     |
| 8  | Cyclopentanone                  | 4,757                | 1,93     |
| 9  | Furfural                        | 6,076                | 26,38    |
| 10 | 2-Pentanone. 4-hydroxy-4-methyl | 6,461                | 1,91     |
| 11 | Ethylbenzene                    | 7,077                | 1,48     |
| 12 | Benzene. 1.3-dimethyl           | 7,369                | 2,63     |
| 13 | o-Xylene                        | 8,297                | 1,57     |
| 14 | Anisole                         | 9,371                | 10,75    |
| 15 | 2-Furancarboxaldehyde. 5-methyl | 11,565               | 0,93     |
| 16 | Phenol                          | 12,506               | 12,79    |
| 17 | Phenol. 2-methyl                | 16,039               | 2,56     |
| 18 | p-Cresol                        | 17,040               | 11,63    |
| 19 | Phenol. 2-methoxy               | 17.623               | 4.99     |
| 20 | Creosol                         | 22.628               | 3.83     |



**Şekil 4.24:** 600 °C’de kalsine edilmiş, numunenin %20’i oranında katalizör ilavesi ile gerçekleştirilen katalitik piroliz işlemi sonucu üretilen sıvı ürünün GC-MS kromotogramı

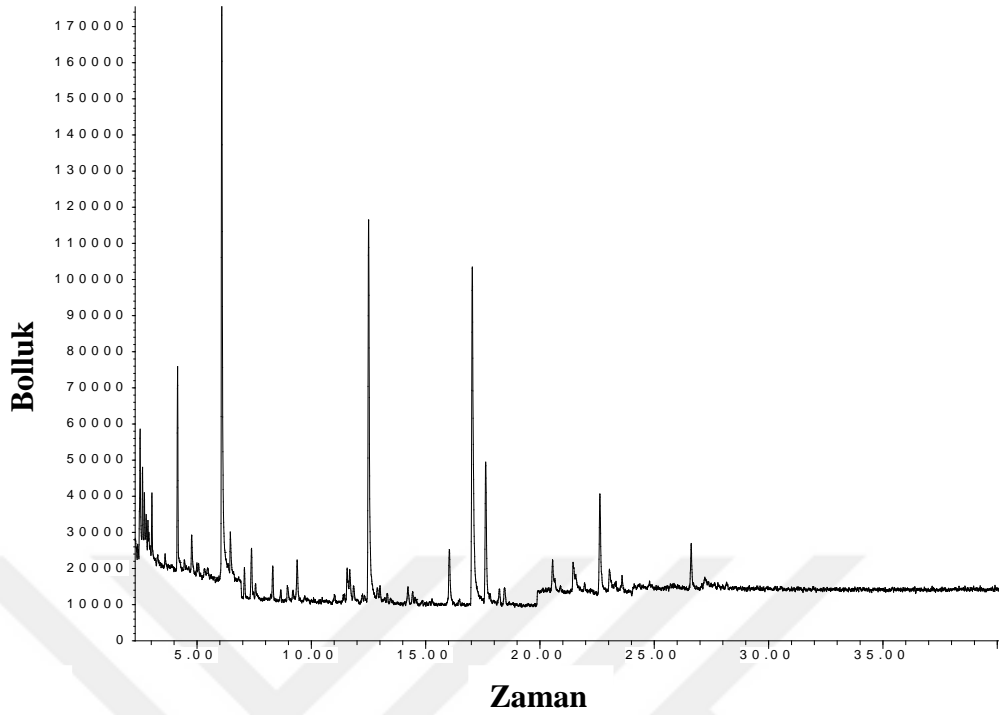
1000 °C’de kalsine edilmiş ve numunenin %5, 10, 15 ve 20’si kadar katalizör ilavesi ile elde edilen katalitik piroliz deneyleri sonucu elde edilen sıvı ürünlerin GC-MS sonuçları Çizelge 4.28, 4.29, 4.30, 4.31’de ve kromotogramları Şekil 4.25, 4.26, 4.27, 4.28’de verilmiştir.

Çizelge 4.28’e bakıldığında, 1000 °C’de kalsine edilmiş %5 haloysit ilavesi ile yapılan katalitik piroliz deneyi sonucunda elde edilen sıvı üründe etken madde olarak %22,41 alana sahip olan Furfural tespit edilmiştir. Sıvı ürünün %100’ü karakterize edilmiştir. Çözünen bileşiklerin çoğunu fenoller oluşturmaktadır. Literatürde sıvı ürünün karakterize edilmesi sonucu ortaya çıkan bileşiklerin çoğunu fenollerin oluşturduğu belirtilmiştir [79].

**Çizelge 4.28:** 1000 °C’de kalsine edilmiş, numunenin %5’i oranında katalizör ilavesi ile gerçekleştirilen katalitik piroliz işlemi sonucu üretilen sıvı ürünün GC-MS analizi verileri.

| No | Bileşik adı                     | Alıkonma Zamanı (dk) | Alan (%) |
|----|---------------------------------|----------------------|----------|
| 1  | 1.2-Epoxy-3-propyl acetate      | 2,512                | 4,18     |
| 2  | 3-Buten-2-one. 3-methyl         | 2,618                | 2,66     |
| 3  | Propanoic acid                  | 2,698                | 1,74     |
| 4  | Ethanone. 1-oxiranyl            | 2,777                | 1,31     |
| 5  | Acetone                         | 2,857                | 0,85     |
| 6  | Furan. 2.5-dimethyl             | 3,029                | 1,25     |
| 7  | Toluene                         | 4,156                | 5,19     |
| 8  | Cyclopentanone                  | 4,773                | 1,88     |
| 9  | Furfural                        | 6,085                | 22,41    |
| 10 | 2-Pentanone. 4-hydroxy-4-methyl | 6,456                | 2,90     |
| 11 | Ethylbenzene                    | 7,073                | 1,00     |
| 12 | Benzene. 1.3-dimethyl           | 7,391                | 1,74     |
| 13 | o-Xylene                        | 8,319                | 1,38     |
| 14 | Anisole                         | 9,380                | 1,70     |
| 15 | 2-Furancarboxaldehyde. 5-methyl | 11,567               | 0,52     |
| 16 | Phenol                          | 12,508               | 16,35    |
| 17 | p-Cresol                        | 16,041               | 2,84     |
| 18 | p-Cresol                        | 17,042               | 17,57    |
| 19 | Phenol. 2-methoxy               | 17,632               | 6,12     |
| 20 | Phenol. 2.4-dimethyl            | 20,555               | 1,00     |
| 21 | Creosol                         | 22,617               | 3,71     |
| 22 | Phenol. 4-ethyl-2-methoxy       | 26,614               | 1,70     |

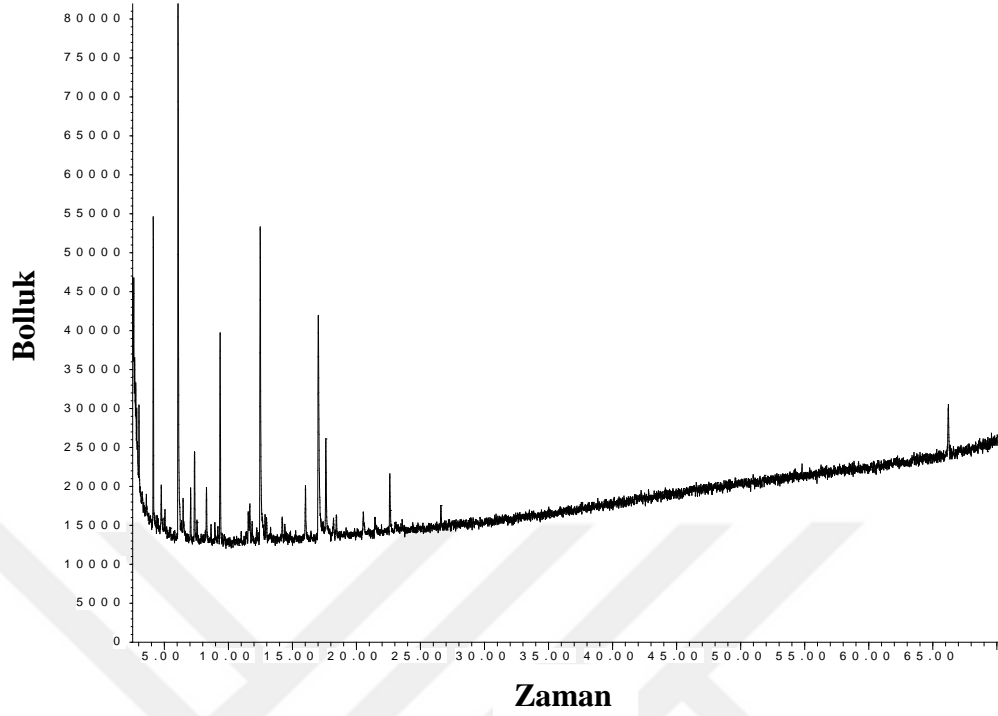
Çizelge 4.29’a bakıldığında, 1000 °C’de kalsine edilmiş %10 katalizör ilavesi ile gerçekleştirilen katalitik piroliz deneyi sonucunda elde edilen sıvı üründe etken madde olarak %23,27 alana sahip olan furfural tespit edilmiştir. Sıvı ürünün %100’ü karakterize edilmiştir. Literatürde sıvı ürünün karakterize edilmesi sonucu ortaya çıkan bileşiklerde furfurala rastlanmış ve çözünen bileşiklerin alanının yarısını fenollerin oluşturduğu belirtilmiştir [80].



**Şekil 4.25:** 1000 °C’de kalsine edilmiş, numunenin %5’i oranında katalizör ilavesi ile gerçekleştirilen katalitik piroliz işlemi sonucu üretilen sıvı ürünün GC-MS kromotogramı

**Çizelge 4.29:** 1000 °C’de kalsine edilmiş, numunenin %10’u oranında katalizör ilavesi ile gerçekleştirilen katalitik piroliz işlemi sonucu üretilen sıvı ürünün GC-MS analizi verileri.

| No | Bileşik adı                      | Alıkonma Zamanı<br>(dk.) | Alan<br>(%) |
|----|----------------------------------|--------------------------|-------------|
| 1  | 2-Propanone. 1-hydroxy           | 2,506                    | 3,57        |
| 2  | 3-Buten-2-one. 3-methyl          | 2,612                    | 2,14        |
| 3  | Furan. 2.5-dimethyl              | 3,023                    | 2,18        |
| 4  | Toluene                          | 4,136                    | 9,12        |
| 5  | 2-Butenal. 2-methyl              | 4,766                    | 1,44        |
| 6  | Furfural                         | 6,072                    | 23,27       |
| 7  | Ethylbenzene                     | 7,053                    | 1,99        |
| 8  | Benzene. 1.3-dimethyl            | 7,364                    | 3,61        |
| 9  | o-Xylene                         | 8,299                    | 1,99        |
| 10 | Anisole                          | 9,360                    | 8,07        |
| 11 | Phenol                           | 12,488                   | 15,65       |
| 12 | Phenol. 2-methyl                 | 16,021                   | 2,31        |
| 13 | p-Cresol                         | 17,022                   | 14,76       |
| 14 | Phenol. 2-methoxy                | 17,612                   | 5,07        |
| 15 | 2-(1-Methylcyclopropyl)thiophene | 22,604                   | 2,76        |
| 16 | (2.3-Diphenylcyclopropyl)methyl  | 66,220                   | 2,07        |



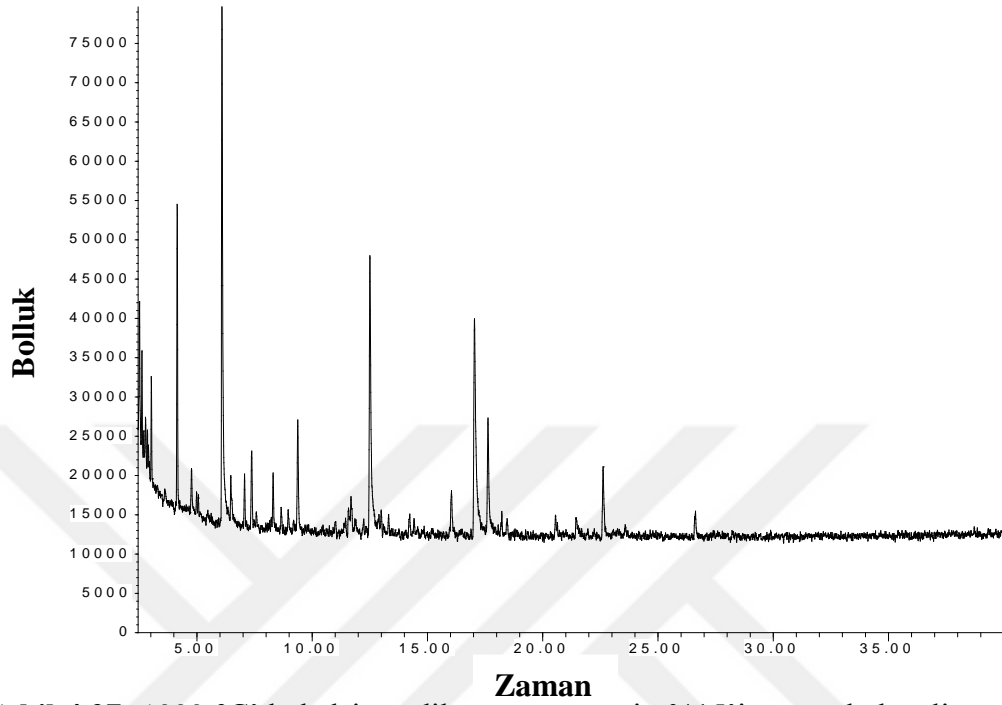
**Şekil 4.26:** 1000 °C’de kalsine edilmiş, numunenin %10’u oranında katalizör ilavesi ile gerçekleştirilen katalitik piroliz işlemi sonucu üretilen sıvı ürünün GC-MS kromotogramı

**Çizelge 4.30:** 1000 °C’de kalsine edilmiş, numunenin %15’i oranında katalizör ilavesi ile gerçekleştirilen katalitik piroliz işlemi sonucu üretilen sıvı ürünün GC-MS analizi verileri.

| No | Bileşik adı             | Alıkonma Zamanı<br>(dk.) | Alan (%) |
|----|-------------------------|--------------------------|----------|
| 1  | Acetone                 | 2,512                    | 4,71     |
| 2  | 3-Buten-2-one. 3-methyl | 2,618                    | 2,68     |
| 3  | Furan. 2.5-dimethyl     | 3,029                    | 2,66     |
| 4  | Toluene                 | 4,149                    | 9,82     |
| 5  | Furfural                | 6,092                    | 25,73    |
| 6  | p-Xylene                | 7,378                    | 3,59     |
| 7  | Ethylbenzene            | 8,306                    | 2,14     |
| 8  | Anisole                 | 9,373                    | 5,26     |
| 9  | Phenol                  | 12,508                   | 17,69    |
| 10 | p-Cresol                | 17,042                   | 16,07    |
| 11 | Mequinol                | 17,625                   | 5,69     |
| 12 | Creosol                 | 22,623                   | 3,97     |

Çizelge 4.30’a bakıldığında, 1000 °C’de kalsine edilmiş %15 katalizör ilavesi ile gerçekleştirilen katalitik piroliz deneyi sonucunda elde edilen sıvı üründe etken madde olarak %25,73 alana sahip olan Furfural tespit edilmiştir. Literatürde sıvı

ürünün karakterize edilmesi sonucu 12 bileşik ortaya çıkmıştır ve bu bileşiklerin çoğunu aldehitlerin oluşturduğu belirtilmiştir [81].

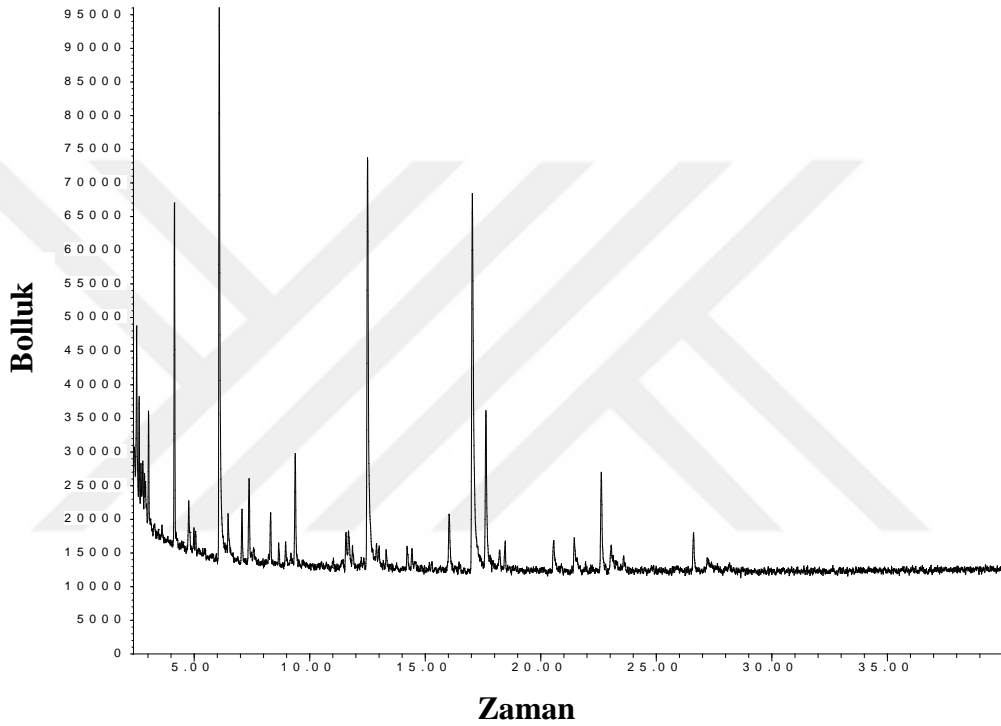


**Şekil 4.27:** 1000 °C’de kalsine edilmiş, numunenin %15’i oranında katalizör ilavesi ile gerçekleştirilen katalitik piroliz işlemi sonucu üretilen sıvı ürünün GC-MS kromotogramı

**Çizelge 4.31:** 1000 °C’de kalsine edilmiş, numunenin %20’i oranında katalizör ilavesi ile gerçekleştirilen katalitik piroliz işlemi sonucu üretilen sıvı ürünün GC-MS analizi verileri.

| No | Bileşik adı                                 | Alıkonma<br>Zamanı (dk) | Alan<br>(%) |
|----|---------------------------------------------|-------------------------|-------------|
| 1  | Benzene                                     | 2,512                   | 3,81        |
| 2  | 3-Buten-2-one. 3-methyl                     | 2,618                   | 1,91        |
| 3  | 2-Hexanone. 5-methyl                        | 2,698                   | 0,96        |
| 4  | Furan. 2.5-dimethyl                         | 3,029                   | 2,33        |
| 5  | Toluene                                     | 4,149                   | 7,80        |
| 6  | 2-Hexene                                    | 4,766                   | 1,08        |
| 7  | Furfural                                    | 6,085                   | 19,16       |
| 8  | Ethylbenzene                                | 7,066                   | 1,75        |
| 9  | p-Xylene                                    | 7,378                   | 2,79        |
| 10 | o-Xylene                                    | 8,306                   | 1,54        |
| 11 | Anisole                                     | 9,373                   | 3,36        |
| 12 | Phenol                                      | 12,508                  | 18,72       |
| 13 | 2-Chloro-5.5-dimethyl-1-phenyl-3-hexen-1-ol | 16,035                  | 2,21        |
| 14 | p-Cresol                                    | 17,042                  | 19,28       |
| 15 | Phenol. 2-methoxy                           | 17,625                  | 6,77        |
| 16 | Phenol. 2-methoxy-3-methyl                  | 22,623                  | 4,79        |
| 17 | Phenol. 4-ethyl-2-methoxy                   | 26,607                  | 1,74        |

Çizelge 4.31'e bakıldığında, 1000 °C'de kalsine edilmiş %20 katalizör ilavesi ile gerçekleştirilen katalitik piroliz deneyi sonucunda elde edilen sıvı üründe etken madde olarak %19,28 alana sahip olan p-krezol tespit edilmiştir. Biyoyağın kimyasal yapısının genelini fenolik bileşikler, aldehitler ve ketonların meydana getirdiği ve biyoyağların büyük bölümünün ligninin bozunması sonucu fenolik bileşiklerden oluştuğu belirtilmiştir [82].



**Şekil 4.28:** 1000 °C'de kalsine edilmiş, numunenin %20'i oranında katalizör ilavesi ile gerçekleştirilen katalitik piroliz işlemi sonucu üretilen sıvı ürünün GC-MS kromatogramı

Katalitik piroliz sonucu elde edilen sıvı ürünlerde katalizörsüz ortamda elde edilen sıvı ürünlerdekinden farklı olarak furfural, benzen 1-methoxy-4-methyl, benzen 1.3-dimethyl, propanoik asit, 1H-tetrazole.1-methyl, anisol, 3-pentaone.2-methyl, benzen.1.2.3.-trimethyl maddelerine rastlanmıştır.

#### 4.6 Sıvı Ürünlerin Elementel Analizi

Katalitik piroliz deneyleri sonucu elde edilen sıvı ürünlerdeki azot (N), karbon (C), hidrojen (H), kükürt (S), oksijen miktarları belirlenerek ısı değerleri hesaplanarak Çizelge 4.32'de gösterilmiştir.

**Çizelge 4.32:** Katalizörlü (Halloysit) ve katalizörsüz ortamda yapılan piroliz deneylerinde üretilen sıvı ürünlerin elementel analiz verileri.

| No | Halloysit oranı (%) | Kalsine sıcaklığı (°C) | N     | C     | H     | S     | O      | Isıl Değer (MJ/kg) |
|----|---------------------|------------------------|-------|-------|-------|-------|--------|--------------------|
| 1  | –                   | –                      | 0,114 | 64,26 | 9,502 | 0,15  | 25,974 | 30,76              |
| 2  | 5                   | 250                    | 0,102 | 62,46 | 7,987 | 0,227 | 29,224 | 27,38              |
| 3  | 10                  | 250                    | 0,085 | 64,67 | 6,543 | 0,12  | 28,582 | 26,16              |
| 4  | 15                  | 250                    | 0,071 | 66,66 | 5,416 | 0,061 | 27,792 | 25,35              |
| 5  | 20                  | 250                    | 0,071 | 61,82 | 5,384 | 0,125 | 32,600 | 22,80              |
| 6  | 5                   | 400                    | 0,084 | 63,36 | 7,958 | 0,082 | 28,516 | 27,78              |
| 7  | 10                  | 400                    | 0,082 | 63,83 | 7,917 | 0,095 | 28,076 | 27,95              |
| 8  | 15                  | 400                    | 0,07  | 62,27 | 5,638 | 0,131 | 31,891 | 23,45              |
| 9  | 20                  | 400                    | 0,094 | 54,98 | 5,257 | 0,042 | 39,627 | 19,04              |
| 10 | 5                   | 600                    | 0,068 | 60,58 | 5,127 | 0,154 | 34,071 | 21,75              |
| 11 | 10                  | 600                    | 0,078 | 60,11 | 7,794 | 0,11  | 31,908 | 25,83              |
| 12 | 15                  | 600                    | 0,075 | 59,73 | 5,821 | 0,121 | 34,253 | 22,43              |
| 13 | 20                  | 600                    | 0,079 | 56,44 | 5,893 | 0,107 | 37,481 | 20,84              |
| 14 | 5                   | 1000                   | 0,062 | 56,94 | 5,778 | 0,063 | 37,157 | 20,90              |
| 15 | 10                  | 1000                   | 0,073 | 64,83 | 2,797 | 0,01  | 32,290 | 20,14              |
| 16 | 15                  | 1000                   | 0,059 | 59,34 | 5,238 | 0,133 | 35,230 | 21,28              |
| 17 | 20                  | 1000                   | 0,048 | 54,92 | 3,421 | 0,049 | 41,562 | 16,02              |

Sıvı ürünlerin elementel analiz sonuçlarının verildiği Çizelge 4.32 incelendiğinde, maksimum azot (N) oranı 0,114 ile katalizörsüz ortamda gerçekleştirilen piroliz deneyi sonucu elde edilen sıvı üründe belirlenmiştir. Kalsine sıcaklığının artışına bağlı olarak azot oranında azalış gözlenmiştir. Azot oranı genelde katalizör ilave oranı artışına bağlı olarak azalma göstermiştir. Maksimum karbon (C) oranı %66,66 ile 250 °C’de kalsine edilmiş %15 katalizör ilavesi ile yapılan katalitik piroliz deneyi sonucunda elde edilen sıvı üründe belirlenmiştir. Karbon oranı katalizör ilave oranı arttıkça azalma göstermiştir. Hidrojen (H) oranı maksimum %9,502 ile katalizörsüz ortamda yapılan piroliz işlemi sonucu elde edilen sıvı üründe tespit edilmiştir. Genel olarak katalizör ilavesi oranı arttıkça hidrojen oranında azalma meydana gelmiştir. Kükürt (S) oranı maksimum %0,227 ile 250 °C’de kalsine edilmiş %5 halloysit ilavesi ile yapılan katalitik piroliz işlemi sonucunda elde edilen sıvı üründe belirlenmiştir. Oksijen oranı maksimum %41,562 ile 1000 °C’de kalsine edilmiş %20 halloysit ilavesi ile yapılan katalitik piroliz işleminden elde edilen sıvı üründe belirlenmiş ve katalizörün kalsine sıcaklığının artışına doğru orantılı olarak artış

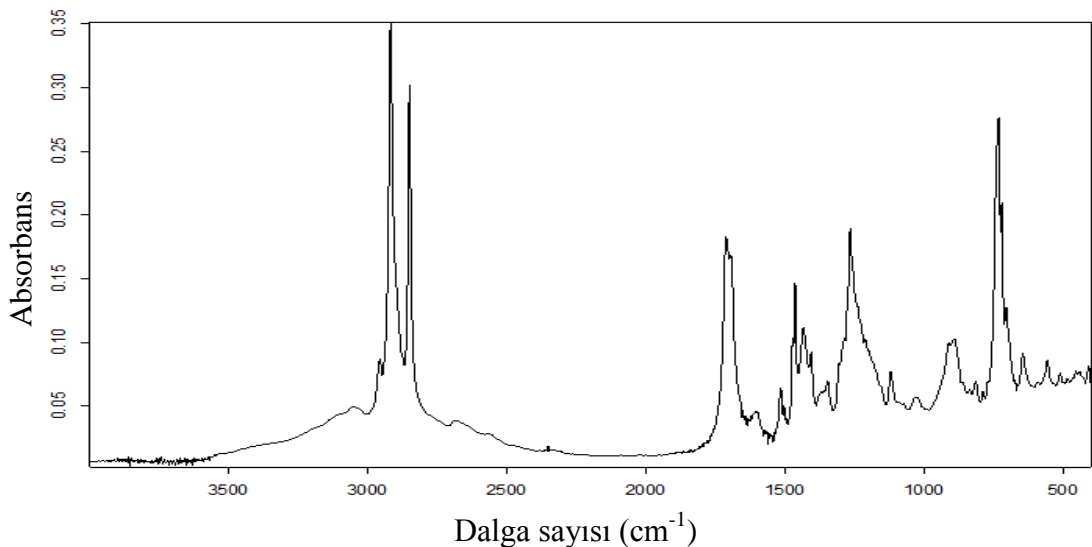


göstermiştir. En yüksek ısıl değer 30,76 MJ/kg olarak katalizörsüz ortamda yapılan piroliz işleminde elde edilen sıvı üründe tespit edilmiştir. Literatürde kolza tohum hammaddesi kullanılarak üretilen piroliz yağının ısıl değeri 38,4 MJ/kg olarak rapor edilmiştir [83]. Literatürde biyoyağın biyoyakıt olarak kullanılabilmesi için ortalama ısıl değerinin 32 MJ/kg'e yakın olması gerektiği belirtilmiştir [2]. Bundan dolayı katalizörsüz ortamda elde edilen sıvı ürünün biyoyakıt olarak kullanılabileceğini göstermektedir. Sıvı ürünlerin ısıl değerlerinin literatürden düşük çıkmaları hammaddenin farklı olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Katalizör kullanımı oksijen miktarını arttırdığından dolayı katalitik piroliz deneyleri sonucunda elde edilen sıvı ürünlerin ısıl değerleri, katalizörsüz ortamda gerçekleştirilen piroliz deneyleri sonucunda elde edilen sıvı ürünün ısıl değerine daha düşük çıkmıştır.

#### 4.7 Sıvı Ürünlerin FT-IR Analizleri

Katalizörlü ve katalizörsüz yapılan piroliz deneyleri sonucunda elde edilen sıvı ürünlerin FT-IR spektrumlarına bakıldığında birbirlerine benzer yapıda olduğu görülmektedir. 3050-3600  $\text{cm}^{-1}$  bandı O-H gerilmesini, 2800-2900  $\text{cm}^{-1}$  C-H gerilmesini, 1900-2100  $\text{cm}^{-1}$   $\text{C}\equiv\text{C}$  gerilmesini, 1600-1750  $\text{cm}^{-1}$  C=O gerilmesini, 1550-1650  $\text{cm}^{-1}$  C=C gerilmesini, 1250-1400  $\text{cm}^{-1}$  C-H gerilmesini ve 900-1250  $\text{cm}^{-1}$  C-O gerilmesini göstermektedir.

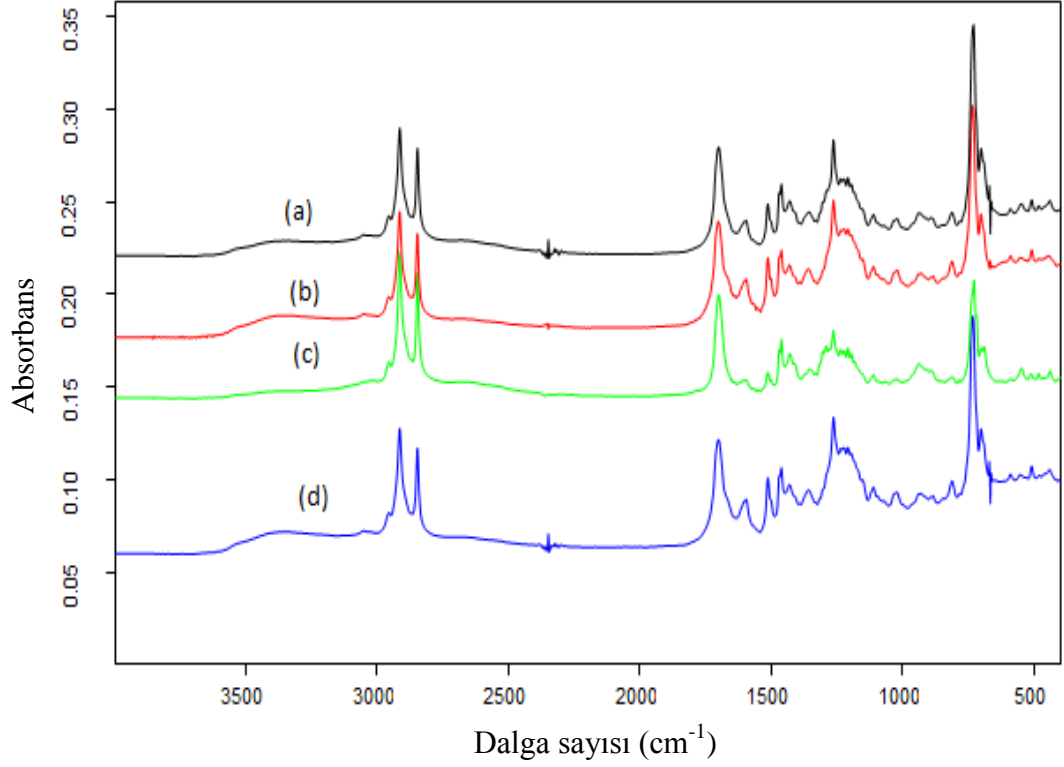
Katalizörsüz ortamda gerçekleşen piroliz çalışması sonucunda elde edilen sıvı ürünün FT-IR cihazında analizleri yapılarak spektrumları Şekil 4.29'da gösterilmiştir. Literatüre bakıldığında bulunan sonuçlarla benzer gerilme bandına sahip olduğu rapor edilmiştir [84].



Şekil 4.29: Katalizörsüz piroliz ortamında elde edilen sıvı ürünün FT-IR spektrumu

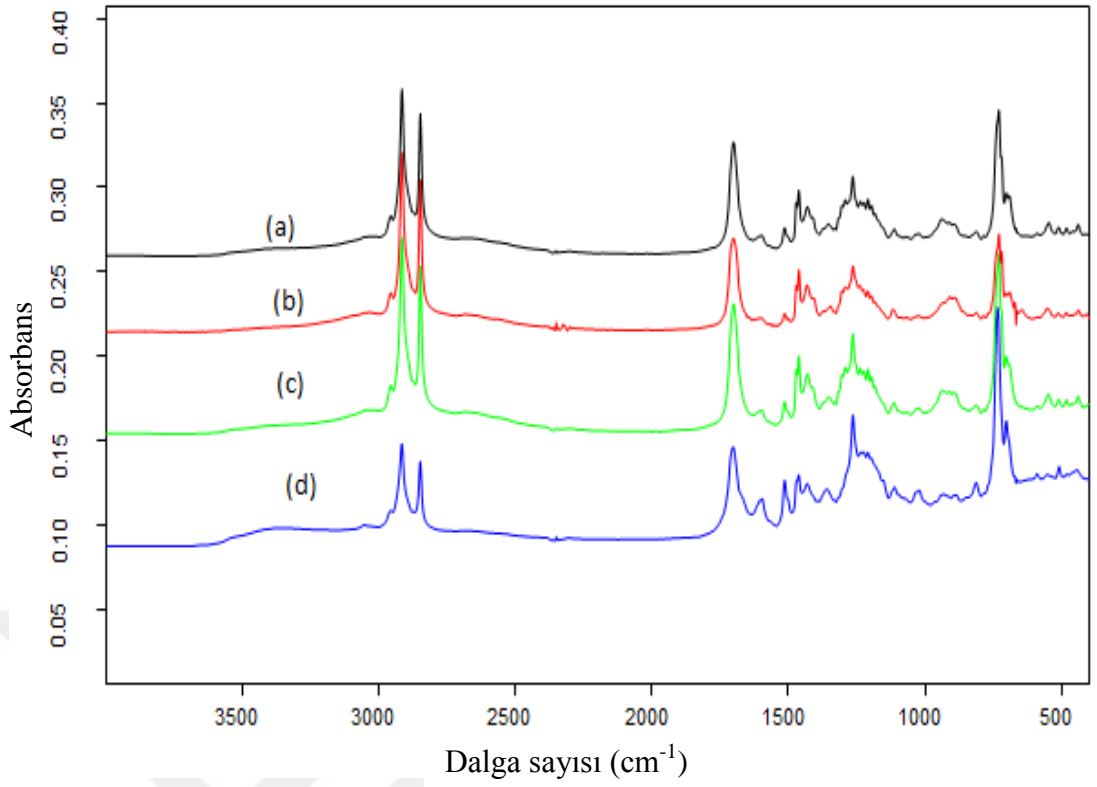
250 °C’de kalsine edilmiş ve numunenin %5, 10, 15 ve 20’si kadar katalizör ilavesi ile yapılan katalitik piroliz deneyleri sonucu elde edilen sıvı ürünlerin FT-IR spektrumları Şekil 4.30’da gösterilmiştir.

400 °C’de kalsine edilmiş ve numunenin %5, 10, 15 ve 20’si kadar katalizör ilavesi ile yapılan katalitik pirolizi deneyleri sonucu elde edilen sıvı ürünlerin FT-IR spektrumları Şekil 4.31’de gösterilmiştir.

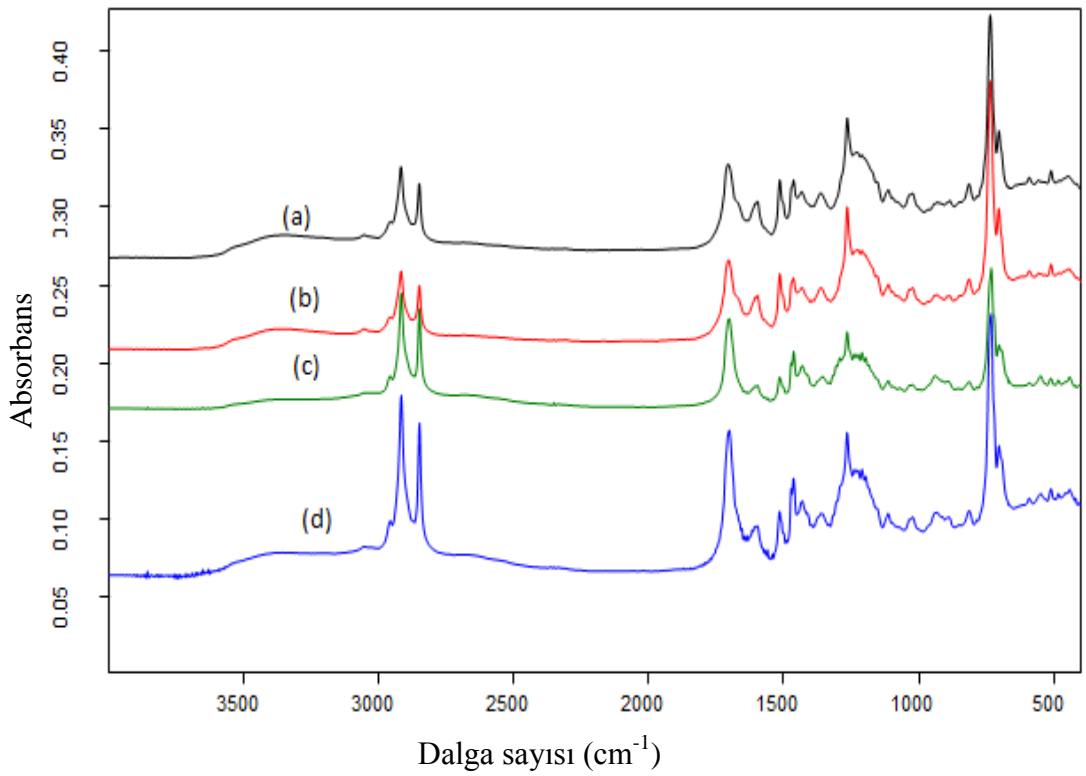


**Şekil 4.30:** 250 °C’de kalsine edilmiş katalizör ilavesi ile yapılan katalitik piroliz deneyleri sonucu elde edilen sıvı ürünlerin FT-IR spektrumu (a: %20 katalizör, b: %15 katalizör, c: %10 katalizör, d: %5 katalizör)

600 °C’de kalsine edilmiş ve numuneni %5, 10, 15 ve 20’si kadar katalizör ilavesi ile yapılan katalitik piroliz deneyleri sonucu elde edilen sıvı ürünlerin FT-IR spektrumları Şekil 4.32’de gösterilmiştir.

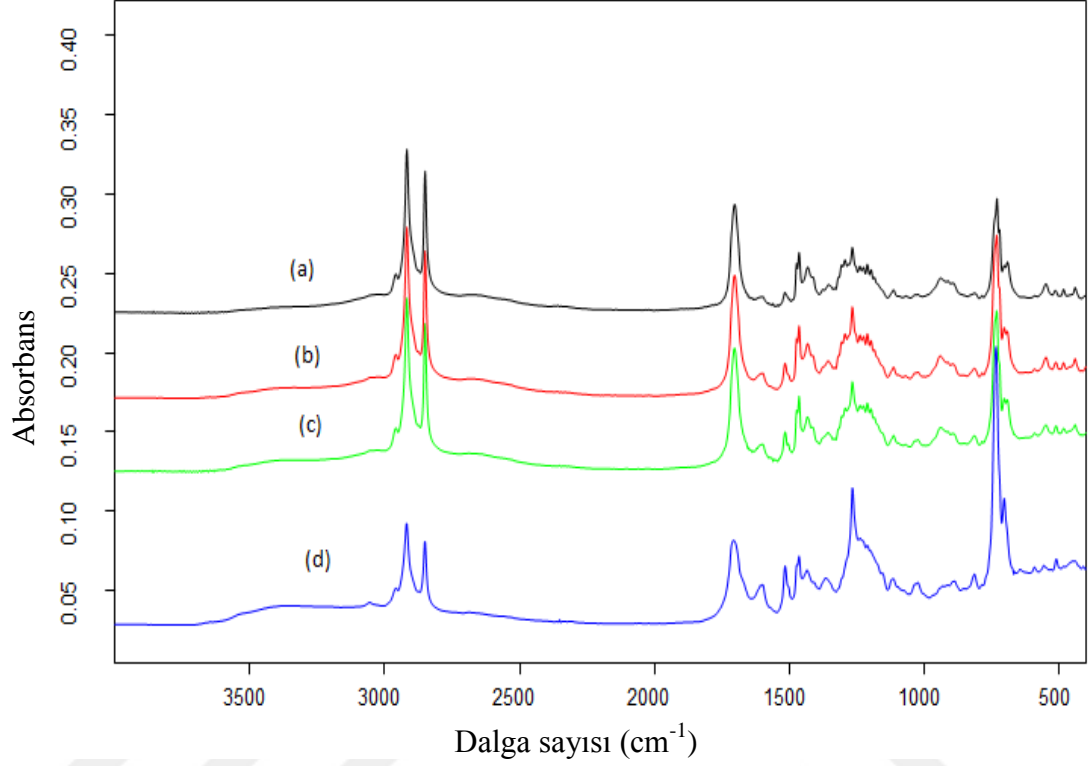


**Şekil 4.31:** 400 °C’de kalsine edilmiş katalizör ilavesi ile yapılan katalitik piroliz deneyleri sonucu elde edilen sıvı ürünlerin FT-IR spektrumu (a:% 20 katalizör, b: %15 katalizör, c:%10 katalizör, d: %5 katalizör)



**Şekil 4.32:** 600 °C’de kalsine edilmiş katalizör ilavesi ile yapılan katalitik piroliz deneyi sonucu elde edilen sıvı ürünlerin FT-IR spektrumu (a: %20 katalizör, b:%15 katalizör, c: %10 katalizör, d: %5 katalizör)

1000 °C’de kalsine edilmiş ve numunenin %5, 10, 15 ve20’si kadar katalizör ilavesi ile gerçekleşen katalitik piroliz deneyleri sonucu elde edilen sıvı ürünlerin FT-IR spektrumları Şekil 4.33’de gösterilmiştir.



**Şekil 4.33:** 1000 °C’de kalsine edilmiş katalizör ilavesi ile yapılan katalitik piroliz deneyi sonucu elde edilen sıvı ürünlerin FT-IR spektrumu (a: %20 katalizör ilavesi, b: %15 katalizör, c: %10 katalizör, d: %5 katalizör)

Farklı kalsinasyon sıcaklıklarına sahip halloysit katalizörü ile gerçekleştirilen katalitik piroliz deneylerinde elde edilen sıvı ürünlerin FT-IR spektrumları incelendiğinde birbirlerine benzer titreşim gerilme bandlarına sahip oldukları belirlenmiştir. Katalitik piroliz deneylerinde elde edilen sıvı ürünlerin FT-IR spektrumlarının literatür ile uyumlu oldukları görülmüştür [53].

#### **4.8 Katı Ürünlerin (Biochar) Elementel Analizi**

Piroliz deneyleri sonucunda elde edilen katı ürünlerin elementel analizi yapılarak karbon, hidrojen, azot ve kükürt miktarları belirlenmiş, ısıl değerleri hesaplanmış ve Çizelge 4.33’de gösterilmiştir.

**Çizelge 4.33:** Katı ürünlerin elementel analiz verileri.

| No | Halloysit oranı (%) | Kalsine sıcaklığı (°C) | N    | C     | H    | S    | O     | Isıl Değer (MJ/kg) |
|----|---------------------|------------------------|------|-------|------|------|-------|--------------------|
| 1  | –                   | –                      | 0,39 | 76,98 | 2,46 | 0,34 | 19,83 | 26,01              |
| 2  | 5                   | 250                    | 0,24 | 54,75 | 2,03 | 0,2  | 42,78 | 13,73              |
| 3  | 10                  | 400                    | 0,27 | 54,78 | 2,06 | 0,17 | 42,72 | 13,79              |
| 4  | 15                  | 600                    | 0,3  | 62,31 | 2,13 | 0,11 | 35,15 | 17,81              |
| 5  | 20                  | 1000                   | 0,32 | 67,26 | 2,25 | 0,03 | 30,14 | 20,56              |

Elde edilen katı ürünlerin elementel analizi sonuçlarına bakıldığında azot (N), karbon (C), hidrojen (H) ve kükürt (S) miktarlarının maksimum olduğu değerler sırasıyla 0,39, 76,98, 2,46 ve 0,34 olarak belirlenmiştir. Azot, karbon, hidrojen ve kükürt miktarları katalizörsüz ortamda gerçekleştirilen piroliz deneyinden elde edilen katı üründe maksimum olduğu belirlenmiştir. Katalitik piroliz işleminden elde edilen katı ürünlerdeki azot, karbon ve hidrojen miktarları katalizörün kalsine sıcaklığına bağlı olarak doğru orantılı artış göstermiştir, kükürt ve oksijen miktarları ise kalsine sıcaklığının artışına bağlı olarak düşüş göstermiştir. Kükürt miktarı katalitik piroliz işleminden elde edilen katı ürünlerde 250 °C’de kalsine edilmiş halloysitten başlayarak 600 °C’de kalsine edilmiş halloysite kadar azalmış, 1000 °C’de kalsine edilmiş halloysit ilavesi ile yapılan katalitik piroliz işleminden elde edilen katı üründe artış göstermiştir. Oksijen miktarının maksimum olduğu değer 42,78’dir ve 250 °C’de kalsine edilmiş halloysit ilavesi ile yapılan katalitik piroliz işleminden elde edilen katı üründe belirlenmiştir. Minimum oksijen miktarı ise katalizör kullanılmadan yapılan piroliz işleminden elde edilen katı üründe belirlenmiştir. Katalitik piroliz işleminden elde edilen katı ürünlerde oksijen miktarı halloysitin kalsine sıcaklığına göre ters orantılı olarak azalma göstermiştir. Oksijen oranının fazla olması ısıl değer azalmasına sebep olmaktadır [85]. En yüksek ısıl değere sahip katı ürün değeri 26,01MJ/kg olarak bulunmuş ve katalizörsüz ortamda gerçekleştirilen piroliz deneyinde elde edilen katı üründe belirlenmiştir. Katalitik piroliz deneyinde elde edilen katı ürünlerin ısıl değerleri kalsine sıcaklığıyla doğru orantılı olarak artış göstermiştir. Maksimum ısıl değer, katalizörsüz ortamda gerçekleştirilen piroliz deneyinde elde edilen katı üründe alınmıştır. Azot, karbon ve hidrojen miktarlarının maksimum değeri katalizörsüz ortamda gerçekleştirilen piroliz

deneyinde belirlenmiştir. Isıl değerlerin katalizörün kalsine sıcaklığının artışına bağlı olarak artış gösterdiği belirlenmiştir. Katalitik piroliz deneylerinden elde edilen katı ürünlerin ısıl değerleri karşılaştırıldığında, maksimum ısıl değer 20,56 MJ/kg olarak 1000 °C’de kalsine edilmiş katalizör ilavesi ile gerçekleştirilen katalitik piroliz deneyinden elde edilen katı ürüne ait olduğu görülmektedir.



## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Kızılçam kabuğunun 400, 450, 500, 550 ve 600 °C'de 100 ml/dk sürükleyici azot akış hızında, 10 °C/dk. ısıtma hızında katalizörsüz ortamda gerçekleştirilen piroliz deneyleri sonucunda maksimum sıvı ürün 500 °C'de % 43,56 olarak elde edilmiştir. Optimum piroliz sıcaklığı 500 °C olarak belirlenerek katalitik piroliz deneyleri bu sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir.

Katalitik piroliz deneylerinde 250, 400, 600 ve 1000 °C'de kalsine edilmiş halloysit, numunenin %5, 10, 15 ve 20'si kadar ilave edilerek kullanılmıştır. 250 °C'de kalsine edilmiş, numunenin %5, 10, 15 ve 20'si kadar katalizör (halloysit) ilavesi ile yapılan katalitik piroliz deneylerinde en yüksek sıvı ürün verimi %52,22 olarak %20 katalizör ilavesi ile yapılan katalitik piroliz deneyinde elde edilmiştir.

400 °C'de kalsine edilmiş, numunenin %5, 10, 15 ve 20'si kadar katalizör (halloysit) ilavesi ile yapılan katalitik piroliz deneylerinde en yüksek sıvı ürün verimi %53,34 olarak %10 katalizör ilavesi ile yapılan katalitik piroliz deneyinde elde edildi.

600 °C'de kalsine edilmiş, numunenin %5, 10, 15 ve 20'si kadar katalizör (halloysit) ilavesi ile yapılan katalitik piroliz deneylerinde en yüksek sıvı ürün verimi %49,21 olarak %20 katalizör ilavesi ile yapılan katalitik piroliz deneyinde elde edilmiştir.

1000 °C'de kalsine edilmiş, numunenin %5, 10, 15 ve 20'si kadar katalizör (halloysit) ilavesi ile yapılan katalitik piroliz deneylerinde en yüksek sıvı ürün verimi %53,68 olarak %5 katalizör ilavesi ile yapılan katalitik piroliz deneyinde elde edilmiştir.

Yapılan katalitik piroliz deneyleri sonucunda en yüksek sıvı ürün verimi 1000 °C'de kalsine edilmiş %5 katalizör (halloysit) ilavesi ile yapılan katalitik piroliz deneyinde %53,68 olarak elde edilmiştir.

Katalitik piroliz deneyleri sonuçlarına bakıldığında halloysitin sıvı ürün verimini %12,97-23,23 arasında arttırdığı belirlenmiştir. Katalizörsüz ortamda yapılan piroliz deneyleri sonucunda elde edilen sıvı ürünün ısı değeri 30,76 MJ/kg, katı ürünün ısı

değeri 26,01 Mj/kg olarak belirlenmiştir. Katalitik piroliz deneyleri sonucunda elde edilen sıvı ürünün maksimum ısıl değeri 27,95 MJ/kg minimum ısıl değeri 16,02 MJ/kg ve katı ürününün maksimum ısıl değeri 20,66 MJ/kg minimum ısıl değeri 13,73 MJ/kg olarak belirlenmiştir. Bu değerlere bakıldığında katalizörün ısıl değeri düşürdüğü belirlenmiştir. Sıvı ürünlerin GC-MS analizleri incelendiğinde etken maddeler olarak Furfural, p-krezol, 3-furaldehit tespit edilmiştir.

Ülkemizde önemli derecede yataklara sahip olan hallosyitin işlenmeden ülke dışına ihraç edilmektense piroliz tesislerinde sıvı ürün verimini arttırmak için katalizör olarak kullanılabilmesi ülkemize ekonomik olarak büyük katkı sağlayabileceği düşünülmektedir.

Ülkemizde 3.729.866 ha alanı ile en büyük alana sahip kızılçamın kabuklarının ormanlarda atıl olarak kalmasından veya yakacak olarak kullanılmasındansa önemli bir biyokütle kaynağı olarak faydalanılarak piroliz tesislerinde kullanılması ülkemiz ekonomisine fayda sağlayabileceği düşünülmektedir.

Ülkemizde hammadde olarak ağacın kullanıldığı sektörlerde kabuk istenilmediği için yakılarak enerjiye dönüştürülmektedir. Ağacı hammadde olarak kullanan bu sektörlerde kabukların yakılarak enerjiye dönüştürülmesinden piroliz tesislerinde biyoyağ üretiminde kullanılması ülkemiz ekonomisi için daha faydalı olacağı öngörülmektedir.

Fosil kaynaklı yakıtların önümüzdeki yüzyılın yarısında tükeneceği öngörülmektedir. Ülkemizin fosil kaynaklı yakıtlara bağımlı bir ülke olmasından dolayı bir an evvel alternatif yakıtlara yönelmesi ve alternatif yakıtlardan biyoyakıt konusundaki çalışmalara daha fazla ağırlık vermesi ülkemiz açısından dışa bağımlılığın azalmasını sağlayacağı düşünülmektedir.



## KAYNAKLAR

- [1] **Akkuş, M. S.** (2010). *Türkiye'nin Enerji Kaynakları Ve Alternatif Bir Kaynak Olarak Rüzgar Ve Güneş Enerjisinin Değerlendirilmesi*, (Yüksek Lisans Tezi), Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- [2] **Ertaş, M.** (2010). *Bazı Biyokütle Artıklarının Yavaş Pirolyzi ve Pirolyz Ürünlerinin Karakterizasyonu*, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniveristesii. Fen Bilimleri Enstitüsü, (Doktora Tezi), Kahramanmaraş.
- [3] **Keskin, M.H.** (2006). *Stratejik açıdan Avrupa Birliği enerji politikası ve uluslararası güvenlik sistemine etkisi*, Doktora tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, İzmir.
- [4] **Ertaş, M., Alma M.H.** (2016). Evaluation of influence of two different catalysts on the pyrolysis of laurel (*Laurus nobilis* L.) extraction residues. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 38(3), 384-390.
- [5] **Acaroğlu, M.** (2008). Türkiye'de Biyokütle, Biyoetanol ve Biyomotorin Kaynakları ve Biyoyakıt Enerjisinin Geleceği, *VII. Ulusal Temiz Enerji Sempozyum*, UTES 2008 17-19 Aralık , İstanbul, s. 351.
- [6] **Christy, A.D.** (2008). Bioenergy From Agricultural Wastes, Dept of Food, *Agricultural and Biological Engineering USAIN April 2008*, The Ohio State University, s 21.
- [7] **Alamgir, A. K.** (2009). Potential to Use Biomass for Bio-energy in Ontario, *Guelph Engineering Journal*, 2(39), s.39.
- [8] **Antonia, V. H., Timothy, E. L., Daniel, M. K.** (2001). Renewable Energy Sources, *Energy and Resources Group Renewable and Appropriate Energy Laboratory*, University of California, Berkeley, USA, s.10.
- [9] **Orman Genel Müdürlüğü**, Ekim, (2012).  
[http://web.ogm.gov.tr/diger/iklim/Sayfalar/Biyoenjerji\\_ve\\_Biyokütle.aspx](http://web.ogm.gov.tr/diger/iklim/Sayfalar/Biyoenjerji_ve_Biyokütle.aspx) .
- [10] **Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı**, Kasım, (2012).  
[http://www.eie.gov.tr/yenilenebilir/biyokütle\\_yetiştiriciligi.aspx](http://www.eie.gov.tr/yenilenebilir/biyokütle_yetiştiriciligi.aspx).
- [11] **Rosillo-Calle, F. vd.** (2007). Bioenergy for A Sustainable Environment, *IEA Energy Outlook* ,s.2-3, IEA, Paris.
- [12] **Demirbaş, A.** (2009). Biohydrogen Future Fro Engine Fuel Demands, *Green Energy and Technology*, London, Springer.
- [13] **Demirtaş, S.** (2010). Avrupa Birliği ve Türkiye'de yenilenebilir enerji kaynakları ve bunlarda biyokütlenin önemi, *46. Dönem AB Temel Eğitim Kursu*, Orman Bölge Müdürlüğü, Ankara.

- [14] **Sarıbaşı, M., Ekici, B.** (2004). Kızılçamın (*Pinus brutia* Ten.) Batı Karadeniz Bölgesi'ndeki Doğal Yayılışına Katkısı, *ZKÜ Bartın Orman Fakültesi Dergisi*, 6 (6), 127-135.
- [15] **Sjostrom, E.** (1993). Wood chemistry: Fundamentals and applications, *Academic Press*, (2), 293.
- [16] **Kofujita, H., Etyu K., Ota M.** (1999). *Wood Sc. Technol*, 33(3) , 223-228.
- [17] **Görcelioğlu, E.** (1973). Ağaç kabuklarının çeşitli ormancılık ve tarım uygulamalarında, endüstride ve diğer alanlarda değerlendirilmesi olanakları, *İÜ Orman Fakültesi Dergisi*, 23(2), 1973, 108-130.
- [18] **Huş, S.** (1977). Ağaç malzeme tutkalları, *İÜ Orman Fakültesi Dergisi*, 26(1), 14-33.
- [19] **Dönmez İ.E., Dönmez Ş.** (2013). Ağaç kabuğunun yapısı ve yararlanma imkanları, *Türkiye Ormancılık Dergisi* 14(2),156-162.
- [20] **Vazquez, G., Antorrena G., Parajo J.C.** (1987). *Wood Sci. Technol*, 21(2), 155-166.
- [21] **Valentin, L., Kluczek-Turpeinen, B., Willför S., Hemming J., Hatakka A., Steffen K., Tuomela M.** (2010). *Bioresource Technol*, 101(7), 2203-2209.
- [22] **Bridgwater, A.V.** (2003). "Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass", *Chemical Engineering Journal*, 91(2-3), 87-102.
- [23] **Üçgül, G., Akgül, G.** (2010). Biyokütle Teknolojisi, *Yekarum Dergi*, 1, 3-11.
- [24] **Bridgwater, A.V.** (1990). Biomass Pyrolysis Technology Biomass For Energy and Industry, Editör: Grassi G., Gosse G., *Dos Santos G.*, 5. *E.C. Conference, Elsevier Applied Sci.*, London and New York, 2, 489-496.
- [25] **Ateş, F.** (2001). *Euphorbia Rigida'nın Sabit Yatak Reaktörde Katalitik Pirolyzi*, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, (Doktora Tezi), Eskişehir.
- [26] **Yaman, S.** (2004). Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks, *Energy Conversion and Management*, 45 (5), 651-671.
- [27] **Bridgwater, A.V.** (2004), Biomass fast pyrolysis, *Thermal Science*, 8 (2), 21-49.
- [28] **D. Radlein, A. Bridgwater, S.Czernik, J. Diebold, D. Meier, A. Oasmaa, C. Peacocke, J. Piskorz, D.** (1999). in Fast Pyrolysis of Biomass: A Handbook ,Radlein, (ed.), *CPL Press*, Newbury, UK, pp. 164–188.
- [29] **Li, J., Yan, R., Xiao, B., Wang, X., Yang, H.** (2007). Influence of temperature on the formation of oil from pyrolyzing palm oil wastes in a fixed bed reactor, *Energy and Fuels*,21 (4), 2398-2407.
- [30] **Bridgwater, A.V.** (2003). Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass, *Chemical Engineering Journal*, 91 (2-3), 87-102.
- [31] **Zansi, R., Sjostrom, K., Bjornbom, E.** (1996). Rapid high temperature pyrolysis of biomass in a free-fall reactor, *Fuel*, 75, 545-550.
- [32] **Bridgwater, A.V., Toft, A.J., Brammer, J.G.,** (2002). A Techno-Economic comparison of power production by biomass fast pyrolysis with gasification and combustion, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 6, 181-248.

- [33] **Bridgwater, A.V.** (1994). Catalysis in thermal biomass conversion, *Applied Catalysis A General*, 116, 5-47.
- [34] **Mroczek, K., Kalisz, S., Pronobis, M., Soltys, J.** (2011). The effect of halloysite additive on operation of boilers firing agricultural biomass, *Fuel Processing Technology*, 92, 845-855.
- [35] **Shafizadeh, F.** (1985). in R.P. Overend, T.A. Milne, and L.K. Mudge, Fundamentals of thermochemical biomass conversion, *Elsevier*, p.183.
- [36] **Uygun, A.** (1999). Anadolu'da karbonat kayaları içine yerleşmiş bazı halloysit yataklarının jeolojisi ve oluşumu, *MTA dergisi*, 121, 141-151.
- [37] **Mroczek, K., Kalisz, S., Pronobis, M., Soltys, J.**, (2011). The effect of halloysite additive on operation of boilers firing agricultural biomass, *Fuel Processing Technology*, 92, 845-855.
- [38] **Ertaş, M., Alma, H.M.** (2010). Pyrolysis of laurel (*Laurus nobilis* L.) extraction residues in a fixed-bed reactor characterization of bio-oil and bio-char, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 88 (1), 22-29.
- [39] **Uzun, B.B., Apaydin-Varol, E., Ateş, F., Ozbay, N., Pütün, A.E.** (2010). Synthetic fuel production from tea waste: Characterisation of bio-oil and bio-char, *Fuel*, 89 (1), 176-184.
- [40] **Pütün, E.** (2010). Catalytic pyrolysis of biomass: Effects of Pyrolysis temperature, sweeping gas flow rate and MgO catalyst, *Energy*, 35, 2761-2766.
- [41] **Gerçel, H.F.** (2011). Bio-oil production from *Onopordum acanthium* L. By slow pyrolysis, *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 92 (1), 233-238.
- [42] **Kim, K.H., Eom, I.Y., Lee, S.M., Choi, D., Yeo, H., Choi, I., Choi, J.W.** (2011). Investigation of physicochemical properties of bio-oils produced from yellow poplar wood (*Liriodendron tulipifera*) at various temperatures and residence times, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 92 (1), 2-9.
- [43] **Amutio, M., Lopes, G., Alvares, J., Moreira, R., Duarte, G., Nunes, J., Olazar, M., Bilbao, J.** (2013). Flash pyrolysis of forestry residues from the Portuguese Central Inland Region within the framework of the Biorefinaria-TER Project, *Bioresour. Technol.*, 129, 512-518.
- [44] **Vi, K.D., Yusup, S., Uemura, Y., Nureddin, F.M.** (2013). Catalytic pyrolysis of Rice husk via Semi-batch Reactor using L9 Taguchi Orthogonal Array, *Advanced Material Research*, 787, 184-189.
- [45] **Abnisa, F., Arami-Niya, A., Wan Daud, W.M.A., Sahu, J.N., Noor, I.M.**, (2013). Utilization of oil palm tree residues to produce bio-oil and bio-char via pyrolysis, *Energy Conversion and Management*, 76, 1073-1082.
- [46] **Hassen-Trabelsi, A. B., Kraiem, T., Naoui, S., Belayouni, H.**, (2014). Pyrolysis of waste animal fats in a fixed-bed reactor: Production and characterization of bio-oil and bio-char, *Waste Management*, 34, 210-218.
- [47] **Lopez, A., Marco, I., Caballero, B.M., Laresgoiti, M.F., Adrado, A., Aranzabal, A.** (2011). Catalytic Pyrolysis of Plastic Wastes with Two Different Types of Catalysts: ZSM-5 Zeolite and Red Mud, *Applied Catalysis B: Environmental*, 104, 211-219.

- [48] **Veses, A., Aznar, M., Lopes, J., Callen, M., Murillo, R., Garcia, T.** (2014). Production of upgraded bio-oils by biomass catalytic pyrolysis in an auger reactor using low cost materials, *Fuel*, 141, 17-22.
- [49] **Sellin, N., Krohl, D.R., Marangoni, C., Souza, O.** (2016). Oxidative fast pyrolysis of banana leaves in fluidized bed reactor, *Renewable Energy*, 96, 56-64.
- [50] **Chen, D., Zhou, J., Zhang, Q.**, (2014), Effects of heating rate on slow pyrolysis behavior, kinetic parameters and products properties of moso bamboo, *Bioresource Technology*, 169,313-319.
- [51] **Taşar, Ş.** (2011). *Mobilya fabrikası atık tozunun pirolizi*, (Yüksek lisans tezi), Fırat Üniversitesi-Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, 120.
- [52] **Özbay, G.** (2012). *Odun ve odun esaslı kompozit malzeme talaşlarının termal ve katalitik piroliz yöntemi ile sıvılaştırılması*, (Doktora tezi), Karabük Üniversitesi-Fen Bilimleri Enstitüsü, Karabük,145.
- [53] **Salan, T.** (2014). *Pulper atıklarının katalitik pirolizi*, (Yüksek lisans tezi), Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi-Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş,145.
- [54] **Şensöz, S.** (2003). Slow pyrolysis of wood barks from *Pinus brutia* (ten.) and product compositions, *Biosource technology*, 89, 3, 307-311.
- [55] **Morali, U., Şensöz, S.** (2015). Pyrolysis of hornbean Shell (*Carpinus betulus* C.) in a fixed bed reactor: Characterization of bio-oil and bio-char, *Fuel*, Volume:180, p:672-678.
- [56] **Sluiter, A., Hames, B., Hyman, D., Payne, C., Ruiz, R., Scarlata,, C. Sluiter, J., Templeton, D., Wolfe, J.** (2008). Determination of Total Solids in Biomass and Total Dissolved Solids in Liquid Process Samples, *NREL Laboratory Analytical Procedure*, Golden, Colorado.
- [57] **Sluiter, A., Hames, B., Ruiz, R., Scarlata,, C. Sluiter, J., Templeton, D.** (2005a). Determination of Ash in Biomass”, *NREL Laboratory Analytical Procedure*, Golden, Colorado.
- [58] **Sluiter, A., Ruiz, R., Scarlata,, C. Sluiter, J., Templeton, D.**. (2005b.). Determination of Extractives in Biomass, *NREL Laboratory Analytical Procedure*, Golden, Colorado.
- [59] **Sluiter, A., Hames, B., Ruiz, R., Scarlata, C., Sluiter, J., Templeton, D., Crocker D.** (2012). Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass, *NREL Laboratory Analytical Procedure*, Golden, Colorado.
- [60] **Uzun, B.B.** (2005). *Pirinanın iki kademeli pirolizi ve ürünlerinin karakterizasyonu”* Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, (Doktora Tezi), Eskişehir, 174.
- [61] **Apaydın-Varol, E., Pütün, E., Pütün, A.E.** (2007). Slow pyrolysis of pistachio shell, *Fuel*, 86, 1892-1899.
- [62] **Başara, B., Saklar, S.** (2015). Kuzeybatı Anadolu Haloysitinin interklasyonu, *Maden tetkik ve arama dergisi*,150,123-132.
- [63] **Quaak, P., Knoef, H., Stassen, H.** (1999). Biomass as a fuel, Energy from Biomass (A review of combustion and gasification Technologies), World Bank Technical Paper No:442, *Energy Series*, Washington D. C., pp. 2-6.

- [64] **Özdemir, H., Uçar, M.B.** (2016) Kızılcım ağaç kabuklarından elde edilen tanenin tutkal olarak değerlendirilebilmesi, *Electronic journal of vocational colleges*, Aralık, 11-20.
- [65] **İstek, A., Hafizoğlu, H.** (2005). Sığla Ağacı (*Liquidambar orientalis* Mill.) Odunu ve Kabuğunun Kimyasal Bileşenleri, *GÜ Orman Fakültesi Dergisi*, 5, 1.
- [66] **Pütün, E.A., Uzun, B.B., Apaydın, E., Pütün, E.** (2005). Bio-Oil from Olive Oil Industry Wastes: Pyrolysis of Olive Residue under Different Conditions, *Fuel Processing Technology*, 87:25-32.
- [67] **Şensöz, S., Demiral, D., Gerçel, H.F.** (2006). Olive Bagasse (*Olea europa* L.) Pyrolysis, *Bioresource Technology*, 97, 429-436
- [68] **Butt, D. A. E.** (2006). Formation of phenols from the low-temperature fast pyrolysis of Radiata pine (*Pinus radiata*) Part I. Influence of molecular oxygen, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 76 (1-2): 38-47 .
- [69] **Branca, C., Giudicianni, P. and Di Blasi, C.** (2003). GC-MS characterization of liquid generated from low-temperature pyrolysis of wood, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42 (14): 3190-3202 .
- [70] **Kumar, P., Kumar, P., Rao, P.V.C., Choudry, W.V., Sarganesh, G.** (2017). Saw dust pyrolysis: Effect of temperature and catalysis, *Fuel*, 199, 339-345.
- [71] **Fang, S., Yu, Z., Ma, X., Lin, Y., Lin, Y., Chen, L., Fan, Y., Liao, Y.** (2017). Co-pyrolysis characters between combustible solid waste and paper mill, sludge by TG-FTIR and Py-GC/MS, *Energy Conversion and Management*, 144, 114-122.
- [72] **Li, K., Zhang, L., Zhu, L., Zhu, X.** (2017). Comparative study on pyrolysis of lignocellulosic and algal biomass using pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry, *Bioresource technology*, 234, 48-52
- [73] **Karagöz, S., Bhaskar, T., Muto, A. and Sakata, Y.** (2005). Comparative studies of oil compositions produced from sawdust, rice husk, lignin ve cellulose by hydrothermal treatment, *Fuel*, 1-10.
- [74] **Carvalho, W.S., Junior, J.A.S., Oliveira, T., J.P., Ataide, C., H.** (2017). Fast pyrolysis of sweet sorghum bagasse in a fluidized bed reactor: Product characterization and comparison with vapors generated in analytical pyrolysis, *Energy*, 131, 186-197.
- [75] **Mohan, D., Pittman, C. U. and Steele, P. H.** (2006). Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil A critical review, *Energy Fuels*, 20 (3): 848-889.
- [76] **Ji, C., He, Z., Wang, Q., Xu, G., Wang, S., Xu, Z., Ji, H.** (2016). Effect of operating conditions on direct liquefaction of low-lipid microalgae in ethanol-water co-solvent for bio-oil production, *Energy conversion and management*, 141, 155-162.
- [77] **Ding, K., Zhong, Z., Wang, J., Zhang, B., Addy, M., Ruan, R.** (2017) Effects of alkali-treated hierarchical HZSM-5 zeolites on the production of aromatic hydrocarbons from catalytic fast pyrolysis of waste cardboard, *Journal of analytical and Applied pyrolysis*, 125, 153-161.
- [78] **Chen, Y., Ren, X., Wei, Q.** (2017) Conversion of *Undaria pinnatifida* residue to glycolic acid with recyclable methylamine in low temperature hydrothermal liquefaction, *Bioresource technology*, 228, 47-55

- [79] **Geng, J., Wang, W., Yu, Y., Chang, J., Cai, L., Shi, S.** (2017). Adding nickel formate in alkali lignin to increase contents of alkylphenols and aromatics during fast pyrolysis, *Bioresource technology*, 227,1-6.
- [80] **Zhang, X., Zhang, Q., Wang, T., Li, Ying., Xu, Y., Ma, L.** (2016). Efficient upgrading process for production of low quality fuel from bio-oil, *Fuel*, 179,312-321.
- [81] **Chen, N., Ren, J., Ye, Z., Xu, Q., Liu, J., Sun, S.** (2016). Kinetics of coffee industrial residue pyrolysis using distributed activation energy model and components separation of bio-oil by sequencing temperature-raising pyrolysis, *Bioresource technology*, 221,534-540.
- [82] **Mohan, D., Pittman, C. U. and Steele, P. H.** (2006). Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil A critical review, *Energy Fuels*, 20 (3): 848-889.
- [83] **Şensöz, S., Angin, D., Yorgun, S.** (2000). Influence of particle size on the pyrolysis of rapeseed (*Brassica napus* L.): fuel properties of bio-oil, *biomass and bioenergy*, 19,271-279.
- [84] **Demirbaş, A.** (2004). Effects of temperature and particle size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues, *Journal of a Analytical and applied Pyrolysis*, 72, 243-248.
- [85] **Qi, Z., Jie, C., Tiejun, W. and Ying, X.** (2007). Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research, *Energy Conversion and Management*, 48 (1): 87-92.
- [86] **Yang, M., Mingjie, W., Mengfei, T., Gonghua, H., Jianmin, G., Yao, C.** (2017). Preparation of robust superhydrophobic halloysite clay nanotubes via mussel-inspired surface modification, *Applied Sciences*, 7, 1-17.

## ÖZGEÇMİŞ

### KİŞİSEL BİLGİLER

**Adı SOYADI** :Salih KAYA

**Doğum Tarihi ve Yeri** :02.08.1983 – Erbaa/TOKAT

**E-posta** :[salih.kaya@btu.edu.tr](mailto:salih.kaya@btu.edu.tr)



### ÖĞRENİM DURUMU

- **Lisans** : 2010, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği

### MESLEKİ DENEYİM

- Techdesign Mobilya A. Ş. - Proje Asistanı (16.01.2015-10.06.2015)
- Arın Orman Ürünleri San. A. Ş. - Vardiya Amiri (20.06-2015-15.10.2015)
- Bursa Teknik Üniversitesi -Araştırma Görevlisi (2015- ?)