

# **TÜTÜN ARTIĞININ KATALİTİK PİROLİZİ**

**2011  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA**

**Mehmet Kuddusi AKALIN**

# **TÜTÜN ARTIĞININ KATALİTİK PİROLİZİ**

**Mehmet Kuddusi AKALIN**

**Karabük Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalında  
Yüksek Lisans Tezi  
Olarak Hazırlanmıştır**

**KARABÜK  
Ocak 2011**

Mehmet Kuddusi AKALIN tarafından hazırlanan “TÜTÜN ARTIĞININ KATALİTİK PİROLİZİ” başlıklı bu tezin Yüksek Lisans Tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Doç. Dr. Selhan KARAGÖZ  
Tez Danışmanı, Kimya Anabilim Dalı



Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir. 26/ 01/ 2011


Ünvanı, Adı SOYADI (Kurumu)

İmzası

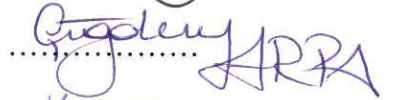
Başkan: Prof. Dr. F. Sema BEKTAŞ (Hacettepe Üniv.)



Üye : Doç. Dr. Selhan KARAGÖZ (KBÜ)



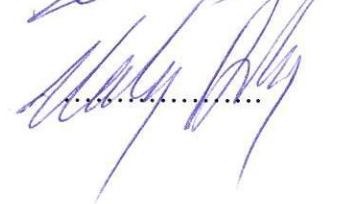
Üye : Yrd. Doç. Dr. Çiğdem ARPA ŞAHİN (Hacettepe Üniv.)



Üye : Yrd. Doç. Dr. Öznur DEMİR ORDU (KBÜ)



Üye : Yrd. Doç. Dr. Ali Hakan ARKIN (KBÜ)



...../...../2011

KBÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu, bu tez ile, Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Doç. Dr. Nizamettin KAHRAMAN  
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü



*“Bu tezdeki tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik ilkelere uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu; ayrıca bu kuralların ve ilkelerin gerektirdiği şekilde, bu çalışmadan kaynaklanmayan bütün atıfları yaptığımı beyan ederim.”*

Mehmet Kuddusi AKALIN

## **ÖZET**

**Yüksek Lisans Tezi**

### **TÜTÜN ARTIĞININ KATALİTİK PİROLİZİ**

**Mehmet Kuddusi AKALIN**

**Karabük Üniversitesi**

**Fen Bilimleri Enstitüsü**

**Kimya Anabilim Dalı**

**Tez Danışmanı:**

**Doç. Dr. Selhan KARAGÖZ**

**Ocak 2011, 90 sayfa**

Tezin amacı, tütün artıklarının termal ve katalitik pirolizi ile biyoyakıt ve değerli kimyasalların elde edilmesidir. Tez iki kısımdan oluşmaktadır. Birinci kısımda yapılan deneylerde, iki çeşit tütün artığının pirolizi, azot ortamında, bir saatlik kalma süresinde ve 300°C ile 600°C'deki sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Piroliz sıcaklığının ve biyokütle türünün, ürün çeşidine ve dağılımına etkisi incelenmiş ve eter ekstraktlarının bileşimleri belirlenmiştir. Ürün dağılımı ve çeşidi, hem piroliz sıcaklığına hem de tütün artığı türüne bağlı olarak değişmiştir. Her iki örneğin pirolizinden elde edilen eter ekstraktlarının bileşimleri birbirine çok benzer olmuştur. Azot içerikli bileşikler, her iki örneğin pirolizinden elde edilen eter ekstraktları içinde başlıca bulunan bileşenlerdir. Tezin ikinci kısmında ise, seçilmiş tütün artığının katalitik pirolizi gerçekleştirilmiştir. Katalizör olarak Lewis asitleri ( $AlCl_3$ ,  $SnCl_4$ ) ve metal oksitler ( $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ) kullanılmıştır. Deneyler, azot ortamında, bir saatlik kalma süresinde ve 300-500°C'de sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. Katalizörler ağırlıkça %1, %2,5 ve %5 oranlarında kullanılmıştır. Piroliz sıcaklığının, katalizör

çeşidinin ve katalizör miktarının piroliz ürünlerinin dağılımına ve sıvı ürün içeriğine etkisi incelenmiştir. Termal deneylerle kıyaslandığında, özellikle düşük sıcaklıkta katalitik deneylerden elde edilen eter ekstraktlarındaki düşük kaynama noktasına sahip hafif hidrokarbon varlığının arttığı görülmüştür.

**Anahtar Sözcükler :** Biyokütle, Piroliz, Tütün artığı, Biyoyakıt, GC-MS

**Bilim Kodu** : 201.1.004

## **ABSTRACT**

**M.Sc. Thesis**

### **CATALYTIC PYROLYSIS OF TOBACCO RESIDUE**

**Mehmet Kuddusi AKALIN**

**Karabük University**

**Graduate School of Natural and Applied Sciences**

**Department of Chemistry**

**Thesis Advisor:**

**Assoc. Prof. Dr. Selhan KARAGÖZ**

**January 2011, 90 pages**

The main purpose of the thesis is to obtain value-added chemicals and biofuels via catalytic and thermal pyrolysis of tobacco residues. The thesis consists of two parts. In the first group of experiments, the pyrolysis of two types of tobacco residues were carried out in relation to different pyrolysis temperatures between 300°C and 600°C and a residence time of one hour in a nitrogen atmosphere. The effect of the pyrolysis temperature on the product distributions was investigated and the composition of the ether extracts identified. The variation in product distribution depended on both the temperature and the type of tobacco residues. The compositions of the ether extracts from the pyrolysis of the two samples were found to be very similar. Nitrogen-containing compounds were found to be the major compounds identified in the ether extracts for both samples. In the second group of experiments, Lewis acids ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ ) and metal oxides ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) were used as catalysts for the pyrolysis of the selected tobacco residue. The experiments were carried out in pyrolysis temperatures between 300-500°C and a residence time of one

hour under nitrogen atmosphere. The catalysts that were used in different proportions include 1%, 2,5% and 5% (w/w). The effects of the pyrolysis temperature, type of catalyst and various catalyst ratios on pyrolysis yields and characteristics were investigated. Compared with thermal experiments, the presence of light hydrocarbons with low boiling points have been increased in the ether extracts obtained from catalytic experiments.

**Key Words** : Biomass, Pyrolysis, Tobacco residue, Biofuel, GC-MS

**Science Code** : 201.1.004



## TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının planlanmasında, araştırılmasında, yürütülmesinde ve oluşumunda yardımlarını benden esirgemeyen; engin bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, yönlendirme ve bilgilendirmeleriyle çalışmamı bilimsel temeller ışığında şekillendiren, maddî ve manevî her türlü desteği veren sayın hocam Doç. Dr. Selhan KARAGÖZ'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamı yürütürken benden yardımlarını esirgemeyip, içtenlikle destek veren tüm kadim dostlarıma teşekkürü bir borç bilirim.

Sevgili aileme, hayatım boyunca bana her türlü desteği sundukları ve her zaman yanımda oldukları için tüm kalbimle teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL .....	ii
ÖZET .....	iv
ABSTRACT .....	vi
TEŞEKKÜR .....	viii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xiv
BÖLÜM 1 .....	1
GİRİŞ .....	1
BÖLÜM 2 .....	2
KURAMSAL TEMELLER.....	2
2.1. BİYOKÜTLE.....	2
2.1.1. Biyokütle Kaynakları .....	2
2.1.2. Biyokütlenin yapısı .....	2
2.1.2.1. Selüloz.....	3
2.1.2.2. Hemiselüloz.....	4
2.1.2.3. Lignin.....	4
2.2. BİYOKÜTLE DÖNÜŞÜM TEKNOLOJİLERİ .....	5
2.2.1. Biyokimyasal Dönüşüm Teknolojileri .....	5
2.2.2. Termokimyasal Dönüşüm Teknolojileri .....	5
2.2.2.1. Yakma .....	5
2.2.2.2. Gazlaştırma.....	6
2.2.2.3. Hidrotermal İşlem.....	7
2.2.2.4. Piroliz.....	9

	<b><u>Sayfa</u></b>
2.3. TÛTÛN.....	15
BÛLÛM 3 .....	17
KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	17
3.1. BİYOKÛTLENİN KATALİTİK PİROLİZİ .....	17
3.2. TÛTÛNÜN PİROLİZİ .....	20
BÛLÛM 4 .....	23
DENEYSEL YÛNTEM.....	23
4.1. KULLANILAN HAMMADDE .....	23
4.2. HAMMADDEYE YAPILAN ANALİZLER .....	24
4.2.1. Uçucu Madde Tayini.....	24
4.2.2. Nem Tayini .....	24
4.2.3. Kül Tayini.....	24
4.3. PİROLİZ DENEYLERİ.....	25
4.4. ANALİZ YÛNTEMİ .....	26
BÛLÛM 5 .....	28
DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	28
5.1. TÛTÛN ARTIKLARININ TERMAL OLARAK PİROLİZİ.....	28
5.2. TÛTÛN ARTIKLARININ KATALİTİK OLARAK PİROLİZİ.....	45
BÛLÛM 6 .....	83
SONUÇLAR VE YORUM .....	83
KAYNAKLAR.....	85

## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa

Şekil 2.1. Selülozun yapısı .....	3
Şekil 2.2. Hemiselülozun yapısı .....	4
Şekil 2.3. Ligninin monomer yapıları .....	4
Şekil 2.4. Akışkan yataklı piroliz sistemi.....	13
Şekil 2.5. Devridaim akışkan yataklı piroliz sistemi .....	14
Şekil 2.6. Ergime pirolizi .....	14
Şekil 2.7. Vakum pirolizi .....	15
Şekil 2.8. Tütün bitkisi .....	15
Şekil 4.1. Piroliz sistemi.....	25
Şekil 5.1. TA1 ve TA2'nin pirolizi sonucu elde edilen eter ekstraktı miktarları .....	30
Şekil 5.2. TA1'in 500°C'deki pirolizinden elde edilen eter ekstraktının GC-MS kromatogramı.....	42
Şekil 5.3. TA2'nin 500°C'deki pirolizinden elde edilen eter ekstraktının GC-MS kromatogramı .....	42
Şekil 5.4. Tütün artıklarının ve 500°C'de pirolizden elde edilen çarların FTIR spektrumları .....	44
Şekil 5.5. TA1'in termal olarak ve AlCl <sub>3</sub> kullanılarak gerçekleştirilen pirolizi sonucunda elde edilen ürün dağılımları.....	46
Şekil 5.6. TA1'in termal olarak ve SnCl <sub>4</sub> kullanılarak gerçekleştirilen pirolizi sonucunda elde edilen ürün dağılımları.....	47
Şekil 5.7. TA1'in termal olarak ve Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> kullanılarak gerçekleştirilen pirolizi sonucunda elde edilen ürün dağılımları.....	47
Şekil 5.8. TA1'in termal olarak ve Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> kullanılarak gerçekleştirilen pirolizi sonucunda elde edilen ürün dağılımları.....	48
Şekil 5.9. %1 oranında katalizör kullanılan deneylerden elde edilen ürün dağılımları ile termal deneylerden elde edilen ürün dağılımları .....	49
Şekil 5.10. %2,5 oranında katalizör kullanılan deneylerden elde edilen ürün dağılımları ile termal deneylerden elde edilen ürün dağılımları .....	49

Şekil 5.11. %5 oranında katalizör kullanılan deneylerden elde edilen ürün dağılımları ile termal deneylerden elde edilen ürün dağılımları .....	50
Şekil 5.12. $AlCl_3$ katalizörü kullanılan deneyler sonucunda elde edilen eter ekstraktı miktarları .....	51
Şekil 5.13. $SnCl_4$ katalizörü kullanılan deneyler sonucunda elde edilen eter ekstraktı miktarları .....	51
Şekil 5.14. $Al_2O_3$ katalizörü kullanılan deneyler sonucunda elde edilen eter ekstraktı miktarları .....	52
Şekil 5.15. $Fe_2O_3$ katalizörü kullanılan deneyler sonucunda elde edilen eter ekstraktı miktarları .....	52
Şekil 5.16. %1 oranında katalizör kullanılan deneylerden elde edilen eter ekstraktı miktarları ile termal deneylerden elde edilen eter ekstraktı miktarları .....	53
Şekil 5.17. %2,5 oranında katalizör kullanılan deneylerden elde edilen eter ekstraktı miktarları ile termal deneylerden elde edilen eter ekstraktı miktarları .....	54
Şekil 5.18. %5 oranında katalizör kullanılan deneylerden elde edilen eter ekstraktı miktarları ile termal deneylerden elde edilen eter ekstraktı miktarları .....	54
Şekil 5.19. TA1'in 500°C' deki pirolizinden elde edilen eter ekstraktının GC-MS kromatogramı .....	58
Şekil 5.20. 300°C'de %1 oranında $AlCl_3$ kullanılan deneyden elde edilen eter ekstraktının GC-MS kromatogramı .....	58
Şekil 5.21. 300°C'de %5 oranında $AlCl_3$ kullanılan deneyden elde edilen eter ekstraktının GC-MS kromatogramı .....	59
Şekil 5.22. 300°C'de %1 oranında $SnCl_4$ kullanılan deneyden elde edilen eter ekstraktının GC-MS kromatogramı .....	59
Şekil 5.23. 300°C'de %1 oranında $Fe_2O_3$ kullanılan deneyden elde edilen eter ekstraktının GC-MS kromatogramı .....	60
Şekil 5.24. 300°C'de %1 oranında $Al_2O_3$ kullanılan deneyden elde edilen eter ekstraktının GC-MS kromatogramı .....	60
Şekil 5.25. 500°C'de termal ve katalitik olarak gerçekleştirilen deneylerden elde edilen bazı seçilmiş çarların FTIR spektrumları .....	81
Şekil 5.26. 500°C'de termal olarak gerçekleştirilen deneyden elde edilen çar ile 300°C'de katalitik olarak gerçekleştirilen deneylerden elde edilen bazı seçilmiş çarların FTIR spektrumları .....	82

## ÇİZELGELER DİZİNİ

	<b><u>Sayfa</u></b>
Çizelge 2.1. Biyokütle kaynakları .....	3
Çizelge 4.1. Tütün artıklarının kısmî ve nihai analiz sonuçları.....	23
Çizelge 5.1. Tütün artıklarının pirolizinden elde edilen ürün dağılımları .....	28
Çizelge 5.2. Tütün artıklarının 500°C'deki pirolizinden elde edilen eter ekstraktlarının GC-MS analizleri .....	31
Çizelge 5.3. Tütün artıklarının 500°C'deki pirolizi sonucu elde edilen çarların elementel bileşimi.....	45
Çizelge 5.4. Seçilmiş deneylerden elde edilen çarların elementel bileşimleri .....	56
Çizelge 5.5. Seçilmiş bazı piroliz deneylerinden elde edilen çarların kuru Bazdaki kül yüzdeleri .....	57
Çizelge 5.6. TA1'in termal ve katalitik pirolizinden elde edilen seçilmiş eter ekstraktlarının bileşimleri.....	63

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

### SİMGELER

CO <sub>2</sub>	: Karbon dioksit
H <sub>2</sub>	: Hidrojen
CO	: Karbon monoksit
CH <sub>4</sub>	: Metan
MgO	: Magnezyum oksit
H <sub>2</sub> O	: Su
AlCl <sub>3</sub>	: Aluminyum klorür
SnCl <sub>4</sub>	: Kalay (IV) klorür
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: Aluminyum oksit
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: Demir (III) oksit

### KISALTMALAR

GC-MS	: Gas Chromatography-Mass Spectrometry (Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi)
FTIR	: Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi)
FTIR-ATR	: Fourier Transform Infrared Spectroscopy-Attenuated Total Reflectance (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi-Azaltılmış Toplam Yansıtıcılı)
TGA	: Thermogravimetric Analysis (Termogravimetrik Analiz)
ASTM	: American Society for Testing and Materials

## BÖLÜM 1

### GİRİŞ

Tarih boyunca enerji, insanlık için önemli olmuştur. Enerji sayesinde sanayileşme hızlanmış, teknoloji ilerlemiş, toplumlar daha çağdaş ve daha gelişmiş uygarlıklar kurmuşlardır. İnsanlığın nüfusu arttıkça, sanayi ve teknoloji geliştikçe enerjiye olan talebi de sürekli artmış, buna karşılık aynı oranda kaynak bulunamamıştır. Bu nedenle toplumlar, enerji kaynakları için birbiriyle birçok kere savaşmış, milyonlarca insan bu savaşlarda hayatını kaybetmiştir. Bu sürecin hâlâ devam etmesi nedeniyle, enerji üretiminde en çok kullanılan fosil yakıtlar için savaşlar devam etmektedir. Fosil yakıt üretiminin sınırlı olması, buna karşılık petrole olan talebin sürekli artması nedeniyle petrol fiyatları giderek yükselmektedir. Fosil yakıtların yenilenebilir enerji kaynağı olmaması nedeniyle yakın bir gelecekte bu kaynakların tükenmesi de söz konusudur. Bu sebeple insanlık, alternatif enerji kaynaklarına yönelmiştir. Biyoenerji de bu anlamda çok önemli bir yer teşkil etmektedir.

Biyoenerji için çok çeşitli biyokütle kaynakları kullanılabilir. Kaynak olarak biyokütle kullanılmasının önemli avantajları vardır. Fosil yakıtların oluşabilmesi için milyonlarca yıl gerekirken, biyokütle kaynakları çok daha kısa sürelerde oluşabilmektedir. Bu nedenle biyokütle yenilenebilir bir enerji kaynağıdır. Bunun yanında, biyokütle sera etkisine neden olmaz. Bitkiler, fotosentez yoluyla karbon dioksiti ve suyu yapılarına katmaktadır. Dolayısıyla bu bitkinin kullanılması sonucunda açığa çıkan karbon dioksit havadan alınmış olup, tekrar havaya verilmektedir. Bu nedenle fosil yakıtlarda olduğu gibi atmosfere ek karbon dioksit salımı söz konusu değildir.

Bundan dolayı biyokütle üzerine olan çalışmalar sürekli artmaktadır. Bu çalışmalar sayesinde biyokütle gelecek yıllarda çok önemli bir enerji kaynağı olacaktır.



## BÖLÜM 2

### KURAMSAL TEMELLER

#### 2.1. BİYOKÜTLE

Biyokütle genel olarak bitki veya hayvan kaynaklı hidrokarbon içeren maddeler olarak tanımlanabilir. Çoğunlukla organik içeriklidir. Biyokütlenin çeşidine bağlı olarak içeriğindeki inorganik madde miktarı değişebilir. Çoğu biyokütle kaynağı bitkilerden oluşur. Bitkilerin atmosferden CO<sub>2</sub> ve topraktan su alarak, bunları güneş ışığı ve klorofil kullanarak fotosentez yoluyla karbohidratlara dönüştürmesiyle biyokütle meydana gelir.

##### 2.1.1. Biyokütle Kaynakları

Tüm bitkiler, bu bitkilerden elde edilen ürünler, endüstriyel atıklar, evsel atıklar biyokütle kaynağı olarak kullanılabilir. Çizelge 2.1'de biyokütle çeşitleri sınıflandırılmıştır.

##### 2.1.2. Biyokütlenin Yapısı

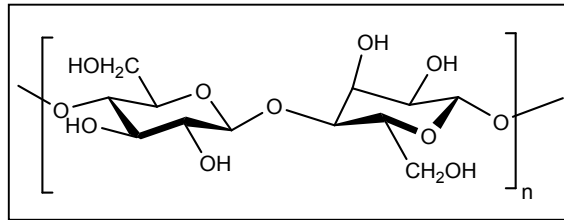
Biyokütle, içerisinde karbohidratlar, yağlar ve proteinler gibi çok çeşitli organik maddeler ve az miktarda inorganik bileşik bulunduran bir karışımdır. Bitkisel biyokütlelerin ana bileşenleri ekstraktif maddeler, hücre duvarı bileşenleri ve küldür. Ekstraktif maddeler dokulardan bir çözücü yardımıyla ya da buharlaştırma yoluyla kolaylıkla uzaklaştırılabilen maddelerdir. Hücre duvarı içerisinde karbohidratlar ve lignin bulunur. Karbohidratlar, selüloz ve hemiselülozdan meydana gelirler ve bitkiye dayanıklılık sağlarlar. Lignin ise bunları bir arada tutmakla görevlidir. Kül ise biyokütlenin inorganik bileşenlerini barındıran kısımdır [1].

Çizelge 2.1. Biyokütle kaynakları [1].

<b>İşlenmemiş</b>	Karasal biyokütle	Orman tabanlı biyokütle, çayırlar, enerji ekinleri, işlenmiş ekinler
	Su kaynaklı biyokütle	Su yosunları, su bitkileri
<b>Atık</b>	Kentsel atıklar	Kentsel katı atıklar, kanalizasyon atıkları, çöp gazları
	Tarımsal katı atıklar	Çiftlik hayvanları ve gübreler, tarımsal ekin atıkları
	Ormansal atıklar	Kabuklar, yapraklar, yer atıkları
	Endüstriyel atıklar	İşlenmiş odun, talaş, atık sıvı ve katı yağlar

### 2.1.2.1. Selüloz

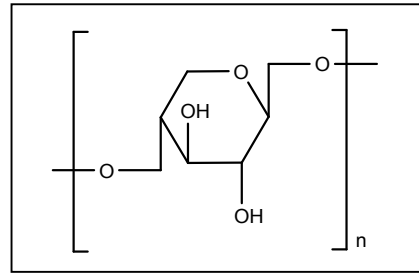
Selüloz,  $(C_6H_{10}O_5)_n$  kapalı formülüne sahip, uzun zincirli polimer yapıda olan bir polisakkarittir [2]. Bu polimer, D-glukozun düzenli bir şekilde birbirine bağlanıp, tekrarlanmasıyla oluşur [3]. Selülozun alt ve üst kısmındaki zincirler tamamen hidrofobik olmakla birlikte, yan kısımları hidrofiliktir ve hidrojen bağı yapabilir [4]. Şekil 2.1’de selülozun yapısı gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Selülozun yapısı [5].

### 2.1.2.2. Hemiselüloz

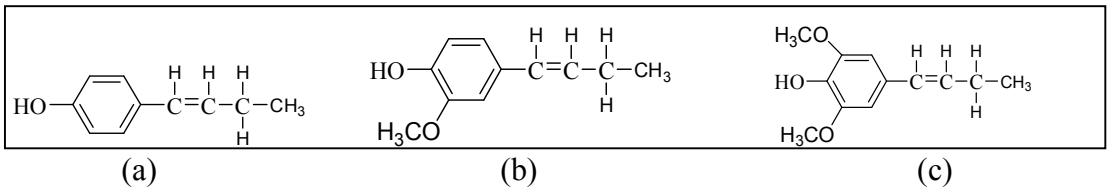
Hemiselüloz da selüloz gibi şeker birimlerinden oluşan bir polisakkarittir. Ancak selülozdan farklı olarak daha fazla şeker çeşidine sahip olup, daha küçük ve dallanmış bir polimer yapıdadır [6]. Bir heteropolisakkarit olan hemiselülozun yapısı çeşitli biyokütle kaynaklarına bağlı olarak değişmekte olup, başlıca D-ksiloz, D-galaktoz, L-arabinoz, D-mannoz ve D-glukoz monomerleri içermektedir [7]. Şekil 2.2’de hemiselülozun yapısı gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Hemiselülozun yapısı [1].

### 2.1.2.3. Lignin

Lignin, temel olarak fenilpropanın aromatik polimerlerinden meydana gelen, çok karmaşık dallanmış yapıda bir bileşiktir [8]. Lignin temel olarak, her biri bir hidroksiopropanoid olan 4-[(E)-3-hidroksi-1-propenil]fenolün, 4-(3-hidroksi-1-propenil)-2-metoksifenolün ve 4-hidroksi-3,5-dimetoksisinnamil alkolün radikal çiftleşmesi sonucu oluşur [9]. Lignin sert odunların yapısında %18-25 oranında, yumuşak odunların yapısında ise %25-35 oranında bulunmaktadır [8]. Şekil 2.3’de ligninin monomer yapıları görülmektedir [1].



Şekil 2.3. Ligninin monomer yapıları a) 4-propenil fenol, b) 4-propenil-2-metoksi-fenol, c) 4-propenil-2,5-dimetoksi fenol [1].

## **2.2. BİYOKÜTLE DÖNÜŞÜM TEKNOLOJİLERİ**

Biyokütleyi enerjiye dönüştürmek için kullanılan teknolojiler genel olarak iki ana başlık altında toplanabilir. Bunlar biyokimyasal dönüşüm teknolojileri ile termokimyasal dönüşüm teknolojileridir.

### **2.2.1. Biyokimyasal Dönüşüm Teknolojileri**

Biyokütle doğal maddelerden meydana geldiğinden, biyokimyasal süreçlerle tabiatta parçalanması zaten mevcuttur. Anaerobik parçalanma, fermentasyon gibi sıralanabilecek bu süreçler, bakteri enzimlerinin ya da mikroorganizmaların biyokütleyi parçalamasıyla gerçekleştirilmektir [10].

### **2.2.2. Termokimyasal Dönüşüm Teknolojileri**

Termokimyasal dönüşüm teknolojilerinden yakma teknolojisi, biyokütlenin termokimyasal dönüşümü için bilinen en eski teknik olup, bu konuda yeterli bilgi mevcuttur ve çok sayıda çalışma yapılmıştır [11]. Gazlaştırma teknolojisi ise, yakmaya oranla daha yüksek verim elde edilebildiğinden ilgi çekmektedir. Piroliz, üretilen sıvının taşınabilirliği, depolanması ve uygulamalardaki çeşitliliği gibi avantajları nedeniyle önemli bir teknolojidir [11].

#### **2.2.2.1. Yakma**

Yakma, biyokütlenin yapısında bulunan karbonun, hidrojenin, oksijenin ve azotun, ısı ile beraber, hava veya oksijen varlığında tepkimeye girdiği ekzotermik bir kimyasal işlemdir [3]. Bu yöntem, ısı elde etmek için biyokütlenin kullanıldığı en basit ve en yaygın yöntem olup, NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub> gibi zararlı gazların çok az miktarda oluşması nedeniyle avantajlıdır. Bu gazların az olmasının nedeni biyokütlenin yapısında kükürdün bulunmaması, azotlu bileşiklerin genellikle az miktarda olmasıdır. Yakma ısısı, buharın ve sıcak suyun ısı aktarımı için kullanıldığı kazan veya ısı değiştirici yardımıyla, enerji ve ısı üretiminde kullanılmaktadır [3].

Konutlarda ısınma amaçlı olarak soba ve şöminelerde genellikle odun yakılmakla birlikte, orta ve büyük ölçekli ticari işletmelerde talaş, küspe, pirinç kabuğu gibi çok çeşitli biyokütle kaynakları kullanılabilir [12]. Yakma teknolojisinin yaygın olarak kullanıldığı bir alan da elektrik enerjisi üretimidir. Bu sistem, endüstriyel kazanlarda bulunan suyun, ısı yardımıyla buharlaştırılıp, bu buharın türbin jeneratörlerinde elektrik enerjisine dönüştürülmesine dayanmaktadır. Bunların dışında kanalizasyon atıkları, araba lastikleri gibi çeşitli atıkları yok etmek için de bu teknoloji kullanılabilir. Fakat kanalizasyon atıklarındaki %95'lere varan yüksek nem oranı bu sistem için büyük bir problemdir. Bu nedenle, bu atıklar susuzlaştırma işlemlerinden geçtikten sonra yakılarak yok edilmelidir [12].

#### **2.2.2.2. Gazlaştırma**

Gazlaştırma, katı ya da sıvı biyokütleyi, gaz yakıtı ya da sentez gazı adı verilen kimyasal içeriği zengin olan gaza dönüştürme işlemi olarak tanımlanabilir [3]. Yakma ve gazlaştırma işlemleri birbirine çok benzese de önemli bir farkla birbirlerinden ayrılmaktadır. Gazlaştırma işleminde enerji, gaz ürünündeki kimyasal bağlara depolanırken, yakma işleminde ise bu bağlar kopararak enerji açığa çıkarılmaktadır. Gazlaştırma işlemi, hammaddedeki karbonu uzaklaştırıp, yerine hidrojen ekleyerek, yüksek (H/C) oranına sahip gaz ürün elde edilmesini sağlar [1].

Bu işlemde buhar, hava veya oksijen gibi gazlaştırma etkin maddelerinin bulunduğu bir gazlaştırma ortamına ihtiyaç vardır. Gazlaştırma maddeleri, katı karbon ve ağır hidrokarbonlarla etkileşerek bunları; CO, H<sub>2</sub> gibi daha düşük molekül ağırlıklı gazlara dönüştürürler. Oksijen en yaygın kullanılan etken maddedir. Gazlaştırma ortamındaki oksijen az ise ürün içeriğinde CO, oksijen fazla ise de CO<sub>2</sub> bulunur. Eğer oksijen miktarı belli bir sınır değeri aşarsa işlem gazlaştırmadan yakmaya dönüşmekte ve ürün olarak gaz yakıtın yanında baca gazı da meydana gelmektedir. Gazlaştırma etken maddesi olarak buharın kullanıldığı durumlarda ise, üründe karbon başına hidrojen miktarı artmaktadır [1]. Gazlaştırma işlemi genel olarak şu basamaklar üzerinden yürür:

- Yüzeydeki nem suyun kaynama noktasında buharlaşır. Hammaddenin içeriğinde bulunan nemin bir kısmı bu sıcaklıkta buharlaşmayabilir.
- Hammaddenin içeriğinde bulunan nem, sıcaklık 110°C civarına ulaştığında buharlaşır.
- Sıcaklık 200-300°C'ye ulaştığında biyokütlenin termal olarak bozunması başlar. Bu esnada CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> gaz şeklinde buharlaştırılır.
- Sıcaklık artmaya devam ettikçe hafif hidrokarbonlardaki uçucu madde ağır hidrokarbonlara dönüşür. Ardından gazlaştırma ajanıyla tepkimeye giren ağır hidrokarbonlar, düşük molekül ağırlıklı gazlara dönüşür. Bununla birlikte gazlaştırma etkin maddesinin difüzyonu düşükse, tar ve is oluşabilir.
- Bu olaylardan sonra, biyokütlerde bulunan sabit karbon ve kül, çar adı verilen karbonlaşmış ürüne dönüşür. Çar çevre sıcaklığına ısıtılmaya devam edilir ve gazlaştırma etkin maddesi yardımıyla karbon, CO ve CO<sub>2</sub>'ye dönüşür [3].

Gazlaştırma için kullanılan fırınların çoğu normal basınç ve direkt gazlaştırma işlemi kullanır. Direkt gazlandırmada tepkime sıcaklığını 800°C ve üstünde tutabilmek için yukarıda bahsedilen gazlandırma etkin maddeleri gereklidir. Elde edilen gazın kaloriferik değeri, ürün içeriğindeki yanmayan gazların ( CO, H<sub>2</sub>, C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>) yüzdesine bağlıdır. Çoğunlukla biyokütlenin doğrudan gazlandırılması sonucu düşük kalorili gaz elde edilir [3].

### 2.2.2.3. Hidrotermal İşlem

Bu işlem, genellikle su içerisinde ya da bir çözen içerisinde, düşük veya yüksek sıcaklıkta ve basınçsız ya da basınç altında gerçekleştirilen işlemdir. Proses, su içerisinde gerçekleştiğinden, yosun, çöp gibi yüksek nem oranına sahip biyoküteller için kullanımı uygundur [3]. Ayrıca sıcak suyun bir çözücü, bir reaktant ya da katalizör gibi davranabilmesi de bir avantajdır. Örneğin, selüloz, lignin gibi çoğu biyokütle bileşenleri suda çözünmezken; kızgın suda (suyun kritik sıcaklık ve basınç değerleri olan 374°C ve 221 bar altındaki sıvı hali) ve süperkritik suda (suyun kritik sıcaklık ve basınç değerindeki ve üstündeki hali) çözünebilmektedirler. Yüksek süperkritik koşullarda, biyokütlerdeki makromoleküller ve temel yapıtaşları, gaz ürün

vermek üzere daha küçük kısımlarına parçalanabilmektedir. Bu şartlardaki sistemler süperkritik su gazlaştırması olarak anılmaktadır. Daha ılıman koşullarda (250-350°C ve 40-165 bar) ise çoğunlukla makromoleküller, viskoz biyoyağ ürünü elde etmek üzere parçalanmaktadır. Hidrotermal sıvılaştırma adı verilen bu sistemlerde daha fazla gaz ürün elde etmek için katalizör kullanılması gerekmektedir [13].

Hidrotermal işlemden biyokütle, çar adı verilen katı ürüne, tar adı verilen sıvı ürüne ve gaz ürüne dönüşür. Hafif tar kısmı suda çözünebilir ancak ağır tar kısmı çarla birlikte alınır. Bu işlemde çok çeşitli reaksiyonlar meydana gelmektedir. 100°C'de suda çözünebilir kısım suya geçer ve bu halde ekstraksiyon uygulanabilir. 150°C'nin üstünde hidroliz meydana gelir. Bu esnada selüloz, hemiselüloz gibi biyokütle polimerleri monomerlerine parçalanır. 1 MPa ve 200°C'de civarında katımsı biyokütle sulu çamura dönüşür. Son olarak 300°C ve 10 MPa basınç civarlarında sıvılaştırma meydana gelir ve yağlı ürün elde edilir. Tepkime süresi, katalizör varlığı gibi etmenler sonucunda elde edilen ürün çara ya da gaza dönüştürülebilmektedir [3].

İçeriğinde yüksek miktarda nem bulunduran biyoküteller için hidrotermal işlem kullanmak çok avantajlı bir yöntemdir. Bu işlem kullanılarak hammaddenin önceden susuzlaştırılmasına ya da kurutulmasına gerek duyulmamaktadır. Örneğin, nem içeriği en az %30 olan biyokütellere süperkritik hidrotermal gazlaştırma uygulanması, biyokütlenin önceden kurutulması için harcanan enerjiden daha az miktarda enerjiyle gerçekleştirilebilmektedir [13].

Hidrotermal sıvılaştırma sonucunda, oksijen içeriği az, hidrofobik özelliğe sahip, yüksek enerji potansiyeline sahip organik sıvı elde edilir. Hammaddenin yapısına ve işletim şartlarına bağlı olmakla beraber, sıvı ürün içerisinde 400'ün üzerinde bileşik bulunabilmektedir. Bu sıvı ürün, ağır petrol yakıtları yerine direkt olarak kömürle beraber kullanılabilir ya da; çeşitli teknolojiler kullanılarak yüksek kaliteli yakıt haline getirilebilir. Yakıt kalitesinin artırılması için oksijen içeriğinin azaltılması çok önemlidir; çünkü oksijeni fazla olan hidrokarbonlar düşük enerji içeriğine, daha yüksek kaynama noktası ve viskoziteye sahiptirler.

#### 2.2.2.4. Piroliz

Oksijensiz ortamda, ısı etkisiyle maddenin bozundurulması işlemine piroliz denir. Oksijensiz ortamı sağlamak amacıyla genellikle azot ya da argon gazı kullanılır. Piroliz sonucunda elde edilen ürünün özellikleri, kullanılan hammaddenin türü, piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı, piroliz ortamındaki kalma süresi gibi çok çeşitli parametrelere bağlıdır [14].

Piroliz sırasında katı biyokütlenin birincil bozunması ve bunun ardından uçucu yoğuşabilen gazlar biyokütleden tepkime ortamına geçer; burada meydana gelen ikincil reaksiyonlar sonucu daha düşük molekül ağırlıklı gaza ve çara dönüşürler. Bu tepkimeler sonucu oluşan ürünler pirolitik yağ, biyo-yağ ya da tar adı verilen sıvı ürün, çar adı verilen katı ürün ve gaz olarak üçe ayrılır. Gaz ürün CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> ve H<sub>2</sub> gazı gibi düşük molekül ağırlıklı gazları içerir [14].

Sıvı ürünün kolay depolanabilmesi, taşınabilmesi, çeşitli işlemlerden geçirilerek yüksek kalitede yakıt elde edilebilmesi ve ekonomik değeri olan kimyasal bileşikler içermesi gibi avantajlarından dolayı çalışmalar sıvı ürün veriminin artırılması yönüne kaymıştır [15].

#### Piroliz Ürünleri

Piroliz sonucunda elde edilen ürünler katı, sıvı ve gaz olarak üçe ayrılır. Oluşan bu ürünlerin miktarları çeşitli parametrelere bağlı olarak değişiklik gösterir.

Çar adı verilen katı ürün başlıca karbon içermekle birlikte, oksijen ve hidrojen de içerir. Ayrıca fosil yakıtlara oranla inorganik madde içeriği de çok azdır [1].

Reaktörden sonra soğutmada, yoğuşma sonucu elde edilen sıvı ürün, pirolitik yağ, tar, biyo-yağ gibi çeşitli adlarla anılmaktadır. Tar içeriğinde, fenolik eterler, alkil fenolikler, heterosiklik eterler, poliaromatik hidrokarbonlar bulundurulabilir. Ayrıca biyokütlerdeki nemden ve gerçekleşen reaksiyonlardan dolayı sıvı üründe bir miktar su da bulunabilir [14]. Siyah katranımsı bir yapıda olan tar, biyokütlenin yapısında



bulunan selüloz, hemiselüloz ve ligninin eşzamanlı ve hızlı olarak depolimerizasyonu ve parçalanmasıyla meydana gelir. Biyokütlenin yapısında bulunan bu bileşiklerin bir kısmı, piroliz ortamında parçalanmayıp sıvı ürüne de karışabilir [1].

Biyokütlenin pirolizi sonucunda öncelikle buhar adı verilen yoğuşabilen gazlar ve asıl gaz adı verilen yoğuşamayan gazlar meydana gelir. Ağır moleküllerden oluşan buhardaki ürünler soğutma sırasında yoğunlaşarak sıvı ürüne geçer. Karbon dioksit, karbon monoksit, metan gibi daha düşük molekül ağırlıklı gazlar ise soğutma sırasında yoğuşmayarak asıl gaz adı altında ürün olarak elde edilir. Bunların dışında, buhar içerisinde parçalanma devam eder ve bu parçalanma sonucunda hafif molekül ağırlığına sahip, gazlar da oluşur. Bu gazlar ikincil gaz adını alır. Sonuçta elde edilen gaz ürün asıl gazların ve ikincil gazların toplamından meydana gelir [1].

### **Piroliz Çeşitleri**

Piroliz sistemleri genel olarak hızlı piroliz ve yavaş piroliz olmak üzere ikiye ayrılır. Pirolizin hızlı ya da yavaş olması, ısıtma hızına ve buharın tepkime ortamında kalma süresine göre belirlenir. Biyokütlenin pirolizi üzerine çalışmalar 1970 yıllarında başlamıştır. Bu çalışmalarda, piroliz sıcaklığını ve ısıtma hızını kontrol ederek elde edilen gaz, sıvı, katı ürünlerin verimlerini değiştirmek hedef alınmıştır [12].

Yavaş piroliz işlemi düşük ısıtma hızlarında gerçekleştirilen bir işlemdir. Bunun yanında piroliz sırasında oluşan buhar, tepkime ortamında dakikalarla ya da saatlerle ifade edilen sürelerde kalır.

Hızlı piroliz ise yüksek ısıtma hızında, piroliz buharının tepkime ortamında saniyelerle ifade edilen sürelerde kalmasıyla gerçekleştirilir. Piroliz işlemi sonucunda katı, sıvı ve gaz ürünün üçü de meydana gelir. Ancak bunların miktarları piroliz koşullarının değiştirilmesiyle farklılaşır. Düşük piroliz sıcaklığı ve buharın uzun kalma süresi katı ürünü artırır. Bununla birlikte yüksek sıcaklık ve buharın uzun kalma süresi gaz ürünü artırırken; ortalama sıcaklık ve buharın kısa kalma süresi sıvı

ürünün artmasını sağlar. Sıvı ürünün kolay taşınabilmesi, depolanabilmesi nedeniyle pirolizle sıvı ürün elde edilmesi önemli bir çalışma konusu olmaktadır [16].

Hızlı pirolizde biyokütle çok hızlı bir biçimde parçalanarak buhara ve az miktarda katı ürüne dönüşür. Soğutma işleminden sonra, yaklaşık olarak petrol yakıtlarının yarısı kadar ısı değere sahip koyu renkli sıvı ürün oluşur. Buradaki temel prensip, biyokütlenin istenilen piroliz sıcaklığına çok çabuk bir şekilde gelmesini sağlayıp, bileşenlerin düşük sıcaklıklarda bozunmalarına engel olmaktır. Tanecik boyutunun küçültülmesi ya da ısı kaynağından parçacıklara ısı transferinin çok hızlı yapılması gibi yöntemlerle bu işlem gerçekleştirilebilir [16].

### **Piroliz Ürün Verimine Etki Eden Parametreler**

Piroliz sonucunda elde edilen ürünlerin özellikleri, biyokütlenin türü, piroliz cihazının tasarımı, ısıtma hızı, piroliz sıcaklığı, tepkime ortamında kalma süresi, katalizör varlığı ve basınç gibi çok çeşitli etmenlere bağlı olarak değişir.

Kullanılan biyokütlenin yapısı, piroliz ürün dağılımındaki en önemli etmenlerden birisidir. Biyokütlenin bileşiminde bulunan her maddenin kendine özgü bir bozunma sıcaklığı mevcuttur. Örneğin, lignoselülozik biyokütlenin üç ana bileşeninden biri olan hemiselülozun bozunma sıcaklığı 150-350°C civarlarındadır. Diğer bir önemli bileşeni olan selüloz 275-350°C civarlarındaki sıcaklıklarda bozunurken; lignin 250-500°C civarlarında bozunur [1].

Kullanılan parçacıkların şekli ve boyutu da dolaylı yoldan ısıtma hızına etki ederek, elde edilen ürünün farklılaşmasına sebep olabilir. İnce biyokütle parçacıkları arasından, yoğuşabilen gazların çıkışı daha kolay olacağından, bu gazlar piroliz ortamına daha kolay yayılarak ikinci kez parçalanabilirler. Büyük parçacıklar ise bu gazların piroliz ortamına çıkışına engel olabileceğinden, bu gazların tekrar parçalanması mümkün olmayabilir. Bu da katı ürün miktarını artırır [1].

Piroliz sıcaklığı da elde edilen ürünlerin miktarları açısından önemli bir parametredir. Düşük sıcaklıklar, biyokütlenin yapısındaki bazı bileşenlerin bozunma

sıcaklıklarından düşük olabilir. Böylece, düşük sıcaklıklarda bozunan bileşenlerin sayısı daha az olacağından katı ürün miktarı fazla olur. Sıcaklık arttıkça, bozunan bileşen sayısı da artacağından sıvı ve gaz ürün miktarında artış meydana gelir [1].

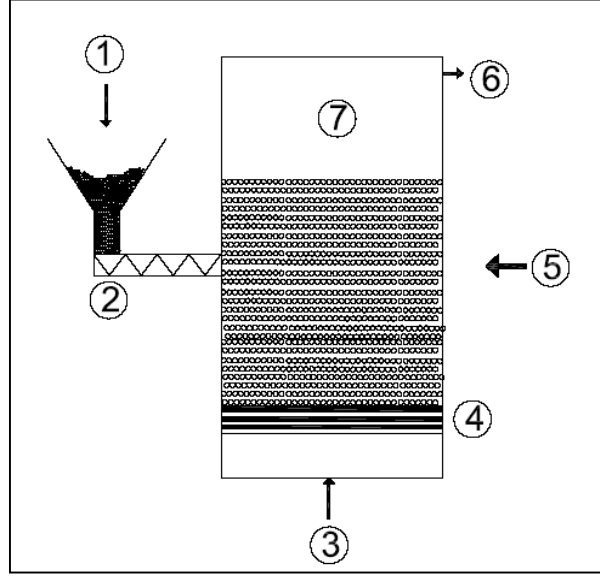
### **Piroliz Reaktör Tipleri**

Piroliz sonucunda belli bir ürün yüzdesi artırılmak istendiğinde ısıtma hızı, buhar kalma süresi, piroliz sıcaklığı gibi parametrelerin değiştirilmesi gerekmektedir. Bunları değiştirmek içinse, istenilen şartları sağlayabilecek bir reaktör gereklidir. Bu amaçla çok çeşitli reaktör tipleri geliştirilmiştir. Bunlardan bazıları şunlardır:

- Sabit veya hareketli yataklı piroliz
- Akışkan yataklı piroliz
- Devridaim akışkan yataklı piroliz
- Ergime pirolizi
- Vakum pirolizi [1].

Bilinen en eski piroliz cihazı olan sabit yatak piroliz cihazında, biyokütlenin parçalanması için gerekli olan ısı, dış bir kaynaktan ya da içerideki bir kaynaktan sağlanabilir. Bu sistemde piroliz esnasında hacim artması meydana gelir. Bu nedenle bazı sistemlerde oluşan ürün gazını ortamdan uzaklaştırmak için inert sürükleyici bir gaz kullanılır [1].

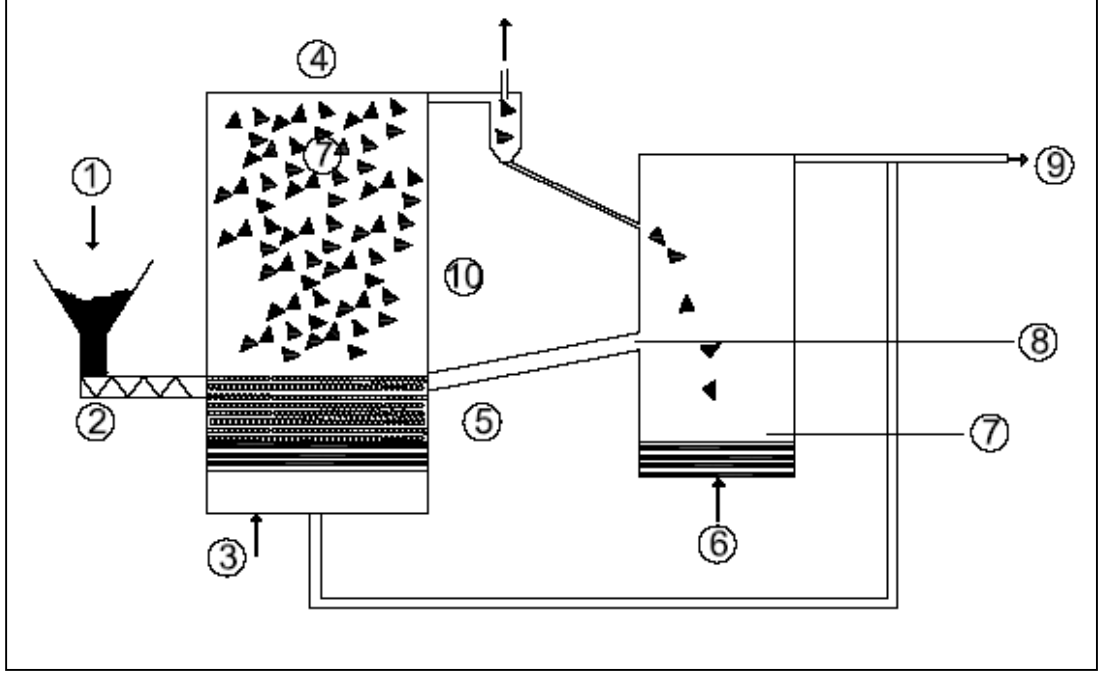
Akışkan yataklı piroliz cihazında, 2-3 mm civarı tanecik boyutlarında biyokütle parçacıkları reaktöre yerleştirilir. Reaktörün altından sıcak inert gaz verilerek akışkanlık sağlanır. Oluşan çar, gaz ve buharlar reaktörün üst kısmından uzaklaştırılır. Çar burada, buhar parçalayıcı katalizör görevi de görür. Reaktörden çıkan ürünlerin ayrılması da önemlidir. Bunun için sistemde bir ya da birkaç tane siklon kullanılır. Bu sayede çar ayrıştırılabilir [1]. İyi sıcaklık kontrolü sağlaması, biyokütle parçacıklarına ısı aktarımının etkili bir şekilde gerçekleştirilmesi, yapımı ve işletimi kolay bir sistem olması, akışkan yataklı piroliz cihazlarının en önemli avantajlarıdır [16]. Şekil 2.4'de akışkan yataklı piroliz sistemi gösterilmiştir.



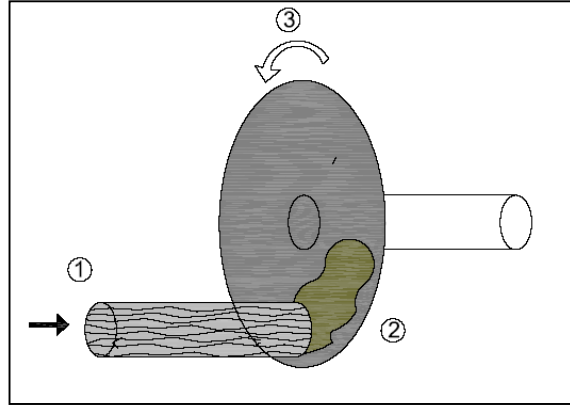
Şekil 2.4. Akışkan yataklı piroliz sistemi. (1- Biyokütle girişi 2- Vidalı besleyici 3- Akışkanlaştırma gazı 4- Dağıtıcı levha 5- Isı 6- Çar, gaz ve tar buharları çıkışı 7- Hava payı) [1].

Devridaim akışkan yataklı piroliz sistemi, akışkan yatakla aynı prensipte çalışmaktadır. Ancak bu sistemde yatak çok daha geniştir. Ayrıca katı, siklon ve ilmek devre arasında sürekli bir döngü halindedir. Sürükleyici gazın çok yüksek hızlarda olmasından dolayı karıştırma çok iyidir. Bu da daha yüksek miktarlarda biyokütle kullanımı için avantaj sağlamaktadır. İlk kısımdan çıkan katı siklon yardımıyla ikinci bir bölüme aktarılır. Burada tekrar ısıtılan katı parçacıklar ilk kısma geri gönderilir [1]. Şekil 2.5'te bu sistem gösterilmiştir.

Ergime pirolizi, diğer sistemlere göre daha farklı işleyen bir yöntemdir. Bu sistemin temelinde, biyokütle ile sıcak reaktör duvarı arasında yüksek basınç yaratmak vardır. Sıvı ürün, biyokütlenin basınç ve sıcaklık etkisiyle duvarda, bir tereyağı gibi erimesiyle oluşur. Oluşan sıvı ürün daha sonra buharlaşmak üzere, sıcak duvarda ince bir film oluşturur. Bu sistemde basınç genellikle mekanik yöntemlerle sağlanır. Şekil 2.6'da bu sistem gösterilmiştir [1].

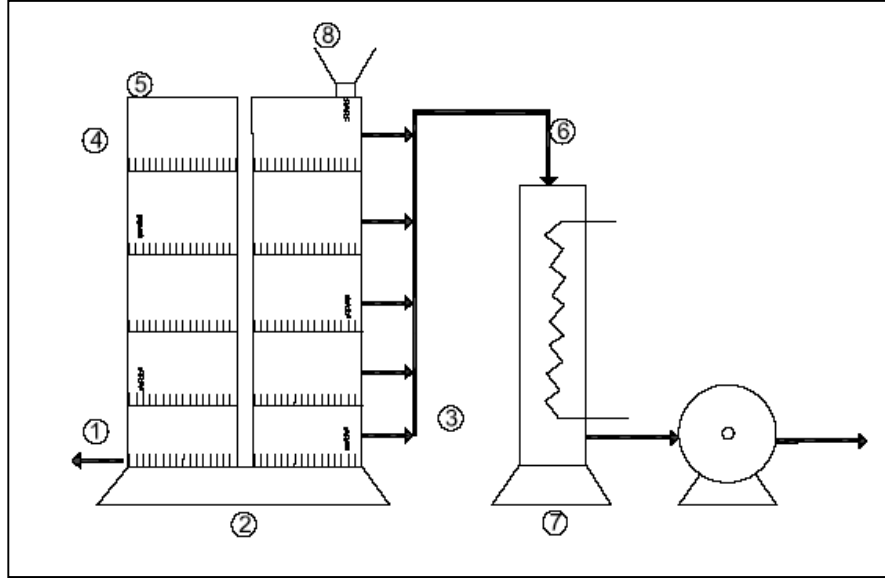


Şekil 2.5. Devridaim akışkan yataklı piroliz sistemi. (1- Biyokütle girişi 2- Vidalı besleyici 3- Akışkanlaştırıcı gaz 4- Piroliz bölümü 5- Sıcak katı 6- Hava 7- Yanma odası 8- İlmek devre 9- Yanma gazı 10- Katı ve çar) [1].



Şekil 2.6. Ergime pirolizi. (1- Basınç uygulanmış odun 2- Odundan alınan sıvı ürün 3- Döner çark) [1].

Vakum pirolizi üst üste yerleştirilmiş sıcak levhalardan oluşur. En üstteki levha en düşük sıcaklıkta ve en alttaki levha da en yüksek sıcaklıktadır. Üstten sisteme verilen biyokütle, aşağı levhalara doğru aktarılır. Burada taşıyıcı bir gaza gerek yoktur. Ancak bu sistemin tasarımı karmaşık olup; vakum pompasının kirlenebilmesi de önemli bir sorundur [1]. Şekil 2.7’de bu sistem görülmektedir.



Şekil 2.7. Vakum pirolizi. (1- 400°C 2- Vakum piroliz reaktörü 3- Sıvı 4- 200°C 5- Sıyırıcı 6- Buhar 7- Yoğuşturucu 8- Biyokütle girişi) [1].

### 2.3. TÜTÜN

Latince adı *Nicotiana tabacum* olan tütün, boyu 1-3 metre arasında değişen çok yıllık otsu bir bitkidir. Uzunluğu 100 cm'ye ulaşabilen yaprakları, oval, elips veya mızrak şeklinde olabilir. Çiçeği ise açık kırmızı, açık pembe veya beyaz renktedir [17]. Şekil 2.8'de tütün bitkisi görülmektedir [18].



Şekil 2.8. Tütün bitkisi [18].

Tütün, yapısında çok çeşitli ve çok sayıda bileşen bulunduran bir bitkidir. Yapısında en fazla bulunan bileşenler selüloz, lignin, hemiselüloz, pektin, nişasta, sukroz, glukoz, fruktoz, malik asit, okzalik asit, sitrik asit ve polifenollerdir [19].

## BÖLÜM 3

### KAYNAK ARAŞTIRMASI

#### 3.1. BİYOKÜTLENİN KATALİTİK PİROLİZİ

Biyokütlenin termal ve katalitik pirolizi ile ilgili çok sayıda çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmalarda kayın kerestesi [20], çam talaşı [21], Alaska çamı [21], pirinç çeltiği [21], çok yıllık çim çeşitlerinden *Miscanthus* [22], pamuk tohumu yağı [23], zeytin ve fındık küspesi [24], manyok bitkisi artığı [25], şifalı bitki (herb) artıkları [26], *Miscanthus Giganteus* [27], Scot çamı [28], alaçam [28] ve kayın [28] gibi çok çeşitli biyokütle kaynakları kullanılmıştır.

Biyokütlenin katalitik pirolizinde, elde edilen ürünlerin verimlerini ve ürün kalitesini arttırmak amacıyla laboratuvarında sentezlenmiş ya da ticari olarak satılan çok sayıda farklı katalizörler denenmiştir [29]. Pan ve arkadaşları, sabit yatakta HZSM-5 katalizörü kullanarak bir mikroalg çeşidi artığının pirolizinin ardından yaptıkları GC-MS ve FTIR analizleri sonucunda; katalitik olmayan çalışmaya göre katalizör kullanılarak elde edilen ürünlerdeki oksijen içeriğinin düşük, üst ısıl değerin ise daha fazla olduğu sonucuna ulaşmışlardır [29]. Selülozun, potasyum karbonatla pirolizi konusunda yapılan çalışmada katalitik olmayan deneylere göre gaz ürünün arttığı, sıvı ürün miktarının ise azaldığı görülmüştür [30]. Yapılan analiz sonucunda katalizör eklenmesi ile, düşük molekül ağırlıklı poliaromatik hidrokarbon içeriğinde de artış olduğu saptanmıştır [30].

Wang ve arkadaşlarının gerçekleştirdiği, biyokütle olarak çam odunu kullandıkları piroliz çalışmalarında, potasyum karbonat ile kalsiyum hidroksit katalizörlerinin etkilerini incelemişlerdir [31]. Potasyum karbonatla yapılan deneyler sonucunda elde edilen üründe fenollerin ve alkanların yüksek miktarda olduğu, buna karşılık furan bileşiklerinin azaldığı, alkollerin oluşmadığı görülmüştür. Kalsiyum hidroksit



kullanıldığında ise ürün içeriğindeki furanların miktarı yine azalmış; ancak potasyum karbonatın yarattığı etkinin aksine alkollerin miktar olarak arttığı gözlenmiştir [31]. Encinar ve arkadaşları ise zeytinyağı atığını piroliz yaptıkları çalışmada katalizör olarak dolomit kullanmışlar ve yine katalizör kullanılan deneylerde sıvı ürün miktarının katalizörsüz deneylere göre azaldığı, gaz ürün miktarının da arttığı sonucuna varmışlardır [32].

French ve Czernik, yaptıkları çalışmada selüloz, lignin ve odunun katalitik pirolizini gerçekleştirmişler [33]. Deneylerde katalizör olarak ticari zeolitler, laboratuvarında çeşitli metaller kullanarak sentezledikleri zeolit çeşitleri ve silika, alumina gibi maddeler kullanmışlardır. Piroliz, 400°C, 500°C, 600°C sıcaklıklarında çalışılmış olup, biyokütlenin ağırlıkça %5-10 kadarı oranında katalizör kullanılmıştır. Piroliz sonucu gaz ürün ve çar elde edilmiştir. Buhar ve gaz ürün bileşimi moleküler ışın kütle spektrometresi (MBMS) ile analiz edilmiştir. En yüksek hidrokarbon verimleri (ağırlıkça %16 ve %3,5 toluen içerikli) nikel, kobalt, demir ve galyum yer değiştirmeli ZSM-5 katalizörünün kullanıldığı deneylerde elde edilmiştir [33].

Çam kerestesinin akışkan yatakta 450°C'deki pirolizinde, farklı asidik zeolit katalizörleri (zeolitlerin proton formları olan H-Beta-25, H-Y-12, H-ZSM-5 ve H-MOR-20) kullanılmıştır [34]. Katalizörsüz piroliz deneylerinde ise akışkan yatakta kuvars kum tanecikleri kullanılmıştır. GC-MS analizleri sonucunda sıvı üründe en fazla fenoller ve ketonlar bulunmakla birlikte, sıvı ürünün kimyasal bileşimi, asidik zeolit katalizörlerinin yapısına bağlı olarak değişim göstermiştir. En yüksek keton miktarı ve en düşük asit ve alkol miktarı ZSM-5 katalizörünün kullanıldığı deneylerde elde edilmiştir. Mordenitin kullanıldığı ve katalitik olmayan deneylerde ise en düşük poliaromatik hidrokarbon miktarı elde edilmiştir. Ayrıca kullanılan zeolitler, yalnızca sıcaklık programı uygulanarak yapısı bozulmadan tekrar kullanım için yenilenebilmiştir [34].

Pütün, pamuk tohumlarını çeşitli sıcaklıklarda, farklı azot gazı akış hızlarında katalizörlü ve katalizörsüz olarak pirolizini çalışmıştır [35]. Katalik olmayan çalışmada en yüksek sıvı ürün miktarı (%48,30) 550°C'de 200 mL dak<sup>-1</sup> sürükleyici gaz akış hızında elde edilmiştir. Optimum koşullarda, ağırlıkça %5-20 oranında MgO

katalizörü kullanılarak katalitik piroliz gerçekleştirilmiştir. Katalizör eklenmesi, elde edilen sıvı ürün miktarını düşürmekle birlikte, hidrokarbon dağılımı, kalorifik değer ve oksijenli grupların miktarı göze alındığında sıvı ürünün kalitesini arttıran bir etki de bulunmuştur. Ayrıca katalizör oranı arttıkça sıvı ürün miktarının azaldığı, bunun yanında çar ve gaz ürünlerinin arttığı da görülmüştür. Biyo-yağa yapılan GC-MS analizleri sonucunda, katalitik piroliz deneylerinde düşük molekül ağırlıklı hidrokarbonlar daha yüksek miktarda olurken; katalizörsüz deneylerde yüksek molekül ağırlıklı hidrokarbonların daha fazla olduğu gözlenmiştir. Sıvı ürüne yapılan FTIR analizlerine bakıldığında katalitik ve termal deneylerden elde edilen ürünlerin aynı fonksiyonel gruplara sahip olduğu görülmüştür [35].

Çok yıllık bir çalı olan sülleğenin (*Euphorbia rigida*) biyokütle olarak kullanıldığı katalitik piroliz çalışmasında, inert (azot) atmosferin ve buhar atmosferinin etkisi incelenmiştir [36]. Deneyler sabit yataklı piroliz sisteminde, 7°C dak<sup>-1</sup>, 550°C sıcaklıkta, ağırlıkça %5, %10, %20 katalizör oranları kullanılarak yapılmıştır. Katalizör olarak alumina kullanılmıştır. Azot gazı akış hızları 50, 100, 200, 400 cm<sup>3</sup> dak<sup>-1</sup> olarak; buhar akış hızları ise 12, 25, 52 cm<sup>3</sup> dak<sup>-1</sup> olarak gerçekleştirilmiştir. Azot atmosferinde, en yüksek sıvı ürün verimi (%32,1), %10 katalizör miktarında, 200cm<sup>3</sup> dak<sup>-1</sup> gaz akış hızında elde edilmiştir. Buhar atmosferi için ise en yüksek verim (%38,6), aynı katalizör miktarında 25 cm<sup>3</sup> dak<sup>-1</sup> buhar akış hızında meydana gelmiştir. Her iki atmosfer ortamından elde edilen sıvı ürünlerde başlıca n-alkanlar, n-alkenler, çoğunluğu benzen ve türevleri olan aromatik bileşikler, nitrojenli bileşikler, ketonlar, karboksilik asitler, aldehitler ve fenoller olduğu saptanmıştır. Buhar atmosferinde gerçekleştirilen katalitik deneylerde daha fazla oksijenli bileşik oluşurken, daha az alkan ve alken oluştuğu görülmüştür [36].

Akışkan yatakta mısır koçanının katalitik ya da katalitik olmayan hızlı pirolizi ile ilgili yapılan çalışmada, sıcaklık, gaz akış hızı, yatak yüksekliği, parçacık boyutu gibi parametrelerin etkisi incelenmiştir [37]. HZSM-5 katalizörünün kullanıldığı çalışmada, en yüksek sıvı verimi (%56,8) sıcaklık 550°C, akış hızı 3,4 dm<sup>3</sup> dak<sup>-1</sup>, sabit yatak yüksekliği 10 cm ve parçacık boyutu 1,0-2,0 mm olduğunda elde edilmiştir. Katalizör varlığı, yoğuşamayan gaz miktarının artmasına, sıvı ürün ve çar miktarının da azalmasına neden olmuştur. Analiz sonuçlarına göre elde edilen sıvı

üründe oksijen içeriği katalizörsüz deneylere göre, katalizörlü deneylerde, %25 oranında azalma göstermiştir [37].

### 3.2. TÛTÛNÛN PİROLİZİ

Tütünün pirolizi konusunda yapılan çalışmaların büyük bir kısmı da tütün dumanının içeriğini belirlemek konusundadır. Bunun nedeni, tütün dumanındaki bileşenleri belirleyip, sigaranın insan sağlığına etkisini görebilmektir.

Baker ve Bishop, tütün katkı maddelerinin pirolizi konusunda bir çalışma gerçekleştirmişlerdir [38]. Sigara üretimi sırasında tütüne eklenen katkı maddelerini kullandıkları çalışma, 300-900°C sıcaklıklar arasında, %9 oranında oksijen içeren azot gazı akışında ve 30°C.s<sup>-1</sup> ısıtma hızındaki koşullarda gerçekleştirilmiştir. Yaptıkları çalışmada, piroliz sonucu elde ettikleri ürünlerde biyolojik olarak aktif olan analitlerin (Hoffmann analitleri) oluştuğunu ancak miktarlarının az olduğunu görmüşlerdir [38]. Yaptıkları bu çalışmanın yanında Baker ve Bishop, sigaranın yanmasındaki koşullara benzer koşullara sahip bir sistemde, uçucu olmayan tütün katkı maddelerinin pirolizini de gerçekleştirmişlerdir [39]. 159 adet uçucu olmayan katkı maddesi ve karışımlarını piroliz etmişler ve bunların çoğunda ürünlerde Hoffmann analitlerine rastlamamışlardır. Analitlerin oluştuğu deneylerde ise ürün içeriğinde az miktarda fenol, benzen, toluen, stiren ve yüksek miktarda da furfurala (Hoffmann analiti olmamasına rağmen biyolojik olarak aktif) rastlamışlardır [39]. Bir başka çalışmada inert ve oksidatif koşullarda tütünün pirolizinden elde edilen gaz ürünün içeriği araştırılmıştır [40]. Deneyler sonucunda inert koşullardaki geniş bir sıcaklık aralığında, gaz üründe azot içerikli bileşiklerin oluştuğu; oksidatif koşullarda ise azot içerikli bileşiklerin daha kısıtlı bir sıcaklık aralığında meydana geldiğini görmüşlerdir. Oluşan ürün içeriğine bakıldığında oksidatif koşullarda CO, CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> ve H<sub>2</sub>O türlerinin fazla olduğu; inert koşullarda ise aminler, H<sub>2</sub>, aldehitler, aromatikler ve poliaromatiklerin fazla olduğu görülmüştür [40]. Seneca ve arkadaşları yine inert ve oksidatif koşullarda tütünün pirolizinin modeli ve kinetiği konusunda da çalışma yapmışlardır [41]. Tütün çeşidinin duman içeriğine etkisinin incelendiği bir çalışma da Yi ve arkadaşları tarafından yapılmıştır [42]. Baker ve arkadaşlarının yaptığı bir başka çalışmada ise yine sigaranın yandığı koşullarda %10

oksijen içeren azot atmosferinde, sakkaritten oluşmuş tütün katkı maddelerinin pirolizi TGA-FTIR ile gerçekleştirilmiş ve çoğu sakkaritten elde edilen ürünlerde formaldehit bulunmuştur [43]. Bunun yanında bazı sakkaritlerden meydana gelen ürünlerde asetik asit, akrolein, asetaldehit ve furfural da oluşmuştur [43]. Torikai ve arkadaşları da tütünün pirolizi sırasında oluşan dumana, sıcaklık, atmosfer ve pH'n etkisini incelemiştir [44]. Bu çalışma sonucunda çoğu duman bileşeninin 800°C'den düşük sıcaklıklarda oluştuğunu, yarıya yakın bileşenin de atmosfer çeşidinden etkilenmediğini görmüşlerdir. Yalnızca yedi bileşen pH'tan etkilenmiştir [44]. Sigaranın ilk içildiği ve yandığı koşulları modelleyen, tütün parçacıklarının pirolizinden ürün dağılımının belirlenmesi konulu bir çalışma da yapılmıştır [45]. Oja ve arkadaşları, vakumda termo-gravimetrik kütle spektrometresi ve yüksek vakumda alan iyonizasyon kütle spektrometresi kullanarak tütünün pirolizinde yarı uçucu bileşikler incelemiştir [46]. Czégény ve arkadaşları ise, farklı sıcaklıklarda ve atmosfer koşullarında, değişik parçacık boyutlarında tütün çeşitlerinin pirolizinde oluşan, seçilmiş bazı zehirli maddelerin dumandaki oluşumunu incelemiştir [47]. Termo-gravimetrik kütle spektrometresi kullanarak, tütün pirolizinin kinetik değerlendirmesini Várhegyi ve arkadaşları incelemiştir [48]. Valverde ve arkadaşları ise TGA kullanarak, çeşitli ısıtma hızlarında, oda sıcaklığından 1000 K sıcaklığa kadar çıktıkları deneylerde tütün tozunun piroliz kinetiğini incelemiştir [49]. Tütün ve tütün bileşenlerinin (selüloz, pektin, lignin gibi) helyum atmosferinde, 250-750°C sıcaklık aralığında pirolizi sonucu elde edilen katı ürünlerdeki biçimsel değişikliklerin, X-ışını spektroskopisi, taramalı elektron mikroskopisi (SEM) kullanılarak incelendiği bir çalışma da bulunmaktadır [50]. Bunların yanında tütün malzemelerinin dumandaki zehirliliğe etkisi [51] ve tütün tatlandırıcıları ve katkı maddelerinin dumana etkisinin incelendiği çalışmalar da vardır [52].

McGrath ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, düşük sıcaklıkta tütünün pirolizinde oluşan fenolik bileşikler incelenmiştir [53]. 350-600°C sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneyler sonucunda, hidrokinonun, katekolün, 3-metilkatekolün ve 4-metilkatekolün 350°C ve altındaki sıcaklıklarda oluştuğu görülmüştür. Krezoller ise 350-600°C arasındaki sıcaklıklarda oluşmuştur. Fenol ve resorsinol ise hem 350°C'de hem de 350-600°C sıcaklıklarda elde edilmiştir. Üç farklı tütün çeşidiyle yapılan çalışmalarda fenol ve krezollerin verimi birbirine yakın çıkmıştır. Piroliz sistemine

%5 ve %21 oranında oksijen verildiğinde hidrokinon ve katekol miktarı azalmakla birlikte, fenol ve krezollerin miktarlarında değişiklik gözlenmemiştir. Isıtma hızının fenolik bileşiklerin oluşumunda önemli bir etkisi olduğu da görülmüştür. Kuvars reaktör kullanılarak yapılan piroliz işlemi iki yolla gerçekleştirilmiştir. Bunlardan biri sıcaklığı 350°C'ye çıkarıp 10 dakika bekledikten sonra, sıcaklığı 600°C'ye çıkarıp bu sıcaklıkta da 10 dakika beklenmesidir. Diğer bir deney yöntemi ise 600°C'ye sıcaklığı çıkarıp, bu sıcaklıkta 10 dakika süreyle bekletilmesidir [53].

Pütün ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada ise tütün artıklarının yavaş ve hızlı pirolizi karşılaştırılmıştır [54]. Yavaş piroliz deneyleri, 7°C dak<sup>-1</sup> ısıtma hızında, 400, 500, 550, 700°C sıcaklıklarda ve farklı azot gazı akış hızlarında (50, 100, 200, 400 cm<sup>3</sup> dak<sup>-1</sup>) sabit yatakta gerçekleştirilmiştir. En yüksek sıvı ürün verimi (%27), 550°C'de ve 100cm<sup>3</sup> dak<sup>-1</sup> gaz akış hızında elde edilmiştir. Isıtma hızını 300°C dak<sup>-1</sup>'a çıkardıklarında sıvı ürün miktarında %10'luk bir artış olduğu sonucuna varmışlardır. Yaptıkları deneyler sonucunda, düşük sıcaklıkların katı ürün (çar) miktarını, 550°C'ye kadar olan sıcaklıkların sıvı ürün miktarını ve 700°C gibi yüksek sıcaklıkların ise gaz ürün miktarını artırdığını görmüşlerdir. Yapılan analizlerden hızlı pirolizden elde edilen sıvı ürünün, yavaş pirolizden elde edilen sıvı ürüne göre daha düşük karbon içeriğine ve daha yüksek H/C oranına sahip olduğu sonucuna varmışlardır. Ayrıca hızlı pirolizden elde ettikleri üst ısıl değere sahip sıvı ürünün hidrokarbon içeriğinin, standart dizele benzediği görülmüştür [54].

Yukarıda anlatılan çalışmaların büyük çoğunluğunda tütünün pirolizinde, elde edilen sıvı ürünle ilgilenilmemiştir. Sıvı ürünle ilgilenilen az sayıdaki çalışmada ise termal olarak çalışılmış, katalizör kullanılmamıştır [53-54]. Bu çalışmada diğer çalışmalardan farklı olarak, tütünün katalitik pirolizinden elde edilen sıvı ürün incelenmiştir. Önce iki farklı tütün artığı aynı şartlarda piroliz işlemine tâbi tutulmuş ve sıcaklık ile tütün artığı çeşidinin ürün dağılımı ve içeriğine etkisi incelenmiştir. İkinci grup deneylerde ise tütün artığı pirolizine metal oksit ve Lewis asidi katalizörlerinin etkisi incelenmiştir. Hem sıcaklığın hem de kullanılan katalizörün ürün dağılımı ve ürün içeriğine etkisi incelenmiştir.

## BÖLÜM 4

### DENEYSEL YÖNTEM

#### 4.1. KULLANILAN HAMMADDE

Yapılan deneysel çalışmalarda hammadde olarak iki çeşit tütün artığı kullanılmıştır. Bu tütün artıkları Mersin'deki European Tobacco şirketinden temin edilmiştir. TA1 olarak gösterilen tütün damarı, fabrikada üretim aşamasında paketlenmeden reddolan parçalardır. TA2 olarak gösterilen tütün tozu ise üretim aşamasında silodan reddolan parçalardır. Bu artıkların kısmi ve nihai analizleri ise Çizelge 4.1'de görülmektedir.

Çizelge 4.1. Tütün artıklarının kısmi ve nihai analiz sonuçları.

Kısmi Analiz	Biyokütle çeşidi	
	TA1	TA2
Nem (ağ.%, alındığı gibi)	12.30	5.20
Uçucu madde (ağ.%, kuru bazda)	72.75	68.80
Sabit karbon <sup>a</sup>	1.69	6.10
Kül (ağ.%, kuru bazda)	13.26	19.90
Nihai Analiz (khkb <sup>b</sup> , ağ.%) (Elementel bileşimler)		
C	42.39	44.78
H	6.49	6.04
N	2.23	2.77
S	0.41	0.43
O <sup>c</sup>	48.48	45.98
ÜİD <sup>d</sup> , MJ kg <sup>-1</sup>	14.98	15.59

(<sup>a</sup>, <sup>c</sup>) : farktan

(<sup>b</sup>) : khkb: kül hariç kuru bazda

(<sup>d</sup>) : Üst ısıl değer: Dulong formülünden hesaplandı.

Üst ısıl değer =  $0.338C + 1.428(H - O/8) + 0.095S$

## 4.2. HAMMADDEYE YAPILAN ANALİZLER

Deneyleerde kullanılan tütün atıklarında uçucu madde, nem ve kül tayini yapılmıştır.

### 4.2.1. Uçucu Madde Tayini

ASTM E-872 standardına göre gerçekleştirilen tayine göre 1 gramlık numune önce kurutulmuştur. Kapalı bir şekilde, sabit tartıma getirilmiş porselen kroze konularak, 7 dakika boyunca 950°C'deki fırında bekletilmiştir. Ardından kroze, desikatörde soğutulmuş ve tartılmıştır. Sabit bir değere ulaşılan kadar bu işlemler tekrarlanarak uçucu madde miktarı bulunmuştur. Bunun için kullanılan denklem aşağıdaki gibidir:

$$\text{Uçucu madde \%} = \frac{N_1 - N_2}{N_1} \times 100 \quad (4.1)$$

$N_1$ : Alınan örnek biyokütle ağırlığı (g),  $N_2$ : Deneiden sonraki ürün ağırlığı (g)

### 4.2.2. Nem Tayini

Bir saat camına, tütün artıklarından 1 gram alınarak, 105°C'deki etüvde sabit tartıma gelene kadar, yaklaşık bir saat süreyle bekletilmesi ile nem tayini yapılmıştır. Yüzde nem içeriği aşağıdaki gibi hesaplanmıştır.

$$\text{Nem \%} = \frac{N_1 - N_2}{N_1} \times 100 \quad (4.2)$$

$N_1$ : Alınan örnek biyokütle ağırlığı (g)  $N_2$ : Etüvde kurutulduktan sonraki biyokütlenin ağırlığı (g)

### 4.2.3. Kül Tayini

ASTM E-1755-01 standardına göre yapılan kül tayininde, 1 g örnek alınarak etüvde kurutulduktan sonra, sabit tartıma getirilmiş porselen kroze konularak kül fırınında 250°C sıcaklıkta yarım saat bekletilmiştir. Ardından sıcaklık 575°C'ye çıkarılıp tüm

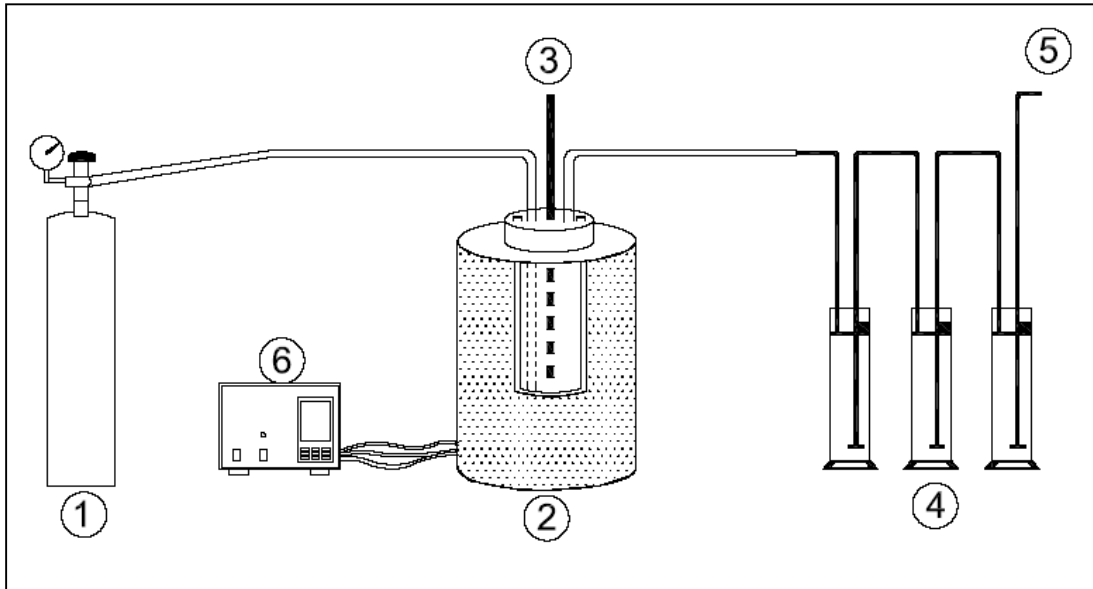
karbon yanana kadar bu sıcaklıkta bekletilmiştir. Fırından alınan krozeler desikatörde soğutulduktan sonra tartılarak kül miktarı hesaplanmıştır.

$$\text{Kül \%} = \frac{N_2}{N_1} \times 100 \quad (4.3)$$

$N_1$ : Alınan örnek biyokütle ağırlığı (g),  $N_2$ : Kül ağırlığı (g)

### 4.3. PİROLİZ DENEYLERİ

Piroliz deneyleri, termal olarak iki çeşit tütün artığıyla, 300 °C, 400 °C, 500 °C ve 600°C sıcaklıklarda, azot atmosferinde ve 1 saatlik kalma süresinde gerçekleştirilmiştir. Deneylerde kullanılan piroliz reaktörü sabit yataklı paslanmaz çelikten olup 21 cm yükseklikte ve 6 cm çapındadır. Reaktörden sonra üç adet cam yoğuşturucu bulunmaktadır. İlk iki yoğuşturucu su ve buz karışımıyla soğutulmakta olup sondaki yoğuşturucu ise yalnızca su ile soğutulmuştur. Piroliz sistemi Şekil 4.1'de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Piroliz sistemi (1- Azot tüpü 2- Piroliz fırını ve reaktörü 3- Termocuft 4- Ürün toplama şişeleri (yıkama şişeleri) 5- Gaz çıkışı 6- Piroliz fırını sıcaklık kontrol cihazı).

25 gramlık tütün artığı (kuru bazda) piroliz reaktörüne yerleştirilmiş ve 5°C dak<sup>-1</sup> ısıtma hızıyla sistem ısıtılmıştır. Tüm bu işlemler gerçekleştirilmeden önce



reaktördeki havayı temizlemek amacıyla 30 dakika boyunca sistemden azot gazı geçirilmiştir. Sistem istenilen piroliz sıcaklığına geldiğinde, bu sıcaklıkta bir saat boyunca bekletilmiştir. Piroliz sonucunda çar adı verilen katı ürün, gaz ürün ve sıvı ürün oluşmuştur.

Katalizör kullanılarak yapılan deneylerde TA1 olarak belirlenen paketlemeden reddolan tütün damarı kullanılmıştır. Katalizör olarak Lewis asitleri ( $AlCl_3$ ,  $SnCl_4$ ) ve metal oksitler ( $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ) kullanılmıştır. Her bir katalizör, kuru bazda alınan 25 gram tütün artığı için, ağırlıkça %1, %2,5 ve %5 oranlarında kullanılmıştır. Yine her bir orandaki katalizör miktarı için piroliz işlemleri  $300^{\circ}C$ ,  $400^{\circ}C$  ve  $500^{\circ}C$  sıcaklıklarında gerçekleştirilmiştir. Kullanılan tüm katalizörler analitik saflıktadır.

#### 4.4. ANALİZ YÖNTEMİ

Piroliz deneyleri sonucu elde edilen sıvı ürünlere, eşit miktarda dietil eter ile sıvı-sıvı ekstraksiyon işlemi yapılmıştır. Susuz sodyum sülfat kullanılarak sıvı içerisinde çok az miktarda kalabileceği düşünülen su alınmış; bu faz süzölmüş ve buharlaştırıcı kullanılarak içerisindeki eter uçurulmuştur. Bu işlemlerle elde edilen ürüne dietil eter ektsraktı ya da eter ekstraktı adı verilmektedir.

Eter ekstraktı, gaz kromatografisi kütle spektrometresi cihazı kullanılarak analiz edilmiştir. Ayırma işlemi 30 m x 0.25 mm i.d. fenil metil siloksan kapiler kolona sahip 6890 Gas Chromotograph Agilent kullanan HP5MS ile gerçekleştirilmiştir. Gaz kromatografi fırını  $40^{\circ}C$ 'de başlatılmak üzere programlanmış ve bu sıcaklıkta 10 dakika bekletilmiştir. Ardından  $2^{\circ}C\ dak^{-1}$  ısıtma hızı ile sıcaklık  $170^{\circ}C$ 'ye çıkarılmış ve bu sıcaklıkta 5 dakika bekletildikten sonra  $8^{\circ}C\ dak^{-1}$  ısıtma hızıyla 15 dakika bekletilmek üzere sıcaklık  $250^{\circ}C$ 'ye çıkarılmıştır. Son olarak  $15^{\circ}C\ dak^{-1}$  ısıtma hızı ile sıcaklık  $300^{\circ}C$ 'ye çıkarılmış ve bu sıcaklıkta 10 dakika bekletilmiştir. Enjeksiyon sıcaklığı  $250^{\circ}C$ 'dedir. Taşıyıcı gaz olarak helyum gazı ( $1\ mL\ dak^{-1}$ ) kullanılmıştır. Kolon sonunda elektron çarpışma iyonizasyonu moduyla çalıştırılan Agilent 5973 serisi kütle seçici detektörü kullanılmıştır. Verileri alan sistem NIST kütüphanesine sahip G1035A yazılımıdır.

Hammadde ve arlara, LECO CHNS 932 cihazı kullanılarak elementel analiz yapılmıştır. Biyokütlenin ve biyoçarın st ısıl değeri Dulong formülü ile hesaplanmıştır.

Tütün artıklarının ve bazı seçilmiş arların fonksiyonel grup analizi, kızılötesi spektrometri (FTIR-ATR) cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Bunun için kullanılan cihaz Perkin Elmer FTIR 100 spektrometredir.

## BÖLÜM 5

### DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Çalışılan tez temel olarak iki ana bölümden oluşmaktadır. İlk bölümde, TA1 ve TA2 olarak adlandırılan tütün artıkları piroliz edilerek bunların sonuçları yorumlanmıştır. İkinci bölümde ise tütün artıklarından TA1 seçilerek, bu hammaddeyle farklı ağırlıkça yüzdelerle çeşitli katalizörler kullanılarak piroliz işlemi gerçekleştirilmiştir.

#### 5.1. TÜTÜN ARTIKLARININ TERMAL OLARAK PİROLİZİ

Yapılan çalışmanın bu bölümünde TA1 ve TA2 olarak adlandırılan tütün artıklarının termal olarak 300°C, 400°C, 500°C ve 600°C sıcaklıklarda pirolizi yapılmıştır. TA1 ve TA2'nin pirolizi sonucu elde edilen sonuçlar Çizelge 5.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 5.1. Tütün artıklarının pirolizinden elde edilen ürün dağılımları.

Piroliz ürünleri, ağırlıkça %				
Sıcaklık (°C)	Biyokütle çeşidi	Sıvı (S)	Katı bakiye (K) (Çar)	Gaz (G) <sup>a</sup>
300	TA1	36.40	52.46	11.14
	TA2	30.60	59.90	9.90
400	TA1	48.86	39.74	11.40
	TA2	33.90	45.00	21.10
500	TA1	45.38	36.65	17.97
	TA2	35.10	43.90	21.00
600	TA1	44.50	33.70	21.80
	TA2	32.30	39.60	28.10

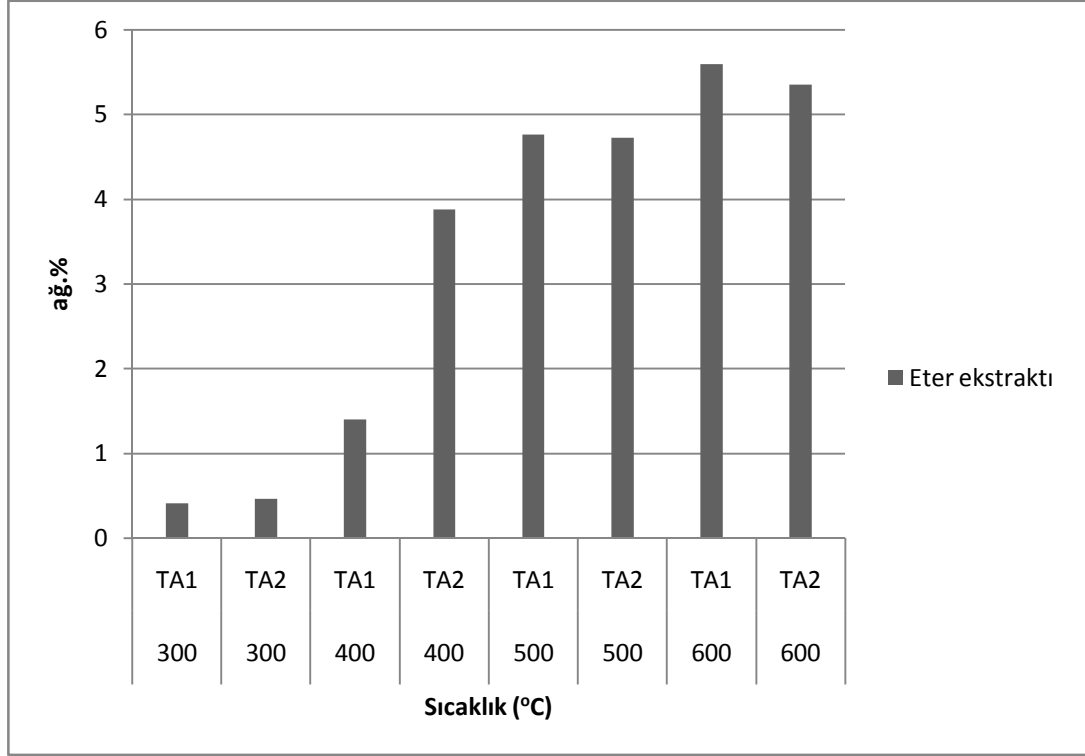
(<sup>a</sup>):  $G = 100 - (S + K)$

$$\text{Sıvı ürün verimi (ağ.}\%) = \frac{\text{sıvı ürün ağırlığı}}{\text{biyokütle ağırlığı} \times \text{bazda}} \times 100 \quad (4.4)$$

$$\text{Katı ürün verimi (ağ.}\%) = \frac{\text{katı ürün ağırlığı}}{\text{biyokütle ağırlığı} \times \text{bazda}} \times 100 \quad (4.5)$$

Çizelge 5.1'den görüldüğü gibi ürün dağılımının çeşitliliği hem sıcaklığa hem de tütün artıklarının çeşidine bağlı olarak değişmektedir. Tüm sıcaklıklarda TA2 için sıvı ürün miktarı TA1'den düşük, katı ürün miktarı ise TA1'den yüksek bulunmuştur. TA1 için piroliz sıcaklığı 300°C'den 600°C'ye arttıkça katı ürün miktarı ağırlıkça %52,46'dan %33,70'e düşmüştür. Aynı şekilde TA2 için de piroliz sıcaklığı arttıkça 300°C'de %59,90 olan katı ürün miktarı, 600°C'de %39,60 miktarına düşmüştür. En yüksek sıvı verimi TA1 için 400°C'de elde edilirken, TA2 için 500°C'de elde edilmiştir. Sıcaklık 300°C'den 400°C'ye arttığında gaz ürün verimi, TA2'nin aksine, TA1 için neredeyse aynı kalmıştır. Sıcaklık 500°C'den 600°C'ye çıktığında ise her iki tütün artığı için de gaz ürün verimi artmış; sıvı ürün verimi ise azalmıştır. Sıcaklık arttıkça gaz ürünün fazla sıvı ürünün ise az olmasının nedeni, yüksek sıcaklıklarda uçucu maddelerin uğradığı ikincil parçalanmadır. Biyokütle üzerine çalışan diğer araştırmacıların çalışmalarında yüksek sıcaklıklarda yüksek gaz ürün verimi elde edildiği görülmüştür [55-57].

Şekil 5.1'de TA1 ve TA2 için eter ekstraktı miktarları gösterilmiştir. 300°C ve 400°C için eter ekstraktı miktarları TA2 için TA1'den daha yüksek olmakla birlikte; yüksek sıcaklıklarda (500°C ve 600°C) TA1 için, TA2'den daha yüksek miktarda eter ekstrakt verimi elde edilmiştir. En yüksek eter ekstraktı verimi ise 600°C'de TA1'in pirolizinden elde edilmiştir.



Şekil 5.1. TA1 ve TA2'nin pirolizi sonucu elde edilen eter ekstraktı miktarları.

GC-MS analizleri, tütün artıklarının 500°C'deki pirolizinden elde edilen ekstraktlarının bileşimini belirlemek için yapılmıştır. Kromatografik alanlar ( toplam alanın yüzdesi) Çizelge 5.2'de verilmiştir.

Bileşenler, alkan, alken, fenol şeklinde alıkonma sürelerine göre sınıflandırılmıştır. Eter ekstraktı, azot içeren bileşikler, fenoller, alkenler, alkanlar, steroidler, asitler, esterler, ketonlar, benzen türevleri, alkoller, polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH) ve E vitamini gibi çok çeşitli bileşenler içermektedir. Yüzde alanlara bakılarak azot içeren bileşiklerin, TA1 ve TA2 için, eter ekstraktındaki ana bileşenlerden olduğu tespit edilmiştir. Azot içeren bileşikler içerisinde nikotin adıyla da bilinen (S)-3-(1-metil-2-pirrolidinil)-piridin ana bileşendir. Nikotinin çeşitli tütün tiplerinden ısı transfer ile gaz faza geçişi TG/DTA/MS analizi ile incelenmiştir [58]. Bu çalışmaya göre nikotin, oksijensiz ortamda 600°C sıcaklıklara kadar termal olarak bozunmamaktadır [58]. Bizim piroliz koşullarımızda da nikotinin parçalanmayıp, dietil eter ekstraktına taşındığı sonucuna varılabilir.

Çizelge 5.2. Tütün artıklarının 500°C'deki pirolizinden elde edilen eter ekstartklarının GC-MS analizleri.

Alıkonma Süresi (dak)	Eşleme oranı	Bileşik Adı	%Alan	
			TA1	TA2
<i>Alkanlar</i>				
43.75	93	Tridekan		0.30
49.75	94	Siklododekan		0.57
50.33	94	Tetradekan	0.39	0.33
56.45	95	Pentadekan	0.59	0.72
67.26	83	Etil- siklododekan		0.20
67.67	95	Heptadekan	0.15	0.26
67.72	93	Tetradekan	0.29	
72.89	86	Oktadekan		2.22
85.66	95	Siklopentadekan		0.40
95.59	97	Tetrakosan		0.83
95.64	99	Dokosan	0.49	0.14
101.59	99	Oktakosan	1.02	1.37
104.64	97	Pentakosan	0.46	

Çizelge 5.2. (devam ediyor).

Alınma Süresi (dak)	Eşleme oranı	Bileşik Adı	%Alan	
			TA1	TA2
<i>Alkanlar (devam ediyor)</i>				
107.16	96	Heneikosan		1.73
107.18	97	Trikosan	0.79	
107.61	97	Nonadekan	1.88	0.35
107.78	98	Hentriakontan		3.68
108.76	93	Triakontan	0.88	
109.08	99	Dotriakontan	1.21	
Ara toplam			8.15	13.1
<i>Alkenler</i>				
4.35	94	2-Metil-1,3,5-hekzatrien	0.04	0.07
8.31	76	Trimetil-1,3-siklopentadien	0.03	
9.70	93	1,2-Dimetil-4-metilen-siklopenten	0.08	
23.19	94	D- Limonen	0.96	1.5
55.96	97	1-Pentadeken	0.25	

Çizelge 5.2. (devam ediyor).

Alıkonma Süresi (dak)	Eşleme oranı	Bileşik Adı	%Alan	
			TA1	TA2
<i>Alkenler (devam ediyor)</i>				
61.73	94	1-Hekzadeken		0.14
75.26	90	[R-[R*,R*-(E)]]- 3,7,11,15-Tetrametil-2-hekzadeken	0.30	
89.05	91	1-Heptadeken		0.29
90.28	91	2,6,10,14,18-Pentametil-2,6,10,14,18-eikosapentaen	1.25	1.58
Ara toplam			2.91	3.58
<i>Steroidler</i>				
105.28	84	Kolesta-3,5-dien	0.37	0.27
107.46	99	Stigmastan-3,5-dien	0.53	0.44
108.41	97	Stigmasta-4,6,22-trien-3.beta.-ol		0.23
108.48	94	Asetat(ester) 3,4-dediidro- Stigmasterol	0.22	
109.33	99	Kampesterol	0.58	0.43
109.82	93	Stigmasterol	1.08	0.95
110.67	99	Sitosterol-. gama	0.66	0.37



Çizelge 5.2. (devam ediyor).

Alınma Süresi (dak)	Eşleme oranı	Bileşik Adı	%Alan	
			TA1	TA2
<i>Steroidler (devam ediyor)</i>				
110.93	99	Fukosterol	0.16	
111.85	95	Spinasteron	0.38	0.41
112.86	93	Stigmast-4-en-3-on	0.19	
Ara toplam			4.17	3.1
<i>Fenoller</i>				
20.53	87	Fenol	0.32	0.83
27.70	96	2-Metil-fenol	1.01	0.57
28.29	90	4-metoksi-fenol	0.89	2.06
29.62	95	3-metil-fenol	1.36	
29.63	91	2,6-Dimetil-fenol		0.28
34.74	96	2,4-dimetil-fenol	1.2	0.55
36.19	91	2-Etil-5-metil-fenol	0.22	
36.50	90	2-Etil-fenol	0.97	

Çizelge 5.2. (devam ediyor).

Alınma Süresi (dak)	Eşleme oranı	Bileşik Adı	%Alan	
			TA1	TA2
<i>Fenoller (devam ediyor)</i>				
36.89	93	2,3-Dimetil-fenol	0.24	0.19
41.31	87	3-Etil-5-metil-fenol	0.88	
43.20	96	2,4,6-Trimetil-fenol	0.20	0.05
45.28	86	2,5-Dietilfenol		0.22
57.11	94	2,6-bis(1,1-dimetiletil)-4-metilfenol	0.94	0.11
Ara toplam			8.23	4.75
<i>Azot içerikli bileşikler</i>				
4.37	91	Piridin		0.06
4.52	90	Pirol	0.21	0.21
6.68	96	2-Metil-piridin	0.10	
9.42	87	3-Metil-piridin	1.38	0.47
12.79	97	2-Etil-piridin	0.04	
13.32	87	2,5-Dimetil-pirazin	0.04	

Çizelge 5.2. (devam ediyor).

Alınma Süresi (dak)	Eşleme oranı	Bileşik Adı	%Alan	
			TA1	TA2
<i>Azot içerikli bileşikler (devam ediyor)</i>				
15.14	90	2,5-Dimetil-1H-pirol		0.09
17.03	95	3-Etil-piridin	0.29	0.08
19.56	93	Benzonitril		0.09
32.06	92	Benzil nitril	0.41	0.1
33.79	95	2,3,5-Trimetil-6-etilpirazin	0.32	
43.17	91	Indol		1.11
43.86	90	5H-1-Pirindin	0.96	
46.81	94	(S)-3-(1-metil-2-pirolidinil)-piridin (nikotin)	33.48	23.79
49.26	94	4-Metil-1H-indol	0.87	0.76
51.38	94	3-(3,4-dihidro-2H-pirol-5-il)-piridin	0.80	0.88
55.25	95	3-(1-Metil-1H-pirol-2- il)-piridin	1.40	1.54
55.63	93	1,2-Dimetil-1H-indol	0.22	0.25
57.72	97	2,3'-Dipiridil	0.54	0.71

Çizelge 5.2. (devam ediyor).

Alıkonma Süresi (dak)	Eşleme oranı	Bileşik Adı	%Alan	
			TA1	TA2
<i>Azot içerikli bileşikler (devam ediyor)</i>				
59.73	83	8-Kinolinamin		0.26
67.54	95	Kotinin		0.62
78.26	90	Hekzadekannitril	0.17	
87.30	95	Hekzadekanamid		0.18
Ara toplam			41.23	31.2
<i>Asitler ve Esterler</i>				1.11
76.38	80	Bis(2-metilpropil) ester- 1,2-benzendikarboksilik asit	0.39	
80.02	95	Metil ester-hekzadekanoik asit	0.33	0.16
82.60	97	n-Hekzadekanoik asit	1.10	1.02
86.39	92	Metil ester-14-metil heptadekanoik asit	0.08	
Ara toplam			1.90	1.18
<i>Ketonlar</i>			0.22	0.25
5.59	90	Siklopentanon	0.04	0.06

Çizelge 5.2. (devam ediyor).

Alıkonma Süresi (dak)	Eşleme oranı	Bileşik Adı	%Alan	
			TA1	TA2
<i>Ketonlar (devam ediyor)</i>				
7.98	95	2-Metil-siklopentanon	0.08	
8.39	76	3-Metil-siklopentanon	0.06	0.06
12.92	94	2-Metil- 2-siklopenten-1-on	0.49	0.42
15.65	89	2-Etil- siklopentanon	0.20	0.14
17.81	96	3-Metil-2-siklopenten-1-on	0.60	0.29
19.15	83	3-Metil- 2(5H)-furanon	0.06	
24.19	91	2,3-Dimetil-2-siklopenten-1-on	0.81	0.53
99.43	86	(E,E)- 6,10, 14-trimetil-5,9,13-Pentadekatrien-2-on	0.27	
Ara toplam			2.61	1.5
<i>Benzen Türevleri</i>				
4.79	95	Toluen	0.08	0.03
9.90	95	1,3-Dimetil-benzen	0.15	0.25
11.58	96	Stiren	0.09	

Çizelge 5.2. (devam ediyor).

Alıkonma Süresi (dak)	Eşleme oranı	Bileşik Adı	%Alan	
			TA1	TA2
<i>Benzen Türevleri (devam ediyor)</i>				
20.15	95	1,3,5-Trimetil-benzen	0.14	
Ara toplam			0.46	0.28
<i>Alkoller</i>				
9.41	96	2-Furanmetanol		0.69
23.92	91	Benzil Alkol		0.17
79.76	93	3,7,11-Trimetil-2,6,10-dodekatrien-1-ol	0.45	
86.88	96	(Z)6,(Z)9-Pentadekadien-1-ol	1.62	
Ara toplam			2.07	0.86
<i>Poliaromatik Hidrokarbonlar</i>				
43.61	93	2-Metil-naftalen		0.34
40.72	87	1,2-Dihidro-3-metil-naftalen	0.53	
50.69	96	2,7-Dimetil-naftalen		0.20
50.87	97	2,6-dimetil- naftalen		0.30

Çizelge 5.2. (devam ediyor).

Alınma Süresi (dak)	Eşleme oranı	Bileşik Adı	%Alan	
			TA1	TA2
<i>Poliaromatik Hidrokarbonlar (devam ediyor)</i>				
57.53	95	1,4,6-Trimetil-naftalen	0.26	0.12
66.28	87	3-(1,1-Dimetiletil) -1,2-dihidro- naftalen	0.46	
Ara toplam			1.25	0.96
<i>Vitamin E</i>				
106.91	94	Tokoferol-gama	0.34	0.29
108.25	99	Vitamin E	2.78	1.83
Ara toplam			3.12	2.12
<i>Diğer bileşikler</i>				
32.80	95	2-Metilinden 2-Methylindene	0.19	0.54
34.72	76	1-Metilen-1H-inden 1-Metilen-1H-inden		0.23
40.37	90	1,3-Dimetil-1H-inden	0.87	0.40
Ara toplam			1.06	1.17
<b>TOPLAM</b>			<b>77.16</b>	<b>62.63</b>

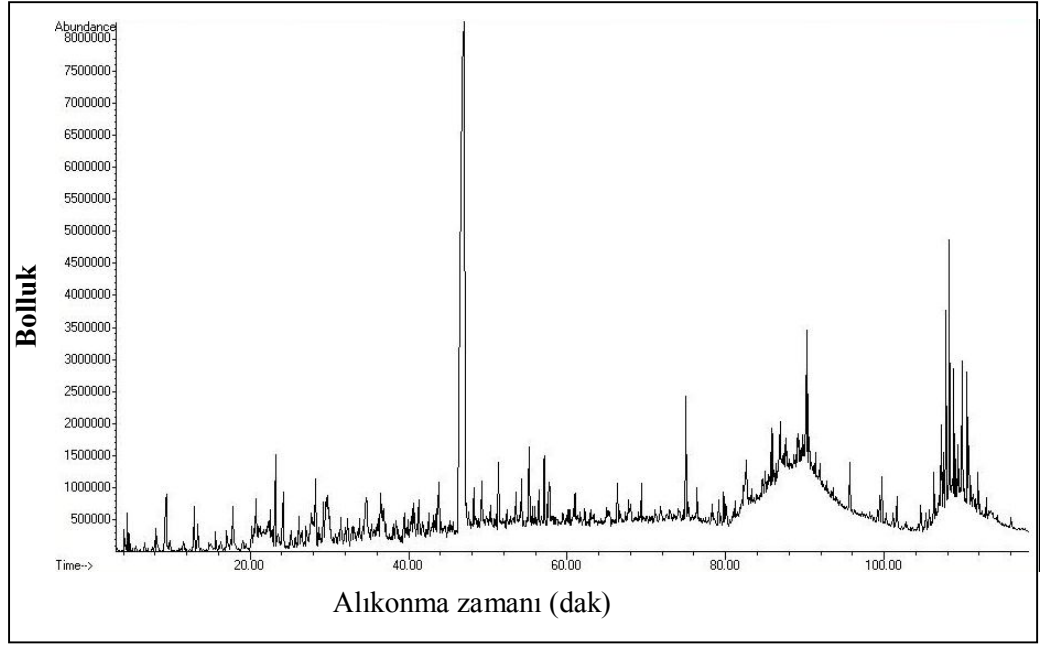
TA1 ve TA2 için, diğerk azot içeren bileşikler çoğunlukla piridin türevleri olmuştur. Gerçekleştirilen başka bir çalışmada, kitinin ve tütünün ayrı ayrı ve ikisinin birlikte aynı koşullarda pirolizi gerçekleştirilmiştir [59]. Bu çalışmada da tütünün pirolizi sonucu elde edilen ana bileşenlerin nikotin ve piridin olduğu rapor edilmiştir. Çalışmalarımızda elde ettiğimiz sonuçlar da daha önce yapılan bu çalışmayla uyum içerisindedir.

Yüksek kaynama noktasına sahip dokosan, oktakosan, heneikosan gibi alkanlar da eter ekstraktında tespit edilmiştir. TA1 ve TA2'den elde edilen eter ekstraktları fenol türevlerini içermektedir. Yakın zamanda McGrath ve arkadaşlarının yaptığı araştırmada, üç farklı tütün çeşidinin, 350°C-600°C arasındaki sıcaklıklarda pirolizi sonucu fenolik bileşiklerin oluşumu incelenmiştir [53]. Bunun sonucunda, 600°C'de tütünün pirolizi sonucunda elde edilen tar kısmında en fazla fenol, mono-, di-, trimetil fenol bileşenlerinin olduğu belirtilmiştir.

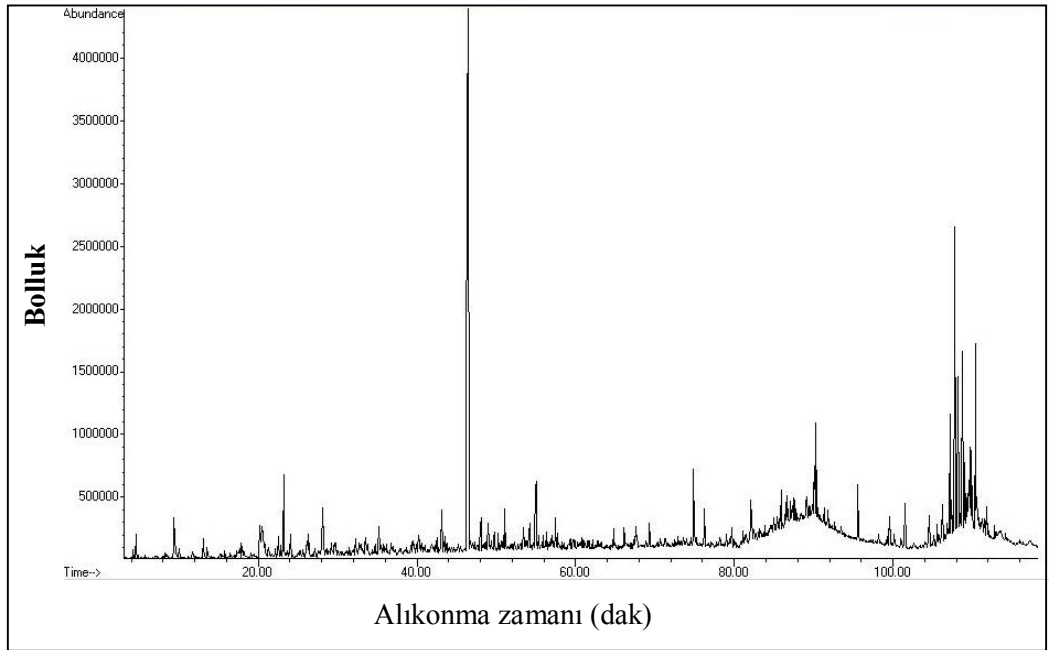
TA1 ve TA2'deki analiz sonuçlarında steroidlere ve E vitaminine de rastlanmıştır. İki tip tütünün pirolizinin yapıldığı başka bir çalışmada, analiz için ısıl ağırlıklı ölçüm kütle spektrometresi ve alan iyonlaşma kütle spektrometresi (FIMS) kullanılmıştır [46]. Bu analizler sonucunda, tütün örneklerinin pirolizinde stigmasterol, kampesterol gibi steroidler ve E vitamini gözlenmiştir.

Tütün artıklarının 500°C'deki pirolizinden elde edilen GC-MS kromatogramları Şekil 5.2 ve 5.3'de verilmiştir.





Şekil 5.2. TA1'in 500°C'deki pirolizinden elde edilen eter ekstraktının GC-MS kromatogramı.

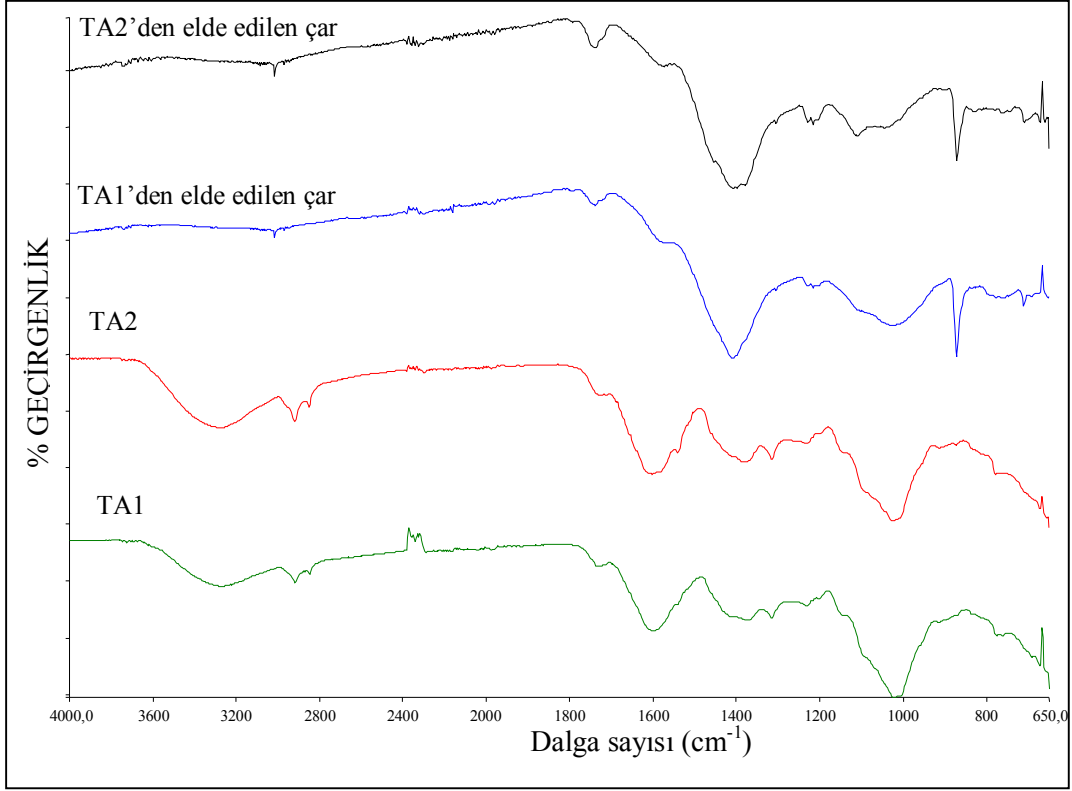


Şekil 5.3. TA2'nin 500°C'deki pirolizinden elde edilen eter ekstraktının GC-MS kromatogramı.

Tütün artıklarının ve bazı seçilmiş çarların fonksiyonel grup analizi FTIR spektrometresi kullanılarak yapılmıştır. Şekil 5.4'de tütün artıklarının ve bu artıkların 500°C'deki pirolizinden elde edilen çarların FTIR spektrumları görülmektedir.

TA1, TA2 ve bunların 500°C'deki pirolizi sonucu elde edilen çarların FTIR spektrumları neredeyse aynıdır. TA1 ve TA2 örnekleri, 3280 cm<sup>-1</sup>'de OH ve NH grupları ile örtüşen geniş bir bant göstermiştir. Bu bant hidrojen bağlı OH ve NH gruplarını temsil etmektedir. 2918 cm<sup>-1</sup> dalga sayısındaki pik, alifatik CH<sub>2</sub>'yi temsil etmektedir. 2845 cm<sup>-1</sup> dalga sayısındaki pik ise alkan fonksiyonel gruplarının C-H gerilim titreşimlerini temsil etmektedir. 1603 cm<sup>-1</sup> dalga sayısındaki pik, zayıf alken gerilim titreşim bandına denk gelmektedir. 1380 cm<sup>-1</sup> dalga sayısındaki pik ise metil grubundaki C-H bağlarının bükülme titreşimlerini temsil etmektedir. C-O bükülme titreşimlerini temsil eden pik ise 1231 cm<sup>-1</sup>'deki dalga sayısında görülmektedir. 1026 cm<sup>-1</sup> dalga sayısındaki pik, alken gruplarındaki C-H düzlem dışı bükülme titreşimlerine denk gelmektedir. Tütün artıklarının genel spektrumu, tütün içeriğinde selüloz, hemiselüloz, lignin, nişasta, sukroz, glukoz, fruktoz, alkaloidler ve diğer bitki bileşenleri bulunduğunu göstermektedir.

TA1 ve TA2'den elde edilen çarlarda, 3280 cm<sup>-1</sup> dalga sayısındaki hidrojen bağlı OH ve NH gruplarının olmadığı görülmektedir. 1732 cm<sup>-1</sup> dalga sayısındaki pik karbonil gruplarını temsil etmektedir. Sharma ve arkadaşları tütünün pirolizi sonucu elde edilen çarda, 1731-1525 cm<sup>-1</sup> dalga boyları arasında C=O geriliminin görüldüğü belirtmişlerdir [60]. 1400 cm<sup>-1</sup> dalga sayısındaki absorpsiyon çoğunlukla aromatik gruplara karşılık gelmektedir. Aromatik CH gruplarının salınımını temsil eden pik 873 cm<sup>-1</sup>'de görülmektedir. Tütün artıklarından elde edilen çarların spektrumundan, çarın aromatikliğinin fazla olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 5.4. Tütün artıklarının ve 500°C'de pirolizden elde edilen çarların FTIR spektrumları.

TA1 ve TA2'nin 500°C'deki pirolizi sonucu elde edilen çarların elementel bileşimi Çizelge 5.3'de verilmiştir.

Tütün artıklarının 500°C'deki pirolizinden elde edilen çarlarda yüksek kül miktarı bulunmuştur. TA1'den elde edilen çarın kül içeriği ağırlıkça %40,8 olurken; TA2 tabanlı çarın kül içeriği %47,3 olmuştur. Tütün artıklarının içerdiği kül miktarı, çarın kalitesi açısından çok önemli bir parametredir. Çarların kül içeriği, tütün artıklarının kül içeriğinden yaklaşık 2-3 kat fazla olmuştur. TA1'den elde edilen çar, TA2'den elde edilen çara göre daha yüksek miktarda karbon ve daha düşük miktarda oksijen içeriğine sahiptir. TA1 ve TA2'den elde edilen çarların üst ısıl değerleri sırasıyla 27.94 ve 26.76 MJ kg<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur.

Çizelge 5.3. Tütün artıklarının 500°C'deki pirolizinden elde edilen çarların elementel analiz sonuçları.

Elementel bileşimler, (khkb <sup>a</sup> , ağırlıkça %)	Çar çeşidi	
	TA1'den elde edilen çar	TA2'den elde edilen çar
C	75.77	73.62
H	3.41	3.38
N	4.98	4.95
S	1.07	0.98
O <sup>b</sup>	14.77	17.07
ÜID <sup>c</sup> , (MJ kg <sup>-1</sup> )	27.94	26.76

(<sup>a</sup>): khkb: kül hariç kuru bazda

(<sup>b</sup>): Farktan

(<sup>c</sup>): Üst ısıl değer: Aşağıdaki Dulong formülünden hesaplanmıştır.

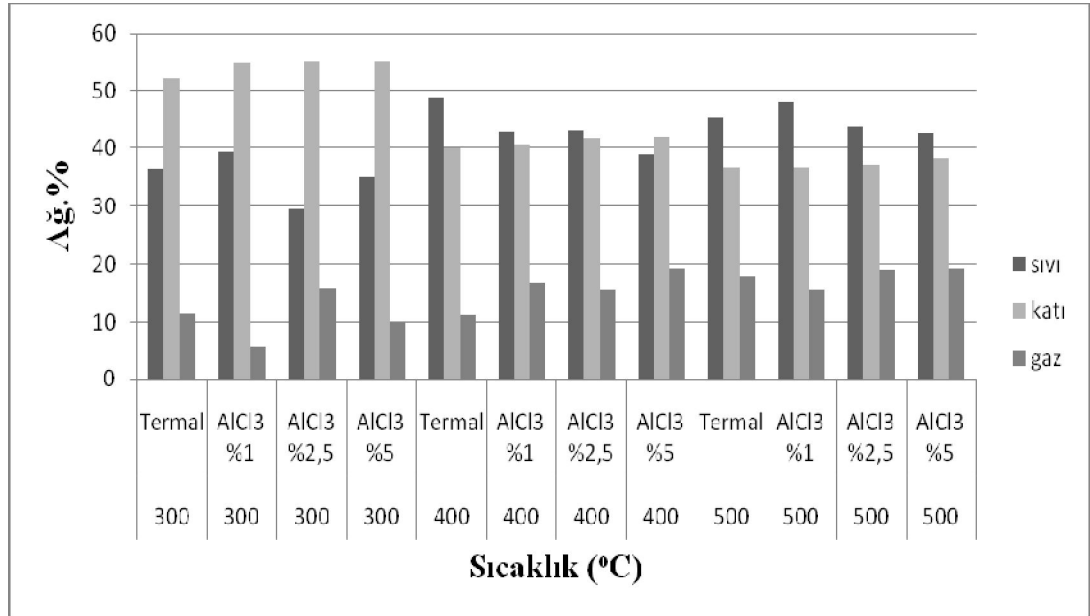
Üst ısıl değer (ÜID)=0.338C+1.428(H-O/8)+0.095S

## 5.2. TÜTÜN ARTIKLARININ KATALİTİK PİROLİZİ

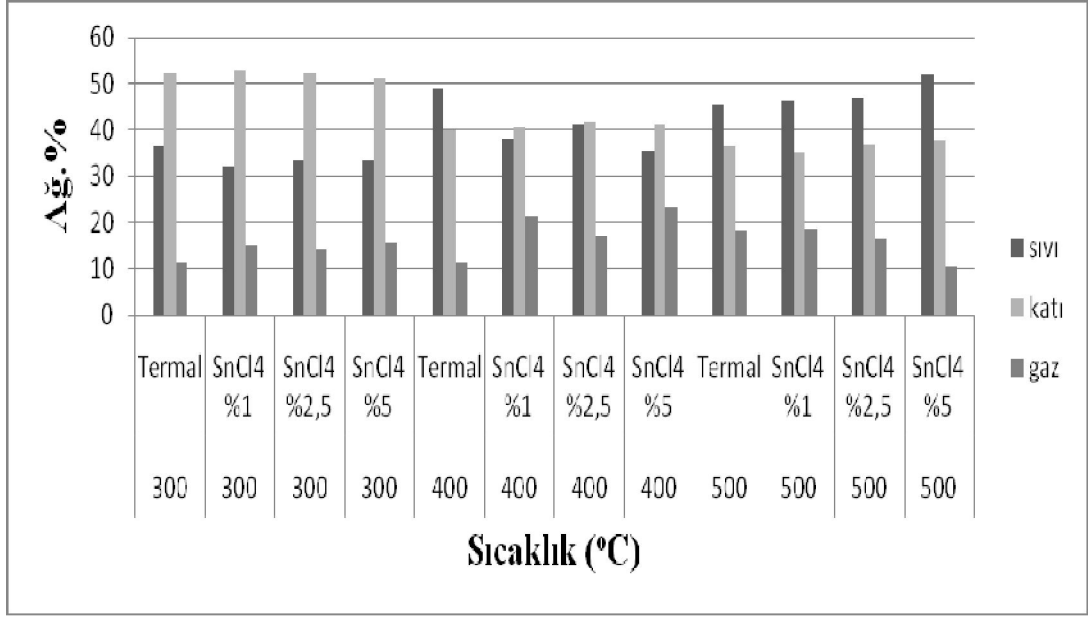
Yapılan çalışmanın bu bölümünde TA1 olarak adlandırılan tütün artığının, ağırlıkça %1, %2,5, %5 oranlarında katalizör olarak Lewis asitleri (AlCl<sub>3</sub>, SnCl<sub>4</sub>) ve metal oksitler (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) kullanılarak, 300, 400 ve 500°C sıcaklıklarda pirolizi gerçekleştirilmiştir. TA1'in katalitik pirolizi sonucu elde edilen sonuçlar Şekil 5.5, 5.6, 5.7 ve 5.8'de gösterilmiştir.

Şekillerden görüldüğü gibi, ürün dağılımının çeşitliliği hem sıcaklığa hem de katalizör çeşidi ve miktarına göre değişiklik göstermektedir. AlCl<sub>3</sub>'ün kullanıldığı, 300°C'de yapılan deneylerde en yüksek sıvı verimi (%39,35) ağırlıkça %1'lik katalizörden elde edilmiştir. Sıcaklığın artmasıyla birlikte sıvı ürün miktarları da artarken, elde edilen katı ürün miktarlarında azalma görülmektedir. AlCl<sub>3</sub>'ün kullanıldığı deneylerde en yüksek sıvı verimi (%48,04) 500°C'de, %1 AlCl<sub>3</sub> kullanılması sonucunda elde edilmiştir. SnCl<sub>4</sub>'ün kullanıldığı deneylerde, yine sıcaklık artışıyla birlikte sıvı ürün miktarında artma, katı ürün miktarında ise azalma görülmektedir. 300 ve 400°C'deki deneylerde SnCl<sub>4</sub>, termal olarak yapılan deneylere göre sıvı ürün miktarını arttırmamıştır. 500°C' de yapılan deneylerde ise tüm katalizör oranlarında SnCl<sub>4</sub> sıvı ürün miktarını arttırmış olup, en yüksek sıvı verimi

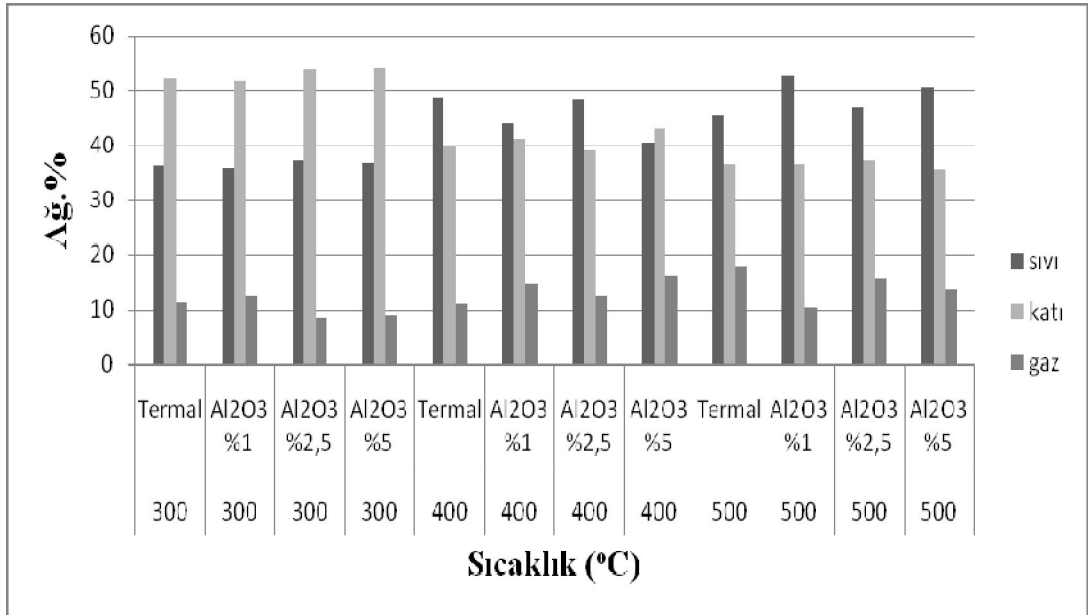
ağırlıkça %5 oranında SnCl<sub>4</sub> kullanılan deneyde elde edilmiştir. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörü, 300 ve 400°C'deki deneylerde, termal deneylerle kıyaslandığında sıvı ürün miktarında artışa neden olmamıştır. Ancak 500°C'deki deneylerde, ağırlıkça %1'lik ve %5'lik oranlarla kullanıldığında, sıvı verimi sırasıyla %52,84 ve %50,60 olmuştur. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'ün kullanıldığı deneylerden elde edilen sonuçlarla termal deneylerden elde edilen sonuçlar kıyaslandığında, bu katalizörün yalnızca 500°C'de, ağırlıkça %2,5 oranında kullanıldığı deneyde sıvı miktarını arttırıcı yönde etkisi olduğu görülmektedir. Fabbri ve arkadaşları selülozun pirolizinde metal oksitler (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, TiSiO<sub>4</sub> ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>TiO<sub>2</sub>) kullanarak, bunların oluşan kiral susuz şekerlerin oluşumuna etkilerini incelemişlerdir [61]. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kullandıkları deney sonuçlarına göre 6,8-dioksabisiklo[3.2.1]okt-2-en-4-on ve 1-hidroksi-3,6-dioksabisiklo[3.2.1]oktan-2-on bileşenlerinin miktarlarında artış gözlemlemişlerdir [61]. Liu ve arkadaşları, mısır sapı ve yapraklarındaki hemiselülozun ve selülozun bozunmasına inorganik tuzların (NaCl, KCl, CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>2</sub>, FeSO<sub>4</sub>, FeCl<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>) etkisini incelemişler ve sulu çözeltide FeCl<sub>3</sub>'ün, hemiselülozun bozunmasını önemli ölçüde arttırdığı sonucuna varmışlardır [62].



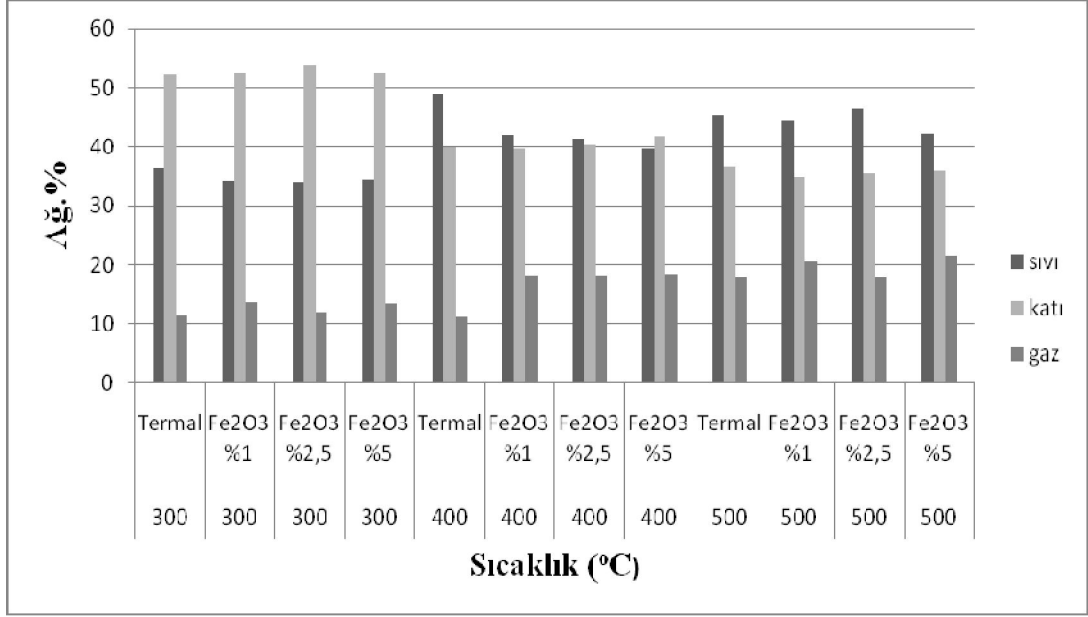
Şekil 5.5. TA1'in termal olarak ve AlCl<sub>3</sub> kullanılarak gerçekleştirilen pirolizi sonucunda elde edilen ürün dağılımları.



Şekil 5.6. TA1'in termal olarak ve SnCl<sub>4</sub> kullanılarak gerçekleştirilen pirolizi sonucunda elde edilen ürün dağılımları.

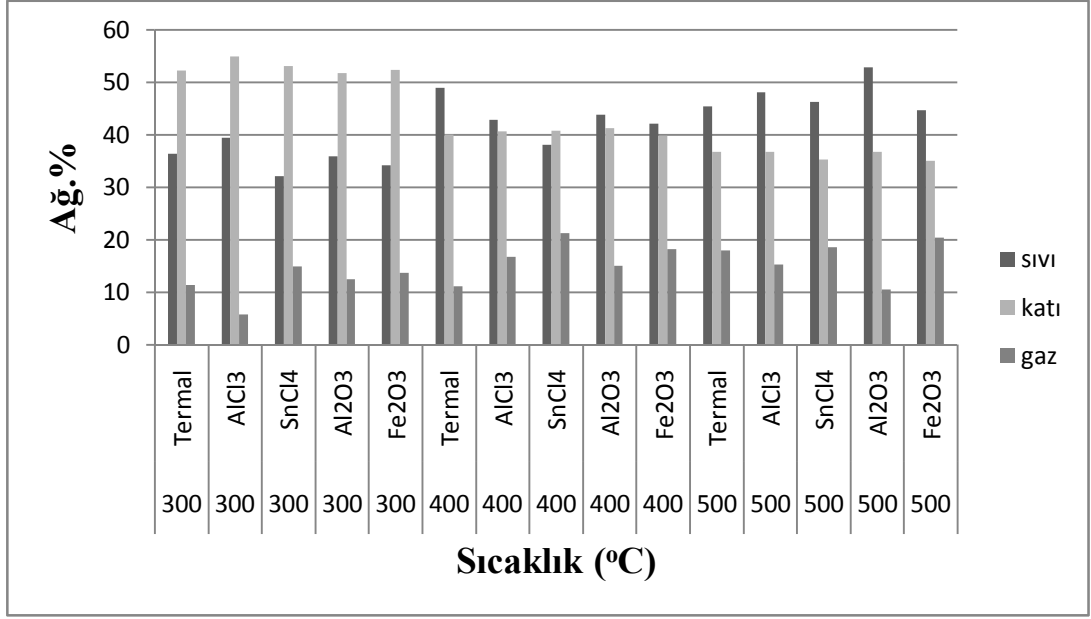


Şekil 5.7. TA1'in termal olarak ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kullanılarak gerçekleştirilen pirolizi sonucunda elde edilen ürün dağılımları.

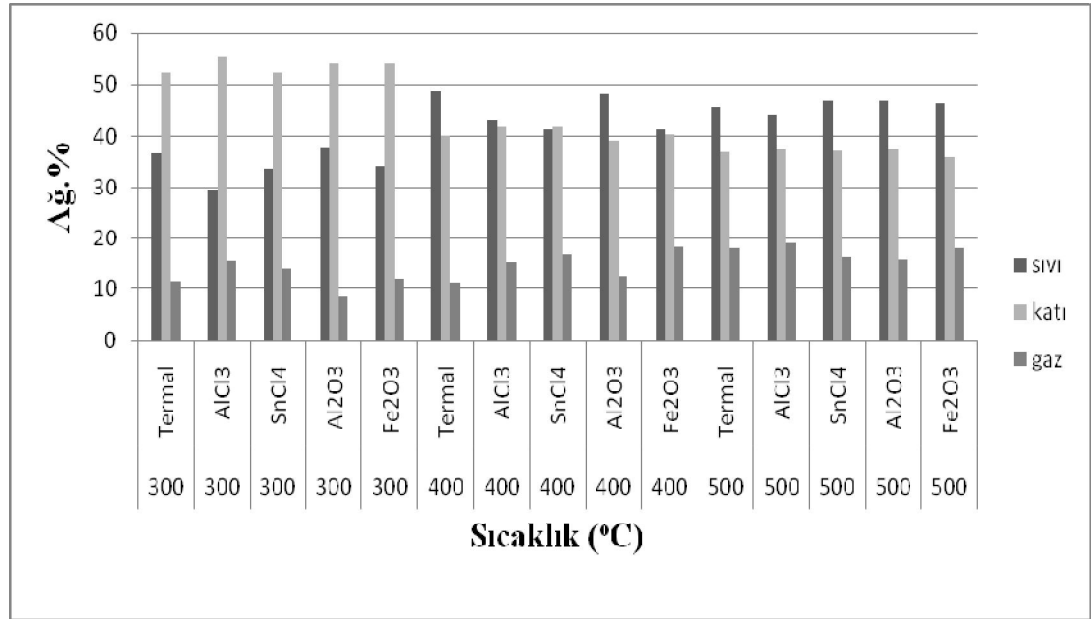


Şekil 5.8. TA1'in termal olarak ve Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kullanılarak gerçekleştirilen pirolizi sonucunda elde edilen ürün dağılımları.

Bu sonuçların daha iyi anlaşılabilmesi için, aynı oranlarda kullanılan katalizörlerin pirolizinden elde edilen ürünlerin karşılaştırması Şekil 5.9, 5.10, 5.11'de gösterilmiştir. %1 oranında katalizör kullanılan deneyler arasında 300°C'de en yüksek sıvı verimi AlCl<sub>3</sub> kullanılan deneyden, 400°C'de en yüksek sıvı verimi termal deneyden ve 500°C'de ise Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kullanılan deneyden elde edilmiştir. %2,5 oranında katalizör kullanılan deneylere bakıldığında en yüksek sıvı verimlerinin 300°C'de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kullanılan deneyden, 400°C'de termal deneyden ve 500°C'de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kullanılan deneyden elde edildiği görülmektedir. % 5 oranında katalizör kullanılan deneylerde 300°C'de en yüksek sıvı verimi Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kullanılan deneyden, 400°C'de en yüksek sıvı verimi termal deneyden, 500°C'de ise en yüksek sıvı verimi SnCl<sub>4</sub> kullanılan deneyden elde edilmiştir.

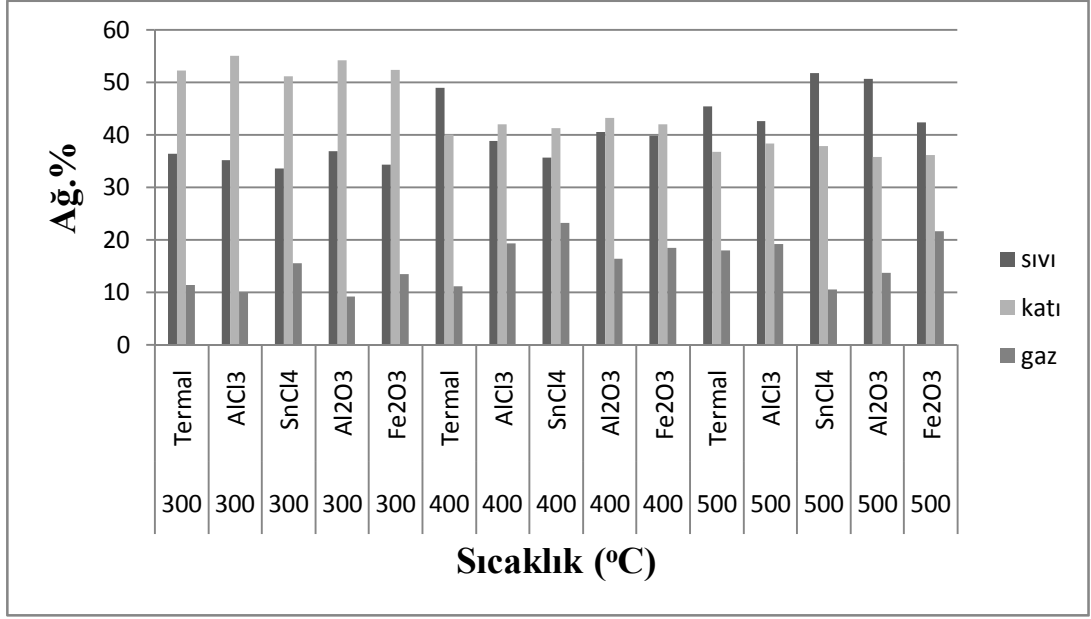


Şekil 5.9. %1 oranında katalizör kullanılan deneylerden elde edilen ürün dağılımları ile termal deneylerden elde edilen ürün dağılımları.



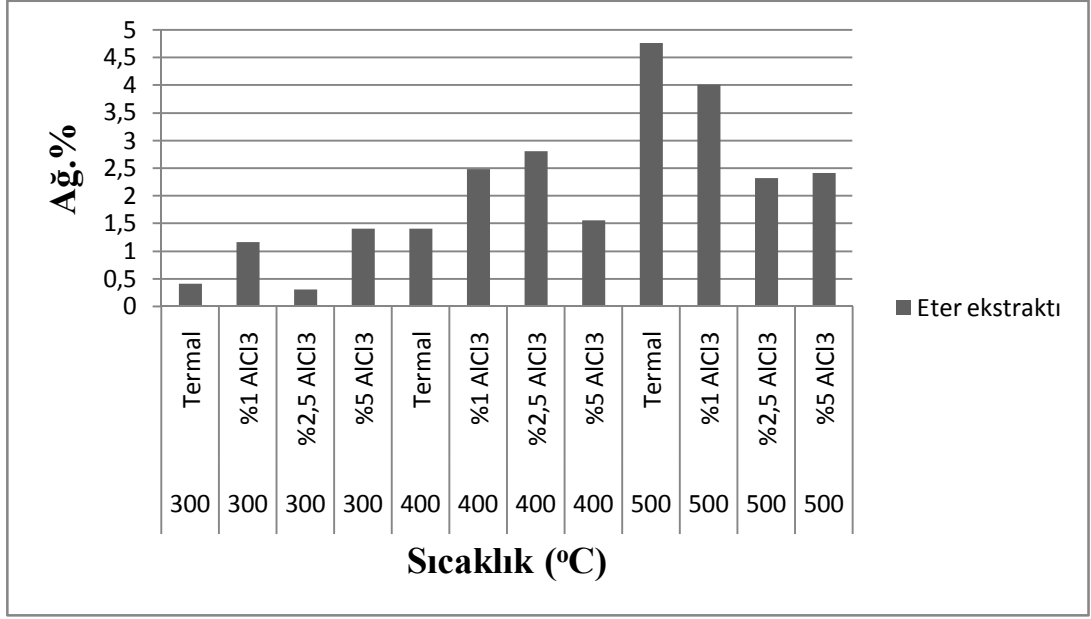
Şekil 5.10. %2,5 oranında katalizör kullanılan deneylerden elde edilen ürün dağılımları ile termal deneylerden elde edilen ürün dağılımları.



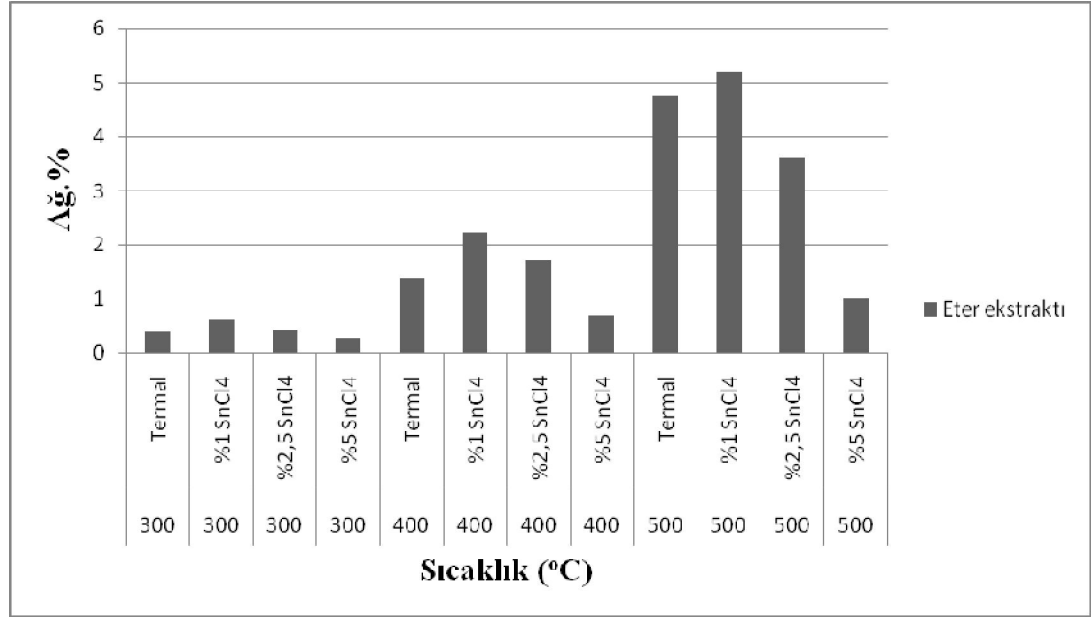


Şekil 5.11. %5 oranında katalizör kullanılan deneylerden elde edilen ürün dağılımları ile termal deneylerden elde edilen ürün dağılımları.

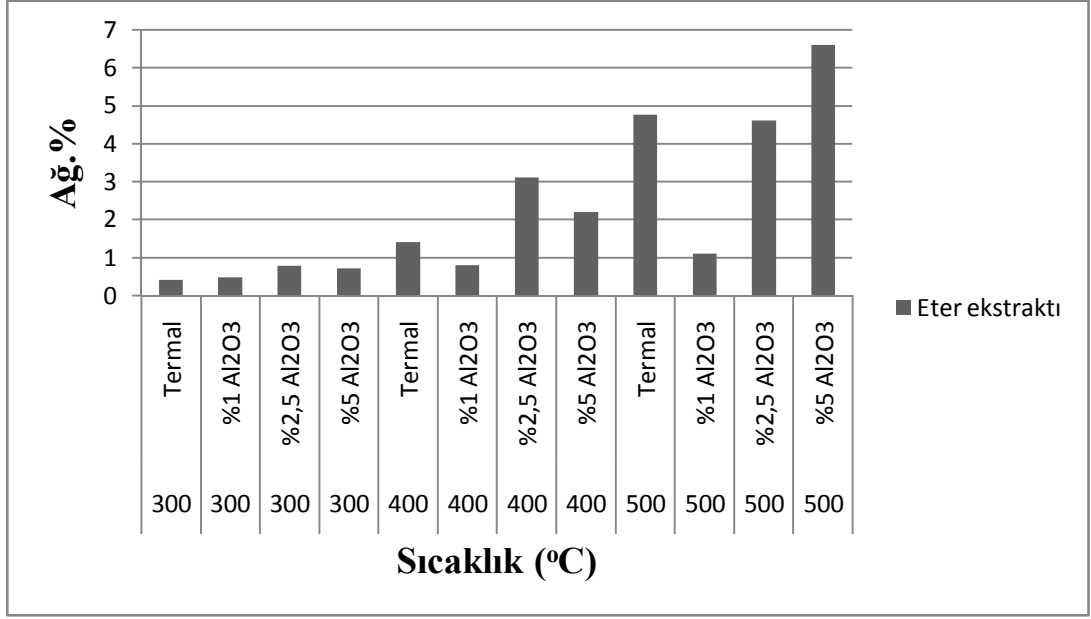
Şekil 5.12, 5.13, 5.14 ve 5.15’de sırasıyla  $AlCl_3$ ,  $SnCl_4$ ,  $Al_2O_3$  ve  $Fe_2O_3$  kullanılarak gerçekleştirilen deneyler için eter ekstraktı miktarları gösterilmiştir. Şekil 5.12’den görüldüğü gibi,  $AlCl_3$  kullanılan deneylerde en yüksek eter ekstraktı miktarı (%4)  $500^\circ C$ ’de ağırlıkça %1 katalizör kullanılan deneyde elde edilmiştir. Ancak bu değer  $500^\circ C$ ’de termal olarak gerçekleştirilen deneyde elde edilen ekstrakt miktarından daha azdır. Şekil 5.13’de katalizör olarak  $SnCl_4$ ’ün kullanıldığı deneylerden elde edilen eter ekstraktı miktarlarına bakıldığında, en yüksek miktar (%5,2)  $500^\circ C$ ’de %1 oranında  $SnCl_4$ ’ün kullanıldığı deneyde elde edilmiştir.  $SnCl_4$  ile yapılan  $500^\circ C$ ’deki deneylerden elde edilen eter ekstraktı miktarlarına bakıldığında, kullanılan katalizör oranı arttığında elde edilen eter ekstraktı miktarının azaldığı görülmektedir.



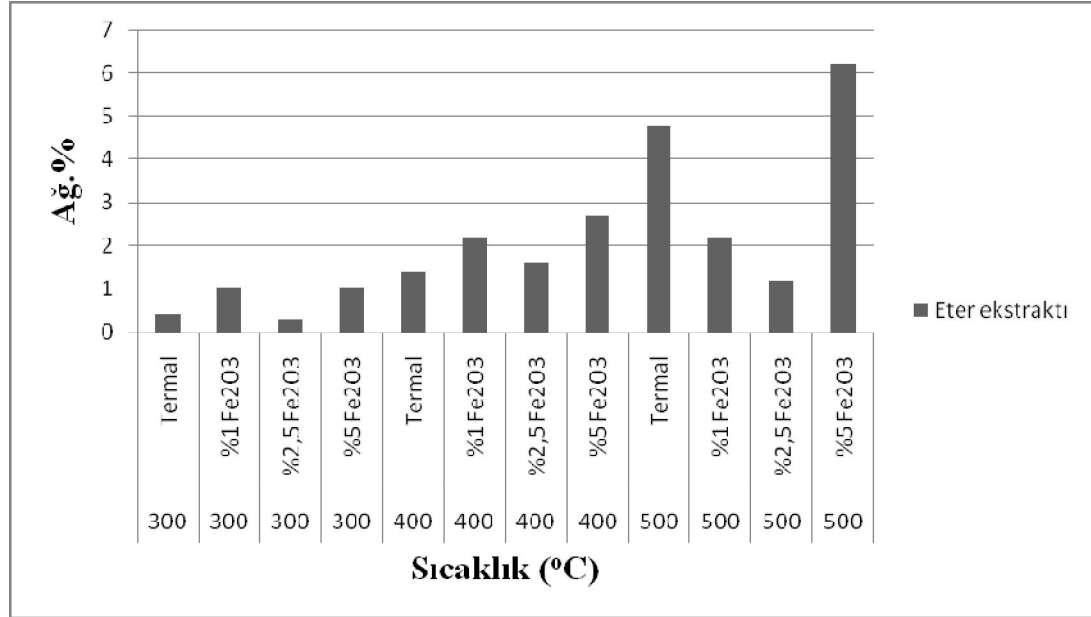
Şekil 5.12. AlCl<sub>3</sub> katalizörü kullanılan deneyler sonucunda elde edilen eter ekstraktı miktarları.



Şekil 5.13. SnCl<sub>4</sub> katalizörü kullanılan deneyler sonucunda elde edilen eter ekstraktı miktarları.



Şekil 5.14. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörü kullanılan deneyler sonucunda elde edilen eter ekstraktı miktarları.

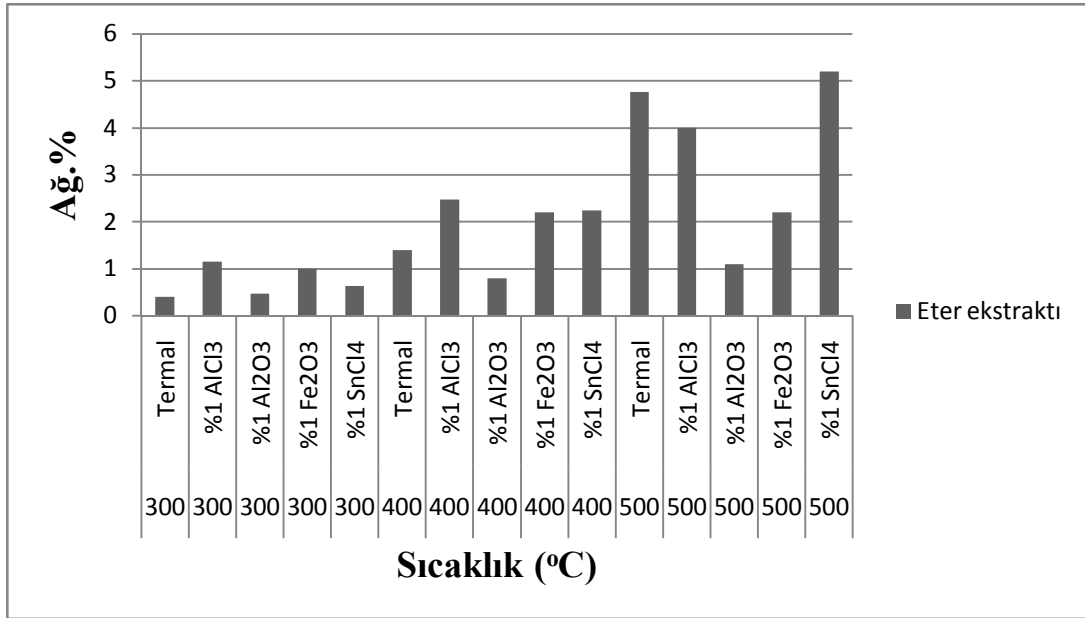


Şekil 5.15. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörü kullanılan deneyler sonucunda elde edilen eter ekstraktı miktarları.

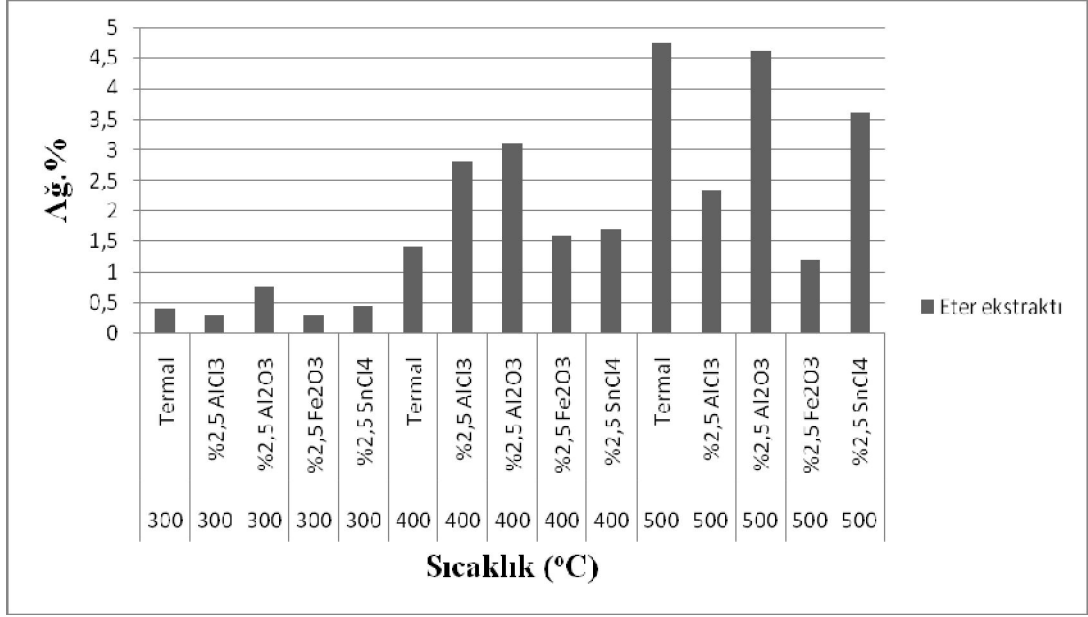
Şekil 5.14'de görüldüğü gibi, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kullanılan deneylerde en yüksek eter ekstraktı miktarı (%6,6) 500°C'deki %5 oranında katalizör kullanılan deneyde elde edilmiştir. Bu değer aynı zamanda, tüm deneyler içinde en yüksek eter ekstraktı miktarıdır. Şekil 5.15'de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörü kullanılarak yapılan deneylerdeki eter ekstraktı

miktarları gösterilmiştir. 300 ve 400°C'deki sıcaklıklarda, %1 ve %5 oranında Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kullanılan deneylerde elde edilen eter ekstraktı miktarları, termal deneylerden elde edilen miktardan daha fazla olmuştur. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'ün kullanıldığı deneylerde en yüksek eter ekstraktı miktarı (%6,2), 500°C'de %5 oranında katalizör kullanılan deneyde elde edilmiştir.

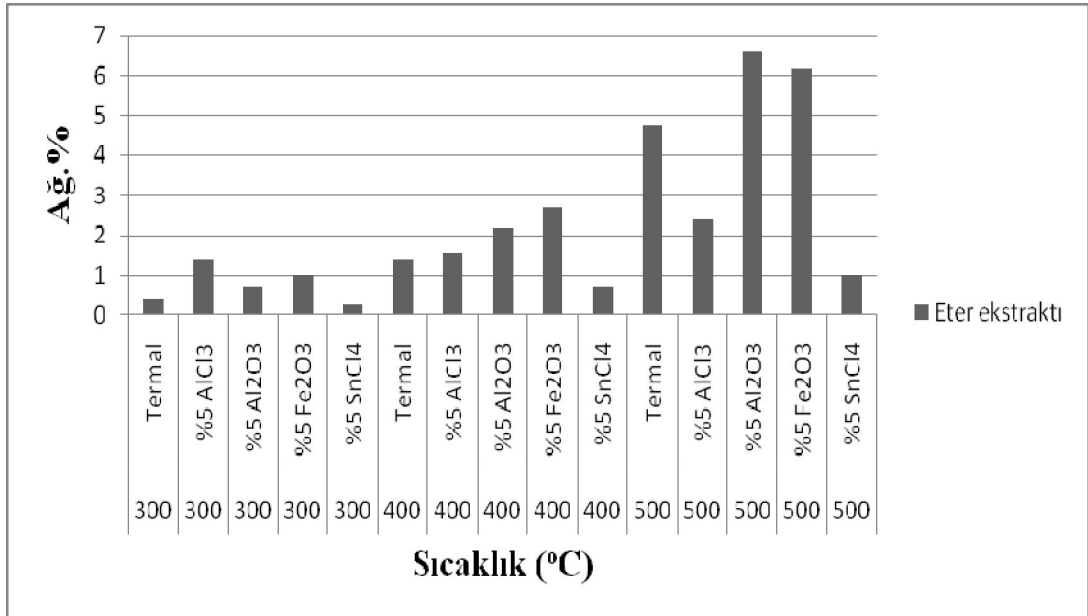
Elde edilen eter ekstraktı sonuçlarının daha açık görülebilmesi için, aynı oranlarda kullanılan katalizörlerden elde edilen eter ekstraktı miktarları Şekil 5.16, 5.17 ve 5.18'de gösterilmiştir. %1 oranında katalizör kullanılan deneylerde en yüksek eter ekstraktı verimleri 300°C ve 400°C'de AlCl<sub>3</sub> kullanılan, 500°C'de ise SnCl<sub>4</sub> kullanılan deneylerden elde edilmiştir. %2,5 oranında katalizör kullanılan deneylere bakıldığında, 300°C ve 400°C'de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kullanılan deneylerden, 500°C'de ise termal deneyden en yüksek eter ekstraktı miktarlarının elde edildiği görülmektedir. %5 oranında katalizör kullanılan deneylerde en yüksek eter ekstraktı miktarı, 300°C'de AlCl<sub>3</sub> kullanılan deneyden, 400°C'de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kullanılan deneyden ve 500°C'de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kullanılan deneyden elde edilmiştir.



Şekil 5.16. %1 oranında katalizör kullanılan deneylerden elde edilen eter ekstraktı miktarları ile termal deneylerden elde edilen eter ekstraktı miktarları.



Şekil 5.17. %2,5 oranında katalizör kullanılan deneylerden elde edilen eter ekstraktı miktarları ile termal deneylerden elde edilen eter ekstraktı miktarları.



Şekil 5.18. %5 oranında katalizör kullanılan deneylerden elde edilen eter ekstraktı miktarları ile termal deneylerden elde edilen eter ekstraktı miktarları.

Katalitik olan deneylerden elde edilen çarlardan bazıları seçilmiş ve bu çarlara elementel analiz yapılmıştır. Seçilen çarlar, 300°C'de %1 oranında AlCl<sub>3</sub>, 300°C'de %5 oranında AlCl<sub>3</sub>, 400°C'de %1 oranında AlCl<sub>3</sub>, 500°C'de %1 oranında AlCl<sub>3</sub>, 300°C'de %1 oranında SnCl<sub>4</sub>, 500°C'de %5 oranında SnCl<sub>4</sub>, 300°C'de %1 oranında

$\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $500^\circ\text{C}$ 'de %5 oranında  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $300^\circ\text{C}$ 'de %1 oranında  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ve  $500^\circ\text{C}$ 'de %5 oranında  $\text{Al}_2\text{O}_3$  kullanılan deneylere aittir. Çizelge 5.4'de seçilmiş çarların elementel analiz sonuçları gösterilmiş; Çizelge 5.5'de seçilmiş deneylerden elde edilen çarların kuru bazdaki ağırlıkça kül yüzdeleri verilmiştir.

Buna göre, en yüksek karbon içeriği (%76,98) ve en düşük oksijen içeriği (%17,4)  $500^\circ\text{C}$ 'de %1 oranında  $\text{AlCl}_3$  kullanılan deneyden elde edilen çardan elde edilmiştir.  $500^\circ\text{C}$ 'de %5 oranında  $\text{SnCl}_4$  kullanılan deneyden elde edilen çar da yüksek karbon içeriğine (%74,39) ve düşük oksijen içeriğine (%20,33) sahiptir. En düşük karbon içeriğine (%62,68) sahip olan çar da  $300^\circ\text{C}$ 'de %1  $\text{SnCl}_4$  kullanılan deneyden elde edilmiş olup; en yüksek oksijen içeriğine (%29,66) sahip çar da yine bu şartlarda gerçekleştirilen deneyden elde edilmiştir. En yüksek üst ısıl değer ( $26,24 \text{ MJ kg}^{-1}$ ) ile  $300^\circ\text{C}$  %1  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  kullanılan deneyden elde edilirken, en düşük üst ısıl değere ( $21,48 \text{ MJ kg}^{-1}$ ) sahip çar  $300^\circ\text{C}$  %1 oranında  $\text{SnCl}_4$  kullanılan deneyden elde edilmiştir.

Çizelge 5.4. Seçilmiş deneylerden elde edilen çarların elementel bileşimleri.

Çarın çeşidi	Elementel bileşimler, (khkb <sup>a</sup> , ağırlıkça %)					
	C	H	N	S	O <sup>b</sup>	ÜID <sup>c</sup> , (MJ kg <sup>-1</sup> )
300°C %1 AlCl <sub>3</sub>	67,93	4,14	3,53	0,66	23,74	24,70
300°C %5 AlCl <sub>3</sub>	63,60	3,78	3,08	0,47	29,07	21,75
400°C %1 AlCl <sub>3</sub>	67,75	2,76	2,71	0,71	26,07	22,25
500°C %1 AlCl <sub>3</sub>	76,98	1,95	2,93	0,74	17,4	25,77
300°C %1 SnCl <sub>4</sub>	62,68	3,88	3,24	0,54	29,66	21,48
500°C %5 SnCl <sub>4</sub>	74,39	2,00	2,89	0,39	20,33	24,41
300°C %1 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	71,83	3,9	3,08	0,64	20,55	26,24
500°C %5 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	73,92	1,68	2,40	0,89	21,11	23,70
300°C %1 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	69,60	4,02	3,22	0,61	22,55	25,30
500°C %5 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	71,22	1,84	2,68	0,56	23,7	22,52
TA1	75,77	3,41	4,98	1,07	14,77	27,94
TA2	73,62	3,38	4,95	0,98	17,07	26,76

(<sup>a</sup>): khkb: kül hariç kuru bazda

(<sup>b</sup>): Farktan

(<sup>c</sup>): Üst ısıl değer: Aşağıdaki Dulong formülünden hesaplanmıştır.

Üst ısıl değer (ÜID)=0.338C+1.428(H-O/8) +0.095S

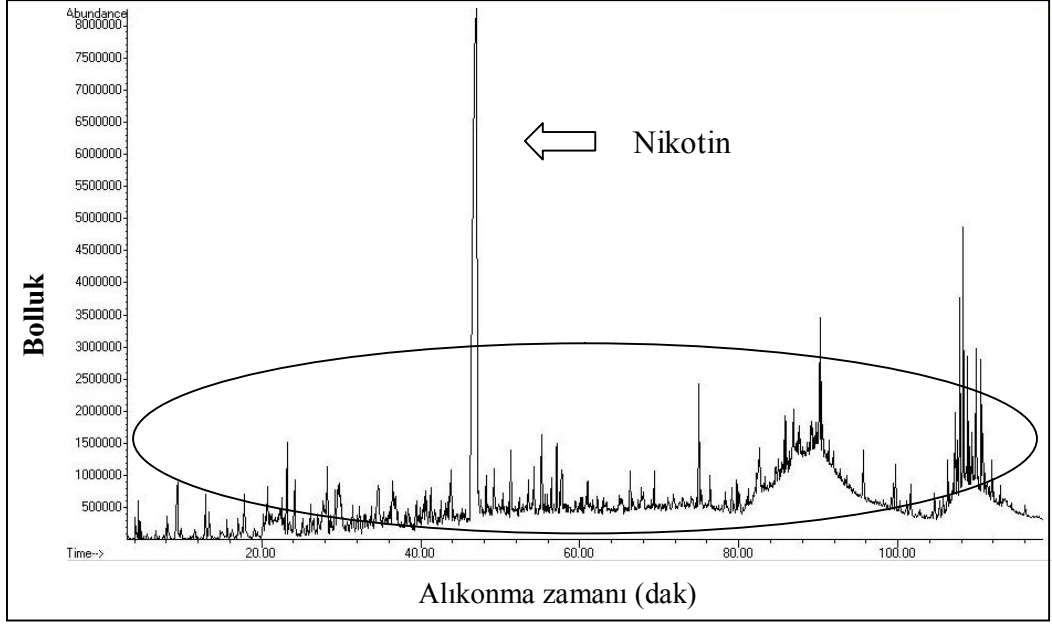
Çizelge 5.5. Seçilmiş deneylerden elde edilen çarların kuru bazdaki ağırlıkça kül yüzdeleri.

Çarın çeşidi	Kül miktarı, (kuru bazda,ağırlıkça %)
300°C %1 AlCl <sub>3</sub>	27,32
300°C %5 AlCl <sub>3</sub>	29,70
400°C %1 AlCl <sub>3</sub>	35,90
500°C %1 AlCl <sub>3</sub>	39,00
300°C %1 SnCl <sub>4</sub>	24,60
500°C %5 SnCl <sub>4</sub>	39,60
300°C %1 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28,93
500°C %5 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	43,90
300°C %1 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	29,44
500°C %5 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	42,50

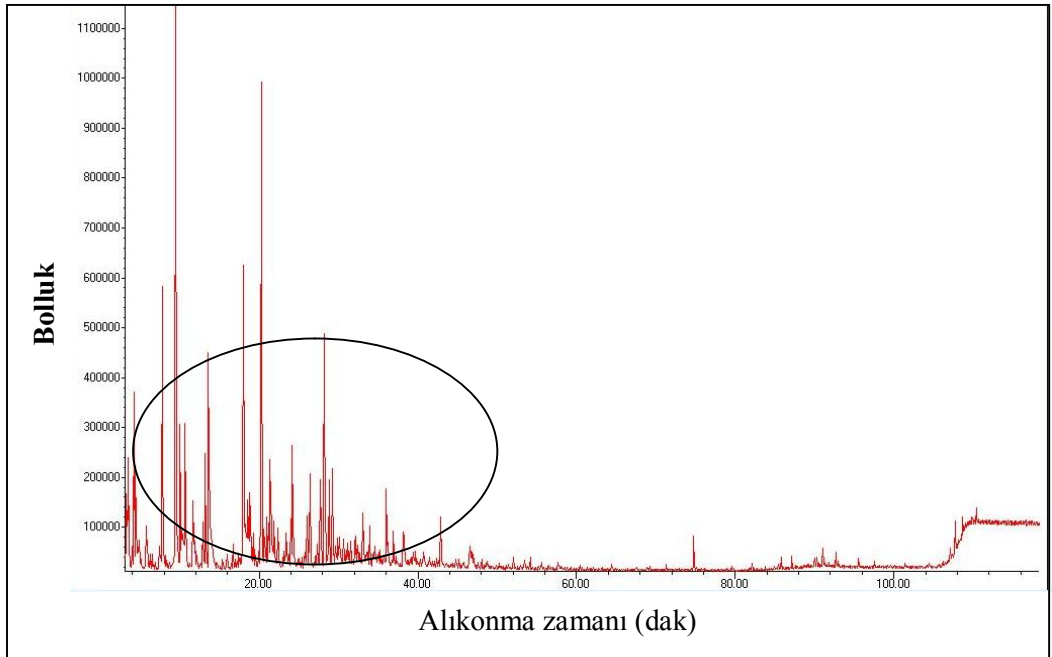
Çizelge 5.5'den görüldüğü gibi, farklı katalizör kullanımı elde edilen çarların kül miktarlarını değiştirmiştir. Piroliz sıcaklığı ve katalizör miktarı arttıkça elde edilen çarlardaki kül miktarlarında da artış olduğu görülmektedir.

Şekil 5.19, 5.20, 5.21, 5.22, 5.23 ve 5.24'de TA1'in 500°C'de termal olarak ve 300°C'de katalizör kullanılarak gerçekleştirilen bazı seçilmiş deneylerden elde edilen eter ekstraktlarının GC-MS kromatogramları verilmiştir.

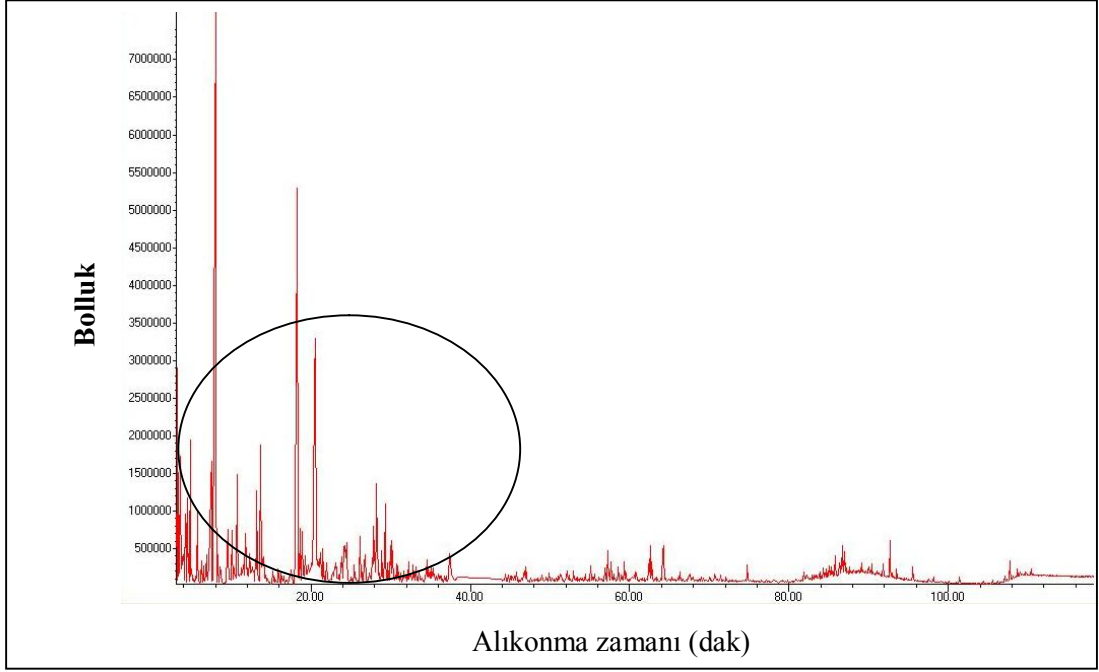




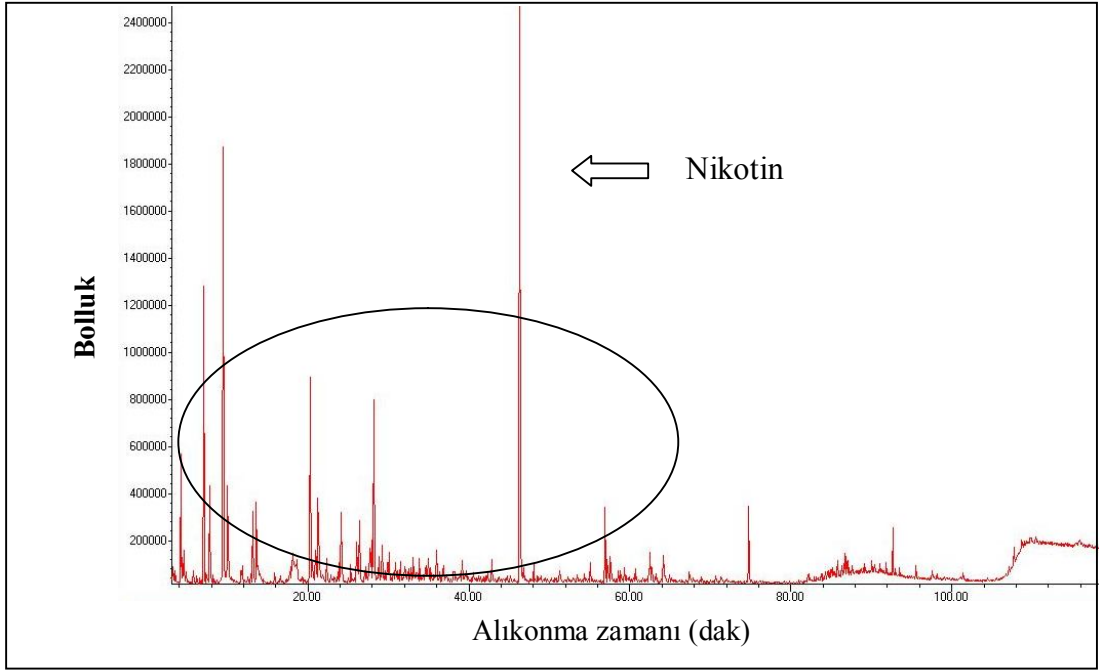
Şekil 5.19. TA1'in 500°C'deki pirolizinden elde edilen eter ekstraktının GC-MS kromatogramı.



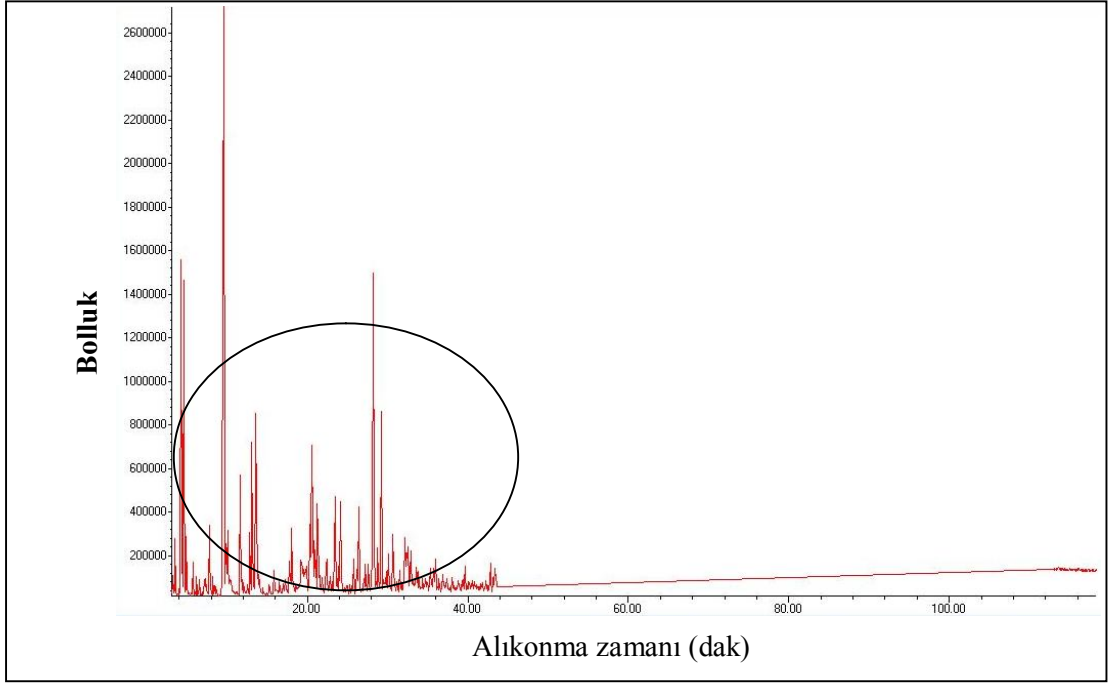
Şekil 5.20. 300°C'de %1 oranında AlCl<sub>3</sub> kullanılan deneyden elde edilen eter ekstraktının GC-MS kromatogramı.



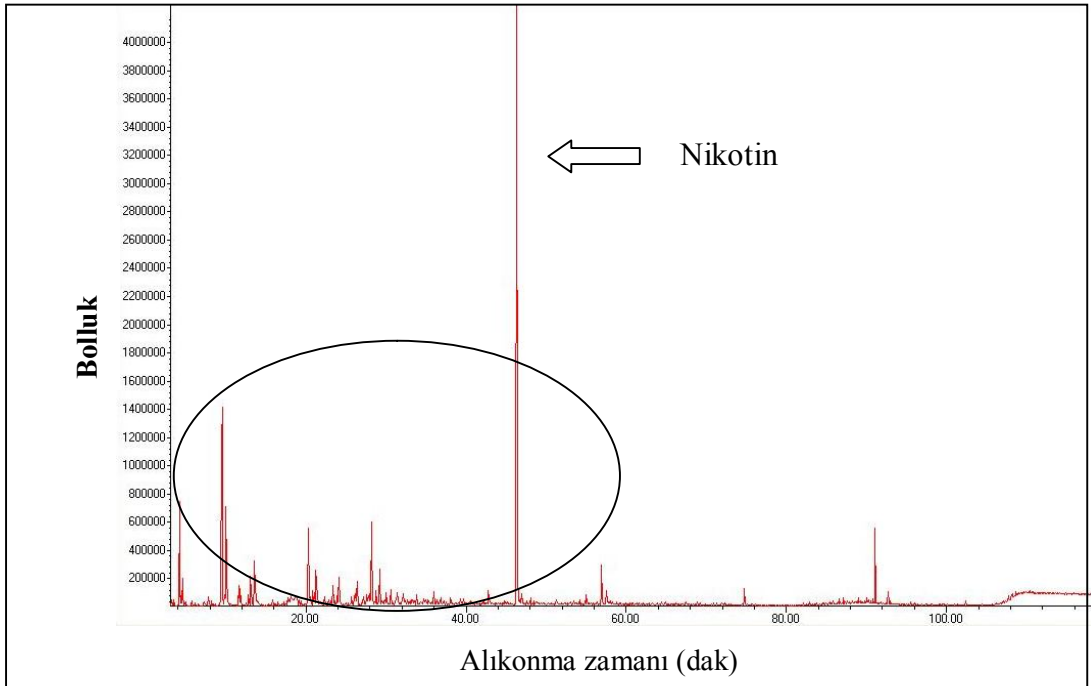
Şekil 5.21. 300°C'de %5 oranında AlCl<sub>3</sub> kullanılan deneyden elde edilen eter ekstraktının GC-MS kromatogramı.



Şekil 5.22. 300°C'de %1 oranında SnCl<sub>4</sub> kullanılan deneyden elde edilen eter ekstraktının GC-MS kromatogramı.



Şekil 5.23. 300°C’de %1 oranında Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kullanılan deneyden elde eter ekstraktının GC-MS kromatogramı.



Şekil 5.24. 300°C’de %1 oranında Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kullanılan deneyden elde eter ekstraktının GC-MS kromatogramı.

Şekil 5.19, 5.20, 5.21, 5.22, 5.23 ve 5.24’den görüldüğü gibi, TA1’in termal olarak pirolizinden elde edilen eter ekstraktında daha uzun alıkonma süresine ve yüksek

kaynama noktasına sahip ağır hidrokarbonlar oluşmuştur. 300°C’de katalitik olarak gerçekleştirilen (AlCl<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnCl<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kullanılarak) deneylerden elde edilen eter ekstraktlarında ise daha kısa alıkonma süresine ve düşük kaynama noktasına sahip hafif hidrokarbon varlığının arttığı görülmektedir. Ayrıca kromatogramlardan görüldüğü gibi 300°C’de %1 ve %5 oranında AlCl<sub>3</sub> ile %1 oranında Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kullanılan deneylerde nikotin ((S)-3-(1-metil-2-pirolidinil)-piridin) bileşiği parçalanmıştır.

Çizelge 5.6’da TA1’in termal pirolizinden ve katalitik olarak pirolizinden elde edilen seçilmiş eter ekstraktlarının bileşimleri verilmiştir. Eter ekstrakt bileşimlerine bakıldığında genel olarak, katalizör çeşidi ve miktarının değişmesiyle ürün dağılımının çeşitlilik gösterdiği görülmektedir. Yüzde alanlara bakıldığında, katalizör kullanılan deneylerde (400°C’de %1 oranında AlCl<sub>3</sub> ve 500°C’de %5 oranında Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kullanılan deney hariç) termal olarak gerçekleştirilen deneye göre oluşan alkan bağlı bolluğunda azalma olmuştur. Fenol, yapılan tüm deneyler sonucunda elde edilirken, en fazla fenol (%8,13) 300°C’deki %1 oranında AlCl<sub>3</sub> kullanılan deneyden elde edilmiştir. Azot içerikli bileşiklerin en fazla (%58,96) elde edildiği deney, 500°C’de %5 oranında SnCl<sub>4</sub> kullanılan deneydir. Asitler ve esterler, benzen türevleri, aldehitler ve ketonlar, gerçekleştirilen tüm deneyler sonucunda elde edilmiştir. En fazla aldehit ve keton (%35,81), 300°C’de %5 oranında AlCl<sub>3</sub> kullanılan deneyde görülmüştür. Alkoller, en fazla (%22,61), 300°C’de %1 oranında Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kullanılan deneyden elde edilmiştir. Alkollerden, Propilen glikol ve 3-Furan metanol, termal olarak gerçekleştirilen deneyde görülmezken; katalizör kullanılan tüm deneylerde oluşmuştur. En fazla 3-Furan metanol ise katalizörlerin 300°C’de ve %1 oranında kullanıldığı deneylerde görülmüştür. Lignin, fenolik bileşiklerce zengin fenilpropan birimlerinden oluşmaktadır. Fenolik bileşiklerin çoğunun, ligninin ısı ile parçalanmasından oluştuğu düşünülmektedir [63]. Literatürde yapılan diğer çalışmalarda üç çeşit su yosununun pirolizinden elde edilen sıvı ürün içeriğinde fenol, 4-Metil fenol, toluen, Furan metanol, ksilen, pentadekan, naftalen gibi bileşikler bulunmuştur [64]. Su yosunlarıdaki azot miktarı az olmasına rağmen, elde edilen sıvı üründe piridin, metil piridin, indol gibi çok sayıda azot içerikli bileşik içerdiği görülmüştür [64]. Pirinç çeltiğinin pirolizinden elde edilen sıvı üründe de propanoik asit, 2-Siklopenten-1-on, 2-Metil-2-siklopenten-1-on, fenol ve vanilin gibi bileşiklere rastlanmıştır [65]. Çam kerestesinin zeolit katalizörleri ile katalitik pirolizi

sonucunda elde edilen sıvı üründe, 1,2-Benzendiol, 2-Siklopenten-1-on, 1-(2-Furanil)-etanon, 3-Metil-2(5H)-furanon, fenol, 2-Metil fenol, 3-Metil fenol, 4-Metil fenol, 2,6-Dimetil fenol, 2,4-Dimetil fenol, naftalen gibi bileşiklere rastlanmıştır[31]. Pirinç çeltiği, su yosunu ve çam kerestesi gibi biyokütle çeşitlerinden elde edilen bu bileşikler, tütün artığının pirolizi sonucunda elde edilen eter ekstraktlarının bileşiminde de görülmüştür. Buna göre, biyokütle çeşidi değişmesine rağmen, piroliz sonucunda elde edilen sıvı üründeki çoğu bileşimin aynı olduğu görülmektedir.





Çizelge 5.6. (devam ediyor).

Altkonma Süresi (dak)	Eşleme oranı	Bileşik Adı	%Alan											
			TAI	AlCl <sub>3</sub>			SnCl <sub>4</sub>		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
			500°C	300°C (%1)	300°C (%2,5)	300°C (%5)	400°C (%1)	500°C (%1)	300°C (%1)	500°C (%5)	300°C (%1)	500°C (%5)	300°C (%1)	500°C (%5)
<i>Alkenler (devam ediyor)</i>														
9.70	93	1,2-Dimetil-4-metilen-siklopenten	0.08											
9.84	95	2,5,5-Trimetil-siklopentadien				0.12								
15.94	72	Metil siklohepten		0.23							0.23	0.16		
21.33	94	Cis-2,6-Dimetil-2,6-oktadien								0.14				0.55
22.51	90	1-Metil-4-(1-metiletil-)sikloheksen								0.44			0.59	0.72
22.79	70	2,5-Dimetil-2,4-Helzadien									0.51		0.24	
23.19	94	D- Limonen	0.96				0.34	1.28			0.21	2.15	0.13	2.08
27.32	76	1-Etil sikloheksen				0.15								
31.60	93	1-Fenil-1-buten										0.15		
55.96	97	1-Pentadeken	0.25				1.02	0.48						0.25
61.73	94	1-Helzadeken												
75.26	90	[R-[R*,R*(E)]]-3,7,11,15-Tetrametil-2-helzadeken	0.30											



Çizelge 5.6. (devam ediyor).

Ablıkonna Süresi (dak)	Eşleme oranı	Bileşik Adı	%Alan											
			TAI	AlCl <sub>3</sub>			SnCl <sub>4</sub>			Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
			300°C (%1)	300°C (%2,5)	300°C (%5)	400°C (%1)	500°C (%1)	300°C (%1)	300°C (%5)	500°C (%5)	300°C (%1)	500°C (%5)	300°C (%1)	500°C (%5)
<i>Alitlenler (devam ediyor)</i>														
90.28	91	2,6,10,14,18-Pentametil-2,6,10,14,18-eyikosapentaen	1,25											
Ara toplam			2,91	0,23	0,15	1,65	2,34				0,95	2,90	0,37	3,60
<i>Steroidler</i>														
105.28	84	Kolesta-3,5-dien	0,37											
107.46	99	Stigmastan-3,5-dien	0,53			0,54	0,58					0,38		
108.48	94	Asetat (ester)-3,4-dehidro-stigmasterol	0,22											
109.33	99	Kampesterol	0,58			0,37	0,33					0,35		0,25
109.82	93	Stigmasterol	1,08			0,95	0,84					0,72		0,54
110.67	99	Sitosterol- gamma	0,66			0,79	0,58					0,56		0,43
110.93	99	Fukosterol	0,16											
111.85	95	Spinasteron	0,38											
112.86	93	Stigmast-4-en-3-on	0,19											
Ara toplam			4,17			2,65	2,33					2,01		1,22























Çizelge 5.6. (devam ediyor).

Akhonma Süresi (dak)	Eşleme ortam	Bileşik Adı	%Alan											
			TA1	AlCl <sub>3</sub>			SnCl <sub>4</sub>		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
			300°C (%1)	300°C (%2,5)	300°C (%5)	400°C (%1)	500°C (%1)	300°C (%1)	500°C (%5)	300°C (%1)	500°C (%5)	300°C (%1)	500°C (%5)	
<i>Benzen Türevleri (devam ediyor)</i>														
10.03	97	Paraksilen	2,20			0,39	1,48	2,79	1,55	0,29	0,56	0,71	0,85	
11.58	96	Stiren	0,09				0,12						0,31	
19.08	94	1-Etil-2-metil benzen											0,17	
20.15	95	1,3,5-Trimetil benzen	0,14				0,27						0,27	
25.66	91	Metil-(1-metiletil) benzen					0,20							
30.30	94	1,2,4,5-Tetrametil benzen					0,12							
31.18	83	1-Metil-4-(2-propenil) benzen					0,17							
34.96	83	(3-metil-2-butenil) benzen					0,11							
36.00	90	1-Metil-3-(1-metil-2-propenil)-benzene									0,31			
38.23	72	Etil-1,2,4-trimetil-benzen	0,60			0,15								
38.66	90	2,4-Dimethylanisole				0,59	0,32							
44.52	87	1,6-Dimetil sikloheksen		0,41										
Ara toplam			0,46	3,49	0,41	1,45	2,01	3,23	1,55	1,57	1,34	4,88	2,35	

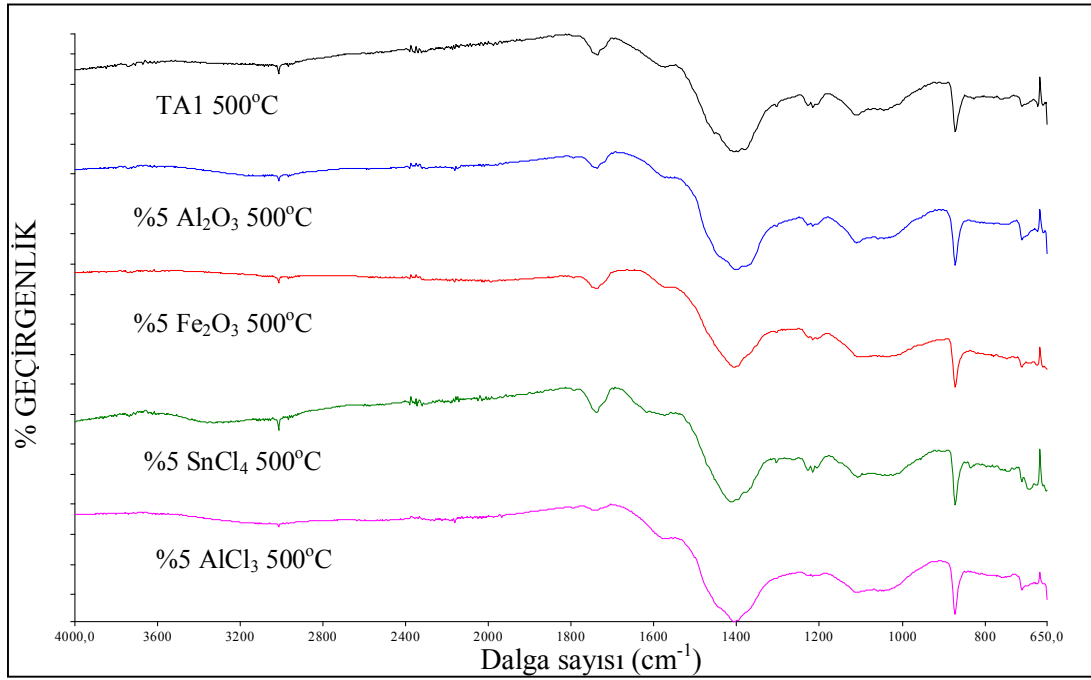




Çizelge 5.6. (devam ediyor).

Alkona Sütresi (dak)	Eşleme oranı	Bileşik Adı	%Alan											
			TAI	AlCl <sub>3</sub>			SnCl <sub>4</sub>		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
			300°C (%1)	300°C (%2,5)	300°C (%5)	400°C (%1)	500°C (%1)	300°C (%1)	500°C (%5)	300°C (%1)	500°C (%5)	300°C (%1)	500°C (%5)	
<i>Diger bileşimler</i>														
24.48	94	3,4-Dimetil-2,5-furandion			0,78									
29.66	81	3-Etil-4-metil-2,5-furandion			0,30									
32.80	95	2-Metil inden	0,19											
40.37	90	1,3-Dimetil-1H-inden	0,87											
Ara toplam			1,06	0,43	1,4									
<b>TOPLAM</b>			77,16	69,82	64,44	68,92	74,11	71,63	86,11	72,94	78,91	90,1	68,17	

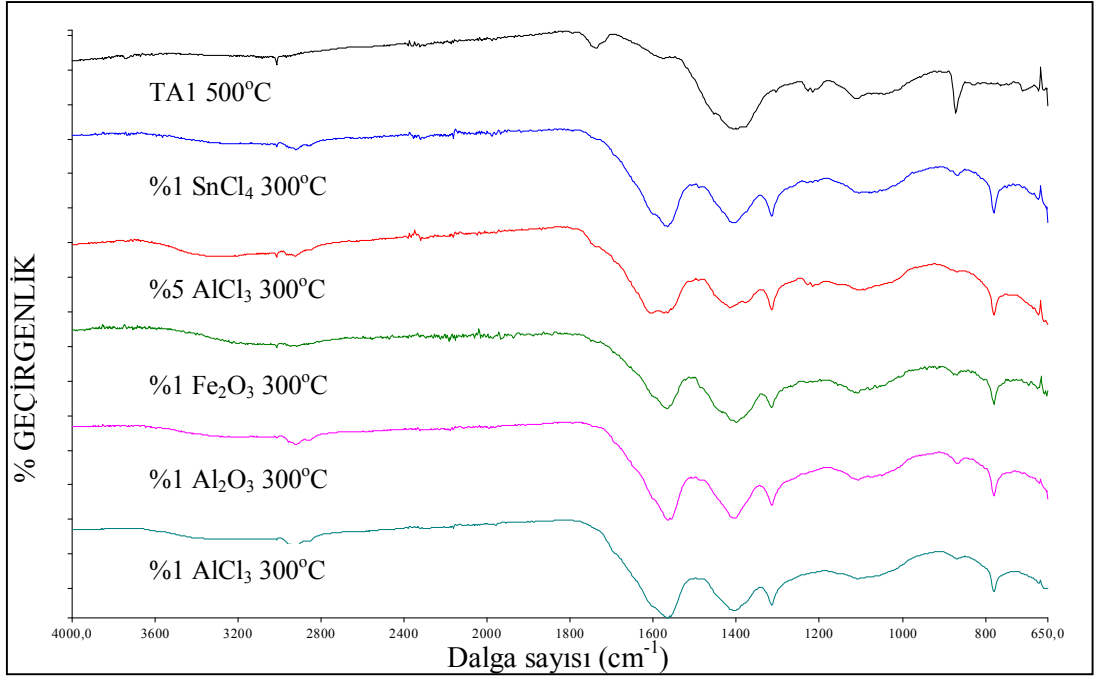
Şekil 5.25’de 500°C’de termal ve katalitik olarak gerçekleştirilen deneylerden elde edilen bazı seçilmiş çarlara uygulanan FTIR analizi spektrumları verilmiştir. 1700  $\text{cm}^{-1}$  civarındaki dalga sayısı karbonil gruplarını göstermektedir. 1400  $\text{cm}^{-1}$ ’deki piklerden aromatik karakterin arttığı anlaşılmaktadır [60]. 870  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısındaki pikler ise aromatik CH gruplarının salınımını temsil etmektedir. Şekil 5.25’deki FTIR spektrumlarından 500°C’de katalizör kullanılan deneylerin spektrumları ile termal deneyden elde edilen FTIR spektrumlarının aynı olduğu görülmektedir.



Şekil 5.25. 500°C’de termal ve katalitik olarak gerçekleştirilen deneylerden elde edilen bazı seçilmiş çarların FTIR spektrumları.

Şekil 5.26’da 500°C’de termal olarak gerçekleştirilen deneyden elde edilen çar ile 300°C’de katalitik olarak gerçekleştirilen deneylerden elde edilen seçilmiş bazı çarların FTIR spektrumları gösterilmiştir. Şekil 5.26’dan, katalitik olarak 300°C’de gerçekleştirilen deneyler sonucunda 1700  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısındaki, karbonil gruplarını temsil eden piklerin yok olduğu görülmektedir. 1400  $\text{cm}^{-1}$  civarındaki pik aromatik karakteri, 1300  $\text{cm}^{-1}$  civarında görülen pikler düzlemsel OH piklerini temsil etmektedir.





Şekil 5.26. 500°C’de termal olarak gerçekleştirilen deneyden elde edilen çar ile 300°C’de katalitik olarak gerçekleştirilen deneylerden elde edilen bazı seçilmiş çarların FTIR spektrumları.

## BÖLÜM 6

### SONUÇLAR VE YORUM

Bu tezin birinci kısmında yapılan deneylerde, iki çeşit tütün artığının termal pirolizi, 300°C ile 600°C'deki sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Piroliz sıcaklığının ürün çeşidine ve dağılımına etkisi incelenmiş ve eter ekstraktlarının bileşimleri belirlenmiştir.

Ürün dağılımı ve çeşidi, hem piroliz sıcaklığına hem de tütün artığı çeşidine bağlı olarak değişmiştir. Her iki örneğin pirolizinden elde edilen eter ekstraktlarının bileşimleri birbirine çok benzer olmuştur. Azot içerikli bileşikler, her iki örneğin pirolizinden elde edilen eter ekstraktları içinde başlıca bulunan bileşenlerdir. Bu bileşiklerden nikotin her iki örnekten elde edilen eter ekstraktlarında bulunmasına karşın, TA1'den elde edilen eter ekstraktındaki nikotin miktarı daha fazla olmuştur.

İkinci kısımda, seçilmiş tütün artığının katalitik pirolizi, farklı oranlarda Lewis asitleri ( $AlCl_3$ ,  $SnCl_4$ ) ve metal oksitler ( $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Piroliz sıcaklığının, katalizör çeşidinin ve katalizör miktarının piroliz ürünlerinin dağılımına ve içeriğine etkisi incelenmiştir.

Genel olarak tüm katalizörler katalitik etki göstermiştir. Ancak 500°C'de gerçekleştirilen deneylerden elde edilen ürünlerin bir kısmında rastlanan nikotinin,  $AlCl_3$  ve  $Fe_2O_3$  katalizörlerinin %1 gibi az bir miktarda kullanılmasıyla, nispeten daha düşük bir sıcaklık olan 300°C'de parçalandığı görülmüştür.

Katalitik deneylerden elde edilen eter ekstraktları bileşimlerine bakıldığında en fazla azot içerikli bileşiklere rastlanmıştır. Azot içerikli bileşiklerden sonra sırasıyla fenoller, aldehit ve ketonlar, alkoller en fazla rastlanan bileşikler olmuştur.

Katalitik deneylerden elde edilen arların ısı değerlerinin de yüksek olduğu ve termal deneylerden elde edilen arların ısı değerlerine yakın olduğu görülmektedir.

Gerçekleştirilen alışma sonucunda, endüstriyel açıdan fazla bir değeri olmayan tütün artıklarının, katalitik piroliz ile, değerli kimyasallar üretiminde kullanılabileceği görülmektedir. Bununla birlikte elde edilen sıvı ürün, çeşitli işlemlerden geçirilerek, kalitesinin artırılması suretiyle biyoyakıt üretiminde de kullanılabilir.

## KAYNAKLAR

1. Basu, P., “Biomass gasification and pyrolysis”, *Elsevier Inc.*, Oxford, 29, 33-34, 37-38, 70, 74-76, 85-89, 117-120 (2010).
2. Gómez Díaz, C. J., “Understanding biomass pyrolysis kinetics: improved modeling based on comprehensive thermokinetic analysis”, Doktora Tezi, *Universitat Politècnica de Catalunya*, Barcelona, 3-4 (2006).
3. Yokoyama, S. and Matsumura, Y., “The asian biomass handbook”, *The Japan Institute of Energy*, Japan, 21, 94-96, 100-103, 114-115 (2008).
4. Huber, G. W., Iborra, S. and Corma, A., “Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts, and engineering”, *Chemical Reviews*, 106: 4044-4098 (2006).
5. De Baets, S., Vandamme, E. and Steinbüchel, A., “Polysaccharides II: polysaccharides from eukaryotes”, Biopolymers, Steinbüchel, A., *Wiley-VCH*, Weinheim, 6: 280 (2003).
6. Carrier, M., Loppinet-Serani, A., Denux, D., Lasnier, J.M., Ham-Picnavant, F., Cansell, F. and Aymonier C., “Thermogravimetric analysis as a new method to determine the lignocellulosic composition of biomass” *Biomass and Bioenergy*, 35: 298-307 (2011).
7. Vigouroux, R. Z., “Pyrolysis of biomass, rapid pyrolysis at high temperature, slow pyrolysis for active carbon preparation”, Doktora Tezi, *Royal Institute of Technology Department of Chemical Engineering and Technology*, Stockholm, 4 (2001).
8. Rowell R. M., Pettersen R., Han J. S., Rowell J. S. and Tshabalala M. A., “Cell wall chemistry”, Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites, Rowell, R. M., *Taylor&Francis Group*, Boca Raton, 9-10 (2005).
9. Christiernin, M., “Lignin composition in cambial tissues of poplar”, *Plant Physiology and Biochemistry*, 44: 700-706 (2006).
10. İnternet: Biomass Energy Centre [http://www.biomassenergycentre.org.uk/portal/page?\\_pageid=75,15179&\\_dad=portal&\\_schema=PORTAL](http://www.biomassenergycentre.org.uk/portal/page?_pageid=75,15179&_dad=portal&_schema=PORTAL)) (2010).
11. Bridgwater, A. V., “Biomass fast pyrolysis”, *Thermal Science*, 8 (2): 21-49 (2004).

12. Klass, D. L., "Biomass for renewable energy, fuels and chemicals", *Academic Press*, San Diego California, 199-209, 225-226 (1998).
13. Savage P. E., Levine R. B. and Huelsman C. M., "Hydrothermal processing of biomass", Thermochemical Conversion of Biomass to Liquid Fuels and Chemicals, Crocker, M., *RSC Publishing*, Cambridge, 193 (2010).
14. Di Blasi, C., "Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis", *Progress in Energy and Combustion Science*, 34: 47-90 (2008).
15. Maher, K. D. and Bressler, D. C., "Pyrolysis of triglyceride materials for the production of renewable fuels and chemicals", *Bioresource Technology*, 98: 2351-2368 (2007).
16. Bridgwater A. V., "Fast pyrolysis of biomass for energy and fuels", Thermochemical Conversion of Biomass to Liquid Fuels and Chemicals, Crocker, M., *RSC Publishing*, Cambridge, 149, 151-152 (2010).
17. Ross, I. A., "Medical plants of the world," *Humana Press*, New Jersey, 3: 272 (2005).
18. Jiloha, R. C., "Tobacco use health and behaviour", *New Age International Publishers*, New Delhi, 63 (2008).
19. Gilbert, J. A. S. and Lindsey, A. J., "The thermal decomposition of some tobacco constituents", *British Journal of Cancer*, 11(3): 398-402 (1957).
20. Iliopoulou, E. F., Antonakou, E. V., Karakoulia, S. A., Vasalos, I. A., Lappas, A. A. and Triantafyllidis, K. S., "Catalytic conversion of biomass pyrolysis products by mesoporous materials: Effect of steam stability and acidity of Al-MCM-41 catalysts", *Chemical Engineering Journal*, 134: 51-57 (2007).
21. Qinglan, H., Chang, W., Dingqiang, L., Yao, W., Dan, L. and Guiju, L., "Production of hydrogen-rich gas from plant biomass by catalytic pyrolysis at low temperature", *International Journal of Hydrogen Energy*, 35: 8884-8890 (2010)..
22. Nilsen, M.H., Antonakou, E., Bouzga, A., Lappas, A., Mathisen, K. and Stöcker, M., "Investigation of the effect of metal sites in Me-Al-MCM-41 (Me=Fe, Cu or Zn) on the catalytic behavior during the pyrolysis of wooden based biomass", *Microporous and Mesoporous Materials*, 105: 189-203 (2007).
23. Pütün, E., Uzun, B. B. and Pütün, A. E., "Fixed-bed catalytic pyrolysis of cotton-seed cake: Effects of pyrolysis temperature, natural zeolite content and sweeping gas flow rate", *Bioresource Technology*, 97: 701-710 (2006).
24. Demiral, İ. and Şensöz, S., "The effects of different catalysts on the pyrolysis of industrial wastes (olive and hazelnut bagasse)", *Bioresource Technology*, 99: 8002-8007 (2008).

25. Pattiya, A., “Bio-oil production via fast pyrolysis of biomass residues from cassava plants in a fluidised-bed reactor”, *Bioresource Technology*, 102: 1959-1967 (2011).
26. Wang, P., Zhan, S., Yu, H., Xue, X. and Hong, N., “The effects of temperature and catalysts on the pyrolysis of industrial wastes (herb residue)”, *Bioresource Technology*, 101: 3236-3241 (2010).
27. Khelfa, A., Sharypov, V., Fingueneisel, G. and Weber, J. V., “Catalytic pyrolysis and gasification of Miscanthus Giganteus: Haematite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) a versatile catalyst”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 84: 84-88 (2009).
28. Dupont, C., Chen, L., Cances, J., Commandre, J. M., Cuoci, A., Pierucci, S. and Ranzi, E., “Biomass pyrolysis: Kinetic modelling and experimental validation under high temperature and flash heating rate conditions”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 85: 260-267 (2009).
29. Pan, P., Hu, C., Yang, W., Li, Y., Dong, L., Zhu, L. and Tong, D., “The direct pyrolysis and catalytic pyrolysis of Nannochloropsis sp. residue for renewable bio-oils”, *Bioresource Technology*, 101: 4593-4599 (2010).
30. Nishimura, M., Iwasaki, S. and Horio, M., “The role of potassium carbonate on cellulose pyrolysis”, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 40: 630-637 (2009).
31. Wang, Z., Wang, F., Cao, J. and Wang, J., “Pyrolysis of pine wood in a slowly heating fixed-bed reactor: Potassium carbonate versus calcium hydroxide as a catalyst”, *Fuel Processing Technology*, 91: 942-950 (2010).
32. Encinar, J.M., González, J.F., Martínez, G. and Román, S., “Catalytic pyrolysis of exhausted olive oil waste”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 85: 197-203 (2009).
33. French, R. and Czernik, S., “Catalytic pyrolysis of biomass for biofuels production”, *Fuel Processing Technology*, 91: 25-32 (2010).
34. Aho, A., Kumar, N., Eränen, K., Salmi, T., Hupa, M. and Murzin and D. Yu., “Catalytic pyrolysis of woody biomass in fluidized bed reactor: Influence of the zeolite structure”, *Fuel*, 87: 2493-2501 (2008).
35. Pütün, E., “Catalytic pyrolysis of biomass: Effects of pyrolysis temperature, sweeping gas flow rate and MgO catalyst”, *Energy*, 35: 2761-2766 (2010).
36. Pütün, E., Ateş, F. and Pütün, A. E., “Catalytic pyrolysis of biomass in inert and steam atmospheres”, *Fuel*, 87: 815-824 (2008).

37. Zhang, H., Xiao, R., Huang, H. and Xiao, G., "Comparison of non-catalytic and catalytic fast pyrolysis of corncob in fluidized bed reactor", *Bioresource Technology*, 100: 1428-1434 (2009).
38. Baker, R. R. and Bishop, L. J., "The pyrolysis of tobacco ingredients" *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 71:223-311 (2004).
39. Baker, R. R. and Bishop, L. J., "The pyrolysis of non-volatile tobacco ingredients using a system that simulates cigarette combustion conditions" *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 74:145-170 (2005).
40. Senneca, O., Ciaravolo, S. and Nunziata, A., "Composition of the gaseous products of pyrolysis of tobacco under inert and oxidative conditions" *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 79: 234-243 (2007).
41. Senneca, O., Chirone, R., Salatino, P. and Nappi, L., "Patterns and kinetics of pyrolysis of tobacco under inert and oxidative conditions", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 79: 227-233 (2007).
42. Yi, S. C., Hajaligol, M. R. and Jeong, S. H., "The prediction of the effects of tobacco type on smoke composition from the pyrolysis modeling of tobacco shreds", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 74: 181-192 (2005).
43. Baker, R. R., Coburn, S., Liu, C. and Tetteh, J., "Pyrolysis of saccharide tobacco ingredients: a TGA-FTIR investigation", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 74: 171-180 (2005).
44. Torikai, K., Yoshida, S. and Takahashi, H., "Effects of temperature, atmosphere and pH on the generation of smoke compounds during tobacco pyrolysis", *Food and Chemical Toxicology*, 42: 1409-1417 (2004).
45. Yi, S. C. and Hajaligol, M. R., "Product distribution from the pyrolysis modeling of tobacco particles", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 66: 217-234 (2003).
46. Oja, V., Hajaligol, M. R. and Waymack, B. E., "The vaporization of semi-volatile compounds during tobacco pyrolysis", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 76: 117-123 (2006).
47. Czégény, Z., Blazsó, M. and Várhegyi, G., Jakab, E., Liu, C., Nappi, L., "Formation of selected toxicants from tobacco under different pyrolysis conditions", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 85: 47-53 (2009).
48. Várhegyi, G., Czégény, Z., Jakab, E., McAdam, K. and Liu, C., "Tobacco pyrolysis. Kinetic evaluation of thermogravimetric-mass spectrometric experiments", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 86: 310-322 (2009).
49. Valverde, J. L., Curbelo, C., Mayo, O. and Molina, C. B., "Pyrolysis kinetics of tobacco dust", *Trans IChemE*, 78 (A) (2000).

50. Baliga, V., Sharma, R., Miser, D., McGrath, T. and Hajaligol, M., "Physical characterization of pyrolyzed tobacco and tobacco components", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 66: 191-215 (2003).
51. Baker, R. R., Massey, E. D. and Smith, G., "An overview of the effects of tobacco ingredients on smoke chemistry and toxicity", *Food and Chemical Toxicology*, 42: 53-83 (2004).
52. Baker, R. R., Pereira da Silva, J. R. and Smith, G., "The effect of tobacco ingredients on smoke chemistry. Part I: Flavourings and additives", *Food and Chemical Toxicology*, 42: 3-37 (2004).
53. McGrath, T. E., Brown, A. P. Meruva, N. K. and Chan, W. G., "Phenolic compound formation from the low temperature pyrolysis of tobacco", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 84: 170-178 (2009).
54. Pütün, A. E., Önal, E., Uzun, B. B. and Özbay, N., "Comparison between the "slow" and "fast" pyrolysis of tobacco residue", *Industrial Crops and Products*, 26: 307-314 (2007).
55. Williams, P. T., and Nugranad, N., "Comparison of products from the pyrolysis and catalytic pyrolysis of rice husks", *Energy*, 25(6): 493–513 (2000).
56. Beaumont, O., and Schwob, Y., "Influence of physical and chemical parameters on wood pyrolysis", *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*, 23: 637-641 (1984).
57. Samolada, M. C., Stoicos, T., and Vasalos, I. A., "An investigation of the factors controlling the pyrolysis product yield of Greek wood biomass in a fluidised bed", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 18: 127–141 (1990).
58. Seeman, J. I., Fournier J. A., Paine III, J. B., and Waymack, B. E., "The form of nicotine in tobacco. Thermal transfer of nicotine and nicotine acid salts to nicotine in the gas phase.", *Journal of Agricultural Food and Chemistry*, 47 (12): 5133–5145 (1999).
59. Schlotzhauer, W. S., Chortyk, O. T., and Austin, P. R., "Pyrolysis of chitin, potential tobacco extender.", *Journal of Agricultural Food and Chemistry*, 24(1): 177–180 (1976).
60. Sharma, R. K., Wooten, J. B., Baliga, V. L., Martoglio-Smith, P. A. and Hajaligol, M. R., "Characterization of char from the pyrolysis of tobacco." *Journal of Agricultural Food and Chemistry*, 50: 771-783 (2002).
61. Fabbri, D., Torri, C. and Baravelli, V., "Effect of zeolites and nanopowder metal oxides on the distribution of chiral anhydrosugars evolved from pyrolysis of cellulose: An analytical study", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 80: 24-29 (2007).



62. Liu, L., Sun, J., Cai, C., Wang, S., Pei, H. and Zhang, J., “Corn stover pretreatment by inorganic salts and its effects on hemicellulose and cellulose degradation”, *Bioresource Technology*, 100: 5865-5871 (2009).
63. Amen-Chen, C., Pakdel, H. and Roy, C., “Production of monomeric phenols by thermochemical conversion of biomass: a review”, *Bioresource Technology*, 79: 277-299 (2001).
64. Bae, J. Y., Ryu, C., Jeon, J. K., Park, J., Suh, D. J., Suh, Y. W., Chang, D. and Park, Y. K., “The characteristics of bio-oil produced from the pyrolysis of three marine macroalgae”, *Bioresource Technology*, 102: 3512-3520 (2011).
65. Song, Q. H., Nie, J. Q., Ren, M. G. and Guo, Q. X., “Effective phase separation of biomass pyrolysis oils by adding aqueous salt solutions”, *Energy & Fuels*, 23: 3307-3312 (2009).

## **ÖZ GEÇMİŞ**

Mehmet K. AKALIN, 1984 yılında Adana’da doğdu. İlk ve ortaöğrenimini aynı şehirde yaptı. ÇEAŞ Seyhan Anadolu Lisesinden mezun oldu. Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümünde başladığı yükseköğrenimini 2009 yılında iyi derece ile bitirdi. 2009 yılında Karabük Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde araştırma görevlisi olarak çalışmaya başladı. Aynı yıl içerisinde Karabük Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında yüksek lisans programına kaydoldu. Hâlen Karabük Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümündeki görevine devam etmektedir.

## **İLETİŞİM BİLGİLERİ**

Adres : Karabük Üniversitesi  
Fen Fakültesi Kimya Bölümü  
Balıklarkayası Mevkii / KARABÜK

Tel : 0 (370) 433 83 74

E-posta : mehmetakalin@karabuk.edu.tr