



**İSKENDERUN TEKNİK**

ÜNİVERSİTESİ

LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**YÜKSEK  
LİSANS  
TEZİ**

**ATIK LASTİK VE CEVİZ  
KABUĞUNUN BİRLİKTE  
PIROLİZİ VE PIROLİTİK  
SIVI ÜRÜNÜN ALTERNATİF  
SIVI YAKIT ÜRETİMİNDE  
KULLANILABİLİRLİĞİNİN  
İNCELENMESİ**

**Abdisalam Moalin HUSSEIN**

**PETROL VE DOĞALGAZ MÜHENDİSLİĞİ  
ANABİLİM DALI**

**TEMMUZ 2022**



**ATIK LASTİK VE CEVİZ KABUĞUNUN BİRLİKTE PİROLİZİ VE  
PİROLİTİK SIVI ÜRÜNÜN ALTERNATİF SIVI YAKIT ÜRETİMİNDE  
KULLANILABİLİRLİĞİNİN İNCELENMESİ**

**ABDISALAM MOALIN HUSSEIN**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
PETROL VE DOĞALGAZ MÜHENDİSLİĞİ**

**İSKENDERUN TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**TEMMUZ 2022**

Abdisalam Moalin HUSSEIN tarafından hazırlanan “ATIK LASTİK VE CEVİZ KABUĞUNUN BİRLİKTE PİROLİZİ VE PİROLİTİK SIVI ÜRÜNÜN ALTERNATİF SIVI YAKIT ÜRETİMİNDE KULLANILABİLİRLİĞİNİN İNCELENMESİ” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile İskenderun Teknik Üniversitesi Petrol ve Doğalgaz Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

**Danışman:** Prof. Dr. Yakup KAR

Petrol ve Doğalgaz Mühendisliği Anabilim Dalı, İskenderun Teknik Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum. ....

**Başkan:** Prof. Dr. Yakup KAR

Petrol ve Doğalgaz Mühendisliği Anabilim Dalı, İskenderun Teknik Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum. ....

**Üye:** Prof. Dr. Hüseyin DEVECİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Konya Teknik Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

**Üye:** Dr. Öğr. Üyesi Meryem YEŞİLOT KAPLAN

Petrol ve Doğalgaz Mühendisliği Anabilim Dalı, İskenderun Teknik Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum. ....

Tez Savunma Tarihi: 04/07/2022

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Yüksek Lisans Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....  
Doç. Dr. Ersin BAHÇECİ  
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

## ETİK BEYAN

İskenderun Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez üzerinde Yükseköğretim Kurulu tarafından hiçbir değişiklik yapılamayacağı için tezin bilgisayar ekranında görüntülendiğinde asıl nüsha ile aynı olması sorumluluğunun tarafıma ait olduğunu,
  - Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
  - Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
  - Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
  - Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
  - Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,
- bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

.....  
Abdisalam Moalin HUSSEIN

04/07/2022

ATIK LASTİK VE CEVİZ KABUĞUNUN BİRLİKTE PİROLİZİ VE PİROLİTİK SIVI  
ÜRÜNÜN ALTERNATİF SIVI YAKIT ÜRETİMİNDE KULLANILABİLİRLİĞİNİN  
İNCELENMESİ  
(Yüksek Lisans Tezi)

Abdisalam Moalin HUSSEIN

İSKENDERUN TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

Temmuz 2022

ÖZET

Bu çalışmada, kaliteli pirolitik yağ üretimi amacıyla yüksek üretim potansiyeline sahip olan ceviz kabuğu (WS) ve granüle atık lastik kauçuğu (WT) üzerine 500°C optimal sıcaklık, 10°C/dakika sabit ısıtma hızı ve 60 dakika alıkonma zamanı şartları altında bir dizi bireysel ve eş-piroliz çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Eş-piroliz çalışmalarında kütlece WS/WT: 3/1, 2/2 ve 1/3 katkı oranlı karışım numuneleri kullanılmıştır. Yapılan piroliz çalışmaları neticesinde pozitif sinerjik etkinin ( $\Delta Y > 0$ ) WS/WT: 3/1 katkı oranlı numune kullanımı şartlarında gerçekleştiği belirlenmiştir. Bu şartlarda kuru külsüz temelde kütlece %52,57 verimli sıvı ürün elde edilmiştir. Pirolitik sıvı ürünlerin malten fraksiyonları üzerinde gerçekleştirilen FT-IR ve GC-MS analiz sonuçlarının birbiriyle uyum içinde olduğu ve ayrıca eş-piroliz işlemi neticesinde sıvı ürünün kimyasal içerik tür ve dağılımları üzerinde olumlu yönde dikkate değer ölçüde sinerjik etkinin meydana gelmiş olduğu tespit edilmiştir. Yapılan çalışmalar neticesinde elde edilen eş-pirolitik sıvı ürünün karbon, hidrojen, üst ısıl içerik değerleri üzerinde pozitif sinerjik etki oluşurken oksijen içeriği, kinematik viskozite ve yoğunluk değerleri üzerinde ise negatif sinerjik etki gerçekleşmiştir. Bu sinerjik etki durumları, eş-pirolitik yağın daha kaliteli olması yönünde olumlu katkı özelliğinde gerçekleşmiştir. Optimal eş-pirolitik sıvı organik fazı 35,40 MJ/kg; 1,69 cSt (40°C); 1059,28 kg/m<sup>3</sup> (15,6°C) ve 60°C parlama noktası önemli yakıtsal özellik değerlerine sahip olmuştur. Ayrıca eş-pirolitik yağın viskozite ve parlama noktası değerlerinin, ticari dizel yakıtları için rapor edilen değer aralıkları ile uyumlu olduğu belirlenmiştir. Bunların yanısıra atmosferik distilasyon çalışmaları neticesinde eş-pirolitik organik fazın hacimce yaklaşık %40 hafif nafta, %10 ağır nafta ve %30 orta distilat içerikli olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca bu ürünün IBP-72°C kaynama noktası aralığı %20 distilat fraksiyonu, doğrudan veya düşük maliyetli iyileştirme sonucunda benzin veya benzin katkısı olarak kullanılabilir özellikli olduğu görülmüştür. Bütün bu sonuçlar toplu olarak değerlendirildiğinde eş-pirolitik sıvının, çeşitli ticari sıvı yakıtların ve ayrıca yüksek katma değerli çeşitli kimyasalların üretiminde hammadde yüklemesi olarak kullanılabilirlik özellikli olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler : Ceviz kabuğu, granüle lastik kauçuğu, eş-piroliz, sıvı yakıt, pirolitik yağ, yakıt karakterizasyonu.

Sayfa Adedi :61

Danışman :Prof. Dr. Yakup KAR

CO-PYROLYSIS OF WASTE TIRE AND WALNUT SHELL AND INVESTIGATION OF  
USABILITY OF PYROLYTIC LIQUID PRODUCT IN ALTERNATIVE LIQUID FUEL  
PRODUCTION  
(M. Sc. Thesis)

Abdisalam Moalin HUSSEIN

ISKENDERUN TECHNICAL UNIVERSITY  
INSTITUTE OF GRADUATE STUDIES

July 2022

ABSTRACT

In this study, a series of individual pyrolysis and co-pyrolysis studies on walnut shell (WS) and waste tire (WT), which have high production potential for the production of quality pyrolytic oil, under 500 °C optimal temperature, 10°C/min constant heating rate and 60 minutes retention time conditions has been carried out. In co-pyrolysis studies, mixture samples with WS/WT: 3/1, 2/2 and 1/3 additive ratios by mass were used. As a result of the pyrolysis studies, it was determined that the positive synergistic effect ( $\Delta Y > 0$ ) was realized under the conditions of using samples with WS/WT: 3/1 additive ratio. Under these conditions, a 52,57% efficient liquid product by mass was obtained on a dry ashless basis. It was determined that the results of the FT-IR and GC-MS analyzes performed on the malten fractions of the pyrolytic liquid products were in harmony with each other, and also, as a result of the co-pyrolysis process, a remarkable synergistic effect occurred on the chemical content types and distributions of the liquid product. As a result of the studies, there was a positive synergistic effect on the carbon, hydrogen and higher heating values of the co-pyrolytic liquid product, while a negative synergistic effect was observed on the oxygen content, kinematic viscosity and density values. These synergistic effects were realized as a positive contribution to the higher quality of the co-pyrolytic oil. The optimal co-pyrolytic liquid organic phase is 35,40 MJ/kg; 1,69 cSt (40°C), 1059,28 kg/m<sup>3</sup> (15,6°C) and 60°C flash point had significant fuel properties. In addition, it was determined that the viscosity and flash point values of the co-pyrolytic oil were compatible with the value ranges reported for commercial diesel fuels. In addition, as a result of atmospheric distillation studies, it was determined that the co-pyrolytic organic phase contains approximately 40% light naphtha, 10% heavy naphtha and 30% medium distillate by volume. In addition, it has been seen that this product can be used as a gasoline or gasoline additive as a result of IBP-72°C boiling point range, 20% distillate fraction, direct or low cost improvement. When all these results are evaluated collectively, it has been seen that the co-pyrolytic liquid can be used as a raw material loading in the production of various commercial liquid fuels and also various chemicals with high added value.

Key Words : Walnut shell, granulated tire rubber, co-pyrolysis, liquid fuel, pyrolytic oil, fuel characterization.  
Page Number : 61  
Supervisor : Prof. Dr. Yakup KAR

## TEŞEKKÜR

Öncelikle yüksek lisans tez çalışmalarım boyunca bana vermiş olduğu her türlü destekten dolayı danışman hocam Prof. Dr. Yakup KAR'a içtenlikle teşekkür ederim. Ayrıca bu çalışma kapsamında özellikle deneylerin gerçekleştirilmesi, numunelerin analiz ve çeşitli deney seti yardımcı ekipman ve malzemelerinin temini süreçlerinde bana vermiş olduğu önemli katkı ve destekten dolayı değerli hocam Arş. Gör. Onur Eser KÖK'e en içten dileklerle teşekkürlerimi sunarım. Diğer taraftan Yüksek Lisans eğitimim süresince bana gösterdikleri samimi ve sıcak davranışlarından dolayı da İskenderun Teknik Üniversitesi Petrol ve Doğalgaz Mühendisliği Bölümü bütün öğretim elemanlarına da teşekkür ederim. Son olarak, eğitimim boyunca bana verdikleri maddi ve manevi desteklerden dolayı başta annem ve babam olmak üzere tüm aile fertlerine ve arkadaşlarıma özellikle teşekkür ederim. Tüm çalışma arkadaşlarıma ve bu tezde emeği geçen herkese teşekkürlerimi sunarım.

# İÇİNDEKİLER

## Sayfa

ÖZET .....	iv
ABSTRACT .....	v
TEŞEKKÜR .....	vi
İÇİNDEKİLER .....	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	x
SİMGELER VE KISALTMALAR .....	xi
1. GİRİŞ .....	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR .....	6
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	11
3.1. Materyal .....	11
3.1.1. Hammadde .....	11
3.1.2. Çalışma ekipman ve malzemeleri .....	11
3.2. Yöntem .....	12
3.2.1. Bireysel ve eş-piroliz .....	12
3.2.2. Karakterizasyon .....	15
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA .....	16
4.1. Hammaddelerin Karakterizasyonu .....	16
4.1.1. Fiziko-kimyasal analiz.....	16
4.1.2. Termogravimetrik analiz (TGA).....	18
4.2. Piroliz Çalışmaları.....	21
4.2.1. Bireysel piroliz çalışmaları ve sıcaklık etkisi .....	21
4.2.2. Eş-piroliz çalışmaları ve katkı oran etkisi.....	24
4.3. Pirolitik Sıvı Ürünlerin Karakterizasyonu.....	27
4.3.1. FT-IR analizi.....	27
4.3.2. GC-MS analizi .....	29
4.3.3. Fiziko-kimyasal analiz.....	35



5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	40
KAYNAKLAR.....	43



## ÇİZELGELERİN LİSTESİ

<b>Çizelge</b>	<b>Sayfa</b>
Çizelge 4.1 Ceviz kabuğu ve granüle atık lastik analiz sonuçları.....	16
Çizelge 4.2 Ceviz kabuğu (WS) bireysel piroliz ürün verimleri .....	21
Çizelge 4.3 Granüle lastik kauçuğu (WT) bireysel piroliz ürün verimleri .....	23
Çizelge 4.4 Farklı katkı oranlı karışımların piroliz ürün verimleri.....	24
Çizelge 4.5 WS, WT ve WS/WT: 3/1 pirolitik sıvı ürünlerin n-pentane ekstraktlarının karşılaştırmalı GC-MS analiz sonuçları.....	29
Çizelge 4.6 Pirolitik yağların (WS, WT ve WS/WT: 3/1) fiziko-kimyasal özellikleri.....	35

## ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1 Piroliz süreci ve ürünler.....	2
Şekil 1.2 Eş-piroliz süreci ve ürünler.....	4
Şekil 3.1 Sabit yataklı piroliz sistemi. ....	12
Şekil 4.1 Ceviz kabuğu ve granüle lastik kauçuğu TG ve DTG eğrileri .....	18
Şekil 4.2 WS/WT: 3/1 oranlı karışım numunesinin TG ve DTG eğrileri.....	19
Şekil 4.3 Farklı oranlardaki karışımların TG ve DTG eğrileri .....	20
Şekil 4.4 Ceviz kabuğunun piroliz ürün verimleri üzerine sıcaklığın etkisi.....	22
Şekil 4.5 Granüle lastik kauçuğu piroliz ürün verimleri üzerine sıcaklığın etkisi.....	23
Şekil 4.6 Farklı katkı oranlı karışımların piroliz ürün verimleri üzerine etkisi .....	25
Şekil 4.7 Eş-piroliz ürünleri üzerine katkı oranının sinerjik etki düzeyi .....	26
Şekil 4.8 Pirolitik sıvıların malten fraksiyonlarının FT-IR spektrumları .....	27
Şekil 4.9 WS, WT ve WS/WT: 3/1 pirolitik sıvıların GC-MS kromatogramları .....	33
Şekil 4.10 WS/WT: 3/1 (OP) eş-piroliz sıvı ürünü karşılaştırmalı distilasyon eğrileri .....	38

## SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

### Simgeler Açıklamalar

<b>kg</b>	kilogram
<b>m<sup>3</sup></b>	metre küp
<b>mL</b>	mililitre
<b>mm</b>	milimetre
<b>mg</b>	miligram
<b>cm</b>	santimetre
<b>MJ</b>	megajul
<b>cSt</b>	santistoks

### Kısaltmalar Açıklamalar

<b><i>Daf</i></b>	Kuru külsüz temel
<b>Dp</b>	Parçacık boyutu
<b>FBP</b>	Final kaynama noktası
<b>FT-IR</b>	Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
<b>GC-MS</b>	Gaz kromatografisi-kütle spektroskopisi
<b>HDO</b>	Hidrodeoksijenasyon
<b>HHV</b>	Üst ısıl değer
<b>IBP</b>	Başlangıç kaynama noktası
<b>LHV</b>	Düşük ısıl değeri
<b>OP</b>	Organik faz
<b>PA</b>	Pik alanı

<b>PAH</b>	Poliaromatik hidrokarbonlar
<b>RT</b>	Alıkonma zamanı
<b>SD</b>	Standart sapma
<b>TGA</b>	Termogravimetrik analiz
<b>WS</b>	Ceviz kabuğu
<b>WT</b>	Granüle atık lastik kauçuğu



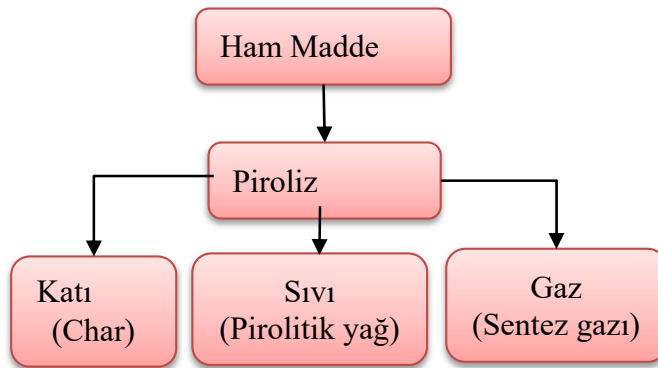
## 1. GİRİŞ

Enerji, günlük yaşantımızda gerçekleştirdiğimiz birçok aktivitenin ve çeşitli endüstriyel uygulamaların en önemli tüketim parametreleri arasında yer almaktadır. Dünya nüfusunun hızlı artışı ile birlikte endüstriyel alanlarda yaşanan çeşitlilik ve ilerleme eğilimi nedeniyle enerjiye olan mevcut talep de küresel olarak hızla artmaktadır [1]. Dünyanın sürekli aratan bu enerji ihtiyacı, bugün hala büyük oranda petrol, kömür ve doğalgaz gibi fosil kökenli enerji kaynaklarından karşılanmaktadır [2]. Ancak bu kaynakların mevcut üretilebilir rezerv miktarlarının hızla azalması ve aynı zamanda dünya üzerinde orantısız bir dağılıma sahip olması [3], özellikle enerji bakımından büyük oranda dışa bağımlı olan ülkeler açısından önemli bir sorun olarak ortaya çıkmaktadır. Ayrıca, dünya genelinde büyük oranda enerji ihtiyacının karşılandığı bu fosil kökenli enerji kaynaklarının doğrudan ya da dolaylı olarak kullanımının, çevre ve insan sağlığı üzerindeki potansiyel olumsuz etkileri (iklim anomalileri ve hastalıkların görülme sıklığında yaşanan artış vb.) de söz konusudur. Bu olumsuz durumlar; mevcut sınırlı enerji kaynaklarının verimli ve çevreci bir biçimde kullanılabilirliğini sağlamanın yanı sıra ayrıca bunlara alternatif olabilecek yeni enerji kaynaklarının kullanılabilirliğinin sağlanmasını da öncelik haline getirmiştir. Mevcut kaynaklara alternatif olabilecek enerji kaynakları olarak; çeşitli yenilenebilir enerji kaynakları (biyokütle, rüzgâr, güneş, jeotermal, gelgit (dalga), hidroelektrik, hidrojen vb.) yanı sıra özellikle petrol ve biyokütle kökenli çeşitli katı atıklar ön plana çıkmaktadır. Ayrıca bu çerçevede günümüzde çeşitli katı atıklardan alternatif yakıt üretimi amaçlı araştırmaların büyük çoğunluğu, çeşitli tarımsal ve endüstriyel biyokütle atık ve yan ürünler (odun talaşı, yağlı tohum küspesi, çeşitli kabuklu kuruyemiş atıkları, pirinç kabuğu, karasal enerji bitkileri vb.) ile petrol kökenli çeşitli atıklar (çeşitli plastik atıkları, atık lastik vb.) üzerinde gerçekleştirilmektedir. Bu kapsamda ayrıca hammadde yüklemesi olarak biyokütle, organik karbon ve sıvı yakıtların sürdürülebilir ve yenilenebilir tek kaynağıdır ve bunun yanı sıra uygun özellikli biyokütle hammaddesinin belirlenmesi; çeşitli çevresel kaygıların giderilmesi, küresel ısınmanın hafifletilmesi ve geleneksel yakıtların yerini alabilecek yüksek kaliteli biyoyakıtların üretilmesi açısından hayati bir aşamadır [4]. Diğer yandan biyokütle materyalinin önemli yapısal bileşen (selüloz, hemiselüloz, lignin vb.) miktarlarının yanı sıra % sabit karbon, % uçuculuk, % nem, üst ısı değeri (HHV), yığın yoğunluğu vb. gibi daha birçok özellik değerleri, onun enerji kaynağı olarak değerlendirilmesi açısından oldukça önemli parametrelerdir. Bu parametre değerleri,

biyokütle materyalinin türüne ve yetiştirildiği bölgenin coğrafi koşullarına ve/veya uygulanan tarım tekniklerine bağlı olarak farklılaşmaktadır.

Çeşitli atık biyokütle kaynakları, yaygın bir biçimde özellikle taşra kesimlerde ısı enerjisi üretmek amaçlı olarak doğrudan yakma şeklinde klasik yöntemle değerlendirilmektedir. Ancak, biyokütle kaynaklarının bu şekilde değerlendirilmesi, hem faydalı ısı enerjisi kaybı hem de çevre ve hava kirliliğine olası katkı nedeniyle dezavantajlı bir yöntemdir. Bu olumsuzluklar dikkate alındığında bu kaynaklar; daha yüksek katma değerli, farklı fiziksel formlardaki çeşitli enerji içerikli ürünlere (biyoyakıt, sentez gazı, gaz yakıt, katı yakıt, çeşitli kimyasallar, aktif karbon ham materyali, metalürjik kok, vb.) çevre dostu ve düşük maliyetli dönüşüm teknolojileri vasıtasıyla dönüştürülmelidir. Karbon içerikli birçok sentetik ve doğal atık malzeme, çevre dostu termokimyasal dönüşüm süreçleri aracılığıyla başarılı bir şekilde yüksek katma değerli ürünlere dönüştürülebilmektedir. Bu kapsamda uygulanan termokimyasal dönüşüm süreçleri gazlaştırma, süperkritik sıvı ekstraksiyonu, piroliz ve doğrudan sıvılaştırma olarak bilinir [4]. Ancak, piroliz prosesi; sıcaklık, reaksiyon zamanı, ısıtma hızı, inert gaz akış hızı vb. gibi süreç parametrelerinin optimizasyonunun kolay bir biçimde gerçekleştirilebilmesi ve işletme ve kurulum maliyetlerinin diğer termokimyasal dönüşüm süreçlerine kıyasla daha düşük olması nedeniyle biyoyakıt üretimi için yaygın bir biçimde kullanılmaktadır [5].

Piroliz; Şekil 1’de şematize edildiği üzere doğal ve sentetik karbon içerikli çeşitli materyallerin, havasız ortamda ve belirli süreç koşulları altında termal parçalanma süreci olarak tanımlanabilir.

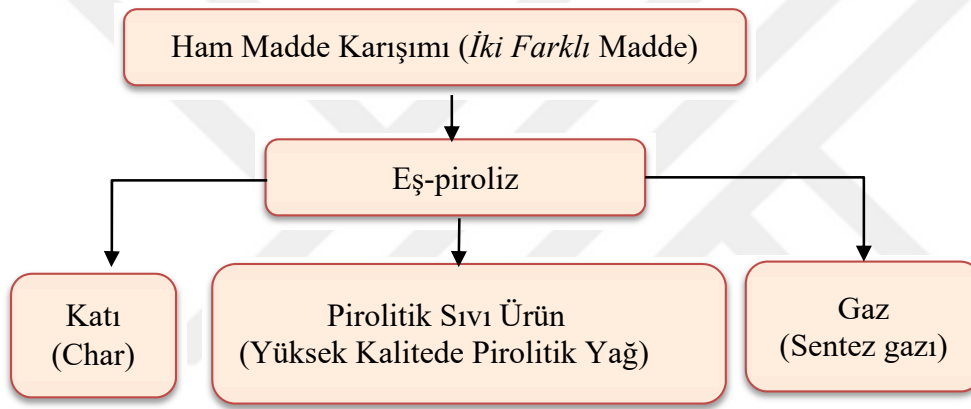


Şekil 1.1 Piroliz Süreci ve Ürünler

Bu sürecin tamamlanması neticesinde hammadde yüklemesine kıyasla oldukça yüksek katma değerli ve farklı fiziksel formlarda ürünler elde edilir. Ürünler gerekli ön iyileştirme süreçleri neticesinde, birçok alanda nihai ürün, katkı ya da hammadde yüklemesi olarak kullanılabilirlik özelliği kazanabilmektedirler. Biyokütle piroliz işleminde elde edilen ürünlerin miktarları (% verim) ve bazı önemli fizikokimyasal özellikleri (yakıt ve kimyasal hammadde üretimi açısından); kullanılan yükleme materyali biyokütlenin cinsine, piroliz türüne, reaktör tipine ve çalışma şartlarına bağlı olarak farklılaşmaktadır. Piroliz esnasında selüloz, hemiselüloz ve lignin gibi biyokütlenin polimerik zincirli yapısal bileşenlerinin parçalanması (depolimerizasyon) sonucu, çok sayıda bileşiğin karışımı olan koyu kahve renkli kompleks bir karışım olan sıvı ürün (pirolitik sıvı, pirolitik yağ, biyoyağ vb.) elde edilir. Kimyasal olarak bu ürün; asitler, alkoller, ketonlar, aldehitler, fenoller, eterler, esterler, şekerler, furanlar, azotlu bileşikler ve çok yönlü kullanıma sahip daha birçok önemli organik bileşiğin karışımıdır [6]. Ayrıca, yapılan araştırmalarda sonucunda elde edilen farklı biyoyağ örneklerinde 300'ün üzerinde organik bileşiğin varlığının saptandığı ifade edilmiştir [7]. Bu zengin kimyasal bileşim biyoyağa, geleneksel yakıtlar ile yüksek değerli kimyasalların üretiminin gerçekleştirilebildiği biyorafineriler için hammadde yüklemesi olarak kullanılabilirlik özelliği sağlamaktadır [8]. Fakat pirolitik tabanlı biyoyağ; yüksek oksijen ve su içeriğinden dolayı düşük ısı değer, gum (sakız) oluşumuna neden olan termal olarak kararsız bileşen içeriği, korozyon ve faz kararsızlığı (faz ayrışması oluşumu eğilimi gösterme durumu) vb. gibi daha birçok istenmeyen özelliklerinden dolayı mevcut motorlarda doğrudan yakıt olarak kullanılamaz [9,10]. Bu nedenle üretilen biyoyağın, hidrojen ve katalizör kullanımı eşliğinde illaki iyileştirilmesi gerekir ki, bu durum da; prosesin çok kompleks ve maliyetli olmasına neden olur [11]. Biyoyağ iyileştirme süreçlerinde ana öncelik, yapıdaki oksijen içeriğinin giderilmesidir. Bu amaç kapsamında kullanılan iyileştirme teknikleri arasında en yaygın kullanılanları, katalitik kraking ve hidrodeoksijenasyon (HDO) süreçleridir. Ancak bu iyileştirme süreçleri de bireysel bazı dezavantajlı yönleri sahiptirler. Katalitik kraking prosesi yüksek katalizör maliyeti ve ekstra katı atık oluşumu gibi istenmeyen yönleri sahip iken, hidrodeoksijenasyon (HDO) ise; katalizör, yüksek basınç ve ileri düzey donanım gereksinimlerinden dolayı kompleks ve maliyetli bir süreç olma özelliğindedir [12]. Bu durumlara dikkate alındığında söz konusu iyileştirme işleminin, mevcut süreçlere alternatif olabilecek etkinlikte, düşük maliyetli ve daha az işlem gerektiren uygulanabilir özellikli bir süreçle gerçekleştirilmesi son derece önem arz etmektedir. Bu kapsamda, ideal özellikte sentetik sıvı yakıt üretimi çerçevesinde yeterli derecede etkinlik ve kolay uygulanabilirlik özellikleri nedeniyle biyokütle eş-piroliz



(birlikte piroliz) tekniği ümit verici alternatif bir dönüşüm yöntemi olarak ön plana çıkmaktadır [12]. Aşağıda Şekil 2’de şematize edildiği gibi eş-piroliz; en az iki farklı türde hammadde içerikli bir karışımın kullanımını gerektirir ve farklı hammadde içerikli bir karışımın, belirli en uygun koşullar altında ve havasız ortamda ısıl parçalanma işlemine tabi tutulması şeklinde gerçekleştirilen bir süreçtir. Eş-piroliz uygulaması ile kullanılan hammadde yüklemesindeki her bir materyalin bireysel piroliz işlemleri neticesinde elde edilen ürünlere kıyasla daha üstün nitelikli katı, sıvı ve gaz ürünler elde edilir. Ayrıca, biyokütle eş-pirolizi; biyokütle bireysel pirolize kıyasla daha karlı olup, aynı zamanda ticari gelişim yönünden de bir potansiyele sahiptir [13].



Şekil 1.2 Eş-piroliz süreci ve ürünler

Biyokütlenin bireysel pirolizinden elde edilen pirolitik yağa kıyasla, çeşitli petrol kökenli polimerik atık materyallerin (atık lastik vb. gibi) pirolizinden elde edilen pirolitik yağlar; genel olarak daha yüksek H/C ve daha düşük O/C molar oran içerik değerlerine sahiptirler. Elde edilen pirolitik yağın; alternatif sıvı ya da yakıt katkısı olarak kullanılabilirlik özelliğinde olması açısından yüksek H/C ve düşük O/C oran değerlerine sahip olması arzu edilir. Ayrıca ürünün oldukça düşük oksijen içerikli olması; kararlılık, yüksek ısıl değer içeriği, yakıt performansı vb. gibi daha birçok yakıt kalite parametreleri açısından da oldukça önemlidir. Ayrıca, H/C molar oranı biyokütle kaynaklarının hidrokarbonlara dönüştürülmesinde hayati bir rol üstlenmektedir [11]. Ancak çeşitli biyokütle kaynakları düşük hidrojen içerikli oldukları için, bunların bireysel pirolizinden elde edilen sıvı ürünler, petrol türevi çeşitli sıvı yakıtlara kıyasla dikkate değer oranda düşük H/C molar oran içerik değerli olmaktadır. Bu durum; bireysel biyokütle pirolizinden elde edilen sıvı ürünün, alternatif sıvı yakıt ya da yakıt katkısı olarak kullanılabilirliği açısından dezavantaj oluşturmaktadır. Bu nedenle biyokütle kaynaklarının alternatif sıvı yakıt ya da yakıt

katkısına dönüştürülebilirliğinin mümkün kılınması açısından, biyokütlenin bir hidrojen verici bir unsurla (plastik vb.) birlikte pirolizi cazip bir seçenek olarak ortaya çıkmaktadır. Çünkü lignoselülozik biyokütle materyalinden üretilen yakıtın H/C molar oranını artırmak ve O/C molar oranını da minimize etmek için eş-piroliz yönteminin kullanılabileceği belirtilmektedir. Kullanılan plastik materyal hidrojen sağlayarak, eş-piroliz esnasında biyokütle-türevli oksijenatlı bileşiklerin hidrdeoksijenasyonunu destekler [14-16]. Ayrıca, eş-piroliz esnasında gerçekleşen sinerjik etki aynı zamanda nihai ürün dağılımını ve biyo-yağ kalitesini de önemli derecede etkiler [11]. Ayrıca biyokütlenin plastik ile birlikte piroliz (eş-piroliz) neticesinde yüksek verimle aromatik hidrokarbon üretilmesi mümkün olmaktadır [11]. Böylelikle yüksek aromatik içerikli olarak elde edilen eş-piroliz sıvı ürünü, yüksek katma değerli çeşitli aromatik yapıları petrokimyasalların üretimi noktasında hammadde yüklemesi olarak kullanılabilirlik yönüne sahip olmaktadır. Dahası, eş-piroliz; eş-pirolitik sıvı ürünü bireysel piroliz sıvı ürünlerine kıyasla daha yüksek kalitede olmasından dolayı, sıvı ürünün hidrokarbon yakıtlara dönüştürülmesi için uygulanması gereken iyileştirme süreçlerinden (katalitik hidrdeoksijenasyon vb.) kaynaklı maliyet artışını azaltma potansiyeline sahiptir [12]. Diğer taraftan, biyokütle ve atık lastiğin bireysel pirolizinden elde edilen sıvı ürünler sınırlı karışabilirliğe sahip olup, bu ürünlerin stabil bir karışımını elde etmek için emülgatör kullanılması gerekir [17] ki, bu durum ekstra rafinasyon maliyetine yol açar. Fakat, hammadde karışımının eş-piroliz esnasında meydana gelen radikalik etkileşimlere bağlı olarak gerçekleşen sinerjik etkilerin stabil bir sıvı ürün elde edilebilirliğine olanak sağladığı bildirilmiştir [12]. Bu bağlamda da eş-piroliz, biyokütle ile atık lastiklerin eş-pirolizinden elde edilen sıvı ürünün mevcut rafinerilere entegre edilebilirliğinin yanı sıra uygulanış basitliği ve etkinliği nedeniyle de umut verici ve ilgi çekici bir süreç olarak bildirilmektedir [18]. Diğer taraftan, doğada doğal şartlar altında bozunumu uzun zaman (en az 100 yıl) gerektiren petrol türevi çeşitli plastik atıkların eş-piroliz teknolojisiyle katma değer oluşturacak şekilde değerlendirilmesi durumu, ayrıca bu tür atıkların çeşitli yaşam ortamları üzerinde oluşturacağı muhtemel olumsuz çevresel etkilerin önlenmesi açısından da oldukça önemlidir. Bütün bu açıklamalar genel olarak değerlendirildiğinde; lignoselülozik biyokütle kaynaklarının (ceviz kabuğu, badem kabuğu, vb.) petrol türevi çeşitli atık materyaller (atık lastik, çeşitli plastik atıkları vb.) ile birlikte pirolizi, uygun fizikokimyasal özellikte ve yüksek katma değerli çeşitli ürünler elde etme noktasında ümit verici bir süreç olarak ön plana çıkmaktadır.

## 2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Çalışmanın bu bölümünde öncelikli olarak hem ceviz kabuğu ve atık lastik materyalleri üzerine gerçekleştirilmiş bireysel piroliz hem de atık lastik ile farklı türdeki biyokütle karışımlarının eş-piroliz çalışmalarının önemli sonuçlarına yer verilmiştir. Ayrıca, bu çalışmada ham materyal olarak kullanılacak olan biyokütle atık materyali olan ceviz kabuğu ile atık lastiğin fizikokimyasal özellikleri ve atık üretim potansiyeli üzerine yapılmış önemli bazı kapsamlı araştırmaların sonuçlarına aşağıda özet olarak sunulmuştur.

Shah ve ark. 2021[19] tarafından üç farklı ceviz kabuğu örneklerinin 550°C sıcaklıkta piroliz edilmesi ile maksimum %44,7 verimle elde edilen biyoyağın 26-27,3 MJ/kg üst ısıl değerli ve ayrıca karbonil, metoksi, fenoller ve karboksil grup gibi oksijenli bileşiklerce zengin içerikli olduğu belirlenmiştir. Netice olarak bu koşullarda elde edilen biyoyağ ürününün, fırınlar için yakıt ve gerekli bir dizi iyileştirmeler sonucunda yağlayıcı ve yüksek katma değerli ürünlerin üretimi için hammadde yüklemesi olarak kullanılabilirdiği ifade edilmiştir. Rasol ve ark. (2018)[20] tarafından ceviz kabuğu üzerinde farklı ısıtma hızlarında, önemli kinetik ve termodinamik parametrelerin belirlenmesine yönelik yapılan termal çalışmalar neticesinde ceviz kabuğunun; ekonomik ve çevresel açıdan piroliz için ham materyal olarak kullanılabilirliğinin uygunluğu ortaya konulmuştur.

Onay ve ark. (2004) [21] ceviz kabuğunu sabit-yataklı bir piroliz reaktöründe 500°C piroliz çalışma sıcaklığı ve diğer belirli parameter koşulları altında piroliz etmişlerdir. Yapılan çalışmalar neticesinde %31,2 maksimum verimle biyoyağ elde edildiği bildirilmiştir.

Gupta ve ark. (2019)[22] tarafından ceviz kabuğu, sabit yataklı bir reaktörde 300-600°C aralığında farklı sıcaklıklarda ve belirli diğer süreç koşulları altında pirolizlenmiştir. Elde edilen sıvı ürün çeşitli fizikokimyasal özellikler (viskozite, yoğunluk, ısıl değer, fonksiyonel grup içerik dağılımı vb.) yönünden detaylı olarak karakterize edilmiştir. Karakterizasyon neticesinde sıvı ürünün, yakıt katkısı ya da değerli kimyasalların üretimi içinde hammadde kaynağı olarak uygunluk özelliği taşıdığı belirlenmiştir.

Açıkalın ve Karaca (2017)[23] tarafından, ceviz kabuğunun 500°C çalışma sıcaklığı, 30 dakika alıkonma zamanı ve 150 mL/dakika inert gaz akış hızı koşulları altında piroliz edilmesi neticesinde % 48,2 verimle elde edilen sıvı ürünün, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> arası karbon sayılı yüksek oksijenatlı içeriğe sahip kompleks bir karışım olduğu rapor edilmiştir.

Shah ve ark. (2018) [24] tarafından, dört farklı ceviz kabuğu numunesi üzerinde gerçekleştirilen fiziko-kimyasal karakterizasyon çalışmaları neticesinde 13,8-17,4 MJ/kg ısı değer içerikli olan bu numunelerin termokimyasal dönüşüm yoluyla enerji üretimi için hammadde olarak uygunluk potansiyeline sahip oldukları bildirilmiştir.

Banar ve ark. (2012) [25] tarafından, atık lastik materyalinin (TDF) sabit yataklı bir reaktörde 400°C piroliz sıcaklığı ve 5°C/dakika ısıtma hızı koşulları altında pirolizlenmiştir. Yapılan çalışmada %38,8 maksimum verimle elde edilen pirolitik yağ üzerinde gerçekleştirilen yakıt özellikleri (HHV, yoğunluk, viskozite, parlama noktası, distilasyon ve elementel bileşim) analiz çalışmaları sonucunda, pirolitik yağın dizel yakıtına benzer yakıtsal özelliklere sahip olduğu belirtilmiştir.

Yazdani ve ark. (2019) [26] tarafından döner fırın bir reaktörde atık lastik piroliz ürünleri üzerine çalışma sıcaklığının etkisi araştırılmıştır. 400-1050°C sıcaklık aralığındaki farklı sıcaklıklarda yapılan çalışmalar sonucunda, 550°C sıcaklıkta maksimum %44 verimde biyoyağ elde edilmiştir. Ayrıca sıcaklık arttıkça gaz verimi artarken, char veriminin azaldığı gözlemlenmiştir.

Čepić ve ark. (2021) [27] tarafından yapılan atık lastik pirolizi üzerine farklı sıcaklıklarda yapılan çalışmalarda, atık lastiğin termokimyasal dönüşümünün 200-500°C sıcaklık aralığında gerçekleştiğini ve maksimum %43,6 verimli biyoyağın 500°C çalışma sıcaklığında elde edildiğini ve ayrıca üretilen biyoyağın da yakıt olarak kullanılabilceği bildirilmiştir.

Alvarez ve ark. (2019) [18] tarafından, lignoselülozik biyokütle (çam ağacı atığı ve odun talaşı) ve atık lastik numunelerinin farklı oranlarda karışımları (biyokütle / atık lastik : 100/0, 75/25, 50/50, 25/75 ve 0/100) 500°C sıcaklıkta piroliz edilmiştir. Yapılan çalışmalar neticesinde elde edilen yağın verimleri %55,2-71,6 arasında olduğu belirlenmiştir. 50/50 oranlı karışımın pirolitik yağının, yapılan karakterizasyon çalışmaları neticesinde sırasıyla %14,5 su, %11,1 aromatik hidrokarbonlar ve %9,7 fenoller ihtiva ettiği saptanmıştır. Biyokütleyle atık lastik eklemenin biyoyağa kıyasla daha üstün özellikli (daha yüksek karbon ve daha düşük su ve oksijen içeriği) ve diğer yandan da daha yüksek kükürt içerikli eş-pirolitik yağ ürününün oluşumuna neden olduğu raporlanmıştır.

Shah ve ark. (2019) [28] tarafından, pamuk sapına (CS) atık lastik (WT) katkısının eş-piroliz sıvı ürününün miktarı ve kalitesi üzerine etkisinin araştırılması amacıyla farklı karışım oranlarındaki (CS/WT : 1/0, 4/1, 3/2, 2/3 ve 0/1) hammadde karışımları üzerinde belirli şartlar altında (550°C, 20°C/dak ve 50 mL/dak azot gazı) yapılan piroliz çalışmaları sonucunda maksimum %48 yağ verimine CS/WT : 2/3 oran değerli karışımın eş-pirolizinde ulaşılmıştır. Elde edilen yağ ürünün organik fazı (OP) üzerinde yapılan detaylı karakterizasyon çalışmaları sonucunda, atık lastik katkısının sıvı ürünün verimini ve kalitesini eş-pirolizin sinerjik etkisinden dolayı artırdığını tespit edilmiştir.

Uçar ve Karagöz (2014) [29] tarafından, çam fıstığı kabukları (PNS) ile atık lastik (ST) numunelerinin farklı oranlardaki karışımlarını (PNS/ST: 1/1, 2/1, 4/1, 1/2 ve 1/4) belirli proses şartları (500°C, 5°C/dak, 60 dak ve 50 mL/dak inert gaz) altında piroliz edilmiş olup, neticede eş-piroliz sıvı ürününün çam fıstığı kabuğunun yalnız pirolizinden elde edilen sıvıya göre daha yüksek karbon ve daha düşük oksijen içerikli olduğu bildirilmiştir.

Farooq ve ark. (2018) [30] tarafından, buğday samanı (WS) ile atık lastik (WT) numunelerinin farklı oranlardaki karışımlarını (WS/WT: 1/0, 4/1, 3/2, 2/3 ve 0/1) belirli proses şartları (500°C, 20°C/dak, 30 dak ve 50 mL/dak inert gaz) altında piroliz edilmiş olup, neticede maksimum verimli eş-piroliz sıvı ürün, WS/WT: 2/3 oran değerindeki karışımın pirolizinden elde edilmiştir. Eş-piroliz şartlarında elde edilen sıvı ürünün hem kalitesi (daha yüksek ısı değer, karbon ve hidrojen içerik değerlerinin yanı sıra daha düşük oksijen içeriği) hem de verimi, buğday samanının yalnız pirolizinden elde edilen sıvı ürüne kıyasla daha yüksek olmuştur.

Khan ve ark. (2021) [31] tarafından, pirinç samanı (RS) ile atık lastik (WT) numunelerinin farklı oranlardaki karışımlarını (WT/RS: 20/80, 40/60, 60/40 ve 80/20) 550°C sıcaklıkta piroliz edilmiş olup, neticede maksimum verimli eş-piroliz sıvı ürün (% 45), WT/RS: 80/20 oran değerindeki karışımın pirolizinden elde edilmiştir. Pirinç samanının yalnız pirolizinden % 36 verimle elde edilen sıvı ürüne kıyasla eş-piroliz şartlarında elde edilen maksimum verimli sıvı ürün, aromatikler ve olefinik bileşikler yönünden daha zengin içerikli olurken, oksijenli bileşik içeriği bakımından ise daha düşük içerik değerli olarak bildirilmiştir.

Abnisa ve ark. (2015) [32] tarafından yapılan çalışmada, palmye kabuğu ve atık lastik numunelerinin farklı oranlarındaki (PS/WT: 100/0, 75/25, 50/50, 25/75 ve 0/100) karışımları

500°C sıcaklıkta 60 dakika süreyle pirolizlenmiştir. Yapılan çalışmalar neticesinde bireysel piroliz çalışmalarından elde edilen sıvı ürün verimleri palmiye kabuğu için % 43,82 ve atık lastik için % 48,12 olurken, %25; %50 ve %75 atık lastik katkılı karışımların eş-pirolizi ile sırasıyla % 45,16; % 46,22 ve % 48,06 verimli sıvı ürün elde edildiği rapor edilmiştir.

Ahmed ve ark. (2018) [33] tarafından, farklı karışım oranlarındaki (SCB/WT: 1/0, 1/3, 1/1, 3/1 ve 0/1) şeker kamışı küspesi (SCB) ve atık lastik (ST) numuneleri üzerinde 500°C, 20°C/dak ve 50 mL/dak azot gaz şartlarında eş-piroliz çalışmaları yapılmıştır. Yapılan çalışmalar neticesinde maksimum % 49,7 yağ verimine SCB/WT: 1/3 oran değerli karışımın eş-pirolizinde ulaşılmıştır. Bu verim değeri, şeker kamışı küspesinin % 42,1 bireysel piroliz sıvı verim değerinden yüksek olmuştur. Ayrıca, 41 MJ/kg ısı değerli eş-piroliz yağ ürünün, şeker kamışı küspesi bireysel pirolitik yağa kıyasla daha düşük viskoziteli olduğu da ortaya konulmuştur. Netice olarak, eş-piroliz sırasında meydana gelen sinerjik etki nedeniyle daha yüksek verimde ve kalitede sıvı ürün elde edilmiştir.

Hossain ve ark. (2017) [34] tarafından, pirinç kabuğu (RH) ile atık lastik (WT) numunelerinin farklı oranlardaki karışımlarını (WT/RH: 75/25, 50/50, 25/75 ve 0/100) 450°C sıcaklıkta, 10°C/dak ısıtma hızı ve 60 dakika alıkonma zamanı şartlarında piroliz edilmiştir. Gerçekleştirilen deneyler sonucunda maksimum %52 verimle yağ üretimi, WT/RH: 50/50 oran değerindeki karışımın pirolizinden elde edilmiştir. Ek olarak, elde edilen eş-piroliz sıvı ürünün; 5 cSt kinematik viskozite, 75°C parlama noktası ve 33,6 MJ/kg üst ısı değer yönünden ticari dizel yakıtı (viskozite: 5 cSt, parlama noktası: 60-80°C ve 45,18 MJ/kg üst ısı değer) ile mukayese edilebilir özellikte olduğu ortaya konulmuştur.

Türkiye ceviz üretiminde dünyada ilk dört ülke arasında yer almakla birlikte yıllık ceviz kabuğu üretim potansiyelinin tahmini olarak yaklaşık 96,732 ton olduğu bildirilmiştir [23]. Ceviz kabuğu yüksek karbon içerikli ucuz biyokütle materyalidir [35]. Ceviz ağaçları Türkiye genelinde yabani ya da modern bahçecilik biçiminde bulunmasına rağmen, ticari olarak yetiştirilme alanları Hakkâri, Kahramanmaraş, Mersin, Bursa, Denizli, Sakarya, Manisa, İzmir ve Balıkesir illerinde bulunmaktadır [36]. Türkiye İstatistik Kurumu (TÜİK) verilerine göre 2020-2021 piyasa yılı için ceviz üretimi 286,706 ton olarak gerçekleşmiştir [37]. Ceviz kabuğunun, ceviz meyvesinin toplam kütlelerinin % 67'sini oluşturduğu [38] dikkate alınır; 2020-2021 yılı için tahmini yaklaşık kabuk üretim miktarı 192,093 ton olarak hesaplanabilir. Ceviz kabuğu, bol ve kolay olarak temin edilebilirliğinin yanı sıra

ayrıca yüksek lignin içerikli (> % 40) olması yönüyle de, değerli fenollerin ve aromatiklerin üretimi için uygunluk potansiyeline sahip bir tarımsal atık türüdür [39].

Kullanılmış araç lastiklerinin bertarafı, dünya çapında en önemli çevresel atık yönetim problemlerinden biridir. Ömrünü tamamlamış atık lastikler yüksek kalorifik değerli olduğundan dolayı, bu tür malzemelerin sıvı yakıt ya da yakıt katkısı üretimi alanında değerlendirilmesi durumu, hem sürdürülebilir atık yönetimi hem de katma değer oluşturulması bakımından son derece önemlidir. Küresel çapta atık lastik üretim miktarı 17 milyon ton / yıl olarak bildirilmektedir [40].

Yukarıda özetlenen yapılmış çalışmaların, ağırlıklı olarak atık lastikler ile çeşitli biyokütle atıklarının farklı oranlardaki karışımları üzerine gerçekleştirilmiş eş-piroliz çalışmalarından ibaret olduğu görülmektedir. Ancak en kapsamlı ve en güncel literatür bilgimize göre; şu ana kadar atık lastik ile ceviz kabuğunun eş-pirolizi üzerine gerçekleştirilmiş bir çalışmaya mevcut literatürde rastlanılmamıştır. Dolayısıyla bu alanda yapılacak olan eş-piroliz çalışması sonuçlarının, bu alandaki eksikliğin giderilmesi ve ayrıca ilgili bilimsel alana yapacağı muhtemel katkı nedeniyle oldukça önemli olacağı ön görülmektedir. Dahası, sonuçların SCI-Exp. kapsamındaki önemli dergilerde yayınlanması neticesinde de üniversitemizin ve dolayısıyla da ülkemizin bilimsel arenada görünürlük düzeyine önemli oranda katkıda bulunmuş olunacaktır.

## 3.MATERYAL VE YÖNTEM

### 3.1. Materyal

#### 3.1.1. Hammadde

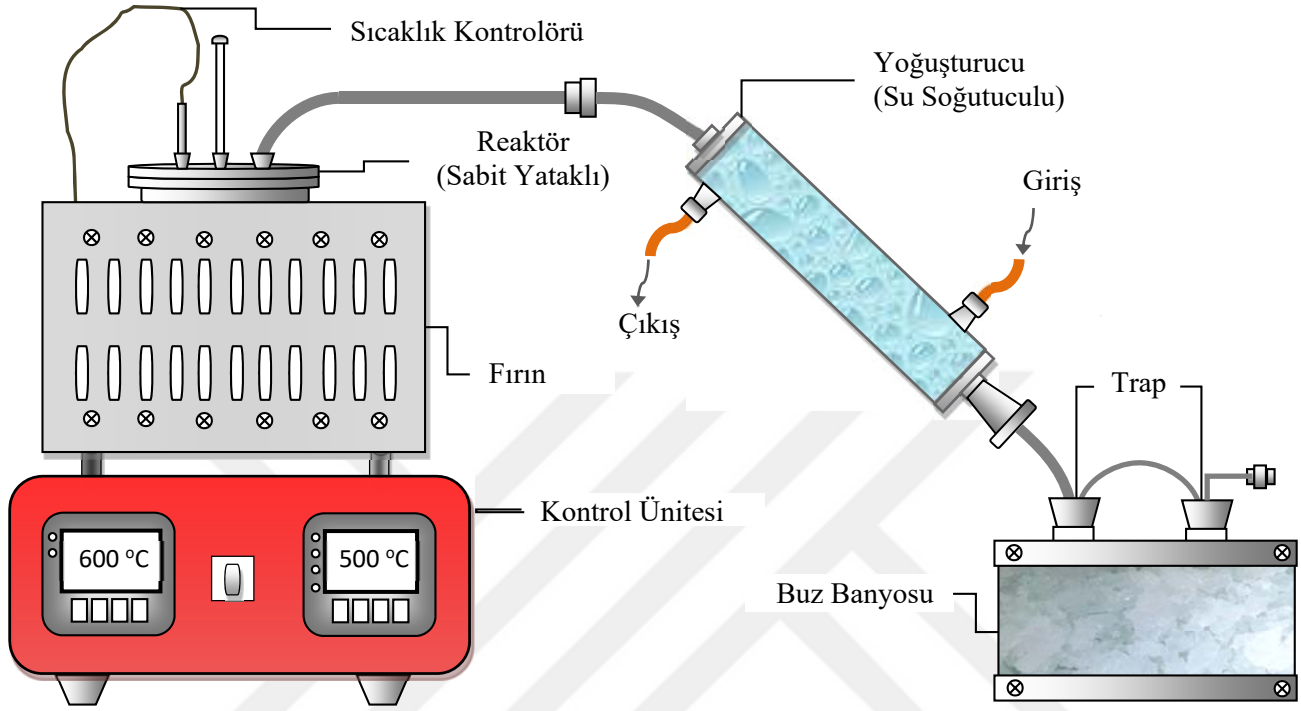
Bu çalışmada, ceviz kabuğu (WS) ve granüle atık lastik kauçuğu (WT) bireysel piroliz ve eş-piroliz çalışmalarında ham madde yüklemesi olarak kullanılmıştır. Söz konusu materyallerden 1-3 mm aralığında parçacık boyutlu granüle atık lastik kauçuğu Ankara ilinde faaliyet gösteren ticari bir firmadan ve ceviz kabuğu ise Kahramanmaraş ili bölgesinden doğrudan üreticiden temin edilmiştir. Piroliz ve karakterizasyon çalışmaları öncesi, ceviz kabuğu ve granüle atık lastik kauçuğu numuneleri laboratuvar koşullarında bekletilerek kurutulmuştur. Kurutulmuş ceviz kabuğu öğütücüde öğütüldükten sonra elekten geçirilmiş ve parçacık boyutu (Dp) 3,5 mm büyük olan elek üstü fraksiyon çalışmanın ileriki aşamalarında kullanılmak üzere temiz, kuru ve sıkı kapaklı plastik kaplarda muhafaza edilmiştir.

#### 3.1.2. Çalışma Ekipman ve Malzemeleri

Piroliz çalışmaları; 316 paslanmaz Cr-Ni malzemeden imal edilmiş 500 mL hacim kapasiteli sabit-yataklı bir rektöre sahip, PID mikroişlemci kontrollü ve maksimum 800°C çalışma sıcaklık şartlarına kadar ısıtma yapabilen UNITERM-URT5080H modelli piroliz sisteminde gerçekleştirilmiştir. Söz konusu sistem Şekil 3. 1’de şematik olarak gösterilmiştir. Bunlara ek olarak, hammadde ve elde edilen ürünlerin çeşitli karakterizasyon süreçlerinde çeşitli cam ve porselen laboratuvar malzemeleri (kapaklı kroze, beher, balon, erlen, ayırma hunisi, süzme hunisi, numune saklama kabı vb.) yanısıra ayrıca çeşitli sarflar (*n*-heptan, diklormetan, susuz sodyum sülfat, cam pamuğu, parafilm vb.) kullanılmıştır. Diğer taraftan çalışmanın farklı aşamalarında belirli işlemlerin gerçekleştirilmesinde laboratuvar tipi rotary evaporatör, analitik terazi, etüv, yüksek sıcaklık fırını, öğütücü, atmosferik distilasyon düzeneği, elek, saf su ve kar buz üretim cihazları, hassas sıcaklık kontrollü su banyosu ve viskozimetre, parlama noktası tayin cihazı (Teknosem, TAN-400) gibi çeşitli donanımlar kullanılmıştır. Ayrıca laboratuvar ortamında olası risklere karşı (patlama, kırılan cam malzeme kaynaklı çeşitli kesik ve yaralanma durumu oluşması, kimyasal dökülmesi, kimyasal buharına maruziyet vb.) gerekli önlemlerin alınması amacıyla, çeşitli laboratuvar



koruyucu donanımları (eldiven, gözlük, maske, laboratuvar çalışmalarına uygun özellikli önlük ve ayakkabı vb.) kullanılmıştır.



Şekil 0.1 Sabit yataklı piroliz sistemi [41, 42].

## 3.2. Yöntem

### 3.2.1. Bireysel ve eş-piroliz

Bireysel piroliz ve eş-piroliz çalışmaları, ~50 g hammadde yüklemesi ile belirli final çalışma sıcaklığı (450-600°C), 10°C/dakika sabit ısıtma hızı ve 60 dakika alıkonma zamanı koşulları ve inert gaz atmosferi altında sabit yataklı piroliz sisteminde gerçekleştirilmiştir. Eş-piroliz çalışmaları, kütlece farklı oranlı karışım (WS/WT: 1/3, 2/2 ve 3/1) numuneleri ile 500°C final çalışma sıcaklığı ve diğer aynı piroliz parametre koşulları altında yapılmıştır. Her bir piroliz deneyinde 60 dakikalık alıkonma süresi sonunda sistem ısıtmayı sonlandırır ve akabinde reaktörün yoğuşturucu ünitesi ile bağlantısı sökülür ve buz banyosunda soğutma işlemine tabi tutulur. Laboratuvar sıcaklık şartlarına kadar sıcaklığı düşürülmüş reaktörün kapağı açılır ve reaktörün içeriği katı bakiye (char), kütesinin belirlenmesi amacıyla dikkatli bir şekilde tartılır. Ardından yoğuşma neticesinde toplama kabında biriken pirolitik sıvı ürün

(sulu faz + organik faz) kütlesi, tartılarak belirlenir. Deney süresince uygulanan soğutma koşulları altında yoğunlaşmayan gaz ürünün kütlesi ise, toplam kütle denkleğinden hesaplanmıştır. Her bir deney aynı çalışma koşulları altında en az üç tekrarlı olarak gerçekleştirilmiştir.

Yapılan deneyler neticesinde elde edilen ürünlere ilişkin kuru-külsüz temelde (*daf*) kütlece yüzde verim değerleri (% Verim, *daf*); söz konusu verilerin ve aşağıda verilen eşitlerin kullanılmasıyla hesaplanmıştır.

$$m_O = m_R \times [1 - (\% Nem + \% Kül) \times 0,01] \quad (3.1)$$

$m_O$  : Kullanılan ham materyalin (R) kuru külsüz (*daf*) bakiye miktarı (g)

$m_R$  : Kullanılan ham materyal kütlesi (g)

$$Y_S (wt. \%, daf) = \frac{m_S}{m_O} \times 100 \quad (3.2)$$

$Y_S$  : Pirolitik sıvı ürün verimi

$m_S$  : Pirolitik sıvı ürün kütlesi (g)

$$Y_K (wt. \%, daf) = \frac{m_K}{m_O} \times 100 \quad (3.3)$$

$Y_K$  : Pirolitik katı ürün verimi

$m_K$  : Pirolitik katı ürün (*char*) kütlesi (g)

$$Y_G (wt. \%, daf) = 100 - [(Y_S (wt. \%, daf) + Y_K (wt. \%, daf))] \quad (3.4)$$

$Y_G$  : Pirolitik gaz ürün verimi

$$\alpha = \frac{m_{O(1)}}{m_{O(2)}} \quad (3.5)$$

$m_{O(1)}$  : Karışımdaki ham materyallerden birinin kuru külsüz (*daf*) bakiye miktarı (g)

$m_{O(2)}$  : Karışımdaki ham materyallerden diğerinin kuru külsüz (*daf*) bakiye miktarı (g)

$\alpha$  : Karışımdaki materyallerin kuru külsüz bakiye oran değeri

$$Y_{S(Co-exp.)} (wt. \%, daf) = \frac{m_{S(Co-exp.)}}{m_{O(2)} \times (\alpha + 1)} \times 100 \quad (3.6)$$

$Y_{S(Co-exp.)}$  : Deneysel eş-pirolitik sıvı ürün verimi

$m_{S(Co-exp.)}$  : Deneysel eş-pirolitik sıvı ürün kütlesi (g)

$$Y_{K(Co-exp.)} (wt. \%, daf) = \frac{m_{K(Co-exp.)}}{m_{O(2)} \times (\alpha + 1)} \times 100 \quad (3.7)$$

$Y_{K(Co-exp.)}$  : Deneysel eş-pirolitik katı (*char*) ürün verimi

$m_{K(Co-exp.)}$  : Deneysel eş-pirolitik katı (*char*) ürün kütlesi (g)

$$Y_{G(Co-exp.)} (wt. \%, daf) = 100 - [Y_{S(Co-exp.)} (wt. \%, daf) + Y_{K(Co-exp.)} (wt. \%, daf)] \quad (3.8)$$

$Y_{G(Co-exp.)}$  : Deneysel eş-pirolitik gaz ürün verimi

$$W_1 = \frac{m_{O(1)}}{m_{O(1)} + m_{O(2)}} \quad (3.9)$$

$W_1$  : Karışımdaki ham materyallerden birinin kuru külsüz bakiye kütle kesri değeri

$$W_2 = \frac{m_{O(2)}}{m_{O(1)} + m_{O(2)}} \quad (3.10)$$

$W_2$  : Karışımdaki ham materyallerden diğerinin kuru külsüz bakiye kütle kesri değeri

$$W_1 + W_2 = 1,0 \quad (3.11)$$

$$Y_{S(Co-cal.)} (wt. \%, daf) = [W_1 \times Y_{S(1)} + (1 - W_1) \times Y_{S(2)}] \times 100 \quad (3.12)$$

$Y_{S(Co-cal.)}$  : Hesaplanan eş-pirolitik sıvı ürün verimi

$Y_{S(1)}$  : Karışımdaki hammaddelerden birinin tekli piroliz kuru külsüz (*daf*) bazda sıvı ürün verimi

$Y_{S(2)}$  : Karışımdaki hammaddelerden diğerinin tekli piroliz kuru külsüz (*daf*) bazda sıvı ürün verimi

$$Y_{K(Co-cal.)} (wt. \%, daf) = [W_1 \times Y_{K(1)} + (1 - W_1) \times Y_{K(2)}] \times 100 \quad (3.13)$$

$Y_{K(Co-cal.)}$  : Hesaplanan eş-pirolitik katı ürün verimi

$Y_{K(1)}$  : Karışımdaki hammaddelerden birinin tekli piroliz kuru külsüz (*daf*) bazda katı ürün verimi

$Y_{K(2)}$  : Karışımdaki hammaddelerden diğerinin tekli piroliz kuru külsüz (*daf*) bazda katı ürün verimi

$$Y_{G(Co-cal.)} (wt. \%, daf) = 100 - [(Y_{S(Co-cal.)} (wt. \%, daf) + Y_{K(Co-cal.)} (wt. \%, daf))] \quad 3.14$$

$Y_{G(Co-cal.)}$  : Hesaplanan eş-pirolitik gaz ürün verimi

$$\Delta Y = (Y_{P(Co-exp.)} - Y_{P(Co-cal.)}) \quad (3.15)$$

$\Delta Y$  : Eş-piroliz çalışmalarında elde edilen ürünün (P), deneysel ve hesaplanan verim değerleri farkı

$Y_{P(Co-exp.)}$  : Deneysel eş-pirolitik ürün verimi

$Y_{P(Co-cal.)}$  : Hesaplanan eş-pirolitik ürün verimi

### 3.2.2. Karakterizasyon

Ceviz kabuğu, granüle atık lastik kauçuğu ve aynı zamanda piroliz çalışmaları neticesinde elde edilen sıvı fiziksel formdaki ürünler, yakıtsal ve hammadde olarak kullanılabilirlik açısından önemli olan bazı parametre değerlerinin tespiti açısından bir dizi karakterizasyon çalışmalarına tabi tutulmuşlardır. Bu kapsamda elementel içerik (CHNS), GC-MS (Gaz kromatografisi-kütle spektrometresi), kaba (kısa) analiz (nem, kül, uçuculuk ve sabit karbon), Üst ısıl değer (HHV) ve alt ısıl değer (LHV), yoğunluk, atmosferik distilasyon, viskozite, parlama noktası, TGA (Termogravimetrik analiz), FT-IR (Fourier transform infrared spektrofotometresi) vb. çeşitli analitik, kromatografik ve spektroskopik analiz çalışmaları, ilgili standart analiz metot ve yöntemlerine göre gerçekleştirilmiştir. Söz konusu analiz çalışmaları İSTE Petrol ve Doğalgaz Araştırma Laboratuvarı, İBTAM (İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi) ve ÇÜMERLAB (Çukurova Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı) merkezlerinde yapılmıştır.

## 4.ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

### 4.1. Hammaddelerin Karakterizasyonu

#### 4.1.1. Fiziko-Kimyasal Analiz

Bu çalışmada hammadde yüklemesi olarak kullanılan ceviz kabuğu (WS) ve granüle atık lastik kauçuğu (WT) numuneleri üzerinde gerçekleştirilen kısa, elementel içerik analiz sonuçları ile birlikte elementel analiz verilerinden hesaplanan H/C molar oran ve ısıl içerik değerleri Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 0.1 Ceviz kabuğu ve granüle atık lastik analiz sonuçları.

Materyal	Ceviz Kabuğu (WS)	Granüle lastik kauçuğu (WT)
<i>Kısa Analiz (wt.%)</i>		
Nem	6,86 ± 0,13	1,20 ± 0,14
Kül	4,01 ± 0,06	5,83 ± 0,48
Uçucu madde	74,60 ± 2,64	60,27 ± 5,56
Sabit Karbon	14,53 ± 2,55	32,71 ± 5,24
<i>Elemental Analiz (wt.%) ve Isıl Değer (MJ/kg)</i>		
C	44,78	65,91
H	6,38	6,89
N	0,12	0,29
S	0,07	1,65
O <sup>a</sup>	44,64	19,43
H/C (molar oran)	1,70	1,25
O/C (molar oran)	0,75	0,22
(H/C) <sup>b</sup> <sub>eff</sub>	0,19	0,77
HHV <sup>c</sup> (MJ/kg)	16,30	28,73
LHV <sup>c</sup> (MJ/kg)	14,91	27,22

<sup>a</sup> Farktan (% O = 100-(%C+%H+%N+%S+%Kül)).

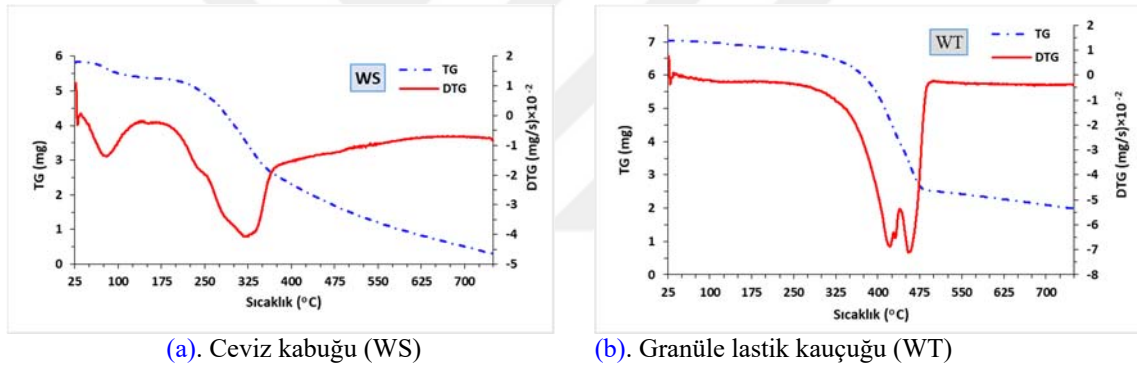
<sup>b</sup> Eşitlikten [43].

<sup>c</sup> Dulong formülü [44].

Çizelge 4.1’de ki kısa analiz sonuçlarından ceviz kabuğun %6,86 nem, %4,01 kül ve %74,60 uçuculuk içerikli olduğu görülmektedir. Kısa analiz kapsamında özellikle nem, kül içeriği ve uçuculuk önemli parametreler arasında yer almaktadır. Yüksek nem içerikli hammadde yüklemesi, termokimyasal dönüşüm esnasında gerçekleşen önemli bozunma reaksiyonlar üzerinde etkili olduğu için elde edilen yağın verimi ve kalitesi olumsuz yönde etkilenir. Buna ek olarak yüksek kül içerikli hammadde ile çalışılması sonucunda ise; reaktörün işletme kapasitesi önemli ölçüde düşük olacağı için üretilen sıvı ürün düşük verimli ve yüksek maliyetli olur. Diğer taraftan yüksek uçuculuk ve daha düşük sabit karbon içerikli hammadde kullanımında sıvı ürünün kalitesi ve verimi daha yüksek olur [45]. Ceviz kabuğunun söz konusu parametre analiz değerlerinin, bir biyokütle materyalinin piroliz prosesi için uygunluk değerleri olan nem<%10, uçuculuk>%65 ve kül<%5 [46] ile uyumlu olduğu görülmüştür. Ayrıca ceviz kabuğu elementel analiz sonuçlarının, literatürde yer alan sonuçlarla [23,47] büyük oranda uyumluluk içinde olduğu görülmüştür. Yüksek H/C = 1,70 ve oldukça düşük O/C = 0,75 oran değerleri, ceviz kabuğunun ısı enerjisi üretimi amaçlı doğrudan yakıt olarak kullanıma da uygunluk özelliği taşıdığı söylenebilir. Ayrıca, diğer hammaddenin (WT), ceviz kabuğuna kıyasla daha yüksek karbon (%65,91) ve hidrojen (%6,89) içerik ve ayrıca daha düşük oksijen (%19,43) ve O/C = 0,22 molar oran değerlerine sahip olduğu görülmektedir. Bu nedenlerden dolayı da atık lastiğin daha yüksek enerji içerikli (HHV = 28,73 MJ/kg) olduğunu söyleyebiliriz. Ayrıca, hammaddenin hidrojen içeriğinin, biyoyağın kalitesi, ısı değeri ve oksijen içeriği üzerinde önemli derecede etkili olduğu bildirilmektedir [48]. Bu çerçevede bir başka önemli değerlendirme parametresi de (H/C)eff. molar oran değeridir. Biyokütlenin pirolizinden elde edilen biyoyağın sahip olduğu yüksek oksijen, yüksek asitlik ve düşük ısı değeri gibi kusurların sorumlusu olarak düşük (H/C)eff değeri işaret edilmektedir [49]. Ceviz kabuğunun oldukça düşük (H/C)eff = 0,19 değerinin, biyokütle kaynakları için bildirilen (H/C)eff = 0-0,3 [48,49] değer aralığı ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir. Pirolitik biyoyağın bu dezavantajlı yönlerini iyileştirmek için biyokütle kaynaklarının yüksek (H/C)eff değerli atık lastik gibi materyallerle birlikte piroliz edilmesi son derece önemlidir. Çünkü eş-piroliz sırasında yüksek (H/C)eff değerli atık lastik (WT) katkısı uçucu ürünleri iyileştirmek hidrojen verici olarak davranırken, biyokütle de atık lastiğin bozunumunu için aktivatör olarak faaliyet sergiler [48]. Bu durumlar dikkate alındığında, daha kaliteli (zengin hidrokarbon içeriği), daha kararlı ve yüksek ısı değeri pirolitik yağ üretimi için; ceviz kabuğunun granüle lastik kauçuğu ile birlikte pirolizi (eş-piroliz) cazip bir seçenek olarak ön plana çıkmaktadır.

#### 4.1.2. Termogravimetrik analiz (TGA)

Granüle lastik kauçuğu ve ceviz kabuğu numunelerinin bireysel ve eş-piroliz çalışmaları öncesi termal bozunum davranışlarının incelenmesi ve uygulanan şartlarda sıcaklık artışına bağlı olarak gerçekleşen önemli yapısal kütle kayıp değerler aralıklarının tespiti ve yorumlanması açısından, TGA analizi oldukça faydalı bir tekniktir. Bu amaçla 7,0230 mg granüle lastik kauçuğu, ceviz kabuğu (5,8220 mg) ve ayrıca 4,2270 mg WS/WT: 1/3, WS/WT: 2/2 (5,3390 mg) ve 3,9810 mg WS/WT: 3/1 farklı karışım oranlı numuneler üzerinde; 40 mL/dak azot gazı (N<sub>2</sub>) atmosferi altında 10 K/dak ısıtma hızı ile 25-750oC sıcaklık aralığında TGA analizi gerçekleştirilmiştir. Bireysel ve karışım numunelerinin TG ve DTG eğrileri, analiz verilerinin kullanılmasıyla çizilmiş ve sırasıyla Şekil 4.1 ve Şekil 4.2'de grafik olarak düzenlenmiştir.



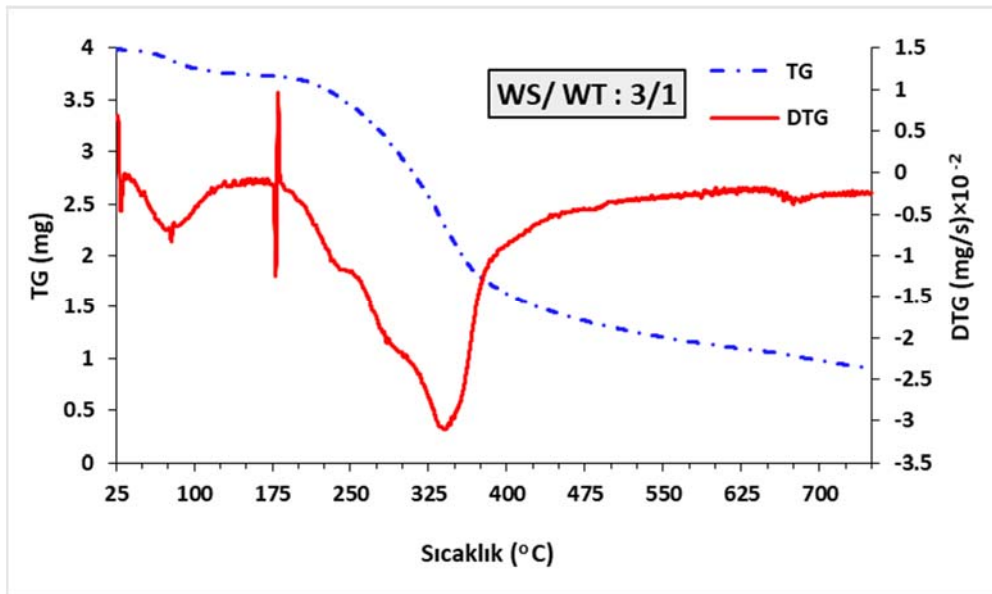
Şekil 0.1 Ceviz kabuğu ve granüle lastik kauçuğu TG ve DTG eğrileri

Şekil 4.1(a)'da ceviz kabuğunun TG ve DTG eğrilerini değerlendirildiğinde; ilk önemli kütle kaybının ~%7,30 oranında 39-146oC sıcaklık aralığında gerçekleştiği görülmüştür. Bu sıcaklık aralığında gerçekleşmiş kütle kaybının, lignoselülozik materyal ceviz kabuğunun yapısındaki nemin [38,50] ve ekstraktif uçucuların uzaklaşmasından kaynaklı olduğu düşünülmektedir. İkinci önemli kütle kaybı ise; 205-392oC sıcaklık aralığında ~%49,74 olarak gerçekleşmiştir. Yüksek oranda kütle kaybından dolayı aktif piroliz bölgesi [38] olarak adlandırılan bu bölgedeki kütle kaybı, ceviz kabuğunun selüloz ve hemiselüloz bileşenlerinin yoğun bir biçimde bozunmasına [38,51] atfedilebilir. Ayrıca ~%35,93 oranındaki düşük hızdaki kütle kayıpların yer aldığı 392-750oC arası nihai bozunma bölgesi, ligninin bozunmasına ve karbonizasyon süreçlerinin gerçekleşmesine [52] dayandırılabilir. Ayrıca 500oC üzerindeki sıcaklık değerlerinde kütle kayıp hız

değerlerinin de oldukça düşük olduğu görülmektedir. Netice olarak ceviz kabuğunun 500°C' kadar olan toplam kütle kaybı değerinin, ~%74,09 olarak gerçekleşmiş olduğu belirlenmiştir. Aktif piroliz bölgesinde gerçekleşen yüksek toplam kütle kaybı değeri (%49,74) > %45 [38] olduğu için ceviz kabuğunun piroliz için hammadde yüklemesi olarak kullanılabilirlik potansiyeline sahip olduğunu göstermektedir.

Bir diğer hammadde olan granüle lastik kauçuğunun Şekil 4.1(b)'deki TG ve DTG eğrilerini incelediğimizde 327-500°C sıcaklık arasında ~48,67% oranında gerçekleşen önemli kütle kaybı bölgesi, yapıdaki doğal kauçuğun bozunumu [30] kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Çünkü önceki çalışmalarda [29,30] doğal kauçuğun termal bozunumunun 300-500°C arasında gerçekleşmiş olduğu rapor edilmiştir. Bu noktadan sonraki sıcaklık değerleri için kütle kaybı hız değerleri oldukça düşük olarak gerçekleşmiş olup, bu bölge (500-750°C) için toplam kütle kaybı değeri ~%7,48 olarak hesaplanmıştır. Netice olarak numunenin büyük orandaki termal bozunumu, 500°C sıcaklık değerinde gerçekleşmiştir.

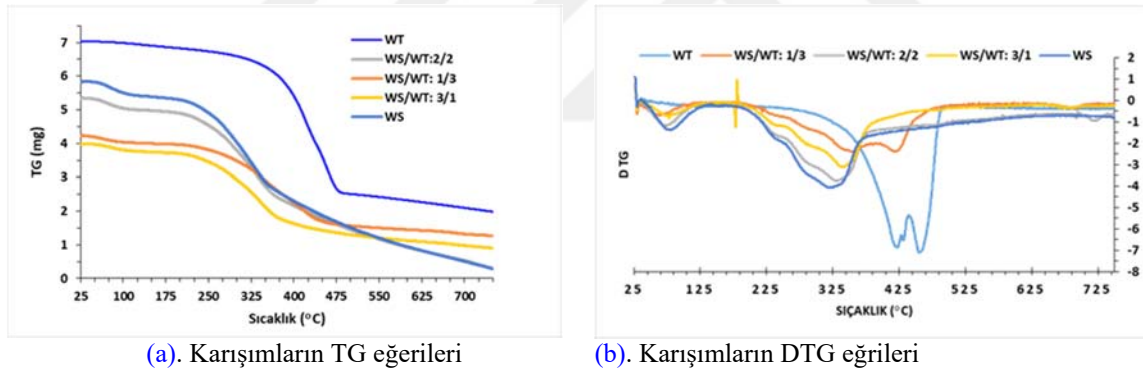
Diğer taraftan karışımın termal bozunma davranışını incelemek amacıyla farklı karışım oranlarındaki numuneler üzerinde TGA analizi gerçekleştirilmiştir. WS/WT: 3/1 karışım numunesinin TG ve DTG eğrileri Şekil 4.2'de verilmiştir.



Şekil 0.2 WS/WT: 3/1 oranlı karışım numunesinin TG ve DTG eğrileri



Karışım numunesinin (WS/WT: 3/1) Şekil 4.2’de TG ve DTG eğesilerini incelediğimizde, önemli bozunma bölgelerinin Şekil 4.1(a) verilen ile büyük oranda benzeştiği ancak bozunma hızı değerleri bakımından önemli farklılıkların olduğu gözlemlenmiştir. 500oC kadar olan toplam yüzde kayıp değeri ~%67,33 gerçekleşmiştir. Bu noktaya kadar olan teorik kayıp ~%78,70 olarak hesaplanmıştır. Deneysel değerin teorik değerden daha düşük gerçekleşmesi durumu, radikaller arasındaki etkileşimlerden kaynaklanan ikincil reaksiyonlar esansında oluşan uçucu bileşiklerin geriye kalan katı üzerine adsorpsiyonuna bağlanabilir ki, bu durum daha düşük kütle kayıp oranına yol açabilir [53,54]. Bu fark, karışımın eş-piroliz ürünlerin dağılımı ve fizikokimyasal özellikleri üzerinde muhtemel sinerjik etkilere neden olabilir [18]. Karışımın 500oC’nin üzerinde kütle kayıp oranları göreceli olarak çok düşük olduğu için bu değer, piroliz için final çalışma sıcaklık değeri olarak kabul edilebilir. Karışım içindeki oran farkının bozunum sıcaklık aralığı ve kütle kayıp hızı üzerine muhtemel etkisini değerlendirmek amacıyla farklı oran içerikli karışımların TG ve DTG eğrileri Şekil 4.3’de verilmiştir.



Şekil 0.3 Farklı oranlardaki karışımların TG ve DTG eğrileri

Şekil 4.3’ de yer alan TG ve DTG eğrilerini değişim eğilimine baktığımızda; karışımların önemli kütle kayıp oranlarının 195-500oC sıcaklık aralığında gerçekleştiğini görmekteyiz. Ayrıca karışım içindeki granüle lastik namesinin bulunma oranı arttıkça ceviz kabuğunun söz konusu aralıktaki kütle kayıp hızına kıyasla daha düşük kütle kayıp hızı değerlerinin söz konusu olduğunu görmekteyiz. Artan lastik katkısıyla daha düşük kütle kayıp hızı değerlerinin oluşması durumu, lastik üretim aşamasında kullanılan ve ceviz kabuğunun termal bozunumunu engelleyen inorganik dolgu malzemesinin varlığına [55] dayandırılabilir. Netice olarak yüksek lastik katkı oranlı numunelerin kullanımı, piroliz sürecini olumsuz yönde etkileme potansiyelini taşımaktadır. Bu yüzden optimal lastik katkı

oranın belirlenmesi, yüksek verim ve kalitede pirolitik yağ üretimi bakımından oldukça önemlidir.

## 4.2. Piroliz Çalışmaları

### 4.2.1. Bireysel piroliz çalışmaları ve sıcaklık etkisi

Çalışmanın bu bölümünde bireysel ve eş-piroliz çalışmalarında uygulanacak olan en uygun final piroliz sıcaklık değerini belirlemek amacıyla belirli partikül boyut değerli ceviz kabuğu (WS) ve granüle lastik kauçuğu (WT) numunelerinin her biri üzerinde ayrı ayrı olmak üzere ilgili literatürde maksimum verimli sıvı ürün üretimi amaçlı eş-piroliz çalışmaları için öngörülen 400-600oC sıcaklık aralığında [32] 50oC bir sıcaklık artışı ile 450, 500, 550 ve 600oC'da oluşan dört farklı sıcaklık değerinde, sabit 10oC/dakika ısıtma hızı ile inert ortamda sabit yatak reaktörlü piroliz sisteminde bir dizi piroliz deneyleri gerçekleştirilmiştir. Piroliz çalışmaları her sıcaklık değeri için aynı koşullar altında üç tekrarlı olarak gerçekleştirilmiştir.

Ceviz kabuğu üzerinde yapılan bireysel piroliz çalışmalarına ilişkin olarak elde edilen ürün verim değerleri, Çizelge 4.2 ve Şekil 4.4 olarak düzenlenmiştir.

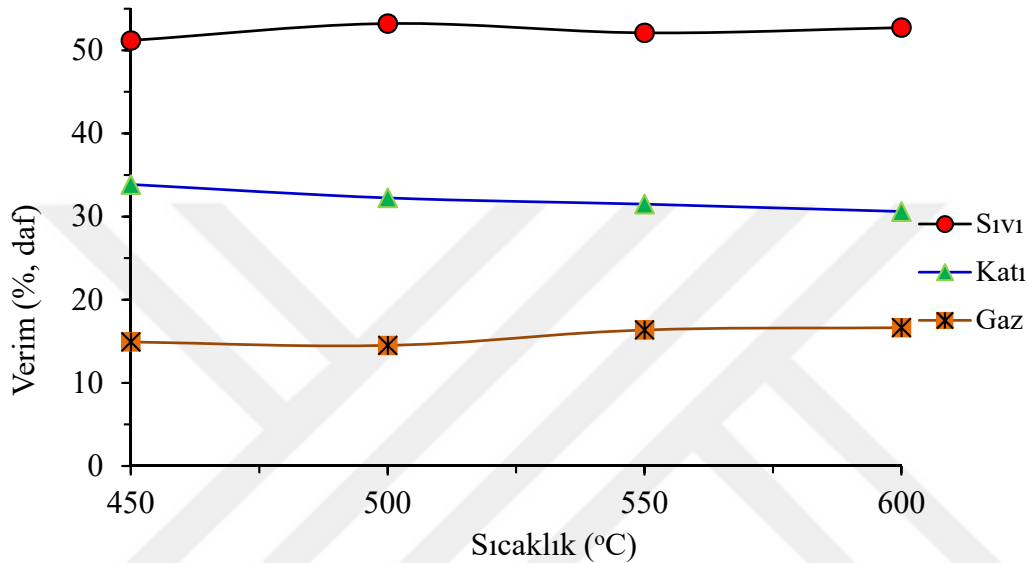
Çizelge 0.2 Ceviz kabuğu (WS) bireysel piroliz ürün verimleri

Sıcaklık (°C)	Piroliz Ürünleri					
	Verim (% , <i>daf</i> )					
	Sıvı	±SD	Katı	±SD	Gaz	±SD
450	51,19	1,32	33,87	0,91	14,93	2,01
500	53,23	0,55	32,26	0,34	14,51	0,75
550	52,11	0,68	31,51	0,27	16,38	0,95
600	52,74	1,14	30,61	0,50	16,65	0,87

*daf*: kuru-külsüz temelde

Çizelge 4.2 ve Şekil 4.4'de görüldüğü gibi 450oC sıcaklıkta %51,19 olan sıvı ürün verimi, 500oC çalışma sıcaklığı için %53,23 maksimum değerine ulaşmıştır. Bu noktadan sonraki daha yüksek sıcaklık değerleri için sıvı ürün verimi daha düşük olarak gerçekleşmiştir. 450oC'de %33,87 olan katı ürün verimi sıcaklık artışıyla sürekli olarak azalarak 600oC için

%30,61 olarak gerçekleşmiştir. Son olarak 450°C sıcaklıkta %14,93 olan gaz ürün verimi, 500°C için %14,51'e düşmüş ve sonraki yüksek sıcaklıklarda gaz ürün veriminde sürekli olarak artış meydana gelmiştir. Bütün bu verilerden netice olarak 500°C sıcaklıktan sonraki yüksek sıcaklık değerinde sıvı ürün ve katı ürün verim değerleri azalırken, gaz verim değerlerinde artış meydana geldiği görülmüştür.



Şekil 0.4 Ceviz kabuğunun piroliz ürün verimleri üzerine sıcaklığın etkisi

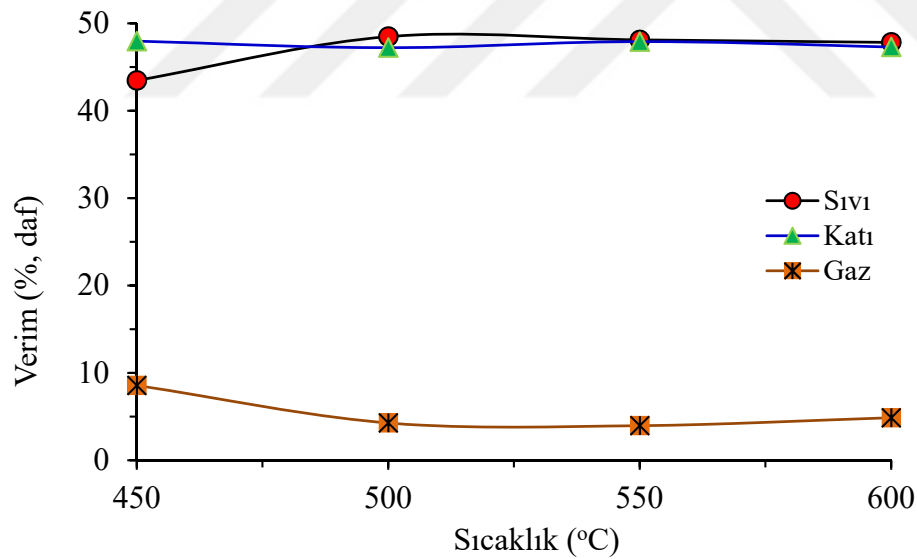
Bu durumun; daha önceki farklı çalışmalarda da rapor edildiği gibi soğutma koşullarında yoğunlaşabilir uçucu organik moleküllerin yüksek sıcaklıklarda ikincil reaksiyonlara maruziyeti [19,23] ve ayrıca oluşan katı ürünün ileri gazifikasyonundan [23] kaynaklandığı ön görülmektedir. Maksimum sıvı ürün veriminin elde edildiği 500°C optimal piroliz sıcaklığı olarak belirlenmiştir. Bu sonuç, önceki çalışmaların [56,22-23] sonuçları ile uyumlu olmuştur. Diğer taraftan, ikinci seri piroliz deneyleri aynı çalışma şartları altında sıcaklığın diğer yükleme materyali piroliz ürün verim değerleri üzerine etkisini incelemek amacıyla tekrarlanmıştır. Granüle lastik kauçuğu numunesi (WT) üzerinde yapılan ikinci seri bireysel piroliz çalışmalarına ilişkin olarak elde edilen ürün verim değerleri, Çizelge 4.3 ve Şekil 4.5 olarak düzenlenmiştir. Çizelge 4.3 ve Şekil 4.5'de yer alan veriler 450°C de %43,48 olan pirolitik sıvı ürün verim değerinin artarak 500°C için %48,50 maksimum değere ulaştığını ve daha sonraki yüksek sıcaklık değerinde ise sürekli olarak düşüş eğilimi sergileyerek 600°C için %47,84 değerine gerilediği göstermektedir. Ayrıca, piroliz çalışma sıcaklığının 500'den 550°C'ye artırılmasıyla sıvı ürün verimindeki azalma oranının da çok

düşük olduğu görülmektedir. Bir diğer ürün olan katı için 450°C’de %47,96 olarak gerçekleşen verim değeri, artan sıcaklıkla azalarak 600°C için %47,31 değerine gerilemiştir. Üçüncü piroliz ürünü gaz için 450°C final çalışma sıcaklığında %8,56 olarak gerçekleşen verim değeri, 600oC çalışma sıcaklığında %4,86’ya düşmüştür.

Çizelge 0.3 Granüle lastik kauçuğu (WT) bireysel piroliz ürün verimleri

Sıcaklık (°C)	Piroliz Ürünleri					
	Verim (% <i>, daf</i> )					
	Sıvı	±SD	Katı	±SD	Gaz	±SD
450	43,48	0,81	47,96	1,80	8,56	1,40
500	48,50	1,59	47,23	1,10	4,27	0,99
550	48,12	0,34	47,92	0,28	3,96	0,62
600	47,84	0,89	47,31	0,71	4,86	0,70

*daf*: kuru-külsüz temelde



Şekil 0.5 Granüle lastik kauçuğu piroliz ürün verimleri üzerine sıcaklığın etkisi

Bu sonuçlara bakıldığında optimal piroliz çalışma sıcaklık değerinin 500oC olduğu görülmektedir. Bu sonucun ayrıca TGA analiz sonuçları ile de uyum içinde olduğu görülmektedir. Optimal sıcaklık değerinden daha yüksek sıcaklık değerlerinde sıvı ve katı ürün verimlerinde düşüş ve gaz ürün veriminde artış görülmüştür. Bu durumunun nedeni olarak, yaygın bir biçimde ilgili birçok önceki çalışmada [1] da belirtildiği gibi soğutma koşullarında yoğuşabilecek özellikteki organik buharların ikincil kreaking ve aynı zamanda

oluşan ara katı ürün char'ın da ileri gazifikasyona uğraması olarak bildirilebilir. Ayrıca, bu kısım içinde belirlenen optimal 500oC sıcaklık değerinin, atık lastik orijinli çeşitli hammaddelerin pirolizi üzerine rapor edilmiş bir çok çalışmanın sonuçlarıyla [1,27] desteklendiği görülmüştür. Diğer taraftan aynı piroliz koşullara altında 500oC da ceviz kabuğunun pirolizinden elde edilen pirolitik sıvı ürün verim değerinin (%53,23), granüle lastik kauçuk numunesinin verim değerinden (%48,50) daha yüksek olmuştur. Bu durumun; Çizelge 4.1'de görüldüğü gibi ceviz kabuğunun daha yüksek uçuculuk içeriğine sahip olmasından [18] kaynaklandığı ön görülmektedir.

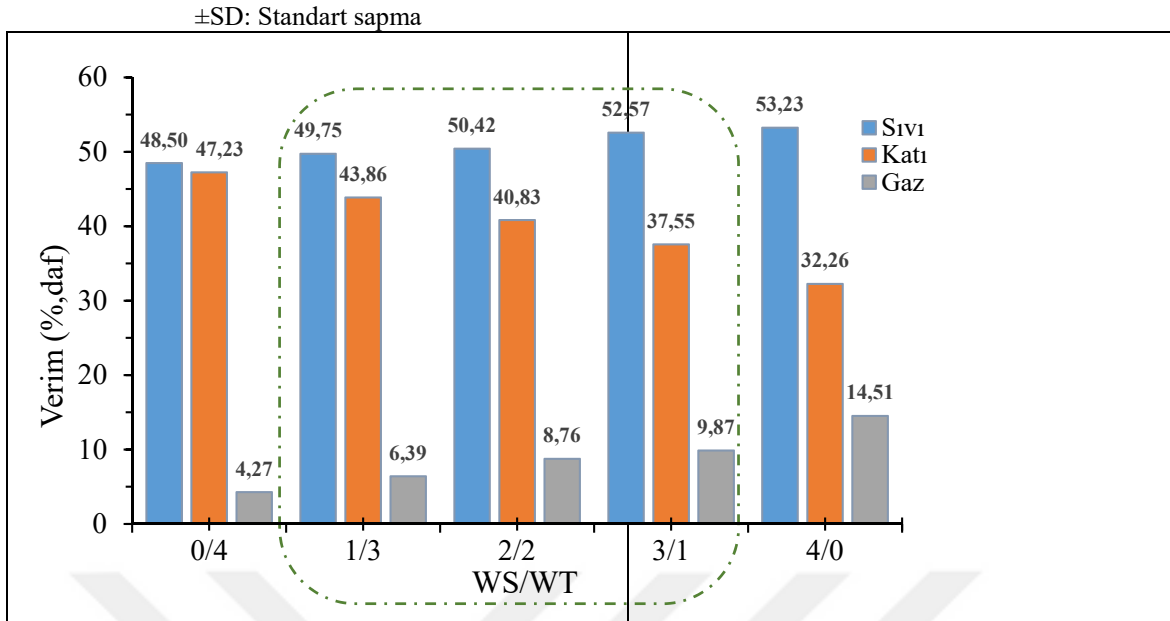
#### 4.2.2. Eş-Piroliz Çalışmaları ve Katkı Oran Etkisi

Çalışmanın bu bölümünde öncelikle eş-piroliz çalışmaları için uygun sıcaklık değerinin belirlenmesi amacıyla ceviz kabuğu, granüle lastik kauçuğu ve farklı katkı oranlı karışım numuneleri üzerinde gerçekleştirilen TGA analiz sonuçları ile bireysel piroliz verimleri birlikte değerlendirilmiştir. Yapılan değerlendirmeler neticesinde; ceviz kabuğu ve granüle atık lastik numunesi içeren farklı katkı oranlı karışımların eş-pirolizi (birlikte pirolizi) için en uygun final piroliz çalışma sıcaklığının 500oC olduğu belirlenmiştir. Biyokütle kaynaklarının özellikle atık lastik gibi petrol kökenli çeşitli malzemeleri ile birlikte pirolizi neticesinde, bireysel piroliz sıvı ürününe kıyasla daha kararlı yapıda [53], daha düşük su ve oksijen içerikli ve ayrıca daha yüksek karbon içerikli [18] ve yüksek ısıl değerli pirolitik yağ elde edilebilmektedir. Bu kapsamda daha üstün özellikli pirolitik yağ üretimi amacıyla farklı katkı oranlı karışım numuneleri üzerinde (WS/WT: 1/3, 2/2 ve 3/1) aynı piroliz koşulları (500oC, 10oC/dakika ve 60 dakika) altında gerçekleştirilen eş-piroliz ile birlikte bireysel piroliz sonuçları karşılaştırmalı olarak Çizelge 4.4 ve Şekil 4.6 olarak düzenlenmiştir.

Çizelge 0.4 Farklı katkı oranlı karışımların piroliz ürün verimleri

Katkı Oranı (WS/WT)	Piroliz Ürünleri					
	Verim (% , <i>daf</i> )					
	Sıvı	±SD	Katı	±SD	Gaz	±SD
0/4	48,50	1,59	47,23	1,10	4,27	0,99
1/3	49,75	0,90	43,86	0,47	6,39	0,51
2/2	50,42	1,07	40,83	0,87	8,76	0,38
3/1	52,57	0,28	37,55	0,15	9,87	0,36
4/0	53,23	0,55	32,26	0,34	14,51	0,75

*daf*: kuru-külsüz temelde

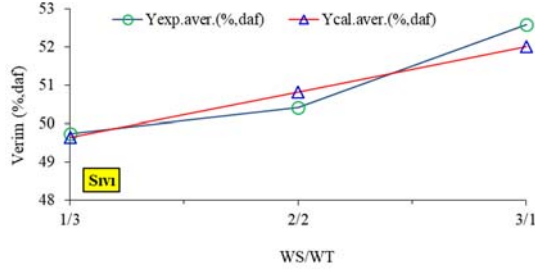


Şekil 0.6 Farklı katkı oranlı karışımların piroliz ürün verimleri üzerine etkisi

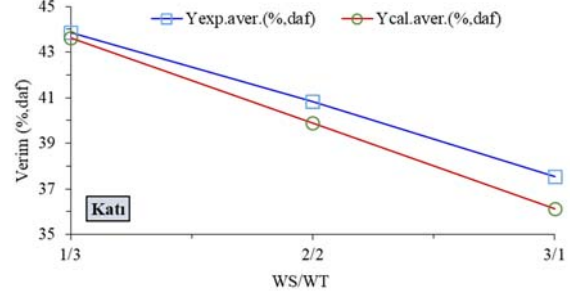
Çizelge 4.4 ve Şekil 4.6’da verilen datalar değerlendirildiğinde; en uygun bireysel piroliz şartlarında elde edilmiş %53,23 sıvı ve %14,51 gaz verimlerine kıyasla, WS/WT: 3/1 katkıli karışım numunesinin eş-piroliz şartlarında sıvı (%52,57) ve gaz (%9,87) verimleri daha düşük olmuştur. Bu katı oranındaki (WS/WT:3/1) eş-piroliz sıvı ve gaz verimleri; lastik katkı oranı arttıkça daha da azalarak WS/WT: 1/3 oranlı numune için sırasıyla %49,75 ve %6,39 verim değerlerine gerilemiştir. Ancak, ceviz kabuğu bireysel piroliz katı verimine (%32,26) kıyasla WS/WT: 3/1 katkı oranlı numunenin eş-piroliz katı ürün verim değeri (%37,55) daha yüksek olmuş ve artan lastik katkısıyla da sürekli olarak artarak WS/WT: 1/3 katkı oranlı numunesi için %43,86 olarak gerçekleşmiştir. Artan lastik katkı oranıyla eş-piroliz ürünlerinden sıvı ve gaz verimlerinde sürekli olarak düşüş gerçekleşirken, katı ürün veriminde ise sürekli olarak artış meydana gelmiştir. Netice olarak, lastik katkı oranının artışıyla eş-piroliz ürün verimlerinde gözlemlenen bu değişim eğilimlerinin, önceki çalışmalarda [57,58] gözlemlenen verim değişim eğilimleri ile uyumlu olduğu görülmüştür. Ayrıca katı verimindeki sürekli artışın da, kullanılan lastik materyalinin yüksek sabit karbon ve kül içerikli olmasından [57] ya da lastik radikalleri ile ceviz kabuğu radikalleri arasındaki artan ikincil reaksiyonlardan [58] kaynaklı olduğu düşünülmektedir.

Eş-piroliz çalışmalarında yüksek derecede stabiliteye ve kaliteye sahip pirolitik yağ eldesinde, yüksek pozitif sinerjik etkisinin gerçekleştiği optimal katkı oran değerinin tespiti oldukça önemlidir. Bu amaçla farklı katkı oranlı (WS/WT) numenlerin eş piroliz

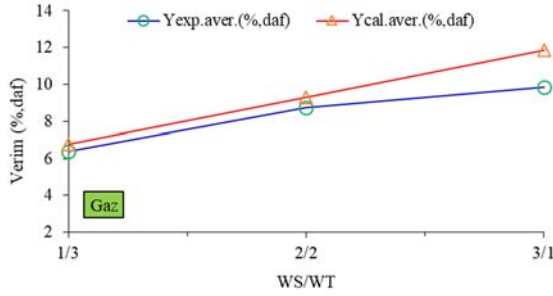
çalışmalarından elde edilen ürünlere ilişkin hesaplanmış deneysel, teorik ve fark ( $\Delta Y$ ) verim değerleri Şekil 4.7’de sunulmuştur.



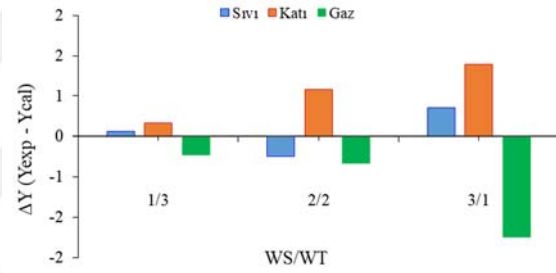
(a). Eş-piroliz sıvı ürün verimleri.



(b). Eş-piroliz katı ürün verimleri.



(c). Eş-piroliz gaz ürün verimleri.



(d). Eş-piroliz ürün verimleri üzerine sinerjik etki.

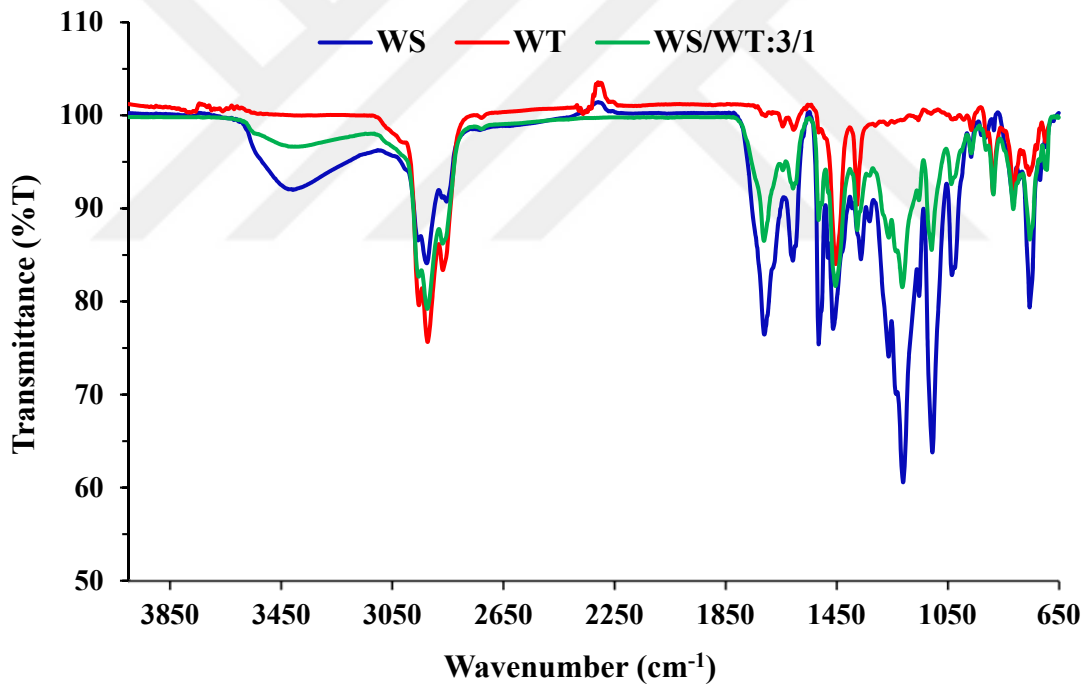
Şekil 0.7 Eş-piroliz ürünleri üzerine katkı oranının sinerjik etki düzeyi

Şekil 4.7’de verilen sonuçlar bütün olarak incelendiğinde; sıvı ürün verimi açısından en büyük pozitif sinerjik etkisinin ( $\Delta Y > 0$ ), WS/WT: 3/1 en küçük lastik katkı numunenin eş-pirolizinden elde edilmiş olduğu görülmektedir. Bu durumun, düşük lastik katkı oranlarında biyokütlenin, birim lastik katkı kütlesi başına daha fazla serbest radikal üretmesinden (bağ kırılımını artıran) kaynaklı olduğu [57] öngörülebilir. Katı ürün veriminin, artan lastik katkı oranıyla deneysel verim değerlerinin daima teorik olarak hesaplanan verim değerlerinden daha yüksek olması nedeniyle bütün katkı oran değerlerinde pozitif sinerjik etkinin gerçekleşmiştir. Gaz ürün verimlerinin artan lastik katkı oranıyla gaz ürün veriminin sürekli olarak azaldığı ve deneysel verim değerlerinin de bütün katkı oran değerleri için sürekli olarak hesaplanan verim değerlerinde daha küçük olduğu ve neticede de bütün noktalarda negatif sinerjik etkinin gerçekleştiği görülmüştür. Sonuçta, pirolitik sıvı ürün açısından en yüksek pozitif sinerjik etki değerinin görüldüğü WS/WT: 3/1 katkı oran değerinin eş-piroliz için optimal katkı oran değeri olarak kabul edilmiştir.

### 4.3. Pirolitik Sıvı Ürünlerin Karakterizasyonu

#### 4.3.1. FT-IR analizi

Pirolitik sıvı ürünlerin yapısında bulunan kimyasalların önemli organik fonksiyonel gruplarının varlığının tespiti ve ayrıca piroliz ve eş-piroliz sırasında gerçekleşen yapısal ve bileşimsel değişimlerin anlaşılması [33] açısından oldukça faydalı spektroskopik analiz tekniklerinden biri de FT-IR analizidir. Bu amaçla, optimal bireysel (WS ve WT) ve eş-piroliz (WS/WT:3/1) pirolitik sıvı ürünlerin her birinin malten (n-heptan da çözünen fraksiyon) fraksiyonu üzerinde yapılan analiz neticesinde elde edilmiş 650-4000  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısı aralıklı FT-IR spektrumları Şekil 4.8’de karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



Şekil 0.8 Pirolitik sıvıların malten fraksiyonlarının FT-IR spektrumları

Şekil 4.8’deki spektrumunda görülen absorpsiyon bantlarını, önemli fonksiyonel grupların görüldüğü belirli dalga sayısı değer aralıkları bakımından değerlendirdiğimizde; 3200-3600  $\text{cm}^{-1}$  arasında yer alan O-H gerilme bantları alkollerin veya fenolik bileşiklerin varlığını işaret eder [28,31]. Bu değer aralığında sadece WS ve WS/WT:3/1 numuneleri için sırasıyla 3383,92  $\text{cm}^{-1}$  ve 3384,96  $\text{cm}^{-1}$  merkezli absorpsiyon bantları gözlemlenmiştir. Bu bantları birbiriyle kıyasladığımızda, WS için görülen bantın şiddetinin diğerininkinden daha büyük
















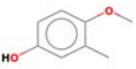





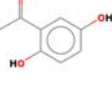



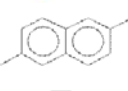





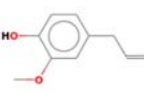

olduğu görülmektedir. Ayrıca eş-piroliz numunesi için daha düşük şiddetli bant görülmesi durumu, lastik katkısının etkisine atfedilebilir ki, bu da daha düşük oksijenat içerikli ürün üretimi açısından bir avantajdır. WS, WT ve WS/WT: 3/1 için 2800-3100 cm<sup>-1</sup> arasında yer alan sırasıyla 2926,49 cm<sup>-1</sup>; 2923,47 cm<sup>-1</sup> ve 2924,65 cm<sup>-1</sup> merkezli C-H gerilme bantları, yapıdaki aromatiklerin ve alkanların varlığına [31] atfedilebilir. Yine bu bölgedeki eş-piroliz bantlarının şiddetinin, WS'ninkinden daha büyük olduğu ancak WT'ninkinden ise daha küçük olduğu görülmüştür. Bu durumun; WT katkısının eş-piroliz sırasında ürününün hidrokarbon içeriğini artırmış ve oksijenat içeriğini düşürmüş olmasından [31] kaynaklı olduğu düşünülebilir. Bir diğer önemli fonksiyonel grup bantları WS ve WS/WT: 3/1 için sırasıyla 1710,53 cm<sup>-1</sup> ve 1711,79 cm<sup>-1</sup> dalga sayısı değerlerinde merkezlenmiştir. Bu pikler, yapıda ketonlar, aldehitler ve karboksilik asitlerin varlığına işaret eden C=O gerilim fonksiyonel grubuna işaret eder [28,30]. Bu pikler alanları bakımından karşılaştırılırsa, WS/WT: 3/1 pirolitik numunenin WS ye kıyasla daha düşük söz konusu bileşik sınıf içerikli olduğunu söyleyebiliriz. Ayrıca bir başka önemli grup bölgesi (950-1300 cm<sup>-1</sup>) kapsamında görülen C-O gerilme ve O-H eğilme fonksiyonel grup pikleri; primer, sekonder ve tersiyer alkoller ile fenolik bileşiklerin varlığını [30] göstermektedir. Bu aralıkta WS için 1034,88 cm<sup>-1</sup>; 1105,24 cm<sup>-1</sup>; 1152,79 cm<sup>-1</sup>; 1210,76 cm<sup>-1</sup> ve 1262,72 cm<sup>-1</sup> de önemli bazı pikler görülmüştür. WS/WT: 3/1 için ise aynı bölge aralığında söz konusu pikler 1037,02 cm<sup>-1</sup>; 1107,98 cm<sup>-1</sup> ve 1213,55 cm<sup>-1</sup> dalga sayı değerlerinde merkezlenmiştir. Yine bu bölgede de diğer bölge aralık piklerinde olduğu gibi benzer durum görülmüş olup WS/WT: 3/1 için söz konusu piklerin alan büyüklüğü, WS'ninkinden oldukça düşük olarak gerçekleşmiştir. Son olarak 650-900 cm<sup>-1</sup> arasında 814,12 cm<sup>-1</sup> (WS), WT (813,79 cm<sup>-1</sup> ve 886,57 cm<sup>-1</sup>) WS/WT:3/1 için ise 813,79 cm<sup>-1</sup> ve 886,57 cm<sup>-1</sup> dalga sayısı değerli C-H eğilme fonksiyonel grup pikleri yapıda aromatik bileşiklerin varlığına [33] atfedilebilir. Bu bantları alan bakımından kıyaslanması durumunda WS/WT: 3/1 numunesinin daha fazla aromatik (benzen ve türevleri gibi) içerikli olması beklenilir. Bu durum, daha düşük oksijenli bileşik içerikli olmasıyla da uyum içinde olmuştur. Daha düşük oksijenat içerikli olma; yapıdaki benzen halkası içeren çeşitli oksijenli bileşiklerin eş-piroliz esnasında gerçekleşen sinerjik etki nedeniyle hidredeoksijenasyon reaksiyonuna maruz kalması neticesinde oksijensiz benzen türevi çeşitli aromatik bileşiklere dönüşümü gösterilebilir. Netice olarak, eş-piroliz işleminin, pirolitik sıvının organik bileşik içerik tür ve dağılımı üzerinde önemli derecede etkili olduğu görülmüştür.


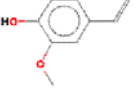
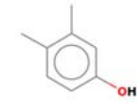
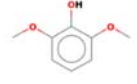
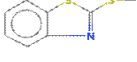
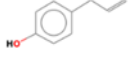
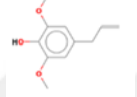
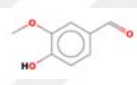

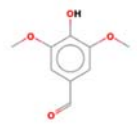
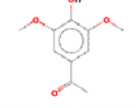
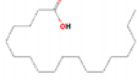

### 4.3.2. GC-MS analizi

Sıvı numunelerin kimyasal bileşik içerik dağılımları hakkında bilgi edinmek amacıyla WS, WT ve WS/WT: 3/1 numunelerinin n-pentan ekstraktları, daha önceki çalışmamızda detaylıları verilmiş analiz metodunun [42] uygulanması ile GC-MS analizine tabi tutulmuştur. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.5 ve Şekil 4.9 olarak düzenlenmiştir.

Çizelge 0.5 WS, WT ve WS/WT: 3/1 pirolitik sıvı ürünlerin n-pentane ekstraktlarının karşılaştırmalı GC-MS analiz sonuçları.

Bileşik ismi	Kapalı formülü	Moleküler formülü [59]	RT (dak.)	PA (%)		
				WS (4/0)	WT (0/4)	WS/WT (3/1)
Benzene, 1,4-dimethyl-	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>		8,748	nd	2,74	2,23
Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethylidene)-	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>		10,797	nd	0,71	nd
Limonene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>		11,753	nd	5,83	11,37
Benzene, 1-methyl-4-(1-methylethyl)-	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>		14,751	nd	3,47	1,06
Furfural	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>		20,742	1,50	nd	nd
Benzene, 1-methyl-4-(1-methylethenyl)-	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>		21,268	nd	2,34	1,51
Benzene, 1-methoxy-4-methyl-	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O		21,274	0,80	nd	nd
Benzene, 2-ethenyl-1,4-dimethyl-	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>		22,315	nd	1,91	nd
Benzene, (2-methyl-1-butenyl)-	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub>		23,648	nd	2,24	2,72
1H-Indene, 2,3-dihydro-4,5,7-trimethyl-	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub>		27,579	nd	1,18	nd
2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>		29,971	0,70	nd	nd
3,4-Dimethoxytoluene	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>		30,172	0,71	nd	nd

Phenol, 2-methoxy-	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>		30,612	5,49	nd	4,15
Phenol, 4-methoxy-3-methyl-	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>		31,356	0,89	nd	nd
2-Cyclopenten-1-one, 3-ethyl-2-hydroxy-	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>		32,020	0,42	nd	nd
Phenol, 2,6-dimethyl-	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O		32,369	0,93	nd	nd
Naphthalene, 1-methyl-	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>		33,353	nd	1,55	nd
Naphthalene, 2-methyl-	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>		33,588	0,51	1,52	4,17
Phenol, 2-methoxy-4-methyl-	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>		33,959	3,63	nd	2,02
Ethanone, 1-(2,5-dihydroxyphenyl)-	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>		34,829	0,47	nd	nd
Phenol	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O		35,075	1,48	nd	2,13
Phenol, 2-methyl-	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O		35,396	1,53	nd	1,80
Phenol, 2,3,5-trimethyl-	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O		36,014	0,21	nd	nd
Naphthalene, 2,6-dimethyl-	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>		37,067	nd	1,23	1,37
Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>		37,112	3,75	nd	nd
Naphthalene, 1,6-dimethyl-	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>		38,589	nd	1,19	nd
Naphthalene, 2,3-dimethyl-	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>		38,755	0,53	nd	nd
Phenol, 4-methyl-	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O		39,126	1,21	nd	3,22
Phenol, 2-methoxy-4-propyl-	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>		41,753	1,00	nd	nd
Phenol, 2-methoxy-4-(2-propenyl)-	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>		45,444	2,37	nd	nd
Naphthalene, 1,4,6-trimethyl-	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub>		45,546	nd	1,19	nd

Naphthalene, 2,3,6-trimethyl-	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub>		45,684	nd	nd	2,41
2-Methoxy-4-vinylphenol	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>		48,064	0,65	nd	nd
Phenol, 3,4-dimethyl-	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O		49,426	0,24	nd	nd
Phenol, 2,6-dimethoxy-	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>		52,201	9,67	nd	4,08
Benzothiazole, 2-(methylthio)-	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> NS <sub>2</sub>		57,027	nd	nd	0,74
Phenol, 4-(2-propenyl)-	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O		60,641	0,36	nd	nd
Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>		61,167	6,29	nd	3,68
Benzaldehyde, 4-hydroxy-3-methoxy-	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>		61,803	0,53	nd	nd
n-Hexadecanoic acid	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>		68,040	2,00	nd	2,03
Benzaldehyde, 4-hydroxy-3,5-dimethoxy-	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>		68,875	1,55	nd	nd
Ethanone, 1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)-	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>		69,642	nd	nd	0,71
Stearic acid	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>		71,644	nd	nd	0,53
9,12-Octadecadienoic acid, methyl ester	C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>		73,298	1,25	nd	nd

RT : Alıkonma zamanı

PA : Pik alanı

nd : tespit edilmedi

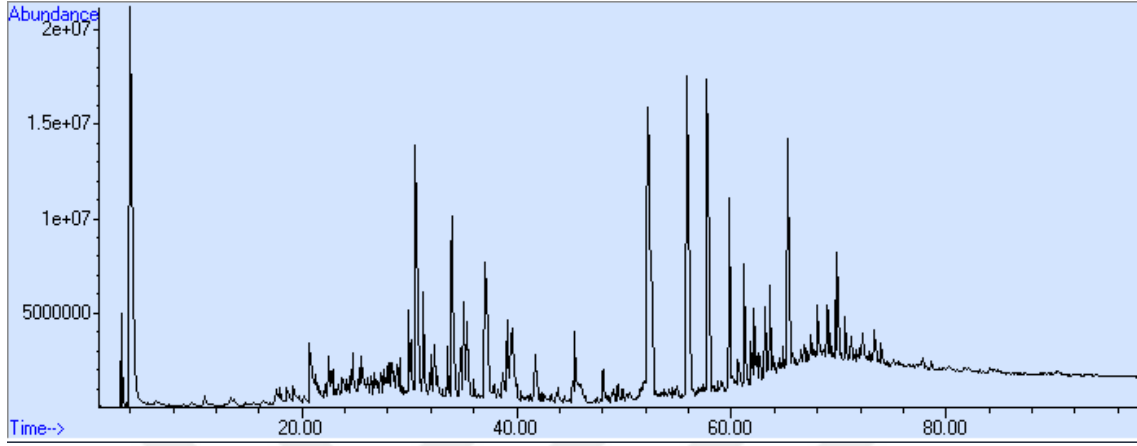
WS numunesinin Çizelge 4.5 de verilen GC-MS sonuçlarına baktığımızda; numunenin C5-C12, C16 ve C19 karbon sayılı önemli bileşik gruplarını ihtiva ettiği görülmektedir. Bu bileşikler arasında başlıca 2,6-dimetoksifenol (% 9,67), 2,6-dimetoksi-4-(2-propenil)fenol (% 6,29), 2-metoksifenol (% 5,49), 4-etil-2-metoksifenol (% 3,75) ve 2-metoksi-4-metilfenol (% 3,63) en yüksek (% pik alanı olarak) değerli bileşikler olmuştur. Ayrıca bileşik sınıf dağılımı % 1,51 benzen ve türevleri (oksijen içerikli), % 3,58 aldehytler, % 1,59 ketonlar, % 39,70 fenoller, % 1,04 poliaromatik hidrokarbonlar (PAH) ve % 3,25 asitler ve

asit türevleri olarak belirlenmiştir. Bunlara ek olarak, pirolitik sıvının taşınması ve depolanması aşamalarında üründe kararsızlığın oluşumuna neden olabilen aldehytler ve ketonların [60] toplam oranı % 5,17 olarak belirlenmiştir. Ayrıca numunede asit ve asit türevli bileşiklerin (%3,25) varlığı, düşük pH ve dolaylı olarak da koroziflik özelliğinin [60] oluşumuna yol açarlar. Bütün bu sonuçlar, WS numunesinin yüksek oranda oksijen içerikli ve özellikle de fenolik bileşikler bakımından zengin yapıda olduğunu ortaya koymaktadır. Bu yüksek fenolik içerik durumu daha önce rapor edilmiş çalışmalar [18,57] ile uyum içinde olmuştur.

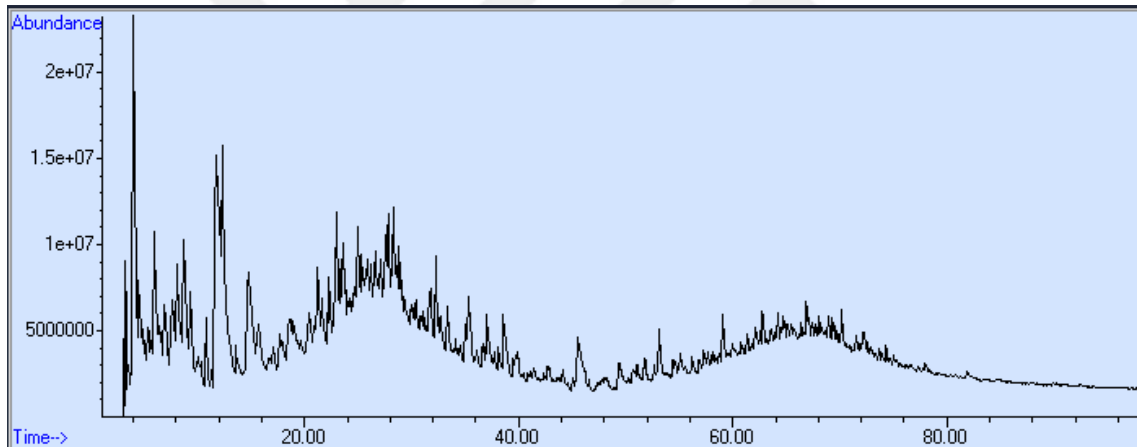
Bir diğer bireysel piroliz sıvı numunesi olan WT sonuçlarından (Çizelge 4.5'e bakınız), söz konusu ürünün C8, C10-C13 karbon sayılı organik bileşiklerden oluştuğu tespit edilmiştir. Ayrıca ürün, yüksek oranda aromatik hidrokarbon içerikli olmakla birlikte % 5,83 limonen, % 3,47 1-metil-4-(1-metiletil)benzen, % 2,74 1,4-dimetilbenzen, % 2,34 1-metil-4-(1-metiletenil)benzen ve % 2,24 (2-metil-1-bütenil)benzen gibi önemli yüksek konsantrasyonlu bileşikler içermektedir. Ürünün kimyasal bileşik sınıf dağılım oran değerleri % 13,88 aromatik bileşikler (% 7,20 alkil benzen türevleri vb.), % 0,71 olefinik bileşikler, % 5,83 terpenik bileşikler ve % 6,68 poliaromatik (PAH) bileşikler şeklinde gerçekleşmiştir. WT numunesinin aromatik bileşiklerce zengin içerikli olduğu görülmüştür. Bu durum, stiren butadien kauçuğun aromatiklik özelliğine [61] bağlanabilir. Ayrıca %7,20 oranında bulunan alkil benzen türevlerinden oluşan mono aromatik hidrokarbon türü bileşikler, özellikle yakıtların oktan sayısını artırıcı [60] özelliktedirler. Bu yönüyle ve ayrıca yüksek ısı değer ve kararlılık özellikleri ile ele alındığında ürün (WT), yakıt ve yakıt katkısı üretiminde hammadde yüklemesi olarak kullanılabilirlik yönü ile dikkat çekmektedir. Ayrıca doğal kauçuğun (poliizopren) termal bozunmasından kaynaklı [62] yüksek miktarda limonen içeriği nedeniyle de çözücü, reçine, yapıştırıcı, koku ve tatlandırıcı üretimi gibi çeşitli endüstriyel alanlarda kimyasal hammadde yüklemesi [63] olarak değerlendirilebilirlik özelliği taşımaktadır.

Eş-piroliz WS/WT: 3/1 sıvı ürününe ilişkin olarak aynı çizelgede yer alan veriler değerlendirildiğinde ürünün C6-C8, C10-C13, C16 ve C18 karbon sayılı bileşikler ihtiva ettiği belirlenmiştir. Ayrıca ürünün başlıca %11,37 limonen, % 4,17 2-metilnaftalen, % 4,15 2-metoksifenol, % 4,08 2,6-dimetoksifenol, % 3,68 2,6-dimetoksi-4-(2-propenil)fenol, % 3,22 4-metilfenol ve % 2,72 (2-metil-1-bütenil)benzen gibi önemli yüksek bulunma oranlı bileşiklerden oluştuğu görülmüştür. Diğer yandan içerik bileşik sınıf dağılım değerlerine

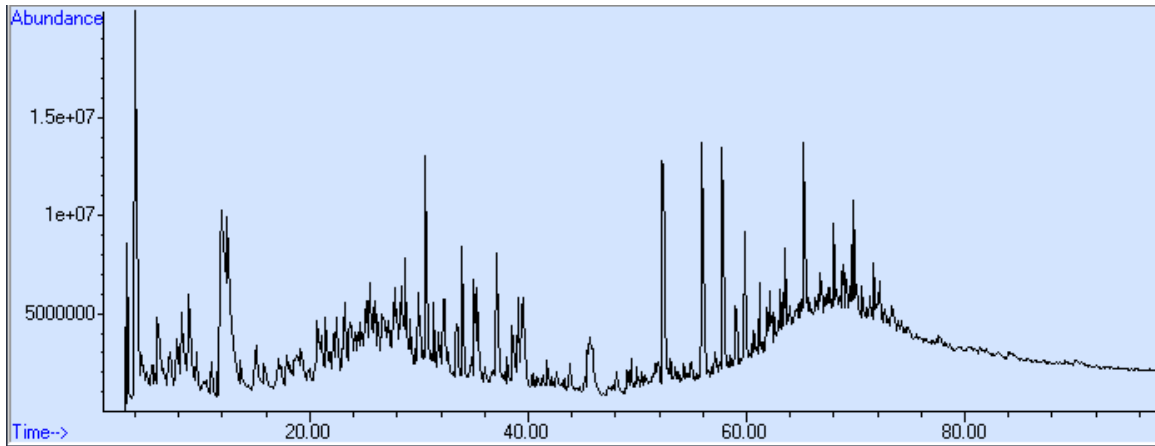
gelince % 8,22 monoaromatikler (alkil benzen türevleri), % 11,37 terpenik bileşikler, % 0,71 ketonlar, % 21,08 fenoller, % 7,95 poliaromatik (PAH) bileşikler ve % 2,56 asitler ve asit türevleri şeklinde tespit edilmiştir.



(a). WS GC-MS kromatoğramı.



(b). WT GC-MS kromatoğramı.



(c). WS/WT:3/1 GC-MS kromatoğramı.

Şekil 0.9 WS, WT ve WS/WT: 3/1 pirolitik sıvıların GC-MS kromatoğramları

Özellikle yakıt kalitesi ve yüksek ısı değer açısından hidrokarbon içeriği (alkil benzenler vb.) [28] yanı sıra düşük oksijenli bileşik içeriği oldukça önemlidir. Kimyasal bileşik dağılımı açısından eş-piroliz sıvı ürünün kimyasal içeriği üzerinde önemli derecede sinerjik etkilerin gerçekleştiği görülmüştür. Monoaromatik bileşikler yönünden pozitif sinerjik etki ( $\Delta Y (\% PA) = +5,2875$ ) gerçekleşmiştir. Bu pozitif sinerjik etki, lastiğin yapısındaki stiren bütadienin kauçuğun aromatiklik yapısına ve lastiğin pirolizi esnasında gerçekleşen ikincil aromatikleşme reaksiyonlara atfedilir [62]. Diğer yandan, ürün stabilitesi (kararlılığı) ve yüksek ısı değer istenmeyen aldehit ve keton grubu bileşik içeriği açısından durum değerlendirildiğinde eş-piroliz sıvı üründe aldehit grubu bileşik varlığı tespit edilmemiş olmakla birlikte keton grubu bileşikler bakımından negatif sinerjik etki ( $\Delta Y (\% PA) = -0,4825$ ) gerçekleşmiştir. Eş-piroliz ürününün aldehit grubu bileşikler içermemesi onun stabilitesi için önemli bir avantajdır [64]. Bu durumlar, eş-piroliz sıvı ürününün daha yüksek ısı içerikli ve daha kararlı bir yapıda olması şeklinde yorumlanabilir. Bir başka önemli bileşik grubu olan fenolik bileşikler üzerinde de negatif sinerjik etki ( $\Delta Y (\% PA) = -8,695$ ) meydana geldiği belirlenmiştir. Ayrıca fenolik bileşikler, ketonlar ve aldehitler bakımından negatif sinerjik etki oluşumu durumu da, eş-pirolizin bu tür bileşiklerin oluşumu üzerindeki sınırlandırıcı etkisine [57] atfedilebilir. Yüksek bulunma oranlı bir başka önemli kimyasal bileşik grubu terpenik bileşiklerdir. Terpenik grubunda yer alan limonen bakımından eş piroliz esnasında yüksek derecede pozitif sinerjik etkinin ( $\Delta Y (\% PA) = +9,9125$ ) meydana gelmiş olduğu tespit edilmiştir. Bu pozitif sinerjik etki eş-pirolizin, poliizoprenin termal bozunumunu [62,65] artırıcı ve dolaylı olarak da daha fazla D-Limonen üretimine yol açacak olan izoprenin Diels-Alder reaksiyonları [65,66] üzerindeki destekleyici olası sinerjik etkisine atfedilebilir. Bütün bu sinerjik etki durumlarını göz önünde bulundurursak, eş-piroliz esnasında lastik kauçuğunun salmış olduğu hidrojen radikalleri, ceviz kabuğu kökenli oksijenatlı ara ürünler ile etkileşir ki, böylelikle hidrojen transfer reaksiyonları aracılığıyla oksijenatlı bileşiklerin hidrokarbonlara dönüşümü artırılır [49,58]. Böylece, eş-piroliz esnasında granüle lastik kauçuğu ile ceviz kabuğunun etkileşimi sayesinde deoksijenasyon sürecinin desteklenmiş olduğu görülmüştür. Yeterli düzeyde gerçekleşen deoksijenasyon neticesinde, daha kaliteli ve yüksek verimli pirolitik yağ elde etmek olanaklı hale gelir. Ayrıca bu çalışmada elde edilen GC-MS sonuçları, FT-IR sonuçları ile uyumlu olmuştur. Neticede; önceki bir çalışmada [48] rapor edildiği gibi, eş-piroliz esnasında ceviz kabuğu granüle lastik kauçuğunun bozunumun için aktivatör ve kauçuğun da ürünleri yükseltmek için hidrojen verici olarak faaliyet sergilemiş olduğu söylenebilir. Ayrıca monoaromatikçe

zengin pirolitik yağa iliklin olası reaksiyon mekanizması Idris ve ark. [66] tarafından detaylı olarak rapor edilmiştir.

#### 4.3.3. Fiziko-kimyasal analiz

WS, WT ve WS/WT: 3/1 pirolitik sıvı ürünlerin yakıt üretimi ve kimyasal hammadde yüklemesi olarak kullanılabilirlik yönlerinin değerlendirilmesi bakımından önemli olan bazı fizikokimyasal özellik değerleri analiz edilmiş ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.6 olarak düzenlenmiştir.

Çizelge 0.6 Pirolitik yağların (WS, WT ve WS/WT: 3/1) fiziko-kimyasal özellikleri

Özellikler	WS	WT	WS/WT:3/1
<i>Elemental Analiz (wt.%)</i>			
C	65,86	81,02	76,75
H	6,66	9,822	8,27
N	0,07	0,38	0,30
S	0,25	0,884	0,79
O <sup>a</sup>	27,00	7,8406	13,79
H/C (molar oran)	1,20	1,44	1,28
O/C (molar oran)	0,31	0,07	0,13
Kül (% wt.)	0,1638	0,0534	0,1120
(H/C) <sup>b</sup> <sub>eff</sub>	0,58	1,28	1,00
HHV <sup>c</sup> (MJ/kg)	27,01	40,16	35,40
LHV <sup>c</sup> (MJ/kg)	25,56	38,02	33,59
Kinematik viskozite (cSt, 40°C)	3,20	1,19	1,69
Yoğunluk (kg/m <sup>3</sup> , 15.6°C)	1155,03	971,84	1059,28
Parlama noktası (°C)	-	-	60

<sup>a</sup> Farktan (% O = 100-(%C+%H+%N+%S+%Kül)).

<sup>b</sup> Eşitlikten [43].

<sup>c</sup> Dulong formülü [44].

Çizelge 4.6'da yer alan elementel analiz sonuçlarına baktığımızda; eş-piroliz numunesinin (WT/WS: 3/1), WS'ye göre daha yüksek karbon (%76,75) ve hidrojen (%8,27) ve ayrıca daha düşük oksijen (%13,79) içerikli olmuştur. Bu yüksek karbon ve hidrojen içerik (dolayısıyla da daha düşük oksijen ihtivası) durumu, eş-piroliz sürecinden daha kaliteli (yüksek ısıl içerik, daha kararlı yapı, düşük korozyon vb.) sıvı ürün elde edilebileceğinin



önemli bir kanıtı olarak görülebilir. Ayrıca yüksek H/C (1,28) ve düşük O/C (0,13) değerleri de, eş-piroliz sıvı ürünün daha yüksek üst ısıl değerli (35,40 MJ/kg) olmasının diğer önemli gösterge parametreleridir. Sıvı kalitesi açısından bir diğer önemli parametre (H/C)<sub>eff</sub> değeri üzerine gerçekleşen pozitif sinerjik etki, artan hidrojenasyon reaksiyonları sayesinde sıvı ürünün hidrokarbonlarca zengin [48,67] fakat oksijenatlarca düşük içerikli olmasına yol açmaktadır. Diğer taraftan eş-piroliz pirolitik sıvı, petrol ticari sıvı yakıt motorlarında kullanım ve daha ileri iyileştirme süreçlerine tabi tutulma açısından ön görülen (H/C)<sub>eff</sub>  $\geq$  1,0 [68] değeri ile uyumluluk sergilemiştir. Bu sonuçlardan lastik katkı nedeniyle gerçekleşen pozitif (C, H, H/C ve (H/C)<sub>eff</sub>) ve negatif (O) sinerjik etkiler neticesinde ısıl değer, düşük oksijenat içeriği ve ayrıca zengin hidrokarbon yapısında bulunma gibi hususlar bakımından eş-pirolitik sıvı ürün daha kaliteli özellikte olmuştur. Bu sonuçların aynı zamanda GC-MS sonuçları ile uyum içinde olduğu görülmüştür.

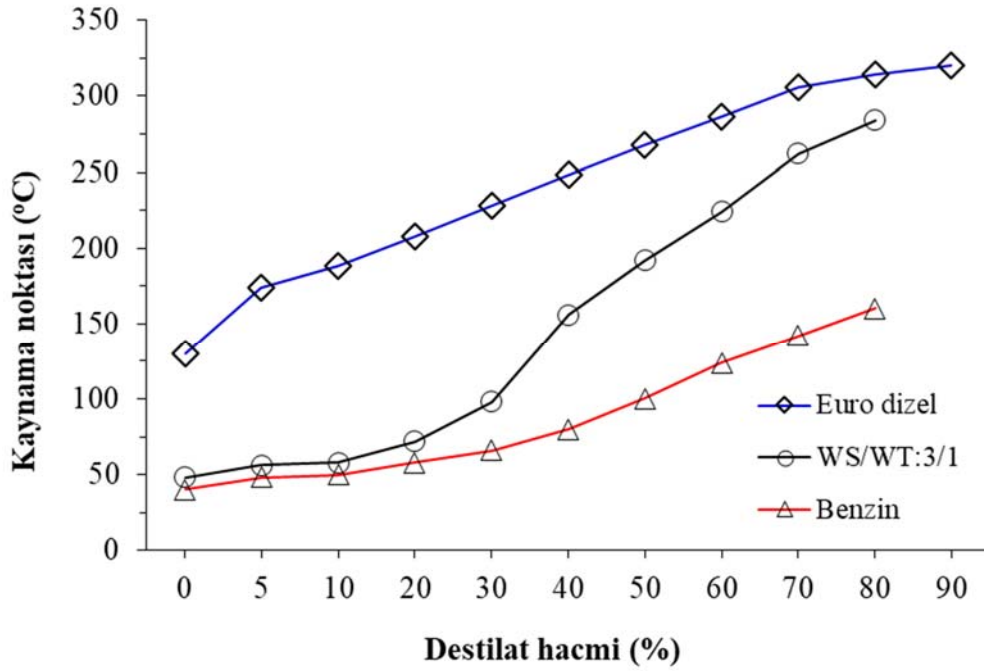
Pirolitik sıvının fosil yakıtlar için ikame olabilmesi noktasında, sıvının bazı önemli yakıtsal parametre özellikleri (ısıl değer, yoğunluk, viskozite, parlama noktası gibi) dikkate alınır [44]. Diğer taraftan sıvı yakıtın yüksek kül içerik değeri, arzulanan yakıt ve motor performans değerleri açısından arzu edilmeyen bir durumdur. Bu çalışmada elde edilen pirolitik yağların (WS; WT ve WS/WT: 3/1) sırasıyla kütlece % kül içerik değerlerinin (% 0,1638; % 0,0534 ve % 0,1120), biyokütle ve atık lastik pirolitik yağları için bildirilen kütlece % 0-0,2 [53] kül değer aralığında yer aldığı tespit edilmiştir. Ancak sıvı ürünlerin, ticari taşıt yakıtı olarak kullanılabilirlik açısından dizel yakıtı (No: 2, % 0,0 kül)[53] ile kıyaslandığında, yüksek kül içeriklerinin giderilmesi noktasında daha ileri bir iyileştirme işlemine tabi tutulması gerekmektedir. Aksi takdirde külden bulunan metaller, önemli derecede yüksek sıcaklık korozyonuna ve yanma odasında birikime neden olduğu belirtilmektedir [69]. Fakat yine de eş-piroliz işlemini esnasında kül içeriği üzerine gerçekleşen negatif sinerjik etki nedeniyle üretilen pirolitik yağ, WS'ye göre daha düşük kül içerikli olmuştur.

Biyokütlenin bireysel pirolizinden elde edilen pirolitik sıvılar; zengin oksijenat türevli içeriğin neden olduğu düşük ısıl değer, yüksek korozivlik, kararsızlık, viskoziteli ve yoğunluklu olma gibi durumlarından dolayı zayıf yakıtsal özelliklidirler. Bu özellikler arasında yakıt performansı açısından en önemli parametrelerden biri üst ısıl değerdir (HHV). Çizelge 4.6'da yer alan üst ısıl değer sonuçlarına baktığımızda eş-pirolitik sıvı ürün (35,60 MJ/kg), eş-piroliz esnasında gerçekleşen pozitif sinerjik etki (daha fazla hidrokarbon

(özellikle aromatik yapı) oluşumu) [28,70] nedeniyle WS (27,01 MJ/kg)'ye kıyasla daha yüksek ısıl değer içerikli olmuştur. Diğer yandan eş-piroliz esnasında daha yüksek ısıl değer oluşumu, GC-MS sonuçlarının yanısıra aynı zamanda ilgili elementel analiz parametre (yüksek H, C, H/C ve düşük O ve O/C) sonuçları ile de desteklenmiştir. Diğer taraftan eş-piroliz sıvının alt ısıl değeri (25,56 MJ/kg), petrol kökenli yakıtların ısıl değerlerine (41-43 MJ/kg) kıyasla hala yüksek oksijen içeriğinden [7] dolayı oldukça düşük olmuştur. Bir hidrokarbon yakıtın atomizasyonu ve borulama sistemindeki akışı üzerinde etkili olan en önemli özelliği viskozitedir [1]. Aynı zamanda viskozite, borulama sisteminde gerçekleşen basınç düşüşünün hesaplanması ve ayrıca yakıt enjeksiyon sistemlerinin tasarımında ve işleyişinde, yakıt atomizasyon kalitesi ve yanma özelliklerinin değerlendirilmesinde de kullanılan önemli bir özelliktir [7,12]. Bir hidrokarbon akışkanın viskozitesi, onun molekül içeriği tür ve dağılımına ve aynı zamanda sıcaklık ve basınca bağlı olarak değişir. Eş-piroliz sıvı ürünün 40oC sıcaklıktaki kinematik viskozite değeri 1,69 cSt (mm<sup>2</sup>/s), WS'nin kinematik viskozitesine (3,20 cSt) kıyasla eş-piroliz esnasında gerçekleşen negatif sinerjik etki nedeniyle daha düşük olarak gerçekleşmiştir. Ayrıca bu düşük viskozite değeri, aynı sıcaklıkta ticari dizel yakıtlar için bildirilen viskozite değeri (2-4,5 cSt)[29,53] ile uyumluluk içinde olmuştur. Bir başka önemli yakıtsal parametre ise parlama noktasıdır. Yüksek parlama noktası yükleme, boşaltma, taşıma ve depolama süreçlerinde olası bir yangın tehlikesini önlemek için daha sıkı güvenlik önlemleri alınmasını gerektirir [31]. Pirolitik yağların parlama noktası, yakıtın hafif organik uçucu içeriğine bağlı olarak genellikle 40-70oC [7] arasında değişir. Eş-piroliz sıvı ürünün (WS/WT: 3/1) parlama noktası 60oC olarak ölçülmüştür. Bu değer rapor edilmiş değer aralığında yer aldığı görülmüştür. Ayrıca bu parlama noktası değeri (60oC), dizel yakıtı değer aralığı (60-80oC)[34] ile de uyum içinde olmuştur. Ayrıca taşıma, işleme vb gibi çeşitli birçok operasyonel faaliyetlerde dikkate alınması gereken bir başka önemli özellik ise yoğunluk değeridir. İçten yanmalı motorlarda yakıt enjeksiyon sistemleri açısından oldukça önemli bir özellik olmakla birlikte, yakıtın karbon sayısına ve bileşik tür ve dağılımına bağlı olarak değişir [71]. Eş-piroliz numunesinin yoğunluk değeri (1059,28 kg/m<sup>3</sup>, 15.6oC), aynı sıcaklıkta 1155,03 kg/m<sup>3</sup> olarak ölçülen WS'nin değerine kıyasla, eş-piroliz sırasında meydana gelen negatif sinerjik etki nedeniyle daha düşük olarak gerçekleşmiştir. Bu yoğunluk değerlerinin, pirolitik biyoyağların değer aralığında (1100-1200 kg/m<sup>3</sup>, 15oC) [53] yer aldığı görülmüştür. Ancak bu yoğunluk değerlerinin, ticari dizel yakıtı (820-845 kg/m<sup>3</sup>, 15oC)[29] ile karşılaştırıldığında daha yüksek olduğu görülmektedir. Netice olarak, eş-piroliz sürecinde biyokütle ve lastik numunelerinin termal bozunma ürünleri arasında gerçekleşen sinerjik

etkiler nedeniyle eş-piroliz sıvı ürünün yakıtsal özelliklerinde büyük oranda bir iyileşmenin gerçekleştiği tespit edilmiştir. Ayrıca benzer durum Cao ve ark.[72] tarafından da rapor edilmiştir.

Eş-piroliz sıvı ürünü (WS/WT: 3/1, organik faz), içerisindeki bileşiklerin uçuculukları, belirli kaynama noktası aralıklı önemli fraksiyon içerik dağılımlarının değerlendirilmesi noktasında ASTM D86'ya göre numune üzerinde atmosferik distilasyon analizi neticesinde elde edilen distilasyon eğrilerinin yorumlanması oldukça önemlidir. Bir yakıtın özellikle motor performansının değerlendirilmesi noktasında distilasyon eğrisi, yakıtın genel uçuculuğunun ölçümü noktasında önemli bir ölçüttür [73]. Bu kapsamda, önemli ticari sıvı yakıtlar (Euro dizel ve benzin) ile karşılaştırmalı olarak elde edilen distilasyon eğrileri Şekil 4.10'da gösterilmiştir.



Şekil 0.10 WS/WT: 3/1 (OP) eş-piroliz sıvı ürünü karşılaştırmalı distilasyon eğrileri

Yapılan analiz neticesinde ticari sıvı yakıtlar ve eş-piroliz ürünü için başlangıç kaynama noktası (IBP) ve final kaynama noktası (FBP) değerleri sırasıyla benzin için IBP: 40oC ve FBP: 170oC olarak gerçekleşirken, Euro dizel için IBP: 130oC ve FBP: 320oC olarak tespit edilmiştir. Bu parametre değerleri eş-piroliz sıvı ürünü (WS/WT: 3/1) organik fazı için sırasıyla IBP: 48oC ve FBP: 286oC olarak belirlenmiştir. Ayrıca bu çalışmada benzin ve dizel için sırasıyla 40-170oC ve 130-320oC olarak tespit edilen kaynama noktası

aralıklarının, ilgili ticari yakıtlar için sırasıyla 35-200oC (benzin) ve 150-338oC (dizel) [71] olarak rapor edilmiş değer aralıkları ile uyumlu olduğu belirlenmiştir. Genel olarak, rafine edilmemiş bir hidrokarbon olan pirolitik sıvının tipik bir distilasyon eğrisi, geniş kaynama noktası aralıklı dizel ve benzin yakıtların bir karışımını sergiler [61]. Distilasyon çalışması neticesinde lastik pirolitik yağının hafif nafta (BP<160oC), ağır nafta (160-200oC) ve orta distilat (200-350oC) fraksiyon [26] içerikli olduğu rapor edilmiştir. Bu çerçevede yapılan değerlendirmeler neticesinde eş-pirolitik yağın yaklaşık olarak hacimce %40 hafif nafta, %10 ağır nafta ve %30 orta distilat içerikli olduğu belirlenmiştir. Elde edilen pirolitik yağın zengin hafif nafta içerikli olması aynı zamanda onun oktan değeri artırıcı aromatik bileşiklerce de zengin içerikli olduğunu göstermektedir. Bu sonucun yine daha önceki analiz sonuçları ile uyum içinde olduğu görülmüştür. Ayrıca eş-piroliz sıvı ürünün kaynama noktası aralığının, pirolitik sıvı ürünler için bildirilen IBP<100oC ve FBP: 250-280oC [7]sınır değerler ile büyük ölçüde uyumlu olduğu görülmektedir. Diğer taraftan Şekil 4.10'da yer alan karşılaştırmalı distilasyon eğrilerine baktığımızda kaynama noktası değerlerinin düzenli bir artış eğilimi sergilediği ve ayrıca eş-piroliz sıvı ürünün eğrisinin dizel ve benzin eğrileri arasında yer aldığı görülmüştür. Bu durum; eş-piroliz sıvı ürününün, dizel yakıtı göre daha hafif (daha düşük kaynama noktalı, yüksek uçuculuk, yüksek buhar basıncı) hidrokarbonlarca zengin içerikli olurken, benzine göre ise daha ağır (yüksek kaynama noktalı, düşük uçuculuk, düşük buhar basıncı) hidrokarbonlarca zengin içerikli olduğu şeklinde değerlendirilebilir. Netice olarak, eş-piroliz sıvı ürünün IBP-72oC arası kaynama noktalı %20'lik distilat fraksiyonu, doğrudan ya da düşük maliyetli gerekli iyileştirme işlemi neticesinde benzin ya da benzin katkısı olarak kullanılabilir.

## 5.SONUÇ VE ÖNERİLER

Önemli atık potansiyelli ceviz kabuğu piroliz ürünü pirolitik yağın verimi ve kalitesi üzerine granüle lastik kauçuğu katkısının olası sinerjik etkisinin araştırılması üzerine gerçekleştirilmiş çalışmada ulaşılan önemli sonuçlar, çalışma kapsamında yer alan öncelik sırası gözetilerek aşağıda verildiği gibi özetlenmiştir.

Kurutulmuş ve öğütülmüş ceviz kabuğu üzerinde gerçekleştirilen kaba ve elementel analiz çalışmaları neticesinde, söz konusu materyalin çevre dostu piroliz teknolojisiyle alternatif enerji kaynağı olarak değerlendirilmesi kapsamında gerekli olan koşulları (yüksek uçuculuk, düşük kül içeriği vb.) sağlamış olduğu belirlenmiştir.

Piroliz süreci kapsamında ürünlerin verimi ve fizikokimyasal özellikleri üzerinde en etkili ve önemli değişken piroliz final çalışma sıcaklık parametresidir. Bu kapsamda öncelikli olarak ham materyaller (ceviz kabuğu ve atık lastik) üzerinde sabit ısıtma hızı (10°C/dak) ve 60 dakika alıkonma zamanı şartları altında ve 450, 500, 550 ve 600°C sıcaklık şartlarında gerçekleştirilen bir dizi bireysel piroliz çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda her iki materyal için kuru külsüz bazda (*daf*) sırasıyla %53,23 ve %48,50 en yüksek verim değerlerine 500°C final piroliz sıcaklık değerinde ulaşılmıştır. Ayrıca bireysel ve ayrıca belirli katkı oranlı karışım numuneleri üzerinde gerçekleştirilen TGA analiz çalışmaları neticesinde, bütün numuneler için önemli oranda kütle kaybının 500°C'ye kadar olan bozunma sıcaklık aralığında gerçekleştiği görülmüştür. Netice olarak da bireysel piroliz çalışmaları sonucunda ulaşılan en uygun sıcaklık değerinin (500°C), TGA çalışmaları neticesinde elde edilen sonuçla son derece uyum içinde olduğu tespit edilmiştir.

Granüle lastik katkı oranının pirolitik yağın verimi ve kalitesi üzerine olan sinerjik etkisini incelemek amacıyla farklı katkı oranlı (WS/WT: 3/1, 2/2, 1/3) numuneler üzerinde 500°C sıcaklık, 10°C/dak ısıtma hızı ve 60 dakika alıkonma zamanı şartlarında eş-piroliz çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalar neticesinde verim üzerine pozitif sinerjik etkinin gözlemlendiği WS/WT: 3/1 katkı oranlı numunenin pirolizi neticesinde %52,57 verimli pirolitik sıvı ürün elde edilmiştir. Sonuç olarak, bu şartlardaki eş-piroliz için en uygun katkı oranı WS/WT: 3/1 olarak neticelenmiştir.

Sıvı ürünün ayrıca kimyasal içerik dağılımı ve fizikokimyasal özellikleri üzerinde olası sinerjik etkinin boyutunu araştırmak amacıyla bireysel ve eş-piroliz optimal sıvı numunelerinin malten ekstraktları üzerinde sırasıyla FT-IR ve GC-MS analizleri gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar kıyaslamalı olarak değerlendirilmiştir. Yapılan karşılaştırmalar neticesinde FT-IR spektrumunda eş-piroliz neticesinde oksijenli grupların yer aldığı dalga sayısı aralıklarındaki pik alanlarında önemli azalmaların olduğu ve aynı zamanda aromatik grupların (mono aromatikler) varlığını gösteren piklerin alanlarında da olası sinerjik etkiden dolayı artışların olduğu görülmüştür. Ayrıca GC-MS sonuçlarının değerlendirilmesi neticesinde de bu durumun, GC-MS sonuçları ile desteklendiği ve son derece uyum içinde olduğu görülmüştür. Netice olarak, eş-piroliz neticesinde daha değerli içerik (mono aromatik vb.) bakımından zengin sıvı ürün elde edilmiştir.

Eş-piroliz sıvı ürünün kimyasal içeriğinin C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>, C<sub>10</sub>-C<sub>13</sub>, C<sub>16</sub> ve C<sub>18</sub> karbon sayılı bileşiklerden oluştuğu tespit edilmiştir. Bu kimyasal içeriğin sınıf dağılım değerleri ise; % 8,22 monoaromatikler (alkil benzen türevleri), % 11,37 terpenik bileşikler, % 0,71 ketonlar, % 21,08 fenoller, % 7,95 poliaromatik (PAH) bileşikler ve % 2,56 asitler ve asit türevleri olarak gerçekleşmiştir.

Sıvı ürünün ayrıca yakıtsal açıdan kullanılabilirlik yönünün değerlendirilmesi için bireysel ve eş-piroliz sıvı ürünlerinin organik fazları üzerinde bir dizi fiziko-kimyasal analiz çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalar neticesinde; eş-piroliz sıvı ürün karbon ve hidrojen değerleri bakımından pozitif sinerjik gerçekleşirken oksijen içeriği bakımından negatif sinerjik etki gerçekleşmiş olması, eş-piroliz sıvı ürünün kalitesindeki artışla neticelenmiştir. Diğer yandan eş-piroliz sıvı ürünün organik fazının bazı önemli yakıtsal özellikleri üzerinde HHV = 35,40 MJ/kg bakımından pozitif sinerjik etki gerçekleşirken 1,69 cSt (40°C) kinematik viskozite ve 1059,28 kg/m<sup>3</sup> (15,6°C) yoğunluk değerleri bakımından ise negatif sinerjik etkinin gerçekleşmiş olduğu tespit edilmiştir. Bu pozitif ve negatif sinerjik etki durumları, eş-piroliz işlemi sırasında oluşan sıvı ürünün daha üstün yakıtsal özelliklerde olduğunu göstermiştir. Ayrıca eş-pirolitik sıvı ürün organik fazın parlama noktası (60°C) ve kinematik viskozite (1,69 cSt; 40°C) değerleri, ticari dizel yakıtları için rapor edilen değer aralıkları ile tamamen uyumlu olmuştur.

Eş-pirolitik sıvı ürün organik fazın içerisindeki bileşiklerin uçuculukları, belirli kaynama noktası aralıklı önemli fraksiyon içerik dağılımlarının değerlendirilmesi neticesinde sıvı ürünün organik fazının hacimce yaklaşık %40 hafif nafta, %10 ağır nafta ve % 30 distilat

içerikli olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca distilasyon eğrileri kıyaslandığında es-pirolitik organik fazın kaynama noktası değerlerinin düzenli aralıklarla artış eğilimli olduğu ve benzin ile dizel yakıtının distilasyon eğrilerinin arasında yer alması, eş-pirolitik yağın dizel ve benzinin üretiminde yer alan hidrokarbonların türlerinin bir karışımı olduğunu göstermiştir.

Eş-pirolitik yağın zengin hafif nafta içerikli olması, oktan değerini artırıcı özellikli aromatik bileşiklerce de zengin içerikli olduğunu ortaya koymuştur. Ayrıca eş-piroliz sıvı organik fazın IBP-72°C arası kaynama noktalı %20'lik distilat fraksiyonunun, doğrudan ya da düşük maliyetli gerekli iyileştirme işlemler neticesinde benzin ya da benzin katkısı olarak kullanılabilirlik özelliğinde olduğu tespit edilmiştir.

Elde edilen pirolitik yağın zengin hafif nafta içerikli olması aynı zamanda onun oktan değeri artırıcı aromatik bileşiklerce de zengin içerikli olduğunu göstermektedir. Bu sonucun yine daha önceki analiz sonuçları ile uyum içinde olduğu görülmüştür.

Nihai olarak, bütün bu önemli sonuçları toplu olarak değerlendirdiğimizde eş-piroliz sıvı ürün organik fazın; çeşitli petrokimyasalların üretiminde hammadde yüklemesi olarak kullanılabilme özellikli olmanın yanısıra ayrıca katalitik hidrodeoksijenasyon vb. gibi bir dizi iyileştirme süreçleri neticesinde çeşitli ticari sıvı yakıtların üretiminde değerlendirilebilirlik özelliğinde olduğu belirlenmiştir.

Bu çalışmada elde edilen sonuçlara dayanarak üretilen pirolitik sıvının daha üstün özellikli olacak şekilde üretilmesi için çeşitli düşük maliyetli ve katalitik özellikli aktive edilmiş çeşitli doğal minerallerin eşliğinde katalitik eş-piroliz çalışmaları gerçekleştirilebilir.

## KAYNAKLAR

- [1]. Taleb, D. A., Abd Hamid, H., Deris, R. R. R., Zulkifli, M., Khalil, N. A., & Yahaya, A. N. A. (2020). Insights into pyrolysis of waste tire in fixed bed reactor: Thermal behavior. *Materials Today: Proceedings*, 31, 178-186.
- [2]. Sakthivel, R., Ramesh, K., Marshal, S. J. J., & Sadasivuni, K. K. (2019). Prediction of performance and emission characteristics of diesel engine fuelled with waste biomass pyrolysis oil using response surface methodology. *Renewable Energy*, 136, 91-103.
- [3]. Korshunov, A., Kichatov, B., Melnikova, K., Gubernov, V., Yakovenko, I., Kiverin, A., & Golubkov, A. (2019). Pyrolysis characteristics of biomass torrefied in a quiescent mineral layer. *Energy*, 187, 116015.
- [4]. Cai, W., Luo, Z., Zhou, J., & Wang, Q. (2021). A review on the selection of raw materials and reactors for biomass fast pyrolysis in China. *Fuel Processing Technology*, 221, 106919.
- [5]. Pandey, S. P., & Kumar, S. (2020). Valorisation of argemone mexicana seeds to renewable fuels by thermochemical conversion process. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(5), 104271.
- [6]. Milne, T., Agblevor, F., Davis, M., Deutch, S., & Johnson, D. (1997). A review of the chemical composition of fast-pyrolysis oils from biomass. *Developments in thermochemical biomass conversion*, 409-424.
- [7]. Lu, Q., Li, W. Z., & Zhu, X. F. (2009). Overview of fuel properties of biomass fast pyrolysis oils. *Energy Conversion and Management*, 50(5), 1376 -1383.
- [8]. Tahir, M. H., Mubashir, T., Hussain, M. B., Cheng, X., Karim, A., Ali, N., Jamil, M., Khan, A. M., & Irfan, R. M. (2021). Selective catalytic conversion of tea waste biomass into phenolic-rich bio-oil and subsequent extraction. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 159, 105315.
- [9]. A.V. Bridgwater, Biomass fast pyrolysis, *Therm. Sci.* 8/2 (2004) 21–49.
- [10]. G.W. Huber, S. Iborra, A. Corma, Synthesis of transportation fuels from biomass, chemistry, catalysts and engineering, *Chem. Rev.* 106/9 (2006) 4044 – 4098.
- [11]. Ansari, K. B., Hassan, S. Z., Bhoi, R., & Ahmad, E. (2021). Co-pyrolysis of Biomass and Plastic Wastes: A Review on Reactants Synergy, Catalyst Impact, Process Parameter, Hydrocarbon Fuel Potential, COVID-19 Waste Management. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 106436.
- [12]. Abnisa, F., & Daud, W. M. A. W. (2014). A review on co-pyrolysis of biomass: an optional technique to obtain a high-grade pyrolysis oil. *Energy Conversion and Management*, 87, 71- 85.
- [13]. Kuppens, T., Cornelissen, T., Carleer, R., Yperman, J., Schreurs, S., Jans, M., & Thewys, T. (2010). Economic assessment of flash co-pyrolysis of short rotation coppice and biopolymer waste streams. *Journal of Environmental Management*, 91(12), 2736-2747.



- [14].Hua, D., Wu, Y., Chen, Y., Li, J., Yang, M., & Lu, X. (2015). Co-pyrolysis behaviors of the cotton straw/PP mixtures and catalysis hydrodeoxygenation of co-pyrolysis products over Ni-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *Catalysts*, 5(4), 2085-2097.
- [15].Xue, Y., Zhou, S., Brown, R. C., Kelkar, A., & Bai, X. (2015). Fast pyrolysis of biomass and waste plastic in a fluidized bed reactor. *Fuel*, 156, 40-46.
- [16].Önal, E., Uzun, B. B., & Pütün, A. E. (2014). Bio-oil production via co-pyrolysis of almond shell as biomass and high density polyethylene. *Energy Conversion and Management*, 78, 704-710.
- [17].Krutof, A., & Hawboldt, K. (2016). Blends of pyrolysis oil, petroleum, and other bio-based fuels: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 59, 406-419.
- [18].Alvarez, J., Amutio, M., Lopez, G., Santamaria, L., Bilbao, J., & Olazar, M. (2019). Improving bio-oil properties through the fast co-pyrolysis of lignocellulosic biomass and waste tyres. *Waste Management*, 85, 385-395.
- [19].Shah, M. A., Khan, N. S., Kumar, V., & Qurashi, A. (2021). Pyrolysis of walnut shell residues in a fixed bed reactor: Effects of process parameters, chemical and functional properties of bio-oil. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(4), 105564.
- [20].Rasool, T., Srivastava, V. C., & Khan, M. N. S. (2018). Utilisation of a waste biomass, walnut shells, to produce bio-products via pyrolysis: investigation using ISO-conversional and neural network methods. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 8(3), 647-657.
- [21].Onay, O., Beis, S., & Kockar, O. M. (2004). Pyrolysis of walnut shell in a well-swept fixed-bed reactor. *Energy Sources*, 26(8), 771-782.
- [22].Gupta, S., Gupta, G. K., & Mondal, M. K. (2019). Slow pyrolysis of chemically treated walnut shell for valuable products: Effect of process parameters and in-depth product analysis. *Energy*, 181, 665-676.
- [23].Açıklıkın, K., & Karaca, F. (2017). Fixed-bed pyrolysis of walnut shell: Parameter effects on yields and characterization of products. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 125, 234-242.
- [24].Shah, M. A., Khan, M. N. S., & Kumar, V. (2018). Biomass residue characterization for their potential application as biofuels. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 134(3), 2137-2145.
- [25].Banar, M., Akyıldız, V., Özkan, A., Çokaygil, Z., & Onay, Ö. (2012). Characterization of pyrolytic oil obtained from pyrolysis of TDF (Tire Derived Fuel). *Energy Conversion and Management*, 62, 22-30.
- [26].Yazdani, E., Hashemabadi, S. H., & Taghizadeh, A. (2019). Study of waste tire pyrolysis in a rotary kiln reactor in a wide range of pyrolysis temperature. *Waste Management*, 85, 195-201.
- [27].Čepić, Z., Mihajlović, V., Đurić, S., Milić, M., Stošić, M., Stepanov, B., & Ilić Mićunović, M. (2021). Experimental Analysis of Temperature Influence on Waste Tire Pyrolysis. *Energies*, 14(17), 5403.

- [28].Shah, S. A. Y., Zeeshan, M., Farooq, M. Z., Ahmed, N., & Iqbal, N. (2019). Co-pyrolysis of cotton stalk and waste tire with a focus on liquid yield quantity and quality. *Renewable Energy*, 130, 238-244.
- [29].Uçar, S., & Karagöz, S. (2014). Co-pyrolysis of pine nut shells with scrap tires. *Fuel*, 137, 85-93.
- [30].Farooq, M. Z., Zeeshan, M., Iqbal, S., Ahmed, N., & Shah, S. A. Y. (2018). Influence of waste tire addition on wheat straw pyrolysis yield and oil quality. *Energy*, 144, 200-206.
- [31].Khan, S. R., Zeeshan, M., Khokhar, M. F., & Ahmad, I. (2021). A comprehensive study on upgradation of pyrolysis products through co-feeding of waste tire into rice straw under broad range of co-feed ratios in a bench-scale fixed bed reactor. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 1-15.
- [32].Abnisa, F., & Daud, W. M. A. W. (2015). Optimization of fuel recovery through the stepwise co-pyrolysis of palm shell and scrap tire. *Energy Conversion and Management*, 99, 334-345.
- [33]. Ahmed, N., Zeeshan, M., Iqbal, N., Farooq, M. Z., & Shah, S. A. (2018). Investigation on bio-oil yield and quality with scrap tire addition in sugarcane bagasse pyrolysis. *Journal of Cleaner Production*, 196, 927-934.
- [34].Hossain, M. S., Islam, M. R., Rahman, M. S., Kader, M. A., & Haniu, H. (2017). Biofuel from co-pyrolysis of solid tire waste and rice husk. *Energy Procedia*, 110, 453-458.
- [35].Song, X., Li, K., Wang, C., Sun, X., Ning, P., & Tang, L. (2017). Regeneration performance and mechanism of modified walnut shell biochar catalyst for low temperature catalytic hydrolysis of organic sulfur. *Chemical Engineering Journal*, 330, 727-735.
- [36].Aksoy, A., Kaymak, H. Ç., & Avcıoğlu, Ü. (2020). Walnut (*Juglans Regia* L.) trade: competition power of Turkey with Balkan countries. *Scientific Papers Series "Management, Economic Engineering in Agriculture and Rural Development"*, 20, 11-18.
- [37].TÜİK, 2022. "Sert Kabuklular Denge Tabloları (2020-2021)". <https://data.tuik.gov.tr/Bulten/Index?p=Bitkisel-Urun-Denge-Tablolari-2020-2021-45505>. Erişim tarihi: 09.05.2022.
- [38].Uzun, B. B., & Yaman, E. (2017). Pyrolysis kinetics of walnut shell and waste polyolefins using thermogravimetric analysis. *Journal of the Energy Institute*, 90(6), 825-837.
- [39].Zhang, L., Huang, L., Li, S., & Zhu, X. (2018). Study on two-step pyrolysis of walnut shell coupled with acid washing pretreatment. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 136, 1-7.
- [40].Sienkiewicz, M., Kucinska-Lipka, J., Janik, H., & Balas, A. (2012). Progress in used tyres management in the European Union: A review. *Waste Management*, 32(10), 1742-1751.
- [41].Kar, Y. (2018). Pyrolysis of waste pomegranate peels for bio-oil production. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 40(23), 2812-2821.

- [42].Kar, Y. (2018). Catalytic cracking of pyrolytic oil by using bentonite clay for green liquid hydrocarbon fuels production. *Biomass and Bioenergy*, 119, 473-479.
- [43].Chen, N. Y., D. E. Walsh, and L. R. Koenig. "Fluidized-bed upgrading of wood pyrolysis liquids and related compounds." 1988. 277-289.
- [44].Ferdinand, F. W., Van de Steene, L., Blaise, K. K., & Siaka, T. (2012). Prediction of pyrolysis oils higher heating value with gas chromatography–mass spectrometry. *Fuel*, 96, 141-145.
- [45].Das, S., & Goud, V. V. (2021). RSM-optimised slow pyrolysis of rice husk for bio-oil production and its upgradation. *Energy*, 225, 120161.
- [46].Quaak, P., Knoef, H., & Stassen, H. E. (1999). *Energy from biomass: a review of combustion and gasification technologies*. The World Bank.
- [47].Yuan, T., He, W., Yin, G., & Xu, S. (2020). Comparison of bio-chars formation derived from fast and slow pyrolysis of walnut shell. *Fuel*, 261, 116450.
- [48].Wang, L., Chai, M., Liu, R., & Cai, J. (2018). Synergetic effects during co-pyrolysis of biomass and waste tire: a study on product distribution and reaction kinetics. *Bioresource Technology*, 268, 363-370.
- [49].Wang, J., Zhong, Z., Ding, K., Zhang, B., Deng, A., Min, M., ... & Ruan, R. (2017). Co-pyrolysis of bamboo residual with waste tire over dual catalytic stage of CaO and co-modified HZSM-5. *Energy*, 133, 90-98.
- [50].Açıklım, K. (2011). Thermogravimetric analysis of walnut shell as pyrolysis feedstock. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 105(1), 145-150.
- [51].Chen, W. H., Wang, C. W., Ong, H. C., Show, P. L., & Hsieh, T. H. (2019). Torrefaction, pyrolysis and two-stage thermodegradation of hemicellulose, cellulose and lignin. *Fuel*, 258, 116168.
- [52].Liu, C., Hu, J., Zhang, H., & Xiao, R. (2016). Thermal conversion of lignin to phenols: Relevance between chemical structure and pyrolysis behaviors. *Fuel*, 182, 864-870.
- [53].Martínez, J. D., Veses, A., Mastral, A. M., Murillo, R., Navarro, M. V., Puy, N., ... & García, T. (2014). Co-pyrolysis of biomass with waste tyres: Upgrading of liquid bio-fuel. *Fuel Processing Technology*, 119, 263-271.
- [54].Murillo, R., Aylón, E., Navarro, M. V., Callén, M. S., Aranda, A., & Mastral, A. M. (2006). The application of thermal processes to valorise waste tyre. *Fuel Processing Technology*, 87(2), 143-147.
- [55].Xu, L., Jiang, Y., & Qiu, R. (2018). Parametric study and global sensitivity analysis for co-pyrolysis of rape straw and waste tire via variance-based decomposition. *Bioresource Technology*, 247, 545-552.
- [56].Yazar, N. 2019. "Piroliz yöntemi ile ceviz kabuğundan yakıt üretiminin optimizasyonu", Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, sayfa sayısı: 59.
- [57]Niu, M., Sun, R., Ding, K., Gu, H., Cui, X., Wang, L., & Hu, J. (2022). Synergistic effect on thermal behavior and product characteristics during co-pyrolysis of biomass and waste tire: Influence of biomass species and waste blending ratios. *Energy*, 240, 122808.

- [58] Duan, P., Jin, B., Xu, Y., & Wang, F. (2015). Co-pyrolysis of microalgae and waste rubber tire in supercritical ethanol. *Chemical Engineering Journal*, 269, 262-271.
- [59] NIST, 2022. Molecular formula structures. Available at: <https://webbook.nist.gov/chemistry/cas-ser/>. Accessed date: [22.04.2022].
- [60] Zainan, N. H., Srivatsa, S. C., Li, F., & Bhattacharya, S. (2018). Quality of bio-oil from catalytic pyrolysis of microalgae *Chlorella vulgaris*. *Fuel*, 223, 12-19.
- [61] Martínez, J. D., Puy, N., Murillo, R., García, T., Navarro, M. V., & Mastral, A. M. (2013). Waste tyre pyrolysis—A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 23, 179-213.
- [62] Pakdel, H., Pantea, D. M., & Roy, C. (2001). Production of dl-limonene by vacuum pyrolysis of used tires. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 57(1), 91-107.
- [63] Williams, P. T. (2013). Pyrolysis of waste tyres: a review. *Waste Management*, 33(8), 1714-1728.
- [64] Djokic, M. R., Dijkmans, T., Yildiz, G., Prins, W., & Van Geem, K. M. (2012). Quantitative analysis of crude and stabilized bio-oils by comprehensive two-dimensional gas-chromatography. *Journal of Chromatography A*, 1257, 131-140.
- [65] Danon, B., Van Der Gryp, P., Schwarz, C. E., & Görgens, J. F. (2015). A review of dipentene (dl-limonene) production from waste tire pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 112, 1-13.
- [66] Idris, R., Chong, W. W. F., Ali, A., Idris, S., Tan, W. H., Salim, R. M., ... & Chong, C. T. (2021). Pyrolytic oil with aromatic-rich hydrocarbons via microwave-induced in-situ catalytic co-pyrolysis of empty fruit bunches with a waste truck tire. *Energy Conversion and Management*, 244, 114502.
- [67] Ahmed, M. H., Batalha, N., Mahmudul, H. M., Perkins, G., & Konarova, M. (2020). A review on advanced catalytic co-pyrolysis of biomass and hydrogen-rich feedstock: Insights into synergistic effect, catalyst development and reaction mechanism. *Bioresource Technology*, 310, 123457.
- [68] Zhang, H., Cheng, Y. T., Vispute, T. P., Xiao, R., & Huber, G. W. (2011). Catalytic conversion of biomass-derived feedstocks into olefins and aromatics with ZSM-5: the hydrogen to carbon effective ratio. *Energy & Environmental Science*, 4(6), 2297-2307.
- [69] Morris, K. W. (2001). Fast pyrolysis of bagasse to produce BioOil fuel for power generation. *International Sugar Journal*, 103(1230), 259-263.
- [70] Wei, J., Guo, Q., Gong, Y., Ding, L., & Yu, G. (2017). Synergistic

effect on co-gasification reactivity of biomass-petroleum coke blended char. *Bioresource Technology*, 234, 33-39.

[71]Campuzano, F., Jameel, A. G. A., Zhang, W., Emwas, A. H., Agudelo, A. F., Martínez, J. D., & Sarathy, S. M. (2021). On the distillation of waste tire pyrolysis oil: A structural characterization of the derived fractions. *Fuel*, 290, 120041.

[72]Cao, Q., Bao, W., & Lv, Y. (2009). Investigations into the characteristics of oils produced from co-pyrolysis of biomass and tire. *Fuel Processing Technology*, 90(3), 337-342.

[73]Ferris, A. M., & Rothamer, D. A. (2016). Methodology for the experimental measurement of vapor-liquid equilibrium distillation curves using a modified ASTM D86 setup. *Fuel*, 182, 467-479.



---

## DİZİN

## A

*alt ısı değeri*, 17

*alternatif*, 1, 3, 4, 42

*atk lastik*, iv, xi, xiv, 1, 4, 6, 7, 8, 9, 11, 17, 18, 19, 25,  
26, 38, 42

*atmosferik*, iv, 11, 17, 40

---

## B

*benzin*, iv, 40, 43, 44

*biyokütle*, 1, 2, 3, 4, 6, 7, 9, 19, 38, 39

*ceviz kabuğu*, iv, 5, 6, 9, 11, 18, 19, 20, 23, 26, 27, 36,  
42

---

## C

*Ceviz kabuğu (WS)*, xi, 20, 23

---

## D

*distilasyon*, iv, xii, 7, 11, 17, 40, 43

---

## E

*Enerji*, 1

*eş-pirolitik*, iv, v, 5, 7, 14, 15, 16, 38, 41, 43

*Eş-piroliz*, iv, ix, xii, 4, 8, 12, 16, 26, 27, 28, 34, 36, 39,  
40, 43

*Euro dizel*, 40

---

## F

*FBP*, xiii, 40

*Fiziko-kimyasal*, ix, x, 18, 37

*FT-IR*, iv, vi, x, xii, xiii, 17, 29, 36, 42

---

## G

*GC-MS*, iv, vi, x, xi, xii, xiii, 17, 31, 33, 35, 36, 38, 42

*Granüle lastik kauçuğu (WT)*, xi, 18, 20, 25

---

## I

*IBP*, iv, vii, xiii, 40, 44

---

## K

*kinematik viskozite*, iv, 9, 39, 43

*kuru külsüz*, iv, 13, 14, 15, 16, 42

---

## M

*malten*, iv, vi, xii, 29, 42

---

## N

*negatif sinerjik*, iv, 28, 36, 39, 43

---

## P

*parlama noktası*, iv, 7, 9, 11, 17, 38, 39, 43

*Pirolitik Sıvı*, ix, 29

*Piroliz*, ix, xii, 2, 3, 11, 23, 25, 26, 42, 48

*pozitif sinerjik*, iv, 28, 36, 42, 43

---

## S

*sabit karbon*, 1, 17, 19, 27

*sinerjik*, iv, xii, 5, 8, 9, 22, 27, 28, 30, 36, 38, 42, 43



**TEKNOVERSİTE**



teknoversite **AYRICALIĞINDASINIZ**

**İSTE**

