



İSKENDERUN TEKNİK
ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**YÜKSEK
LİSANS
TEZİ**

**PİRİNA İLE AĞIR
HAM PETROLÜN
EŞ-PIROLİZİ**

Yusuf YALMAN

**PETROL VE DOĞALGAZ MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI**





PİRİNA İLE AĞIR HAM PETROLÜN EŞ-PIROLİZİ

Yusuf YALMAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
PETROL VE DOĞALGAZ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

İSKENDERUN TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

KASIM 2022

PİRİNA İLE AĞIR HAM PETROLÜN EŞ-PIROLİZİ
(Yüksek Lisans Tezi)

Yusuf YALMAN

İSKENDERUN TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

KASIM, 2022

ÖZET

Bu çalışmada, İskenderun ilçesinde faaliyet gösteren zeytinyağı üretim tesislerinden temin edilen pirina ile Batı Raman kökenli ağır ham petrol numunesi sabit yataklı reaktörde bireysel ve eş piroliz çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Sıcaklığa bağlı olarak ürünlerin verim değerlerinin değişim eğilimlerini belirlemek ve ayrıca amaç kapsamında uygulanan şartlarda en yüksek verimli sıvı ürün eldesine yönelik optimal piroliz sıcaklık değerini belirlemek amacıyla 10°C/dakika ısıtma hızı şartları altında ve 400-500°C arasında 5 farklı sıcaklık değerinde ve aynı şartlar altında 3 tekrarlı bir dizi piroliz işlemi gerçekleştirilmiş elde edilen ürünlere ilişkin ortalama verim değerleri hesaplanması sonucu en yüksek sıvı ürün verim değerlerine 500 °C piroliz sıcaklığında ulaşılmış ve ayrıca bu sıcaklık değeri TG analiz sonuçları ile uyumluluk göstermiştir. Bunun akabinde hem bireysel hem de ağır ham petrol numunesi ile pirinanın eş pirolizi sırasında sinerjik etkinin gerçekleşip gerçekleşmediğini belirlemek amacıyla 500°C optimal piroliz sıcaklığı ve 10°C/dak ısıtma hızı şartlarında 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9 ve 1 (ağır ham petrol/ pirina, kütlece) karışım oranlarında (ϕ) piroliz işlemi gerçekleştirilmiştir. Yapılan bu çalışmalar neticesinde ürünlere ilişkin olarak yüzde verim (% , kütlece) değerleri ile birlikte ayrıca her bir ürün için belirlenen teorik verim ve deneysel verim farkı hesaplanmıştır. Bu sonuçlar $\phi = 0,7$ karışım oran değerinden daha yüksek karışım oran değerlerinde sıvı ürün verimi azalma olurken genel olarak gaz ve katı ürün verimlerinde artış meydana gelmiş ve sıvı ürün verim farkı bakımından en güçlü sinerjik etkinin $\phi = 0,7$ karışım oran değerinde gerçekleşmiş olduğunu ortaya çıkarmıştır. Çalışmada ana amaç olan sinerjik etkisinin ürün yapısı ve kalitesi üzerine etkisini değerlendirmek için optimal karışım oranı ($\phi = 0,70$) şartlarında elde edilen sıvı ürün ile aynı piroliz şartlarında bireysel piroliz sıvıları üzerinde karakterizasyon çalışmaları (Fizikokimyasal, FT-IR ve GS-MS) yapılmıştır. Fizikokimyasal analiz sonuçları eş piroliz sıvı ürününün, kuru pirinanın bireysel piroliz sıvısına kıyasla daha yüksek malten ve daha düşük asfalten içerikli olduğunu göstermektedir. Ayrıca yapılan hesaplamalar neticesinde eş piroliz sıvı ürününün deneysel olarak elde edilen yüzde malten içerik değeri (%93,68) ile hesaplanan (teorik) malten içerik değeri (%82,55) arasında %11,13'lük bir farkın oluşması eş piroliz işlemi sırasında malten verimi üzerinde pozitif bir sinerjik etkinin oluştuğunu göstermektedir. FT-IR analizi ile eş piroliz esnasında sıvı ürünlerin kimyasal içerik tür dağılımı üzerinde de sinerjik etkinin oluştuğu anlaşılacakla birlikte sıvı ürünlerin, organik bileşik tür ve çeşidi bakımından zengin içerikli oldukları tespit edilmiştir. GS-MS sonucu olarak eş piroliz sıvı ürününün, düşük oksijenat ve yüksek hidrokarbon (alkanlar, alkenler ve benzen türevleri) içerik dağılımına sahip olduğu görülmekte ve ayrıca eş piroliz malteninde polisiklik aromatik bileşik konsantrasyonu (%5,52), ağır ham petrolün pirolitik malten fraksiyonuna kıyasla daha yüksek olarak gerçekleşmiştir. Analiz sonuçlarının

birbiriyle uyumlu olduğu görülmüştür. Sonuç olarak, eş piroliz teknolojisi ile elde edilen sıvı ürün, yüksek katma değeri hidrokarbonlarca yüksek fakat istenmeyen unsurlar olan oksijen ve azot içeriği bakımından da düşük içerik dağılımına sahip olmuştur. Bu hususlar, eş piroliz sıvı ürünün bireysel piroliz sıvı ürününe göre daha üstün vasıfsal özellikte olduğunu ortaya koymaktadır. Bu olumlu özellikli eş piroliz sıvı ürün; zengin değeri organik bileşik içeriğinden dolayı çeşitli petrokimyasalların ve kısmen pahalı olan petrol bazlı fenolün hammadde olarak kullanılmasıyla üretilen fenol-formaldehit ya da fenolik reçineler gibi endüstriyel ürünlerin üretimi için maliyet etkili alternatif hammadde yüklemesi olarak değeriendirilebildiği kanaatine varılmıştır.

Anahtar Kelimeler : Pirina, piroliz, eş piroliz, ağır ham petrol, pirolitik sıvı, sıcaklık
Sayfa Adedi : 64
Danışman : Prof. Dr. Yakup KAR

CO-PYROLYSIS OF HEAVY CRUDE OIL WITH OLIVE POMACE

(Master's Thesis)

Yusuf YALMAN

ISKENDERUN TECHNICAL UNIVERSITY


INSTITUTE OF GRADUATE STUDIES

NOVEMBER, 2022

ABSTRACT

In this study, individual and co-pyrolysis study was carried out in a fixed bed reactor with olive pomace obtained from olive oil production facilities operating in Iskenderun district and Western Raman origin heavy crude oil sample. In order to determine the change tendencies of the yield values of the products depending on the temperature and also to determine the optimal pyrolysis temperature value for the highest efficiency liquid product under 10°C/minute heating rate conditions and between 400-600 °C in 5 different temperature values and under the same conditions 3 repetitions A series of pyrolysis processes were carried out and the average yield values were calculated for the products obtained, resulting in the highest liquid product yield values at 500 °C pyrolysis temperature, and also it was found that this temperature value was consistent with TG analysis results. Subsequently, both individual and pyrolysis process was carried out under conditions of 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0 (heavy crude oil / pomace, by mass) mixing ratios with 500 °C optimal pyrolysis temperature and 10 °C / min heating rate to determine whether a synergistic effect occurs during co-pyrolysis of pomace and heavy crude oil sample. As a result of these studies, the percentage efficiency (% , wt) values and the difference of theoretical yield and experimental yield values were calculated for each product, The results reveal that while the liquid product yield decreases at the mixture ratio values higher than the $\phi = 0.7$, generally the gas and solid product yields increased and it was seen that the strongest synergistic effect in terms of liquid product yield difference was realized at the mixture ratio value of 0.7. Characterization studies (Physicochemical, FT-IR and GS-MS) on individual pyrolysis liquids under the same pyrolysis conditions as the liquid product obtained under optimal mixing ratio ($\phi = 0.70$) conditions in order to evaluate the effect of the synergistic effect on product structure and quality, which is the main purpose of the study. Physicochemical analysis results show that the co-pyrolysis liquid product has higher maltene and lower asphaltene content compared to the individual pyrolysis liquid of dry pomace. In addition, as a result of the calculations, a difference of 11.13% between the experimentally obtained percentage maltene content value (93.68%) and the calculated (theoretical) maltene content value (82.55%) during the co-pyrolysis process shows that there is a positive synergistic effect on maltene yield. With the FT-IR analysis, it was found that a synergistic effect occurred on the chemical content-type distribution of the liquid products during the co-pyrolysis, and the liquid products were found to be rich in organic compound type and variety. On the other hand, as a result of GS-MS, it was seen that the co-pyrolysis liquid product have low oxygenate and high hydrocarbon (alkanes, alkenes and benzene derivatives) content distribution, and. Also, it was observed that the concentration

of polycyclic aromatic compound (5.52%) in co-pyrolysis maltene higher than the pyrolytic maltene fraction of heavy crude oil and it was seen that the analysis results were compatible with each other. As a result, the liquid product obtained by co-pyrolysis technology has a high content of high value-added hydrocarbons but low content distribution in terms of oxygen and nitrogen content, which are undesirable elements. These considerations suggest that the co-pyrolysis liquid product is superior in character to the individual pyrolysis liquid product. This positive co-pyrolysis liquid product; it was concluded that it can be considered as a cost-effective alternative raw material loading for the production of industrial products such as phenol-formaldehyde or phenolic resins produced by using various petrochemicals and partially expensive petroleum-based phenol as raw materials due to its rich organic compound content



Key Words : Olive Pomace, pyrolysis, co-pyrolysis, crude oil, pyrolytic liquid, temperature
Page Number : 64
Supervisor : Prof. Dr. Yakup KAR

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans eğitiminin başından sonuna kadar her zaman bana destek olan, tez konusundan sunumuna kadar ve araştırmaların yapılmasından deneysel çalışmalara kadar tezimin her aşamasında büyük bir özveri ile bıkmadan beni yönlendiren, bilgisi ve tecrübesi ile bana yol gösteren değerli hocam Prof. Dr. Yakup KAR'a teşekkür ediyorum.

Ayrıca tez sürecinde bana destek olan sevgili eşim Arş. Gör. Emine YALMAN'a ve eğitim hayatım boyunca madden ve manen her koşulda desteklerini esirgemeyen aileme teşekkür ediyorum.



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER	vi
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	vii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR	x
1. GİRİŞ	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	9
3. MATERYAL VE YÖNTEM	17
3.1. Materyal	17
3.1.1. Kullanılan Araç ve Gereç ile Sarf Malzemeler	17
3.2. Yöntem	17
3.2.1. Hammaddenin Statik ve Eş Pirolizi	17
3.2.2. Hammaddenin Piroliz Ürünlerinin Karakterizasyonu	20
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	21
4.1. Kullanılan Hammaddelerin Analiz Sonuçları	21
4.2. Sıcaklığın Piroliz Ürün Verimlerine Etkisinin Sonuçları	24
4.3. Ağır Ham Petrol ile Kuru Pirinanın Eş Piroliz Sonuçları	27
4.4. Sıvılarının Karakterizasyonu	35
4.4.1. Fizikokimyasal Özellikler	36
4.4.2. FT-IR Analizi	37
4.4.3. GC-MS Analizi	41
5. SONUÇLAR	54
KAYNAKLAR	57
DİZİN	63

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 1.1. API gravite derecesine göre ham petrol türü.....	3
Çizelge 1.2. Meksika orijinli orta, ağır ve ekstra ağır ham petrolün özellikleri ve bileşimi.....	4
Çizelge 1.3. Kanada orijinli ağır ve hafif ham petrolerin özellikleri ve bileşimi	5
Çizelge 4.1. Kuru pirina ve ağır ham petrol analiz sonuçları.....	21
Çizelge 4.2. Batı Raman ağır ham petrol özellikleri.....	22
Çizelge 4.3. Piroliz çalışma sıcaklığının ürün verimleri üzerine etkisi.....	25
Çizelge 4.4. Kuru –Külsüz baz’da piroliz çalışma sıcaklığının ürün verimleri üzerine etkisi	26
Çizelge 4.5. Kuru pirina ve ağır ham petrolün optimal sıcaklıkta piroliz ürün verimleri	27
Çizelge 4.6. Farklı oranlarda ağır ham petrol katkılı karışımların eş piroliz ürün verimleri	28
Çizelge 4.7. Eş piroliz sıvı ürünlerin deneysel ve hesaplanan verimleri ile verim farkı değerleri	30
Çizelge 4.8. Eş piroliz katı ürünlerin deneysel ve hesaplanan verimleri ile verim farkı değerleri	31
Çizelge 4.9. Eş piroliz gaz ürünlerin deneysel ve hesaplanan verimleri ile verim farkı değerleri	33
Çizelge 4.10. Eş piroliz ürünlerin deneysel ve hesaplanan verim farkı değerleri	34
Çizelge 4.11. Sıvı ürünlerin fizikokimyasal analiz sonuçları.....	36
Çizelge 4.12. Pirina pirolitik yağ maltene (KPSM) GS-MS analiz sonuçları.....	42
Çizelge 4.13. Petrol pirolitik yağ malten (PPSM) GC-MS analiz sonuçları.....	44

Çizelge 4.14. Eş pirolitik yağ malten (EPSM) GC-MS analiz sonuçları	47
Çizelge 4.15. Bireysel ve eş piroliz malten fraksiyonlarının kimyasal bileşik grup dağılımı	50
Çizelge 4.16. Bireysel ve eş piroliz malten fraksiyonlarının fizikokimyasal özellikleri	52



ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. 2018 yıl sonu itibariyle Dünya’da ve Türkiye’de birincil enerji tüketim oranları.....	2
Şekil 3.1. Sabit yataklı piroliz deney düzeneği.....	19
Şekil 4.1. Kuru pirinanın TG ve dTG eğrileri	23
Şekil 4.2. Piroliz çalışma sıcaklığının ürün verimleri üzerine etkisi	25
Şekil 4.3. Kuru-Külsüz baz’da Piroliz çalışma sıcaklığının ürün verimleri üzerine etkisi.	26
Şekil 4.4. Farklı oranlarda ağır ham petrol katkılı karışımların eş piroliz ürün verimleri.....	29
Şekil 4.5. Eş piroliz sıvı ürünlerin deneysel ve hesaplanan verimleri	30
Şekil 4.6. Eş piroliz katı ürünlerin deneysel ve hesaplanan verimleri	32
Şekil 4.7. Eş piroliz gaz ürünlerin deneysel ve hesaplanan verimleri.....	33
Şekil 4.8. Eş piroliz ürünlerin deneysel ve hesaplanan verim farkı değerleri	34
Şekil 4.9. Kuru pirina pirolitik sıvı ürün malten fraksiyonu FT-IR spektrumu.....	37
Şekil 4.10. Petrol pirolitik sıvı ürün malten fraksiyonu FT-IR spektrumu	38
Şekil 4.11. Eş pirolitik sıvı ürün malten fraksiyonu FT-IR spektrumu.....	39
Şekil 4.12. Pirolitik sıvı ürün malten fraksiyonlarının karşılaştırılmalı FT-IR spektrumu.	40

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklamalar
%	Yüzde
~	Yaklaşık
Σ	Toplam
cm	Santimetre
Dk	Dakika
g	Gram
GJ	Gigajoule
kcal	Kilokalori
kg	Kilogram
m_1	Ağır ham petrol ile kuru pirinanın eş pirolizinden üretilen sıvı ya da katı ürün kütlesi
m_2	Ağır ham petrol ile kuru pirinanın karışımının kütlesi
m^3	Metreküp
m_3	Karışımındaki ağır ham petrolün kütlesi
m_4	Karışımındaki kuru pirinanın kütlesi
MJ	Megajoule
Mtep	Milyon ton eşdeğer petrol
°C	Santigrat
ϕ	Karışım oranı
X_0	Hammadde kütlesi
X_1	Sıvı ürün kütlesi
X_2	Katı kütlesi
Y_1	Ağır ham petrolün bireysel pirolizinden petrolün birim kütlesi başına üretilen sıvı ya da katı ürün kütlesi

Y_2	Kuru pirinanın bireysel pirolizinden petrolün birim kütlesi başına üretilen sıvı ya da katı ürün kütlesi
$Y_{cal.}$	Karışımın eş pirolizinden elde edilen katı ya da sıvı ürünün hesaplanan verimi
$Y_{exp.}$	Karışımın eş pirolizinden elde edilen katı ya da sıvı ürün verimi
ΔW	Deneysel ve teorik ağırlık kaybındaki fark
ΔY	Deneysel ve teorik verim farkı

Kısaltmalar

Açıklamalar

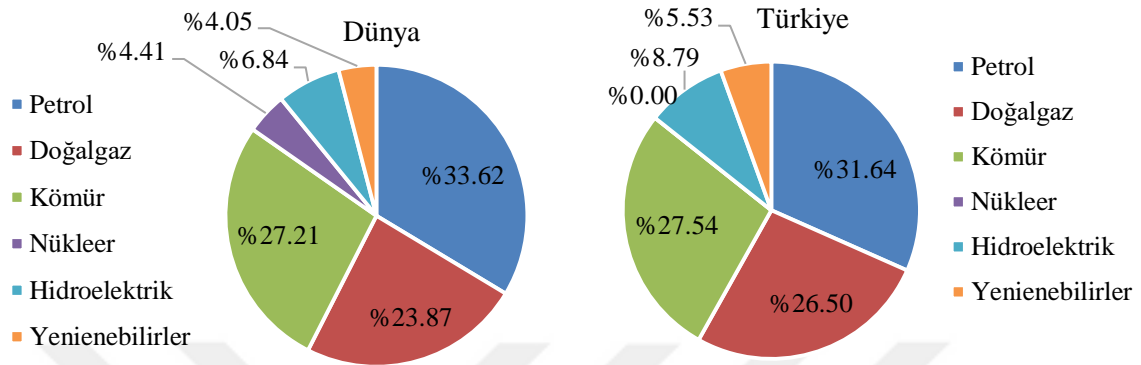
AHP	Ağır ham petrol
API	American Petroleum Institute
daf	Kuru külsüz baz
EPS	Eş piroliz sıvısı
EPSM	Eş piroliz sıvısı malten fraksiyonu
FT-IR	Fourier transform infrared spektrofometre
GC-MS	Gaz kromatografisi – kütle spektrometre
GÜV	Gaz ürün verimi
HHV	Üst ısıl değer
KP	Kuru pirina
KPS	Kuru pirina bireysel piroliz sıvısı
KPSM	Kuru pirina bireysel piroliz sıvısı malten fraksiyonu
KÜV	Katı ürün verimi
LHV	Alt ısıl değer
PA	Pik alanı
PC	Bilgisayar
PPS	Ağır ham petrol bireysel piroliz sıvısı
PPSM	Ağır ham petrol bireysel piroliz sıvısı malten fraksiyonu
RT	Alıkonma zamanı
SD	Standart Sapma
SÜV	Sıvı ürün verimi
TGA	Termogravimetrik analiz

1. GİRİŞ

Enerji, bireysel ve endüstriyel tabanlı çeşitli faaliyetlerin gerçekleştirilmesinde rol alan en önemli unsurların başında gelmektedir. Ayrıca bir ülkenin ekonomik bakımdan gelişmişlik düzeyinin belirlenmesinde göz önünde bulundurulmuş önemli parametrelerden biri olarak da, o ülkenin katma değer oluşturacak biçimde kişi başına düşen enerji tüketim oran değeri gösterilebilir. Bu nedenle günümüzde çeşitli sosyoekonomik ve endüstriyel alanlardaki gelişmişlik düzeyinde görülen artış, enerjiye olan talebi de sürekli olarak artırmaktadır. Bir ülkenin artan enerji ihtiyacını öncelikli olarak kendi yerli enerji kaynaklarından karşılaması, hem ülkenin mevcut gelişmişlik düzeyinin artan bir şekilde sürdürülebilirliği hem de dünya enerji piyasasında enerji birim fiyat belirlemede doğrudan ya da dolaylı olarak etkin bir rol üstlenmesi bakımından oldukça önemlidir. Bu nedenle dünya genelinde ülkeler sahip oldukları enerji kaynaklarını öncelikli olarak maksimum ekonomik katma değer oluşturacak biçimde değerlendirmeyi hedeflemelidirler.

Günümüzde ısınma ve güç elde etmek amacıyla alternatif (rüzgâr, güneş, biyokütle, dalga, hidroelektrik vb.) ve fosil kökenli (petrol, kömür ve doğalgaz) çeşitli enerji kaynakları kullanılmaktadır. Günümüzde bu enerji kaynakları çeşitli amaçlar için kullanılsa da, dünya enerji ihtiyacının büyük bir bölümünü yaklaşık olarak %85'ini kömür, petrol ve doğalgaz gibi fosil kökenli enerji kaynaklarından karşılamaktadır (Koç ve ark., 2018). Örneğin 2018 yılı için elektrik üretiminde kullanılan modern yenilenebilir enerji kaynakları ve ticari olarak satılan yakıtları da içeren birincil enerji tüketimi dünyada toplam 13864,9 Mtep ve Türkiye'de ise 153,5 Mtep olarak gerçekleşmiştir. Bu veriler Türkiye'de birincil enerji tüketiminin, dünyadaki tüketimin yaklaşık %1,1'i kadar olduğunu ortaya koymaktadır. Ayrıca, bu toplam tüketim değerlerinin kaynak türlerine göre dağılımı dünyada ve Türkiye'de sırasıyla 4662,1 Mtep (48,6 Mtep) petrol; 3309,4 Mtep (40,7 Mtep) doğalgaz; 3772,1 Mtep (42,3 Mtep) kömür; 611,3 Mtep (-) nükleer enerji; 948,8 Mtep (13,5 Mtep) hidroelektrik ve 561,3 Mtep (8,5 Mtep) yenilenebilirler olarak gerçekleşmiştir (BP, 2019). Ayrıca bu veriler daha anlaşılabilir bir biçimde yüzdesel (%) olarak Şekil 1.1'de gösterildiği gibi karşılaştırmalı olarak grafikleştirilmiştir. Şekil 1.1'deki verilere bakıldığında 2018 yılsonu itibarıyla birincil enerji tüketiminin ülkemizde yaklaşık %85,68'i dünyada ise %84,70'i kömür, petrol ve doğalgaz gibi fosil kökenli enerji kaynaklarından karşılanmıştır. Diğer yandan 2018 yılı için tüm dünyada kişi başına birincil enerji tüketimi 76,0 GJ olarak gerçekleşirken ülkemizde 78,5 GJ olarak gerçekleşmiştir (BP, 2019). Ayrıca aynı raporda

ülkemiz için 2008-2017 yılları arasında kişi başına tüketilen birincil enerji oranlarına (59,9-79,2 GJ) bakıldığında birincil enerji tüketiminde bir sürekli bir artışın olduğu görülebilmektedir.






Şekil 1.1. 2018 yıl sonu itibariyle Dünya'da ve Türkiye'de birincil enerji tüketim oranları (BP, 2019).

Günümüze geldiğinde hala birincil enerji ihtiyacının büyük oranda petrol, kömür ve doğalgaz gibi fosil kökenli enerji kaynaklarından karşılandığı ve gelecekte de bu kaynakların üstünlüğünü sürdürebileceği söylenebilir. Bu kaynakların dünyada yıllık tüketim oran değerlerinin $2,70 \times 10^{10}$ varil petrol, doğalgaz olarak $1,84 \times 10^9$ ton ve $2,6 \times 10^9$ ton da kömür şeklinde gerçekleştiği belirtilmektedir (Park ve ark., 2010). Çok sayıda yayınlanmış uluslararası raporda önümüzdeki 20 yıl için enerji talebinin petrol ürünlerine dayalı olacağı öngörüsünde bulunulmuştur (IEA, 2010). Ancak, artan dünya nüfusu ve endüstriyel ilerlemeye bağlı olarak enerji talebinde sürekli bir artış durumu söz konusu olmaktadır. Bu durum da; şu an ki mevcut şartların sürdürülmesi halinde tüm dünyada mevcut üretilebilir petrol rezervlerinin yakın gelecekte tükenerek olma ihtimali söz konusu olacaktır. Bu endişe verici durum, özellikle kısıtlı petrol rezervine sahip olan ve büyük oranda enerji bakımından dışa bağımlı olan ülkeler için alternatif çözüm bulunulmasını gerektirecek önemli bir mesele haline dönüşecektir. Bu çerçevede son yıllarda, mevcut fosil yakıt kaynaklarının daha verimli bir biçimde değerlendirilmesi ve ayrıca yerli alternatif enerji kaynaklarının kullanılabilirliğini mümkün kılacak yöntem ya da teknolojilerin ortaya konulması yönündeki araştırmalara ağırlık verildiğini görmekteyiz. Üretilebilir hafif ticari petrol rezervlerinde görülen sürekli azalma ile birlikte dünyada önemli rezerv miktarına sahip olan ağır ham petrol ve türevlerinin değerlendirilebilirliği üzerine gerçekleştirilen araştırmaların sayısında dikkate değer oranda bir artış olmuştur.

Ham petrol numunesinin hafif, orta ve ağır olarak sınıflandırılması °API gravite derecesine göre belirlenir. Bir ham petrol örneğinin °API gravite değeri genellikle 10 ile 48 arasında yer alır (İsmail ve ark., 2017). Çizelge 1.1’de görüldüğü gibi °API gravitesi 31,1’den büyük olan hafif petrol, orta ham petrol (22,3 ile 31,1 arasındaki petrole) ve 22,3’ten küçük olan petrole de ağır ham petrol olarak sınıflandırılır (Huc, 2011).

Çizelge 1.1. API gravite derecesine göre ham petrol türü (Huc, 2011).

Ham Petrol	°API gravite	Renk
Hafif	API > 31,1°	 Açık sarı
Orta	31,1° > API > 22,3°	 Kahve
Ağır	API < 22,3°	 Koyu

Taşıma, üretim ve rafinerileme süreçlerinde sağladığı kolaylıklardan dolayı günümüzde dünya ham petrol ihtiyacının yaklaşık olarak %90’ı hafif ve orta petrol ile karşılanmaktadır. Bu tür petroler yeryüzündeki toplam petrol rezervinin yalnızca %25’ini temsil etmektedirler (WEC, 2007). Bu tür petrolerin sınırlı rezervlerinden dolayı artan petrol ihtiyacının karşılanması noktasında; önemli rezerv miktarına sahip olan yüksek viskoziteli ve düşük API gravite dereceli ağır ham petrol ve türevleri hayati bir öneme sahiptirler.

Aynı zamanda ağır petrol hafif petrole kıyasla %50 daha düşük birim satış fiyatına sahip olmanın yanı sıra potansiyel olarak da üretilebilir dünya petrol rezervinin geniş bir bölümünü temsil etmektedir (Hasan ve ark., 2010). Örneğin, bazı IEA istatistiklerine göre dünyanın üretilebilir petrol kaynaklarının yaklaşık olarak %50 sini ağır ham petrol oluşturmaktadır (Ghannam ve ark., 2012). Ağır ham petrolün toplam rezervi 9-13 trilyon varil aralığında iken geleneksel hafif ham petrol rezervi ise 1,02 trilyon varil civarındadır (Hein, 2006).

Dünyadaki petrolerin çoğu 27-35 °API gravite aralığında yer almakla birlikte, çok az da olsa düşük API graviteli ham petroler de mevcuttur. Örnek verecek olursak 10-12 °API graviteli ham petroler Venezüella, Meksika’da tespit edilmekle beraber, 5-7 API dereceli ağır petrol Kaliforniya’da tespit edilmiştir. Türkiye’de petrol sahalarında yapılan üretimin yaklaşık %75’i hafif ve orta, %25’i ise ağır ham petrolü sahalardan yapılmaktadır (WEC, 2007). Türkiye’de 30 ila 40 API graviteli petrol sahaları da mevcuttur. Ayrıca keşfedilen sahalardaki petrolerin büyük çoğunluğu 20-35 API gravite aralığındadır. Diğer taraftan

Türkiye’de düşük API gravite ve yüksek viskoziteli ağır ham petrol sahaları da mevcuttur. Örneğin 1,85 milyar varil toplam yerinde kanıtlanmış petrol rezervine sahip olan Batı Raman sahasında 12 °API graviteli ağır ham petrol üretilmektedir (Boz ve Öztürk, 2019).

Ağır ve ekstra ağır ham petroler; yüksek miktarda asfaltin ve az oranda düşük molekül ağırlıklı hidrokarbon içerikli olmasından dolayı düşük API graviteli (ağır < 20 API ve ekstra ağır < 10 °API’den daha düşük gravite değerli) ve yüksek viskozite değerli (10^3 den 10^6 cP'e kadar olan) ham petrolerdir. Ayrıca bu petrol türleri, Meksika orijinli ağır ham petrol türlerinin bazı fizikokimyasal özelliklerinin yer aldığı Çizelge 1.2’den de görüldüğü gibi yüksek oranda kükürt, tuz ve metal (nikel ve vanadyum gibi) içerikli olabilir (Martinez-Palou ve ark., 2011).

Çizelge 1.2. Meksika orijinli orta, ağır ve ekstra ağır ham petrolün özellikleri ve bileşimi (Murillo-Hernandez ve ark., 2009; Castro ve Vazquez, 2009).

Parametre	Orta	Ağır	Ekstra ağır
API gravitesi	21,27	11,90	9,17
Moleküler kütlesi (g/mol)	314,8	486	507,8
Kükürt içerik değeri (%)	3,40	5,02	4,80
Su içerik değeri (%)	1,80	0,05	<0,05
SARA analiz değerleri			
Doymuş Hidrokarbonlar	26,53	7,94	15,00
Aromatikler	14,74	5,28	19,11
Reçineler	47,60	70,93	46,78
Asfaltinler	11,13	15,85	19,11

25°C da yoğunlukları sırasıyla 995 kg/m^3 ve 887 kg/m^3 olan Kanada orijinli ağır ve hafif petrol numunelerinin bazı özellikleri ve bileşimleri Çizelge 1.3’de yer almaktadır. Çizelge 1.3’deki ilgili değerler incelendiğinde ağır petrolün, başlıca kok öncüsü olan asfaltin ve reçine toplam içerik değerinin (%34,8) hafif petrolünkinden (%24,6) daha yüksek olduğu görülmektedir. Çünkü bu bileşenler, ham petrolün viskozitesi ve yoğunluk (dolaylı olarak API gravitesi) değerleri üzerinde oldukça etkilidirler. Ham petroldeki bu bileşenlerin bulunma oranlarının azaltılmasıyla iyileştirilmiş ağır ham petrol, değerli sıvı ürünlere dönüştürülebilir. Bu iyileştirme işlemi, yapıdan karbon çıkarma ve/veya yapıya hidrojen eklenmesi vasıtasıyla başarılabilir (Hart ve ark., 2015).

Çizelge 1.3. Kanada orijinli ağır ve hafif ham petrolerin özellikleri ve bileşimi (Ghannam ve ark., 2012).

Parametre	Ağır	Hafif
API gravitesi	10,71	26,6
SARA analiz değerleri (% w/w)		
Doymuş Hidrokarbonlar	23,3	51,2
Aromatikler	41,9	24,2
Reçineler	19,6	23,1
Asfaltanlar	15,2	1,5

Ham petrol rafinerilerde çeşitli ekonomik proseslerle işenerek, birçok endüstriyel alan için gerekli olan hammadde, ara hammadde ve nihai ürün özelliği taşıyan çeşitli maddelere ve ayrıca ticari bakımdan oldukça değerli olan, mekanik güç ve ısı enerjisi eldesi amaçlı olarak kullanılabilen ve ülke ekonomisi üzerinde önemli etkiye sahip olan çeşitli katı, sıvı ve gaz yakıtlara dönüştürülebilmektedir. Ham petrolün rafineride atmosferik distilasyon işlemine tabi tutulması ile distilasyon yan fraksiyonları olarak reformer naftası, gazyağı, distilat ve gas-oil (benzin yağı) gibi yarı mamul ürünler oluşmaktadır. Bu yarı mamul ürünler üzerinde ileri rafinasyon kapsamında yer alan fiziksel, kimyasal, ayırma ve dönüşüm tabanlı çeşitli iyileştirme süreçleri çalıştırılarak istenilen özellikli çeşitli tüketici ürünleri elde edilebilmektedir.

Günümüzde artan enerji ihtiyacının karşılanmasında yoğun ilgi çeken bir başka enerji kaynağı olarak ise; yüksek teknik potansiyeli, zengin tür çeşitliliği, yenilenebilir ve çevre dostu olması gibi üstün özelliklerinden dolayı biyokütle karşımıza çıkmaktadır. Özellikle de son yıllarda biyokütlenin söz konusu kapsamda değerlendirilebilirliği üzerine yoğun araştırmalar yapılmaktadır. Çünkü biyokütle çeşitli çevre dostu teknolojiler aracılığıyla katı, sıvı ve gaz formlarında yüksek enerji yoğunluklu ve katma değerli çeşitli ürün ya da petrokimyasal hammadde kaynaklarına dönüştürülebilmektedirler. Biyokütle tabanlı enerji kaynakları olarak çeşitli tarımsal ve endüstriyel tabanlı atıklar ve yan ürünleri, orman ve kereste atıkları, çeşitli kentsel atıklar vb. gibi daha birçok atıklar ile enerji bitkileri gösterilebilir. Bu çerçevede ülkemizde ve özellikle de Hatay yöresinde çeşitli zeytinyağı işletme tesislerinin önemli yan ürünü olan pirina, yüksek teknik potansiyeli ve ısınma amaçlı

kullanımı dışında daha yüksek katma değer sağlayacak biçimde farklı özellikteki ürünlere dönüştürülebilmesi özelliğinden dolayı önemli bir biyokütle kaynağını temsil etmektedir.

Dünyada yılda yaklaşık 2 300 000 ton zeytinyağı üretilirken açığa çıkan atık (pirina) miktarı ise yaklaşık 9 000 000 ton dur. Ülkemiz ise yıllık ortalama 267720 ton pirina ile oldukça büyük bir hammadde kapasitesine sahiptir. Ayrıca pirinanın düşük kükürt (%0,05-0,1) ve kül (%2-3) içerikli olması iyi bir biyokütle kaynağı olduğunu göstermektedir (Demiral ve Şensöz, 2014). Pirina zeytinyağı işletmelerinin çekirdek, posa ve kabuk içerikli atık yan ürünü olup, 100 kg zeytinin işlenmesinden ortalama 35-45 kg kuru pirina elde edilmektedir (Hocaoğlu ve ark., 2015)

Yüksek ısı değerli kuru pirinanın, ısınma ya da çeşitli amaçlar için ısı enerjisi kaynağı olarak doğrudan katı yakıt tüketilmesi yerine uygun termokimyasal yöntemlerle sıvı yakıt ve yüksek katma değerli çeşitli kimyasallara dönüştürerek (Topal ve ark., 2003) değerlendirilmesi daha rantabl olacaktır. Ayrıca, pirinanın düşük kükürt (%0,05-0,1) ve kül (%2-3) içerikli (Demiral ve Şensöz, 2014) olması, söz konusu süreçlerde hammadde yüklemesi olarak kullanılabilirliği ve proses verimi bakımından oldukça önemlidir.

Biyokütleden sıvı yakıt ve kimyasal hammadde eldesi bakımından en çok ilgi gören termokimyasal dönüşüm teknolojisi piroliz prosesidir. Piroliz prosesi; özellikle organik atık materyallerin havasız ortamda ve belirli koşullar altında yüksek katma değerli farklı fiziksel formlardaki katı (char ya da charcoal), sıvı (pirolitik sıvı ya da pirolitik yağ) ve gaz ürünlere başarılı bir şekilde dönüştürülme işleminin gerçekleştirildiği bir termokimyasal dönüşüm sürecidir. Piroliz teknolojisinde katı, sıvı ve gaz ürünlerin verimleri ve fizikokimyasal özellikleri; uygulanan önemli piroliz parametrelerine bağlıdır. Bu parametrelerden bazıları sıcaklık, ısıtma hızı, partikül boyutu, alıkonma zamanı, katalizör vd. olarak sıralanabilir.

Elde edilen gaz ürün yüksek ısı değerli hidrojen ve metan bakımından zengin içerikli olurken, pirolitik yağ ise; ham petrolden elde edilen ürünlere benzer içerikli ürünlerin (çeşitli petrokimyasalların karışımı) eldesi noktasında petrokimya sanayi için önemli bir hammadde yüklemesi olma özelliğini taşımaktadır. Katı ürün ise; yüksek karbon içerikli ve yüksek ısı değerli olması nedeniyle çeşitli endüstriyel alanlarda (Katı yakıt, karbon siyahı, aktif karbon vb.) kullanılabilirlik özelliğine sahip olmaktadır. Kısacası; biyokütle gibi çeşitli karbon içerikli materyallerin enerji içerikli değişik fiziksel formlardaki (katı, sıvı ve gaz) ürünlere dönüştürülmesi noktasında; öne çıkan en önemli dönüşüm yöntemlerinden biri piroliz prosesidir (Tiftik, 2006).

Dünyadaki üretilebilir mevcut petrol rezervinin, mevcut şartların devamı durumunda yakın gelecekte tükenecek olması endişesinden dolayı yüksek viskoziteli ve düşük API gravite

değerli olan ağır ham petrolün kullanılabilir hale getirilmesi ve alternatif enerji kaynaklarının bulunması ihtiyacı doğacaktır. Alternatif enerji kaynaklarının önemli bir bölümünü yenilenebilir enerji kaynakları oluşturur. Yenilenebilir enerji kaynakları içinde biyokütle enerjisi %8.27 değerine sahiptir. Enerji değeri olan organik içeriği yüksek katı atıklar ve tarımsal artıklar ısı ve enerji üretimi için yakıt olarak kullanılmaktadır (Akın, 2005).

Pirina zeytinyağı fabrikalarının bir artığı olup Akdeniz ülkelerinde görülen önemli bir biyokütledir. Zeytinyağı üretiminden geriye kalan zeytin çekirdeği ve posasından oluşan bir katı atıktır. Zeytinyağı üretim teknolojisine göre % 2-12 yağ içeren “ham pirina”, yağı alındıktan sonra “yağsız prina” adını almaktadır. İçerdiği yağ oranı, kül içeriğinin düşük olması, yanma sonucu oluşan emisyonların fosil kökenli yakıtlara göre az olması, artığın tamamen değerlendirilerek ekolojik dengenin korunması, yakıt maliyetinin diğer birincil yakıtlara göre düşük olması ve depolama problemlerinin yaşanmaması gibi avantajlarından dolayı prina, zeytin üretiminin gerçekleştirildiği Akdeniz ülkelerinde hem ekonomik değere sahip bir ürün hem de önemli bir biyoyakıt kaynağıdır (Akın, 2005)

Yenilenebilir enerji kaynağı olarak kabul edebileceğimiz pirina, enerji dar boğazında olan ülkemizdeki üretim kapasitesi düşünüldüğünde, bu kapsamda değerlendirilmek üzere üzerinde daha detaylı araştırmaların yapılması gereken bir hammadde olarak dikkati çekmektedir. Zaten bu sebepten ötürü, değişik yöntemler kullanılarak, pirinadan yakıt ve enerji elde edilmesine yönelik yapılan araştırmalar son yıllarda hız kazanmıştır.

Geçmişten günümüze kadar yüksek viskozite ve yapı kompleksliğinden dolayı üretimi, taşınması ve rafine edilmesi zor ve pahalı olan ağır ve ekstra ağır ham petrolere olan talep sınırlı olmuştur. Ancak, gelecek yirmi yılda üretimi azalacak olan geleneksel orta ve hafif petrolün yerini almak için ağır ve ekstra ağır petrole ihtiyaç olacaktır. Bu nedenle, yakıtlar ve petrokimyasallar üretmek için geleneksel olmayan ağır ve ekstra ağır ham petrol kaynakları kullanımına giderek artan bir ilgi vardır. Son olarak, ağır petrolün fizikokimyasal olarak iyileştirmesi; daha yüksek API graviteli, düşük viskozite değerli ve daha az azot ve kükürt gibi kirlilik içeren sentetik yakıt yada sentetik hammadde üretimini sağlar (Martinez-Palou ve ark., 2011).

Günümüzde konvansiyonel ham petrole olan talep oranında, gelişen teknolojiye bağlı olarak artan endüstriyel üretim faaliyetleri gibi önemli faktörlerden dolayı sürekli olarak artış olmaktadır. Ancak bu kaynakların mevcut şartların sürdürülmesi durumunda yakın gelecekte tükenecek olması endişesi; dünya üretilebilir petrol kaynaklarının yaklaşık olarak %50 sini

temsil etmesi, yüksek rezerv miktarı, düşük satış fiyatı vb. gibi üstün vasıflarından dolayı ağır ham petrolün değerlendirilmesinin önemini ortaya koymaktadır.

Güncel literatürde; çeşitli farklı tabanlı en az iki ham madde yüklemesinin, eş-piroliz yöntemiyle daha yüksek verimli ve katma değerli ürünlere dönüştürülmesine yönelik çalışmaların sayısının dikkate değer oranda olduğu görülmektedir. Yapılan çalışmalarda; birlikte piroliz işleminin, özellikle de sıvı ürünün verimi ve kalitesi üzerinde olumlu etkilere yol açtığı genel olarak ifade edilmektedir.

Eş piroliz, iki farklı hammadde kaynağının birleştirilerek piroliz edilmesi işlemine eş-piroliz denir. Bu işlemde, iki farklı maddenin pirolizi yapıldığında birbirlerine sinerjik etki yaparak daha iyi sonuçlar elde etme amaçlanmaktadır. Günümüzde eş-piroliz farklı atıkların piroliz yöntemiyle değerlendirilerek; çevre dostu yakıtlara ve değerli kimyasallara dönüştürülmesi giderek önem kazanmaktadır (Gökkaya, 2013).

Bu çalışmada, özellikle Türkiye orijinli ağır ham petrol ve biokütle tabanlı prinanın eş-pirolizi ile elde edilen sıvı ürünün petrokimya sanayisi için hammadde olarak kullanılabilirlik yönünün detaylı bir biçimde araştırılması ve elde edilecek sonuçların da uluslararası hakemli dergilerde yayınlanmasıyla da bu alanda literatüre önemli oranda bir katkı sağlanması hedeflenmektedir.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Yapılan literatür taraması ile biyokütle ve fosil tabanlı maddelerin piroliz ve eş-pirolizi yapılarak yapılan çalışmalar sonucu elde edilen bulgular incelenmiştir. Bu çalışmalarda elde edilen verileri aşağıda özetlenmiştir.

Kar (2011), Bu çalışma, eş piroliz sırasında katran kumu ve ceviz kabuğu arasındaki potansiyel sinerjistik aktiviteyi araştırmıştır. Çalışmada sabit yataklı bir reaktörde belirli çalışma koşulları altında bir dizi piroliz çalışması yapılmıştır. Eş pirolizden elde edilen en yüksek biyo-yağ verimi % 31.84 olup, yalnızca ceviz kabuğunun pirolizinden elde edilen biyo-yağ verimine kıyasla % 7.88'lik bir artış elde edilmiştir. Elde edilen biyo-yağlar, çeşitli spektroskopik ve kromatografik analiz teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Sonuçlar, sinerjik etkinin eş piroliz biyo-yağ verimini ve kalitesini artırdığını göstermiştir. Söz konusu çalışma elde edilen biyo-yağların gerekli iyileştirmelerden sonra hammadde olarak yakıt ve kimyasalların üretimine uygun olacağını göstermiştir.

Pütün ve ark (2005) tarafından farklı koşullar altında zeytin atıklarının pirolizi çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada, farklı piroliz koşulları altında zeytin atıklarının, nihai sıcaklık, süpürme gaz akış hızı ve buhar hızının, 7- C/dk ısıtma hızı ile ürün verimleri ve sıvı ürün bileşimi üzerindeki etkisini belirlemek için sabit yataklı bir reaktörde pirolizi gerçekleştirildi. Söz konusu çalışmada, 400 ve 700 C sıcaklık arası incelendiğinde en yüksek sıvı ürün verimi 500 C'de elde edildi. Bu şartlar altında zeytin atıklarından petrole benzer sıvı ürünler elde etmenin mümkün olduğunu göstermektedir.

Şensöz ve ark., (2006) Prina sabit yataklı bir reaktörde pirolize edilmiştir. Piroliz sıcaklığının, ısıtma hızının, partikül boyutunun ve gazı akış hızlarının ürün verimleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Piroliz çalışmaları 350 ile 550 C arasındaki piroliz sıcaklıkları ve 10 ile 50 °C/dakika ısıtma hızları altında gerçekleştirilmiştir. Parçacık boyutu ve gazı akış hızı sırasıyla 0,224–1,8 mm ve 50–200 cm³/dk aralığında değişmiştir. 500 ° C'de elde edilen biyo-yağ analiz edilmiş ve bu sıcaklıkta maksimum sıvı ürün verimi elde edilmiştir. Bu koşullar altında elde edilen biyo-yağın çeşitli karakteristikleri, standart test yöntemleri baz alınarak tanımlanmıştır. 31.8 MJkg⁻¹ ısıtma değerine sahip biyo-yağın ampirik formülü CH_{1.65}O_{0.25}N_{0.03} olarak belirlenmiştir. Kimyasal karakterizasyon sonucu, prinadan elde edilen biyo-yağın bir yakıt ve kimyasal hammadde olarak potansiyel olarak değerli olabileceğini göstermiştir.

Hmid ve ark., (2014) Sıcaklık ve ısıtma hızının prinanın pirolizinden elde edilen biyocharın verimi ve özellikleri üzerine etkisi araştırılmıştır. Üç piroliz sıcaklığı (430 ± 10 °C, 480 ± 10 °C ve 530 ± 10 °C) ve 3 ısıtma hızı (25 °C/dk, 35 °C/dk ve 45 °C/dk) çalışılmıştır. Sonuçta piroliz sıcaklığı ve/veya ısıtma oranı arttırılması ile biyocharın verimi düşmüştür. Ayrıca biyocharın aromatikliği ve C içeriği artmakla birlikte yüzey fonksiyonel gruplarının azaldığı gözlenmiştir. En yüksek biyochar verimi, düşük piroliz sıcaklığı (430 ± 10 °C) ve düşük ısıtma oranı (25 °C/dk) ile elde edilmiştir.

Dewangan ve ark. (2016) tarafından şeker kamışı küspesi ile düşük yoğunluklu polietilen üzerinde statik ve eş-pirolizi çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Söz konusu çalışmada, 500°C sıcaklık, 20°C/dak ısıtma hızı ve 1:1 katkı oranı şartlarında yapılan eş-piroliz işlemi ile elde edilen %52,75 maksimum verimli pirolitik sıvı ürünün; statik şartlarda elde edilen pirolitik sıvılara kıyasla düşük oksijenat içeriğinden dolayı daha yüksek ısıl değerli olduğu tespit edilmiştir.

Sogancioglu ve ark. (2016) Prina ile yüksek yoğunluklu ve düşük yoğunluklu atık polietilenler ile birlikte pirolize etmişlerdir. Piroliz çalışmaları, 5 °C/dakikalık ısıtma hızlarıyla 700 °C'de gerçekleştirilmiştir. Çalışma sonucunda piroliz ile prina kullanılarak daha yüksek yağ ve gaz verimleri gözlenmiştir. ,% 50 zeytin prina dozları için yüksek yoğunluklu polietilen- prina ve düşük yoğunluklu-prina pirolizi ile biyokatı verimleri sırasıyla % 6,37 ve % 7,26 bulunmuştur. yüksek yoğunluklu polietilen- prinanın piroliz yağı verimi 8350 kcal iken düşük yoğunluklu polietilen-prina'nın piroliz yağı verimi ise 8495 kcal olarak bulunmuştur. Eş piroliz ayrıca sistemdeki biyomateryal yardımıyla piroliz gazı üretim verimliliğini artırmıştır.

Abnisa ve Wan Daud (2015) tarafından hurma kabuğu ve hurda lastiğin kademeli eş-pirolizi ile yakıt geri kazanımının optimizasyonu üzerine bir çalışma gerçekleştirilmiştir. Söz konusu çalışmada, eş-piroliz yoluyla yakıt üretmek için biyokütle atıkları optimize edildi. Sıvı veriminin ve yan ürünün miktar ve kalitesindeki gelişmeleri gözlemlemek için, hurma kabukları ve hurda lastikleri kademeli eş-piroliz sıcaklığında 100:0, 75:25, 50:50, 25:75 ve 0:100 arasında değişen oranlarda sabit yataklı bir reaktörde pirolizi gerçekleştirildi. 2 senaryo şeklinde yapılan çalışmada, birinci senaryoda 60 dk'lık bir reaksiyon süresi ile 500 C'lik optimum sıcaklıkta, ikinci senaryoda ise sıcaklık, yüksek ısıtma oranıyla 800 C'ye yükseltilmeden önce, sıcaklık 60 dk boyunca 500 C'ye ayarlandı ve sıcaklık 800 C'ye ulaştıktan sonra durum yaklaşık 45 dk sürdürüldü. Sonuç olarak optimum koşullardan sonra sıcaklık arttığında sıvı ve gaz veriminde bir artış sağlandığı, ayrıca hammaddede hurda lastik oranı arttığında verim artışı da elde edildiği gözlemlenmiştir.

Yi ve ark., (2016) Şeker kamışı küspesi, eş piroliz sırasındaki olası etkileşimi araştırmak için sabit yataklı bir reaktörde linyit ile birlikte pirolize edilmiştir. GC-MS, katran (tar) içindeki fenollerin ve alifatik bileşiklerin konsantrasyonunun şeker kamışı küspesi ilavesiyle arttığını, aromatik bileşiklerin içeriğinin ise çelişkili bir eğilim gösterdiğini ortaya çıkarmıştır. Eş piroliz ile katrandaki fenol içeriği, hesaplanan değerlere göre% 142.26 artarak% 20.35 değerine ulaşmıştır. Piroliz ürünleri verimi, katran bileşenleri, DTG değerleri ve kinetik analizinin deneysel ve hesaplanan değerler arasındaki fark, linyit ve şeker kamışı küspesi arasındaki sinerjik etki olduğunu göstermiştir.

Yuan ve ark., (2018) Çeşitli kütle oranlarında (3:1, 1:1, 1:3 w/w) karıştırılan selüloz ve yüksek yoğunluklu polietilenin eş-pirolizi sırasında meydana gelen sinerjik etkilerin mekanizması kütle spektrometresi (Py-GC/MS) ile birleştirilmiş piroliz-gaz kromatografisi ve kütle spektrometresi (TG-MS) ile birleştirilmiş termogravimetrik ile çalışılmıştır. TG analizi, eş piroliz sürecinin iki aşamaya ayrıldığını göstermiştir: ilk aşama selülozun ayrışması (260 °C-410 °C'de) ve ikinci aşama 410°C ile 527°C arasında yüksek yoğunluklu polietilenin ayrışması. Karışımların deneysel kütle kaybı değerleri, tahmin edilen değerlerden daha büyük bulunmuş ve bu da selüloz ve yüksek yoğunluklu polietilenin eş pirolizinde oluşan sinerjik etkiyi doğrulamıştır. Eş piroliz işlemi sırasında, selülozdan üretilen uçucu küçük moleküllerin (H₂O, CO/C₂H₄, CO₂) salınımı, yüksek yoğunluklu polietilenin varlığı ile artmış ve 1:3 oranı uygulandığında en yüksek artış elde edilmiştir. Yüksek yoğunluklu polietilenin varlığı, oksijen içeren bileşiklerin selülozdan ayrışmasını sağlamış ve karbonhidrat, aldehit, keton ve furan gruplarının üretimini ise engellemiştir. Selülozun varlığı ayrıca alkan ve alken gruplarının üretimini arttırmıştır.

Yel ve ark., (2016) Çalışmada atık yüksek yoğunluklu polietilen ve düşük yoğunluklu polietilen- prinanın eş pirolizinden oluşan ürünlerin fraksiyonları belirlenmiş ve katı ürünün niteliklerini belirlenmiştir. Sonuçta prinanın varlığı ile düşük ve yüksek yoğunluklu polietilenin pirolizi katı ürün verimini arttırdığı bulunmuştur. 1:1 oranında yüksek yoğunluklu polietilen ile prinanın eş pirolizinde katı ürün verimi 2.14% den 6.37% değerine yükselmiştir. Ayrıca yine 1:1 oranında düşük yoğunluklu polietilen- prinanın eş pirolizi ile katı ürün verimi 6.44% den 7.26% değerine yükselmiştir.

Assumpçao ve ark., (2011) polipropilen atığının Brezilya ham petrolü ile 400°C ila 500°C sıcaklık aralıklarında ve reaktöre beslenen polipropilen atığının miktarı değiştirilerek eş pirolizi yapılmış olup, plastik kalıntıların kimyasal geri dönüşümünü değerlendirilmiştir. Çalışma sonunda inert bir atmosferde plastik atığın eş pirolizi ile yaklaşık % 80 petrol

pirolitik yağ elde edilmiş ve bunun yarısı dizel yağın fraksiyonunu oluşturmuştur. Ayrıca, sıcaklık artışı pirolitik sıvı oluşumunun artmasına ve oluşan katının azalması yönünde etki etmiştir. Öte yandan, polipropilen miktarındaki büyük artış, toplam verimde (sıvı ürün) düşüğe neden olmuştur.

Uçar ve Karagöz (2017) Prinanın farklı karışım oranlarında ham kolza tohumu yağı ile birlikte 500°C'de sabit yataklı bir reaktörde pirolizi araştırılmıştır. Eş pirolizde prinaya ham kolza tohumu yağının eklenmesi, sıvı verimleri ve özellikleri açısından daha iyi biyoyakıtların oluşmasını sağlamıştır. Prinanın pirolizi ağırlıkça % 52.5'lik bir sıvı verimi üretirken, zeytin küspesinin ham kolza tohumu yağı ile 1:4 karışım oranında eş pirolizinden en yüksek sıvı verimi ağırlıkça % 73.5 ile elde edilmiştir. Prinadan elde edilen biyo-yag % 5 nafta, % 10 ağır nafta, % 30 gaz yağı ve % 55 ağır gaz yağı içermiştir. Prinanın ham kolza tohumu yağı ile 1: 4 karışım oranında eş pirolizinden elde edilen biyo-yagın, hafif nafta, ağır nafta ve hafif gaz yağı içeriği artmıştır. Tek başına prinanın pirolizinden elde edilen biyo-yagın ısıtma değeri 34.6 MJ kg⁻¹ iken prinanın ham kolza tohumu yağı ile birlikte pirolizinden elde edilen biyo-yagların ısıtma değerleri 37.6 ile 41.6 MJ kg⁻¹ arasında değişmiştir.

Uğuz ve ark., (2017) çalışmada biyokütle kaynaklarından kereste tozu ile atık plastiklerin eş pirolizi çalışılmıştır. Karşılaştırma yapılabilmesi için 550 °C ve 600 °C'de değişen sıcaklıklarda kereste tozu ve polietilenlerin tek başlarına da pirolizi yapılmıştır. Elde edilen kereste tozu ve polietilenin pirolizi için maksimum sıvı ürün verimleri sırasıyla % 35,17 ve % 61,00 iken, 1: 1 karışım oranı ile kereste tozu/polietilenin eş pirolizi için maksimum sıvı ürün verimi 550 °C de % 46,05 bulunmuştur.

Midhun Prasad ve Murugavelh (2019) Çalışmada Juliflora (bitki türü) ile düşük yoğunluklu polietilenin eş pirolizi yapılmıştır. 1:0, 1:1, 1:2, 2:1 ve 0:1 karışım oranlarında 450, 500, 550, 600, 650, and 700°C sıcaklıklarında piroliz işlemi gerçekleştirilmiştir. Çalışma sonucunda optimum ısıtma hızı 10 °C/dk olarak bulunmuştur. 1:2 karışımındaki Juliflora ve düşük yoğunluklu polietilen ile maksimum sıvı içeriği elde edilmiştir. Düşük yoğunluklu polietilenin oranındaki artış kalorifik değeri arttırmış ve biyo-yagdaki oksijen içeriğini düşürmüştür. Pirolitik yağ, GC-MS ve FT-IR ile karakterize edilmiştir. Üretilen yağın kalorifik değeri 27.14 MJ kg⁻¹ olarak bulunmuştur. Juliflora, düşük yoğunluklu polietilen tek başına ve her ikisinin karışımının enerjisi 76.45, 92.15, 101.25 olarak bulunmuş ayrıca ekserjisi sırasıyla 73.48, 80.46 ve 93.97 MJ olarak kaydedilmiştir.

Tchabda ve ark., (2017) Çalışmada kömür ve biyokütlenin (Switchgrass (çimen) ve White Pine (beyaz çam)) yüksek sıcaklıkta (1573 K-1773 K) eş pirolizinden elde edilen katranın analizi yapılmıştır. Analiz, biyokütle ve kömür karışımı oranına bakılmaksızın tüm katran örneklerinde naftalin içeriğinin maksimum olduğunu göstermiştir. Yüksek oranda kömür içeren numuneler ve 1773 K'da yapılan deneyler, en yüksek aromatik bileşik konsantrasyonunu göstermiştir. Alifatik hidrokarbonların yanı sıra oksijenli hidrokarbonlar çoğunlukla yüksek yüzdelerde biyokütle içeren numunelerde veya 1573 K'da yapılan deneylerde bulunmuştur. Çalışma, piroliz sıcaklığı ile atomik N/C ve S/C oranının arttırırken H/C oranının azaldığını göstermiştir. H/C oranının değişim hızı sıcaklık arttıkça azalmıştır. Çalışma ayrıca daha düşük sıcaklıklarda yakıtın biyokütle içeriği ne kadar yüksekse, ortaya çıkan katranın H/C oranı o kadar yüksek olduğunu göstermiştir. Bu gözlemler ayrıca katranın O/C oranı için de geçerli olmuştur. Yakıtın biyokütle içeriği ne kadar yüksekse, katranın atomik S/C'si o kadar düşük olmuştur.

Hassan ve ark., (2020) Sabit yataklı bir reaktörde farklı sıcaklıklar (400-700 °C) ve karıştırma oranları (% 0-100) altında şeker kamışı küspesinin ile atık yüksek yoğunluklu polietilenin eş pirolizi gerçekleştirilmiştir. Şeker kamışı küspesi ve yüksek yoğunluklu polietilenin arasındaki sinerjik etkiyi belirlemek için tek tek bileşenlerin pirolizinden elde edilen ürün verimleri ve kimyasal bileşimler karşılaştırılmıştır. Şeker kamışı küspesi ve yüksek yoğunluklu polietilenin sinerjik etkisi teorik değerden daha yüksek sıvı verimi üretmiştir. En yüksek etki, 600 °C ve 60:40 yüksek yoğunluklu polietilenin: şeker kamışı küspesi oranı ile edilmiştir. Yüksek değerli organik bileşiklerin (alkol, hidrokarbonlar ve aromatikler) üretimi üzerindeki pozitif sinerjik etkiler ve oksijenli bileşiklerin inhibisyonu en çok 600 °C ve 40:60 yüksek yoğunluklu polietilenin: şeker kamışı küspesi oranında belirgin olmuştur. Şeker kamışı küspesi ve yüksek yoğunluklu polietilenin eş pirolizi ile şeker kamışı küspesi piroliz yağından daha düşük oksijen içerikli (%70 daha düşük), daha yüksek karbon (%34 daha yüksek) ve hidrojen (%47 daha yüksek) içerikli yağ üretilmiştir. Aynı zamanda, ticari dizel yakıtlar ile karşılaştırılabilen 42,41 MJ/kg gibi yüksek bir kalorifik değere ulaşmıştır.

Chen ve ark., (2020) Plastiğin altı biyokütle bileşeni (selüloz, hemiselüloz, lignin, karbonhidrat, lipid, protein) ile birlikte piroliz davranışı termogravimetri ile çalışılmıştır. Çalışmada Örtüşme oranı (overlap ratio) ve deneysel ve teorik ağırlık kaybındaki (ΔW) fark tanımlanmıştır. Sonuçlar, lignin ve plastiğin etkileşiminin 0.9661 örtüşme oranı ile dikkate değer olduğunu göstermiştir. Deneysel ve teorik ağırlık kaybından hemiselüloz-plastik ve lignin- plastiğin katı kalıntılarının sayısının sırasıyla %1.10 ve %2.60 azaldığı bulunmuştur.

Eş pirolizde DTG tepe kayması daha fazla incelenmiştir. Biyokütle ile harmanlanarak, plastiğin piroliz piki yüksek sıcaklık bölgesine kaydırılmış ve değer biyokütle bileşenlerindeki sabit karbon içeriği ile pozitif olarak ilişkilendirilmiştir. Kinetik analiz, biyokütle ile eş pirolizin plastik ayrışmasının aktivasyon enerjisinin %39.51 - %62.71 oranında azaltılabileceğini ortaya çıkarmıştır.

Khan ve ark., (2020) Çalışmada pamuk sapından (CS) metalik içeriğin ayrıştırılması ve atık lastiklerle (WT) birlikte pirolizi, sabit yataklı reaktörde incelenmiştir. Atık lastik ile ham (R-CS) ve asitle yıkanmış pamuk sapının (W-CS) çeşitli karıştırma oranları kullanılarak piroliz ve eş piroliz 550 °C'de gerçekleştirilmiştir. Asitle yıkanmış pamuk sapının atık lastiklerle birlikte pirolize edilmesi, char ve gaz verimlerini azaltmış ve sıvı verimini arttırmıştır. Aynı zamanda güçlü pozitif sinerjistik etkinin ortaya çıkmasını sağlayan pirolitik yağın kalitesini de iyileştirmiştir. WT ilavesi, hem ham pamuk sapının hem de asitle yıkanmış pamuk sapından elde edilen pirolitik yağlara kıyasla, yağın oksijenatlarını, yoğunluğunu ve su içeriğini azaltırken, pH ve kalorifik değerini arttırmıştır. Hidrokarbonların kısmi yüzdesi, optimum karışım oranında (CS:WT1:3) R-CS'nin % 47'sine kıyasla, asitle yıkanmış pamuk ile atık lastiğin eş pirolizinde % 65'e yükselmiştir. Benzer şekilde, asitle yıkanmış pamuk sapı ve atık lastik eş pirolitik yağında oksijenli bileşiklerde %19 daha yüksek azalma gözlemlendi. Atık lastiğin ham pamuk sapı ve asitle yıkanmış pamuk sapı ile birlikte pirolize edilmesi, yağın kalitesinin artmasını sağlamıştır.

Gu ve ark., (2020) Mısır koçanından (XC) ksilan ve yüksek yoğunluklu polietilenden (HP) arasındaki eş pirolizin termal ağırlık kaybı özellikleri ve ürün dağılımı, fourier dönüşüm kızılötesi spektroskopisi ve kütle spektrometresi (TG-FTIR-MS) ile birleştirilmiş termogravimetri ve piroliz gaz kromatografisi/kütle spektroskopisi (Py-GC / MS) ile araştırılmıştır. Ayrıca, eş piroliz sürecindeki sinerjik etkiler çalışılmıştır. Mısır koçanı ve yüksek yoğunluklu polietilenin birlikte pirolizi iki aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk aşama (220–350 °C) XC'nin ayrışmasını içerirken ikinci aşama (440–525°C) esas olarak yüksek yoğunluklu polietilenin ayrışmasını oluşturmaktadır. Eş piroliz, karışımların daha kolay ayrışmasına neden olmuştur. Çalışma sonunda eş-piroliz işlemi sırasında sinerjistik etki doğrulanmıştır. Eş piroliz işlemi hidrokarbonların (CH_4 , C_2H_2 , C_2H_6 , C_3H_6 ve C_3H_8) ve aldehit türevlerinin (CH_3CHO ve CHO^+) salınmasını arttırırken ve H_2 ve H_2O üretimini azaltmıştır. Py-GC/MS sonuçları, oksijen içeren bileşiklerin veriminin azaldığını ve alkenlerin ve alkanların veriminin arttığını göstermiştir. Alkenlerdeki artış XC'nin HP'ye oranı 1:3 olduğunda en yüksek değeri göstermiştir.

Wang ve ark., (2020) Bu çalışmada, atık lastik ve çam kabuğu karışımlarının eş pirolizi, 900 °C'de sabit yataklı bir reaktörde N₂ atmosferi altında incelenmiştir. Ayrıca farklı karışım fraksiyonlarının etkisi (W: P) = 0:100, 25:75, 50:50, 75:25 ve 100:0 olarak birkaç farklı atık lastik (W) ve çam kabuğu (P) çalışılmıştır. Atık lastik ve çam kabuğunun tanımlanan karışım oranları altında katı verimi üzerinde sinerjistik etkiler rapor edilmiştir. Burada sunulan sonuçlar, enerji geri kazanımı ve atık işleme için iki spesifik hammaddenin (atık lastik ve ormancılık atığı) termokimyasal dönüşümü sırasındaki sinerjik etkilere ilişkin bilgiler sağlamıştır.

Mishra ve Mohanty (2020) Bu çalışma, eş pirolitik sıvı verimi ve yakıt özellikleri için atık plastiklerin (yani polistiren ve atık nitril eldivenler) mahua tohumları ile harmanlanmasının etkisini ele almıştır. Atık plastik çeşitli biyokütle oranlarında (ağırlıkça% 10, 20 ve 30) ile karıştırılmış ve yarı kesikli bir reaktörde optimize edilmiş bir ortamda (550 °C sıcaklık, 80 °C dakika⁻¹ ısıtma hızı ve 100 mL/dk, N₂ akış hızı) pirolize edilmiştir. Fizikokimyasal sonuçlar, yenilenebilir yakıt ve değerli kimyasallar üretme kabiliyetini göstermiştir. Eş piroliz sonuçları, atık plastiklerin ağırlıkça % 20 oranında harmanlanmasının, mahua tohumlarının tek başına termal pirolizinden (39.26±1.2 wt%) daha yüksek olan maksimum sıvı (sırasıyla mahua tohumları+atık nitril eldivenler ve mahua tohumları+polistiren için ağırlıkça % 44.18±1.2 ve ağırlıkça % 45.89±1.4) verdiğini göstermiştir. Ayrıca, karakterizasyon sonuçları viskozitede, oksijen içeriğinde, nemde önemli bir azalma göstermekle birlikte brüt ısıtma değeri, karbon içeriği ve asitlikte pozitif bir artış ortaya çıkarmıştır. FTIR incelemesi ağırlıklı olarak aromatikler, asitler, fenoller, su, esterler ve eterlerin katılımını ortaya çıkarmıştır. Ayrıca, pirolitik yağın NMR analizi, parafinik bileşiklerde bir azalma mevcut iken, atık plastiklerin harmanlanmasıyla (ağırlıkça %20) aromatiklikte bir artış olduğunu doğrulamıştır. GC-MS araştırması, ve atık plastiklerin ağırlıkça %20 oranında karıştırılmasıyla hem hidrokarbonlarda önemli iyileştirmeler sağlandığını hem de oksijen bakımından zengin ürünlerin ise en aza indirildiğini ortaya koymuştur.

Sonuç olarak yukarıda yapılan önceki çalışmalar dikkate alınarak genel bir değerlendirme yapıldığında, önemli bir biyokütle potansiyeline sahip olan prina'nın petrol ve türevleri ile ayrıca biyokütle tabanlı ürünlerin petrol ve türevleri ile eş pirolizinin sinerjik etkiye neden olduğu görülmektedir.

Geniş çaplı bir literatür taraması sonucunda, biyokütle tabanlı prina ve ham petrol ile yapılmış bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Bu alandaki literatür eksikliğine katkı sunmak için ağır ham petrol ile prinanın eş pirolizi çalışması yapılmıştır.



3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Bu çalışmada biyokütle materyali olarak kullanılan kuru pirina, İskenderun ilçesinde faaliyet gösteren ve klasik yöntemle üretim yapan zeytinyağı üretim tesislerinden üretim sezonunda da yaş formda temin edilmiş ve iki hafta süreyle açık havada bekletilerek iyice kurutulmuş ve çalışmada kullanılmak üzere kapaklı beş litrelik plastik kavanozlarda muhafaza edilmiştir. Ayrıca pirina pirolizi ürün verimleri üzerinde sinerjik etki oluşturma amaçlı yapılan eş pirolizi çalışmalarında katkı materyali olarak kullanılan Batı Raman Ağır petrol numunesi ilgili kurumdan temin edilmiştir.

3.1.1. Kullanılan Araç ve Gereç ile Sarf Malzemeler

Çalışmada statik ve eş- pirolizi çalışmaları; sabit yataklı 500 mL hacimli 316 paslanmaz Cr-Ni çelik reaktörlü, PID mikroişlemci kontrollü, adım kontrollü sıcaklık programı, dijital sıcaklık göstergeli, maksimum çalışma sıcaklığı 800 °C, PC ye veri aktarımı ve kayıt alma özellikli ve Şekil 3.1'de şematize olarak gösterilen piroliz ünitesinde (ÜNİTERM URT-5080H) gerçekleştirilmiştir. Ayrıca hammadde, sıvı ürün ve fraksiyonlarının çeşitli karakterizasyon çalışmaları ise; atmosferik distilasyon ünitesi, roraty evaporatör, analitik terazi, ViscoClock viskozimetre, kül fırını, etüv, karbuz makinası, hassas sıcaklık göstergeli su banyosu, çeşitli ebatlarda numune saklama kapları, adi süzgeç kâğıdı, ayırma hunisi, porselen kapaklı kroze, *n*-pentan, susuz sodyum sülfat, cam yünü ve diğer yardımcı çeşitli cam veya plastik deney malzemeleri ve ekipmanları aracılığıyla gerçekleştirilmiştir.

3.2. Yöntem

3.2.1. Hammaddenin Statik ve Eş Pirolizi

Reaktöre; statik piroliz için kurutulmuş pirina ($D_p < 2$ mm) numunesinden yaklaşık 50 g konur iken, eş piroliz için 50 g kuru numune üzerine ayrıca gerekli yüzde katkı oranında ağır ham petrol numunesi de ilave edilir. Numune ihtiva eden reaktörün kapağı kapatılır ve sızdırmazlık saplamlar ve karbon conta yardımıyla sağlanır. Sızdırmazlık sağlanan reaktörün soğutucu ve sıvı ürün birikme kapları arasındaki bağlantı boruları yardımıyla sağlanır. İnert atmosfer oluşturmak amacıyla yaklaşık 20 dakika süreyle reaktöre azot gazı beslenir. Bu işlemin ardından belirlenen koşullar altında (belirli sıcaklık ve ısıtma hızı gibi) ısıtma yapılır. Reaktör iç ortam atmosferi hedeflenen çalışma sıcaklığına ulaştığında 30 dakika süreyle piroliz işlemi sürdürülür ve bu süre sonunda piroliz işlemi kontrol ünitesi aracılığıyla

sonlanır. İşlem sonunda birikme kaplarında toplanan sıvı ürün tartılarak oluşan pirolitik sıvı ürünün kütlesi belirlenir. İşlem sonunda laboratuvar ortamında soğutulan reaktörün içinde işlemiden sonra geriye kalan katı bakiye tartılarak oluşan gözenekli ve yüksek karbon içerikli katı ürünün (char) kütlesi tespit edilir. Oluşan pirolitik gaz ürünün kütlesi ise; elde edilen diğer iki ürün olan pirolitik sıvı ve katı ürün kütle değerleri ve kütle denkliği yardımıyla belirlenir. Her deney aynı çalışma koşulları altında üç defa tekrarlanır. Elde edilen verilerin aşağıdaki eşitliklerde çalıştırılmasıyla söz konusu ürünlere ilişkin % verim değerleri hesaplanır.

$$SÜV (\%) = \frac{X_1}{X_0} \times 100 \quad (1)$$

$$KÜV (\%) = \frac{X_2}{X_0} \times 100 \quad (2)$$

$$GÜV (\%) = 100 - (SÜV (\%) + KÜV (\%)) \quad (3)$$

X_1 : Sıvı ürün kütlesi (g), X_2 : Katı ürün kütlesi (g) ve X_0 : Hammadde kütlesi (g)

$SÜV (\%)$: Sıvı ürün verimi (%), $KÜV (\%)$: Katı ürün verimi (%) ve $GÜV (\%)$: Gaz ürün verimi (%).

Eş piroliz çalışmaları neticesinde elde edilen ürünlerin deneysel ve hesaplanan (teorik) verim değerleri aşağıda verilen eşitlikler yardımıyla belirlenmiştir.

$$\% Y_{exp. (wt.)} = \frac{m_1}{m_2} \times 100 \quad (4)$$

$\% Y_{exp. (wt.)}$: Karışımın eş pirolizinden elde edilen katı ya da sıvı ürün verimi (% , wt.),

m_1 : Ağır ham petrolün (AHP) ile kuru pirinanın (KP) eş pirolizinden üretilen sıvı ya da katı ürün kütlesi (g),

m_2 : Ağır ham petrolün (AHP) ile kuru pirinanın (KP) karışımın kütlesi (g),

$$\% Y_{cal. (wt.)} = \frac{(m_3 \times Y_1 + m_4 \times Y_2)}{m_2} \times 100 \quad (5)$$

$\% Y_{cal. (wt.)}$: Karışımın eş pirolizinden elde edilen katı ya da sıvı ürünün hesaplanan (teorik) verimi (% , wt.),

m_3 : Karışımdaki ağır ham petrolün (AHP) kütlesi (g),

Y_1 : Ağır ham petrolün (AHP) bireysel pirolizinden petrolün birim kütlesi başına üretilen sıvı ya da katı ürün kütlesi $\left(\frac{g \text{ sıvı}}{g \text{ AHP}} \text{ yada } \frac{g \text{ katı}}{g \text{ AHP}}\right)$,

m_4 : Karışımdaki kuru pirinanın (KP) kütlesi (g),

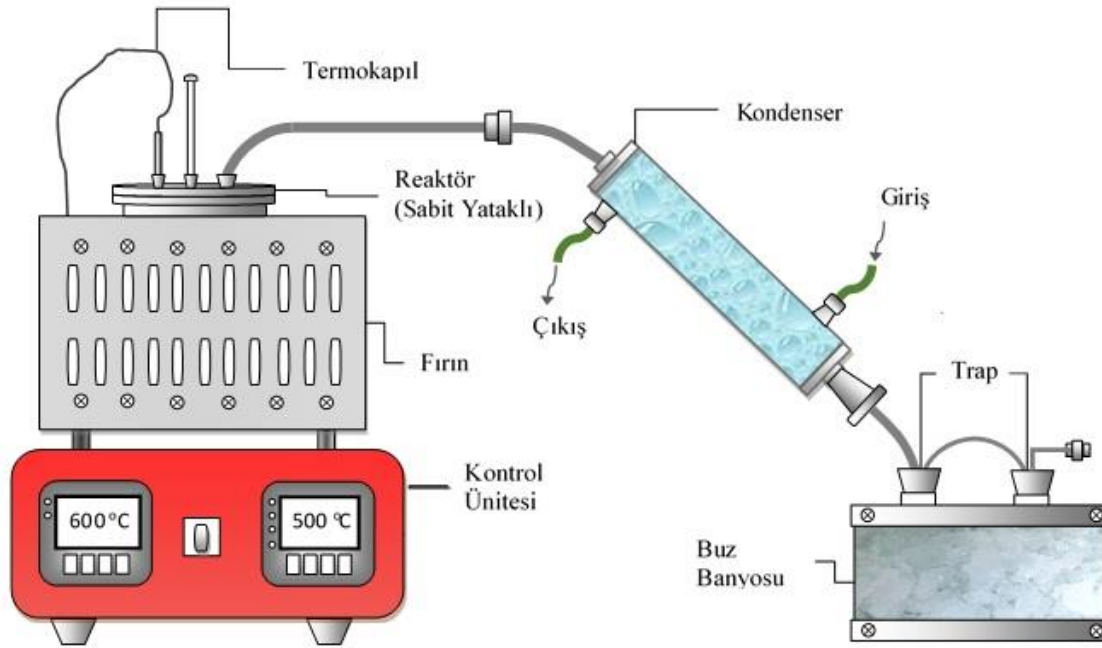
Y_2 : Kuru pirinanın (KP) bireysel pirolizinden pirinanın birim kütlesi başına üretilen sıvı ya da katı ürün kütlesi $\left(\frac{g \text{ sıvı}}{g \text{ KP}} \text{ yada } \frac{g \text{ katı}}{g \text{ KP}}\right)$,

Hem deneysel hem de hesaplanan (teorik) yüzde gaz ürün verimleri ise; Eşitlik (6) ve Eşitlik (7) den hesaplanmıştır.

$$\% Y_{exp.} (wt., gaz) = 100 - \left(\% Y_{exp.} (wt., sıvı) + \% Y_{exp.} (wt., katı)\right)$$

(6)

$$\% Y_{cal.} (wt., gaz) = 100 - \left(\% Y_{cal.} (wt., sıvı) + \% Y_{cal.} (wt., katı)\right) \quad (7)$$



Şekil 3.1. Sabit yataklı piroliz deney düzeneği (Kar, 2018).

3.2.2. Hammaddenin Piroliz Ürünlerinin Karakterizasyonu

Hammadde ve piroliz ürünlerinin fiziko-kimyasal özelliklerinin değerlendirilmesi açısından önemli olan elementel analiz (CHNSO), GC-MS (Gaz kromatografisi-kütle spektrometresi), kaba analiz (ASTM E 870-82), üst ısı değeri (HHV, MJ/kg), kinematik viskozite, TGA (Termogravimetrik analiz) ve FT-IR (Fourier transform infrared spektrofometresi) analiz çalışmaları; İskenderun Teknik Üniversitesi Petrol ve Doğalgaz Araştırma Laboratuvarı ile Hatay Mustafa Kemal Üniversitesi Teknoloji ve Araştırma Geliştirme Uygulama ve Araştırma Merkezi ve İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi laboratuvarlarında yapılmıştır.



4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. Kullanılan Hammaddelerin Analiz Sonuçları

Bu çalışmada; ana hammadde biyokütle materyali kuru pirina ile katkı hammaddesi olan ağır ham petrolün numunelerine ilişkin olarak elde edilen analiz sonuçları Çizelge 4.1' de verilmiştir. Ayrıca bu çalışmada kullanılan Batı Raman kökenli ağır ham petrol numunesinin, bazı fiziko-kimyasal özellikleri de Çizelge 4.2 olarak sunulmuştur.

Çizelge 4.1. Kuru pirina ve ağır ham petrol analiz sonuçları.

Materyal	Kuru pirina	Ağır ham petrol
<i>Kısa Analiz (wt.%)</i>		
Nem	7,80	
Kül	2,42	
Uçucu madde	74,98	
Sabit Karbon	14,80	
<i>Elemental Analiz (wt.%) ve Isıl Değer (MJ/kg)</i>		
C	51,03	79,96
H	7,158	10,40
N	1,667	0,324
S	0,094	6,184
O*	40,051	3,132
H/C (molar oran)	1,67	1,55
HHV (MJ/kg)	22,04 ^a	43,37

*Farktan

^a Eşitlik (Channiwala ve Parikh, 2002) yardımıyla hesaplanmıştır.

Çizelge 4.2. Batı Raman ağır ham petrol özellikleri (Göksu, 2017).

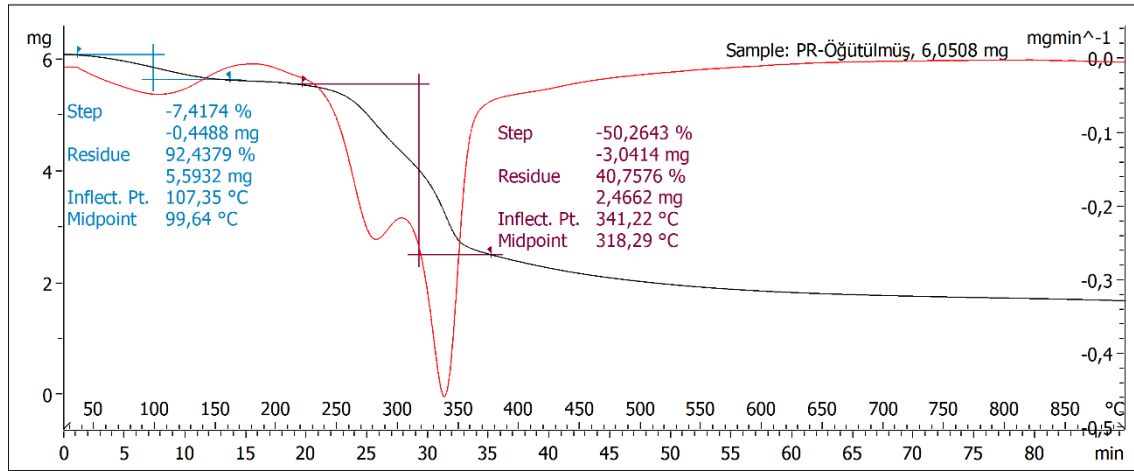
Özellikler	Değerler
Kükürt içeriği (% , kütlece)	4,650
°API gravitesi (15 °C)	12,2
Su içeriği (% , kütlece)	3,0
Kinematik viskozite (40 °C, cSt)	2544

Bir hammaddenin ısı enerji kaynağı olarak kullanılabilirlik yönünün belirlenmesi noktasında önemli parametreler arasında yer alan hammadde özelliği, kaynağın birim miktarı başına sahip olduğu maksimum ısı enerji içerik değeri olan üst ısı değeridir. Ayrıca ısı enerji içerik değeri, kaynağın sağlayacağı ekonomik katkı ve yakıt kalitesinin değerlendirilmesi noktasında da önemli unsurlardan biri olarak gösterilebilir.

Bir yakıt hammaddesi olarak biyokütlenin ısı değerinin büyüklüğü, onun yapısal bileşenleri ve miktarlarına bağlı olarak farklılaşır. Bu çerçevede çalışmamızda kullandığımız kuru pirina numunesinin Çizelge 4.1’de verilmiş olan kısa ve elementel analiz içerik değerlerinin, ilgili literatürde verilen üst ısı değer korelasyon eşitliğinde (Channiwala ve Parikh, 2002) çalıştırılmasıyla hammadde kuru pirinaya ilişkin üst ısı değer (HHV) 22,04 MJ/kg (~5264,16 kcal/kg) olarak belirlenmiştir. Hesaplanan bu ısı değer; düşük karbon ve ayrıca yüksek oksijen ve su içeriklerinden dolayı (Çizelge 4.1 ve 4.2) ham petrolün ısı değerinden yaklaşık % 50 daha düşük fakat 4897-3372 kcal/kg (García ve ark., 2014) arasında ısı değerli bazı biyokütle atıklarından ise daha yüksek olmuştur. Ayrıca hesaplanan bu ısı değerinin, farklı parçacık boyutlu pirina numuneleri için rapor edilmiş olan 20,7-22,9 MJ/kg üst ısı değer aralığı (Pietraccini ve ark., 2021) ve 20,6 MJ/kg (Sfakiotakis ve Vamvuka, 2018) ile oldukça uyumlu olduğu görülmüştür. Ayrıca Çizelge 4.1’deki kuru pirinanın % kül, % nem ve % uçucu madde içerik değerleri; hammaddenin piroliz işlemi için uygunluk taşıma sınır değerleri olarak bildirilen nem<% 10, uçuculuk>% 65 ve kül<% 5 (Quaak ve ark., 1999) ile uyumluluk gösterdiği belirlenmiştir. Diğer taraftan yakıtsal önemli bir diğer gösterge olan H/C molar oran değerinin, hafif petrol ürünleri için verilen H/C = 1,5-1,9 (Wang ve ark., 2008) değer aralığı ile uyumlu olduğu görülmektedir. Ayrıca pirinanın Çizelge 4.1’de yer alan analiz değerleri, daha önceki çalışmalarda pirina için belirtilmiş olan analiz değerleriyle (Parascanu ve ark., 2018; Ayadi ve ark., 2021) büyük oranda uyumlu

olmuştur. Netice olarak, pirinanın piroliz işlemiyle değerlendirilebilmesi sürecinde kullanılabilirlik özelliğinde bir hammadde olduğu anlaşılmıştır.

Ayrıca piroliz işlemi öncesi hammaddenin termal bozunma davranışı hakkında ön bilgi edinimi amacıyla iyice öğütülmüş yaklaşık 6,0508 mg kuru pirina numunesi üzerinde, 20 mL/dak akış hızındaki inert gaz (N₂) atmosferi altında ve 10°C/dak ısıtma hızı ile 900°C sıcaklığa kadar ısıtılmak suretiyle TGA analizi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlara ilişkin hazırlanmış olan TGA termogramı Şekil 4.1’de verilmiştir.



Şekil 4.1. Kuru pirinanın TG ve dTG eğrileri.

Şekil 4.1’deki eğriler incelendiğinde; birinci aşama kütle kaybının 36 °C ile 175°C sıcaklık aralığında ~ % 7,70 oranında gerçekleştiği görülmüştür. Bu kütle kaybının, yapıdan ekstraktif uçucuları ile nemin uzaklaşması (Ay ve ark., 2012; Hernandez-Mena ve ark., 2014) neticesinde gerçekleşmiş olduğu düşünülmektedir. Önemli derecede gerçekleşmiş bir diğer kütle kaybı (~%18,34), 220°C-300°C bozunma sıcaklık aralığında meydana gelmiştir. Bu kütle kaybı, büyük oranda pirinanın yapısal bileşeni olan hemiselülozun bozunumuna (Uzun ve ark., 2007) atfedilebilir. Bir diğer önemli oranda kütle kaybının (~%33,64) gerçekleştiği sıcaklık aralığı (300°C-397°C) olarak görülmektedir. Bu aralıktaki kütle kaybının büyük oranda, bir diğer önemli yapısal bileşen olan selülozun termal bozunumundan (Özveren ve Özdoğan, 2013) kaynaklandığı ön görülebilir. Pirinanın üçüncü yapısal bileşeni lignin, 200°C-700°C arasında termal bozunuma maruz kaldığı belirtilmiştir (Uzun ve ark., 2007). Özet olarak, pirinanın termal kütle kayıp değerinin; 36°C sıcaklıkta başladığı ve yaklaşık olarak 500°C civarındaki sıcaklık değerlerinde maksimum seviyeye (~%67) ulaştığı ve ardından daha yüksek sıcaklık değerlerinde ise minimal düzeylerde

gerçekleşmiş olduğu anlaşılmıştır. Pirinanın analiz süresince maruz kaldığı (36-900°C) toplam kütle kayıp değeri ~%72,7 olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlara göre; TG ve dTG eğrilerinden (Şekil 4.1) de anlaşılacağı üzere 500 °C'un üzerindeki sıcaklıklarda meydana gelen kütle kayıpları, söz konusu aşamada meydana gelen karbonizasyon sürecine (Song ve ark., 2014) bağlanabilir. Bu TG analiz sonuçlarına göre; kuru pirinanın söz konusu şartlarda pirolizi için optimum sıcaklık değeri, 500°C olarak ön görülebilir.

4.2. Sıcaklığın Piroliz Ürün Verimlerine Etkisinin Sonuçları

Sıcaklık, piroliz ürünlerinin verimleri ve elde edilen ürünlerin dağılımı ve kalitesi üzerinde etkili olan (Pütün ve ark., 2005) en önemli proses parametrelerinin başında yer almaktadır. Sıcaklığa bağlı olarak ürünlerin verim değerlerinin değişim eğilimlerini belirlemek ve ayrıca amaç kapsamında uygulanan şartlarda en yüksek verimli sıvı ürün eldesine yönelik optimal piroliz sıcaklık değerini belirlemek amacıyla 10°C/dakika ısıtma hızı şartları altında ve 400 - 600°C arasında 5 farklı sıcaklık değerinde ve aynı şartlar altında 3 tekrarlı bir dizi piroliz işlemi gerçekleştirilmiş ve elde edilen ürünlere ilişkin hesaplanmış ortalama verim değerleri Çizelge 4.3 ve Çizelge 4.4 olarak düzenlenmiştir. Çizelge 4.3'de yer alan ürün ortalama verim sonuçları, ayrıca Şekil 4.2 ve Şekil 4.3 şeklinde grafiksel olarak sunulmuştur.

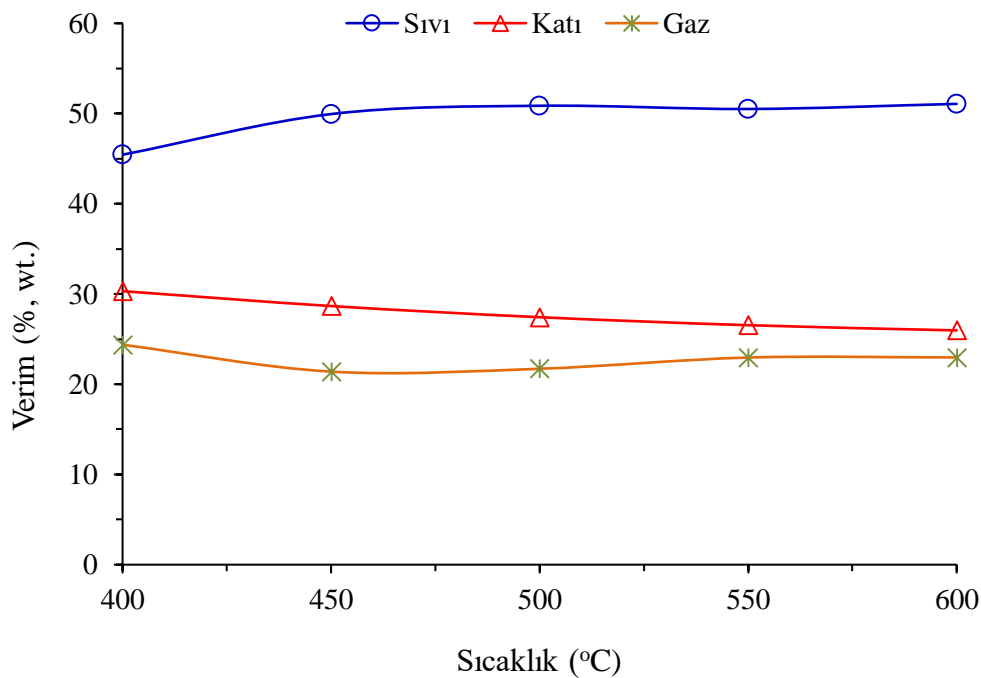
Çizelge 4.3 ve Şekil 4.2'de görüldüğü gibi 400°C piroliz sıcaklığında % 45,44 olarak gerçekleşen sıvı ürün veriminin sıcaklık artışıyla artarak 500°C da maksimuma (%50,86) ulaştığı ve bu noktadan sonraki yüksek sıcaklıklar için ise; sıvı veriminde kayda değer bir değişimin gerçekleşmediği belirlenmiştir. Katı ürün verimi (%30,31), sıcaklık artışıyla sürekli olarak azalarak 600°C sıcaklıkta % 25,96 değerine gerilemiştir. Üçüncü piroliz ürünü gazın 400°C da %24,37 olan verim değerinin 450 °C de %21,40'a gerilediği ve bu noktadan sonra sıcaklık artışıyla tekrar artarak 600°C çalışma sıcaklığında %22,97'ye yükseldiği görülmüştür. Bu sonuçlardan; 500°C üzerindeki yüksek sıcaklıklarda sıvı ürün verim değerlerinde kayda değer bir değişimin olmadığı da dikkate alındığında, 500°C üzerindeki sıcaklıklarda katı ürün verimlerindeki azalmanın gaz ürün verimlerinde artışa neden olduğu söylenebilir. Bu durum; 500°C üzerindeki sıcaklıklarda katı ürünün (char ya da bio-char) ikincil bozunmaya maruz kalmış olması (Williams ve Nugranad, 2000) ya da yüksek sıcaklıklarda charın krakingi ve ligninin bozunumu (Ghouma ve ark., 2017) ile ilişkilendirilebilir. Ayrıca literatürde yer alan diğer araştırmacıların sonuçları ile karşılaştırma yapmak amacıyla ürün verimleri, kuru-külsüz baz (daf) temelinde de hesaplanmış ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.4 ve Şekil 4.3 olarak düzenlenmiştir. Netice

olarak; söz konusu şartlar altında piroliz yöntemiyle pirinadan maksimum verimli sıvı ürün elde etmek için optimal piroliz çalışma sıcaklığının 500°C olduğu belirlenmiştir. Ayrıca bu sıcaklık değeri TG analiz sonuçları ile uyumluluk göstermiştir. Diğer taraftan farklı araştırmacılar tarafından gerçekleştirilmiş pirinanın pirolizi çalışmalarında (Caballero ve ark., 2020; Jeguirim ve ark., 2020; Uzun ve ark., 2007; Pütün ve ark., 2005) da en yüksek sıvı ürün verim değerlerine 500°C piroliz sıcaklığında ulaşıldığı rapor edilmiştir.

Çizelge 4.3. Piroliz çalışma sıcaklığının ürün verimleri üzerine etkisi.

Sıcaklık (°C)	Verim (% wt.)					
	Sıvı	±SD	Katı	±SD	Gaz	±SD
400	45,44	4,12	30,31	1,60	24,37	2,54
450	49,94	0,43	28,66	0,27	21,40	0,21
500	50,86	0,84	27,43	0,35	21,71	0,52
550	50,50	0,19	26,54	0,38	22,96	0,38
600	51,07	0,43	25,96	0,25	22,97	0,47

SD: Standart sapma



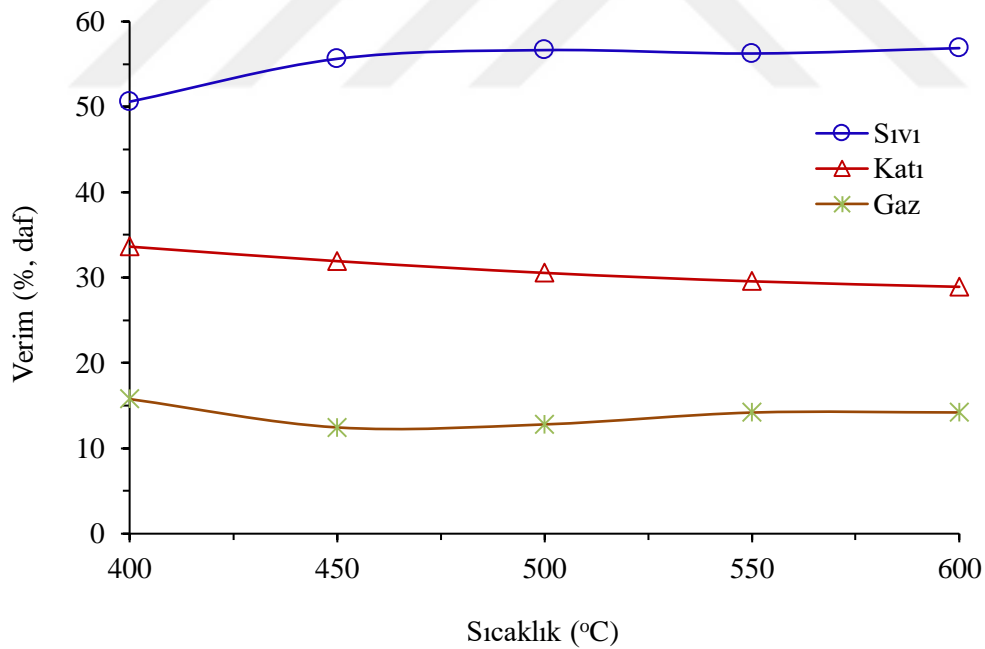
Şekil 4.2. Piroliz çalışma sıcaklığının ürün verimleri üzerine etkisi.

Çizelge 4.4. Kuru- Külsüz baz'da piroliz çalışma sıcaklığının ürün verimleri üzerine etkisi.

Sıcaklık (°C)	Verim (% , <i>daf</i>)					
	Sıvı	±SD	Katı	±SD	Gaz	±SD
400	50,61	4,59	33,63	1,91	15,77	2,83
450	55,63	0,48	31,93	0,30	12,45	0,24
500	56,65	0,93	30,55	0,39	12,80	0,58
550	56,25	0,21	29,56	0,43	14,19	0,42
600	56,88	0,48	28,92	0,28	14,20	0,52

SD: Standart sapma

daf: Kuru külsüz baz



Şekil 4.3. Kuru külsüz baz'da Piroliz çalışma sıcaklığının ürün verimleri üzerine etkisi.

4.3. Ağır Ham Petrol ile Kuru Pirinanın Eş Piroliz Sonuçları

Çalışmanın bu bölümünde ağır ham petrol numunesi ile pirinanın eş pirolizi sırasında sinerjik etkinin gerçekleşip gerçekleşmediğini belirlemek amacıyla 500°C optimal piroliz sıcaklığı ve 10°C/dak ısıtma hızı şartlarında bir dizi piroliz çalışması gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda öncelik olarak verimlere ilişkin teorik verim değerlerinin hesaplamasında kullanılmak üzere söz konusu piroliz şartlarında hem ağır ham petrolün hem de kuru pirinanın bireysel olarak pirolizi gerçekleştirilmiştir ve ürünlere ilişkin olarak hesaplanan verim değerleri Çizelge 4.5’de verilmiştir.

Çizelge 4.5. Kuru pirina ve ağır ham petrolün optimal sıcaklıkta piroliz ürün verimleri.

Ham materyal	Verim (Y) (% , wt.)					
	Sıvı	±SD	Katı	±SD	Gaz	±SD
Kuru Pirina → 1	50,86	0,84	27,43	0,35	21,71	0,52
Ağır ham petrol → 2	54,71	0,54	19,30	1,85	25,98	2,03

SD: Standart sapma, Piroliz optimal sıcaklık: 500°C, Isıtma hızı: 10°C/dak.

Çizelge 4.5’de görüldüğü gibi kuru pirinanın pirolizinden (kütlece) %50,86 verimli sıvı, %27,43 verimli katı ve %21,71 verimli de gaz ürün elde edilirken, ağır ham petrolün pirolizinden ise; %54,71 verimli sıvı, %19,30 verimli katı ve %25,98 verimli gaz ürün elde edilmiştir.

Bu kısmın ikinci aşaması olarak ağır ham petrol ile kuru pirinanın birlikte pirolizi (eş piroliz) sırasında sinerjik etkinin olup olmadığını araştırmak amacıyla, ağır ham petrol (AHP) ve kuru pirinadan (KP) oluşan AHP : KP (ϕ) = 0,1 ile 1,0 arasında farklı karışım oranlı hammaddelerin birlikte pirolizi (eş piroliz) çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Yapılan bu çalışmalar neticesinde ürünlere ilişkin olarak hesaplanmış yüzde verim (% , kütlece) değerleri hem Çizelge 4.6 hem de Şekil 4.4 olarak düzenlenmiştir.

Farklı karışım oran değerlerinde ürünlere ilişkin verilmiş deneysel verim değerlerine (Çizelge 4.6 ve Şekil 4.4) baktığımızda; $\phi = 0,1$ oranı için %48,98 olan sıvı ürün verim değerinin, artan karışım oran değeriyle büyük oranda artış göstererek $\phi = 0,7$ oranında bir maksimuma değere (%56,12) ulaştığı ve daha sonraki yüksek oran değerlerinde ise sürekli

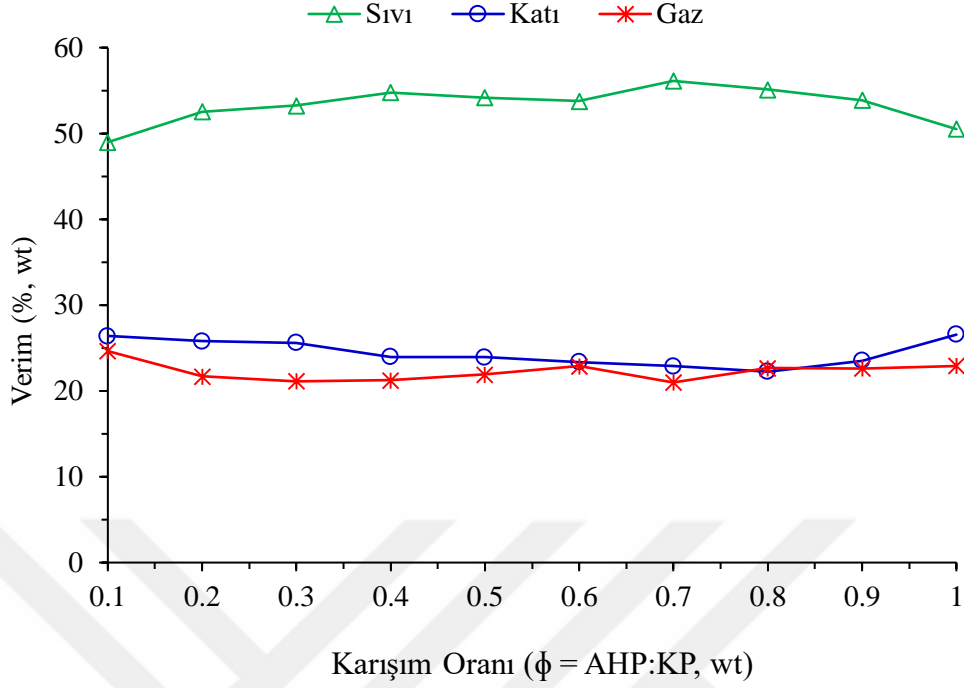
olarak azalarak $\phi = 1,0$ oranı için %50,51 değerine gerilemiş olduğu görülmüştür. Diğer taraftan $\phi = 0,1$ oranı için %26,38 olan en yüksek katı ürün verim değerinin, $\phi = 0,8$ 'kadar olan karışım oran değerlerinde sürekli olarak azaldığı ve daha sonraki yüksek karışım oran değerlerinde ise artarak $\phi = 1,0$ oranı için %26,57 değerine yükselmiştir.

Çizelge 4.6. Farklı oranlarda ağır ham petrol katkılı karışımların eş piroliz ürün verimleri.

Karışım Oranı ($\phi = \text{AHP: KP; wt.}$)	Verim (% , wt.)					
	Sıvı	$\pm\text{SD}$	Katı	$\pm\text{SD}$	Gaz	$\pm\text{SD}$
0,1	48,98	2,71	26,38	0,41	24,63	3,12
0,2	52,54	0,32	25,78	0,78	21,69	0,48
0,3	53,26	0,94	25,62	0,62	21,12	1,09
0,4	54,79	1,46	23,96	0,72	21,25	0,96
0,5	54,17	1,81	23,91	0,68	21,92	1,29
0,6	53,75	3,36	23,38	1,13	22,87	4,35
0,7	56,12	0,42	22,89	0,68	20,99	0,33
0,8	55,11	0,98	22,24	0,43	22,64	1,20
0,9	53,88	2,31	23,51	0,40	22,61	2,32
1,0	50,51	1,42	26,57	2,89	22,92	1,52

SD: Standart sapma

Gaz ürün verim değerlerine gelince; $\phi = 0,1$ oranı için %24,63 olan en yüksek gaz verimi, karışım oran değeri artışıyla azalarak $\phi = 0,7$ oran değerinde %20,99 minimum verim değerine gerilemiş ancak daha sonraki yüksek karışım oran değerlerinde ise tekrar artmıştır. Bu sonuçları toplu olarak değerlendirdiğimizde; $\phi = 0,7$ karışım oran değerinden daha yüksek karışım oran değerlerinde sıvı ürün verimi azalma olurken genel olarak gaz ve katı ürün verimlerinde artış meydana gelmiştir. Bu durumun; yüksek karışım oran değerlerinde, hammadde yüklemesi bileşeni ham petrolde katı dispersiyon halindeki reçinemi yapıdaki asfaltların aglomere olarak koklaşması (Beşergil, 2009) sonucu ek direnç tabakası oluşumundan kaynaklı ısı ve kütle transfer sınırlamalarından olabileceği düşünülmektedir.

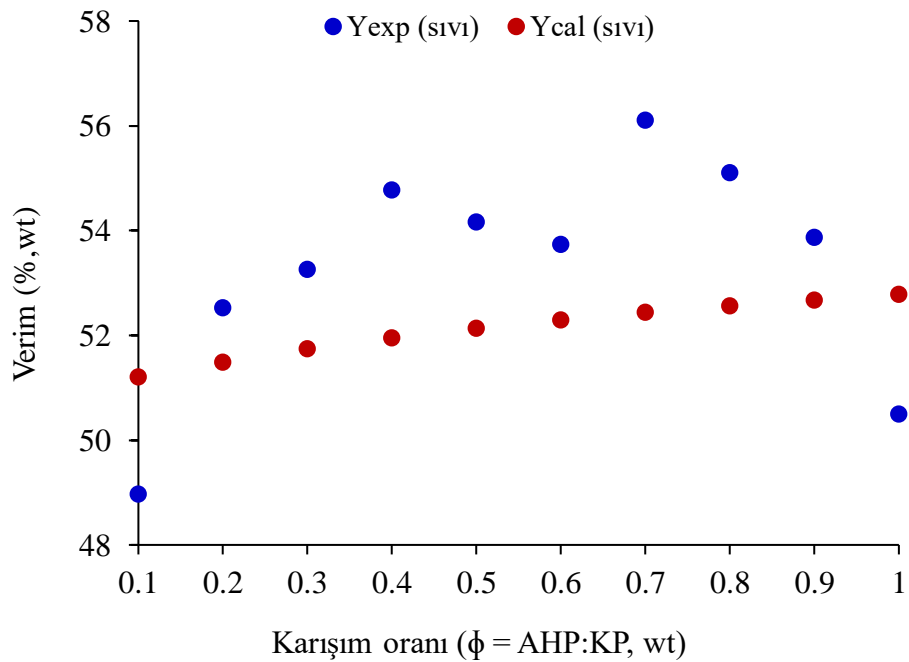


Şekil 4.4. Farklı oranlarda ağır ham petrol katkılı karışımların eş piroliz ürün verimleri.

Yapılan eş piroliz sırasında meydana gelen ürünlerin verimleri üzerine sinerjik etkinin olup olmadığını belirlemek amacıyla, ilgili eşitlikler ve hammaddelerin bireysel piroliz verim sonuçları yardımıyla her bir karışım oranı için elde edilen ürünlere ilişkin olarak hesaplanmış teorik verim (% Y_{cal} , wt.) değerleri ile deneysel verim değerleri (% Y_{exp} , wt.) ve ayrıca her bir ürün için belirlenen teorik verim ve deneysel verim farkı hesaplanmıştır. Sıvı ürün için hesaplanan değerler, aşağıda görüldüğü gibi Çizelge 4.7 ve Şekil 4.5 olarak düzenlenmiştir.

Çizelge 4.7. Eş piroliz sıvı ürünlerin deneysel ve hesaplanan verimleri ile verim farkı değerleri.

Karışım Oranı (ϕ = AHP: KP, wt.)	Sıvı ürün verimi (Y) (% , wt.)		
	Y _{exp}	Y _{cal}	ΔY (Y _{exp} -Y _{cal})
0,1	48,98	51,21	-2,23
0,2	52,54	51,50	1,03
0,3	53,26	51,75	1,51
0,4	54,79	51,96	2,82
0,5	54,17	52,15	2,03
0,6	53,75	52,31	1,45
0,7	56,12	52,45	3,67
0,8	55,11	52,57	2,54
0,9	53,88	52,69	1,20
1,0	50,51	52,79	-2,28



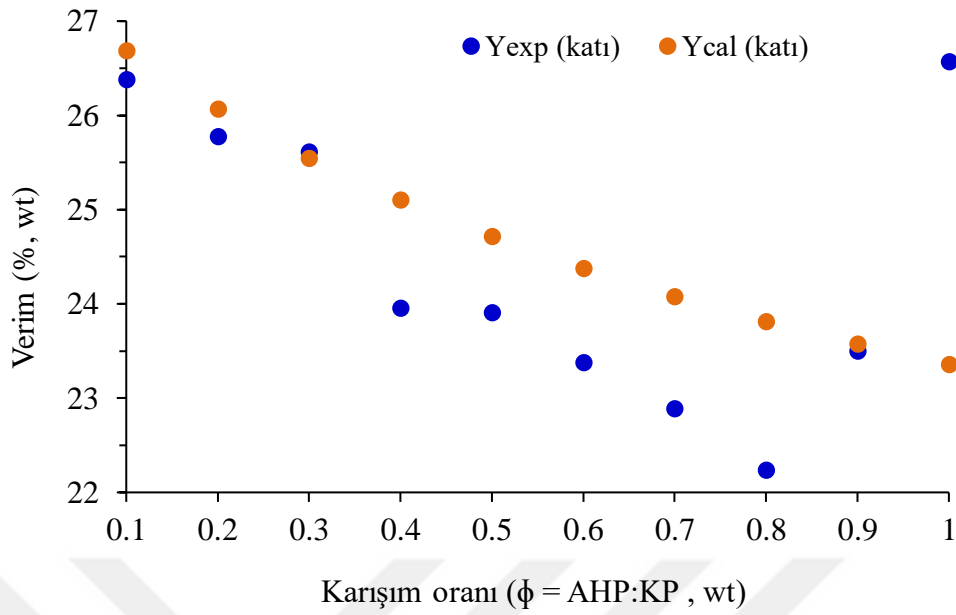
Şekil 4.5. Eş piroliz sıvı ürünlerin deneysel ve hesaplanan verimleri.

Yukarıda verilen farklı karışım oran değerleri için sıvı ürün deneysel ve teorik verim değerlerine ilişkin çizelge ve şekil incelendiğinde; $\phi = 0,1$ ve $\phi = 1$ karışım oran değerleri için deneysel verim değerleri hesaplanan verim değerlerinde daha düşük olurken, diğer bütün karışım oranlarında deneysel değerler hesaplanan değerlerden daha yüksek olmuştur. Deneysel verim değerinin hesaplanandan daha düşük olması durumu, ağır ham petrolün birincil yoğunlaşabilir kraking uçucularının ikincil krakinge maruz kalmış olmasından kaynaklı olabilir. Ayrıca sıvı ürün verimleri arasındaki fark değerlerine (Çizelge 4.7) baktığımızda; sıvı ürün verim farkı ($\Delta Y = \%3,67$) bakımından en güçlü sinerjik etkinin $\phi = 0,7$ karışım oran değerinde gerçekleşmiş olduğu görülmektedir. Çünkü deneysel değer ile hesaplanan değer arasındaki pozitif fark, meydana gelen sinerjik etkiyi gösterir (Hassan ve ark., 2020; Chen ve ark., 2017).

Eş piroliz katı ürünlerinin hesaplanan ve deneysel verimleri yanı sıra bu verimler arasındaki fark, Çizelge 4.8 ve Şekil 4.6 şeklinde aşağıda verildiği gibi düzenlenmiştir.

Çizelge 4.8. Eş piroliz katı ürünlerin deneysel ve hesaplanan verimleri ile verim farkı değerleri.

Karışım Oranı ($\phi = \text{AHP: KP, wt.}$)	Katı ürün verimi (Y) (% , wt.)		
	Y _{exp}	Y _{cal}	$\Delta Y (Y_{exp} - Y_{cal})$
0,1	26,38	26,69	-0,31
0,2	25,78	26,07	-0,29
0,3	25,62	25,55	0,07
0,4	23,96	25,11	-1,14
0,5	23,91	24,72	-0,81
0,6	23,38	24,38	-1,00
0,7	22,89	24,08	-1,19
0,8	22,24	23,82	-1,58
0,9	23,51	23,58	-0,07
1,0	26,57	23,37	3,21



Şekil 4.6. Eş piroliz katı ürünlerin deneysel ve hesaplanan verimleri.

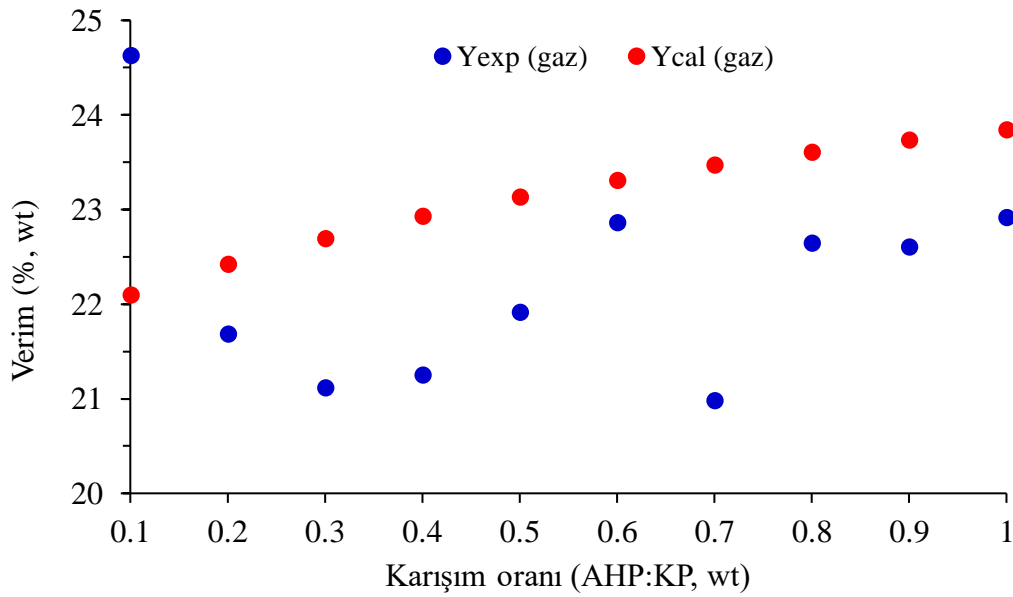
Yukarıda verilen Çizelge 4.8 ve Şekil 4.6’de verilen verim farklarına (ΔY) göre; $\phi = 0,3$ karışım oran değerinde deneysel ve hesaplanan verim değerleri arasında ihmal edilebilir oranda bir fark oluşurken, $\phi = 1$ karışım oranı için maksimum pozitif fark olmuştur. Bu durum; yüksek katkı oranında ham petrolün asfaltların aglomere olarak koklaşmış olmasından kaynaklı olabilir. Diğer karışım oran değerleri için ise; hesaplanan verim değerleri deneysel verim değerlerinden daha büyük olmuştur ($\Delta Y < 0$) ki, bu durum söz konusu oranlı karışımlarda negatif sinerjik etkinin varlığına işaret etmektedir.

Farklı karışım oranlı numunelerin eş pirolizi çalışmalarından elde edilen gaz ürünün deneysel ve hesaplanan (teorik) verimleri ile verim farkı değerleri Çizelge 4.9 ve Şekil 4.7 olarak aşağıda verildiği gibi düzenlenmiştir. Çizelge 4.9’da farklı karışım oranları için deneysel ve hesaplanan verim değerlerini birbiriyle karşılaştırdığımızda sadece $\phi = 0,1$ oranında deneysel gaz verim değerinin, hesaplanan gaz verim değerinden yüksek olduğu ($\Delta Y > 0$) ancak bu durumun aksine, Şekil 4.7’de de görüldüğü üzere diğer bütün karışım oranları için deneysel gaz verimlerinin hesaplanan gaz verimlerinden daha düşük olduğu ($\Delta Y < 0$) tespit edilmiştir.

Neticede gaz ürün verimindeki artış açısından $\phi = 1,0$ noktasında gaz verim farkı değerinin (ΔY) pozitif işaretli olması ($\Delta Y > 0$) durumu, ağır ham petrol ile kuru pirina arasında $\phi = 1,0$ karışım oranı şartlarındaki eş pirolizi sırasında meydana gelmiş olduğu düşünülen sinerjik etkiye dayandırılabilir.

Çizelge 4.9. Eş piroliz gaz ürünlerin deneysel ve hesaplanan verimleri ile verim farkı değerleri.

Karışım Oranı (ϕ = AHP: KP, wt.)	Gaz ürün verimi (Y) (% , wt.)		
	Y _{exp}	Y _{cal}	ΔY (Y _{exp} -Y _{cal})
0,1	24,63	22,10	2,53
0,2	21,69	22,42	-0,74
0,3	21,12	22,70	-1,58
0,4	21,25	22,93	-1,68
0,5	21,92	23,14	-1,22
0,6	22,87	23,31	-0,45
0,7	20,99	23,47	-2,48
0,8	22,64	23,61	-0,97
0,9	22,61	23,74	-1,13
1,0	22,92	23,85	-0,93

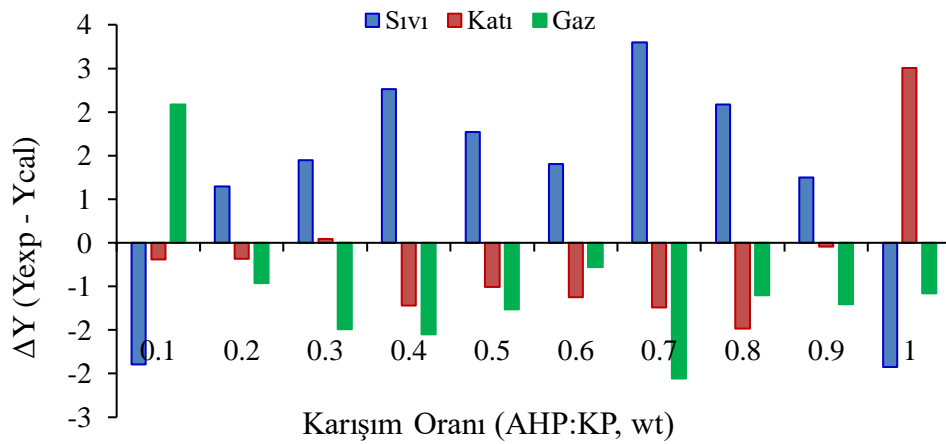


Şekil 4.7. Eş piroliz gaz ürünlerin deneysel ve hesaplanan verimleri.

Eş piroliz çalışmasında son aşama olarak; farklı karışım oranlı numunelerin eş pirolizi neticesinde oluşan ürünlerin verim fark değerleri toplu olarak Çizelge 4.10 ve Şekil 4.8 olarak aşağıda özetlenmiştir.

Çizelge 4.10. Eş piroliz ürünlerin deneysel ve hesaplanan verim farkı değerleri.

Karışım Oranı (ϕ = AHP: KP, wt.)	ΔY ($Y_{exp}-Y_{cal}$)		
	Sıvı	Katı	Gaz
0,1	-2,23	-0,31	2,53
0,2	1,03	-0,29	-0,74
0,3	1,51	0,07	-1,58
0,4	2,82	-1,14	-1,68
0,5	2,03	-0,81	-1,22
0,6	1,45	-1,00	-0,45
0,7	3,67	-1,19	-2,48
0,8	2,54	-1,58	-0,97
0,9	1,20	-0,07	-1,13
1,0	-2,28	3,21	-0,93



Şekil 4.8. Eş piroliz ürünlerin deneysel ve hesaplanan verim farkı değerleri.

Hem Çizelge 4.10 hem de Şekil 4.8 verilerini toplu olarak değerlendirdiğimizde en yüksek pozitif ürün fark değerinin ($\Delta Y = Y_{exp.} - Y_{cal.}$) olduğu şartı, o ürün için sinerjik etkinin gerçekleşmiş olduğu durum olarak ele alırsak; en yüksek pozitif sıvı ürün fark değeri Çizelge 4.10 de görüleceği üzere $\phi = 0,70$ karışım oran şartlarında $\Delta Y = 3,67$ olarak gerçekleşmiştir. Dolayısıyla en yüksek sıvı ürün elde etme amaçlı söz konusu eş piroliz şartları için sinerjik etki bakımından en uygun karışım oranının $\phi = 0,70$ olduğu görülmüştür. Diğer katı ve gaz ürünler bakımından durumu değerlendirecek olursak; en yüksek pozitif katı verim farkı ($\Delta Y = 3,21$) $\phi = 1,0$ karışım oran şartlarında oluşurken gaz için pozitif verim fark değerine ($\Delta Y = 2,53$) $\phi = 0,1$ karışım oran şartlarında ulaşılmıştır. Başka yazarlar tarafından yapılan çalışmalarda da benzer sonuç elde edilmiştir. Örneğin Hassan ve ark. (2020) tarafından şeker kamışı küspesi ile atık yüksek yoğunluklu polietilen karışımının 500°C ve $10^{\circ}\text{C}/\text{dak}$ ısıtma hızı şartlarında yapılan eş pirolizi neticesinde, deneysel sıvı veriminin hesaplanan sıvı veriminde daha yüksek olduğu ($\Delta Y > 0$) sonucuna ulaşılmıştır. Yine bir diğer çalışmada; badem kabuğu ile yüksek yoğunluklu polietilenin farklı karışım oranlarında 500°C sıcaklıkta yapılan eş piroliz neticesinde oluşan sinerjik etki nedeniyle sıvı ürünün; daha yüksek verimli, daha yüksek karbon ve hidrojen içerikli olmasının yanı sıra ayrıca daha düşük oksijen ve daha yüksek ısıl değerli olduğu belirtilmiştir (Önal ve ark., 2014).

Bu çalışmada ana amaç; maksimum verimli ve üstün kaliteli sıvı ürün elde etmek olduğu için çalışmanın bundan sonraki kısmında, belirlenen en uygun karışım oranında ($\phi = 0,70$) elde edilen maksimum verimli sıvı ürün üzerinde bir dizi karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilecektir. Yapılacak olan karakterizasyon sayesinde, sıvı ürünün yakıtsal ve çevresel açıdan önemli olan bazı fizikokimyasal özellikleri ile alkoller, aromatikler ve hidrokarbonlar gibi yüksek katma değerli organik bileşiklerin (Hassan ve ark, 2020) tür dağılımı üzerine sinerjik etkinin derecesini değerlendirme olanağı doğacaktır.

4.4. Sıvılarının Karakterizasyonu

Çalışmanın bu kısmında karşılaştırma yapmak ve sinerjik etkisinin ürün yapısı ve kalitesi üzerine etkisini değerlendirmek amacıyla optimal karışım oranı ($\phi = 0,70$) şartlarında elde edilen sıvı ürün ile aynı piroliz şartlarında bireysel piroliz sıvıları üzerinde aşağıda verilen karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır.

4.4.1. Fizikokimyasal Özellikler

Bireysel ve eş piroliz sıvı ürünlerin fizikokimyasal özelliklerini belirlemek amacıyla sıvılara ilişkin bazı önemli parametre değerleri, uygun standart ve yöntemlere göre yapılan analizler neticesinde belirlenmiştir. Bu kapsamda öncelikle kuru pirinanın (KPS) ve ağır ham petrolün (PPS) bireysel piroliz sıvıları ile bu hammaddelerin $\phi = 0,70$ karışımının eş piroliz sıvısının (EPS) *n*-pentanda çözünen (maltenler) ve çözünmeyenler (asfaltanlar) olarak fraksiyonlandırılması işlemi, Uzun (2020) tarafından yapılan çalışmada detaylandırılmış olan metoda göre yapılmış elde edilen sonuçlar aşağıda görüldüğü gibi Çizelge 4.11 olarak düzenlenmiştir.

Çizelge 4.11. Sıvı ürünlerin fizikokimyasal analiz sonuçları.

Özellik	KPS	PPS	EPS	Standart metot
Maltenler (% , wt.)	71,79	96,83	93,68	
Asfaltanlar (% , wt.)	28,21	3,17	6,32	
Kinematik viskozite (cSt, 40°C)	22,14	7,08	10,12	ASTM 445
Parlama noktası (°C)	130	121	127	ASTM D 92
Su içeriği (%)	2,65	4,7	1,46	ASTM D6304

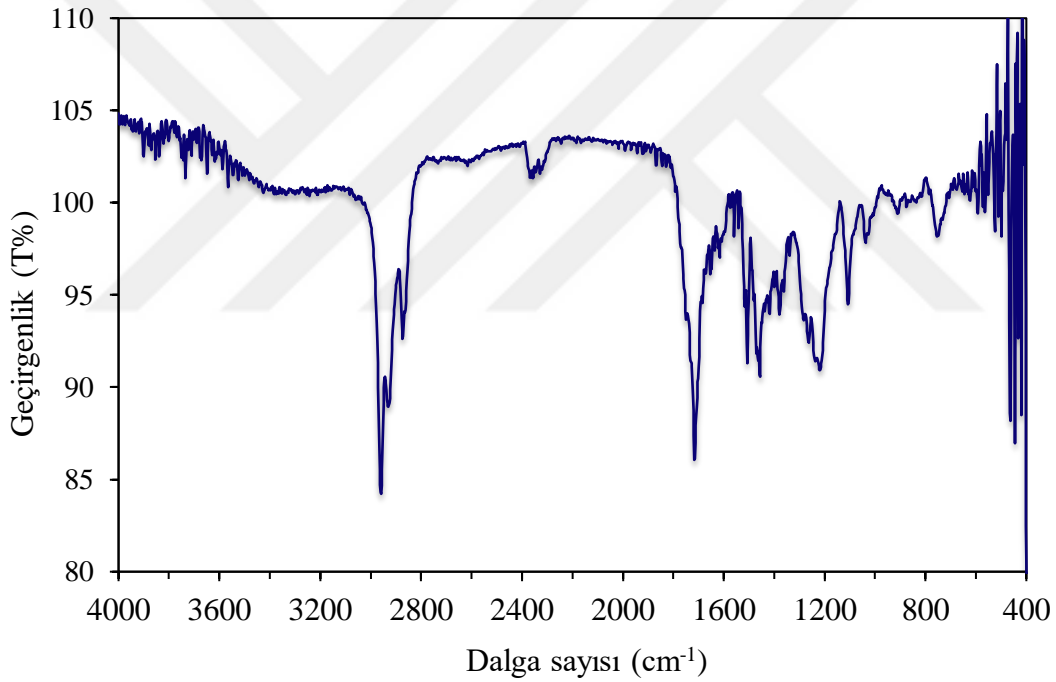
KPS: Kuru pirinanın bireysel piroliz sıvısı, PPS: Ağır ham petrol bireysel piroliz sıvısı, EPS: Eş piroliz sıvısı.

Çizelge 4.11’de verilen sonuçlara baktığımızda eş piroliz sıvı ürününün (EPS), kuru pirinanın bireysel piroliz sıvısına (KPS) kıyasla daha yüksek malten ve daha düşük asfaltan içerikli olduğunu görmekteyiz. Ayrıca yapılan hesaplamalar neticesinde EPS’nin deneysel olarak elde edilen yüzde malten içerik değeri (%93,68) ile hesaplanan (teorik) malten içerik değeri (%82,55) arasında %11,13’lük bir farkın oluşması eş piroliz işlemi sırasında malten verimi üzerinde pozitif bir sinerjik etkinin oluştuğunu göstermektedir. Yine eş piroliz sıvısının (EPS), pirinanın bireysel piroliz sıvısına göre oldukça düşük viskoziteli ve su içerik değerli olması özellikleri; EPS’nin alternatif yakıt ve yakıt katkısı olarak kullanılabilirliği açısından daha uygun özelliklere sahip olduğunu ortaya koymaktadır. Dolayısıyla yakıt ve petrokimyasal üretimi noktasında önemli hammadde yüklemesi olarak yüksek verimli malten fraksiyonu elde edilmiş olması, eş piroliz işleminin daha avantajlı bir yöne sahip olduğunu ortaya koymaktadır.

Ayrıca, malten fraksiyonların fizikokimyasal özellikleri ve kimyasal içerik dağılımı üzerine eş piroliz sırasında sinerjik etki olup olmadığının irdelenmesi amacıyla malten fraksiyonları çeşitli analitik, spektroskopik ve kromatografi analiz teknikleri karakterize edilmiştir.

4.4.2. FT-IR Analizi

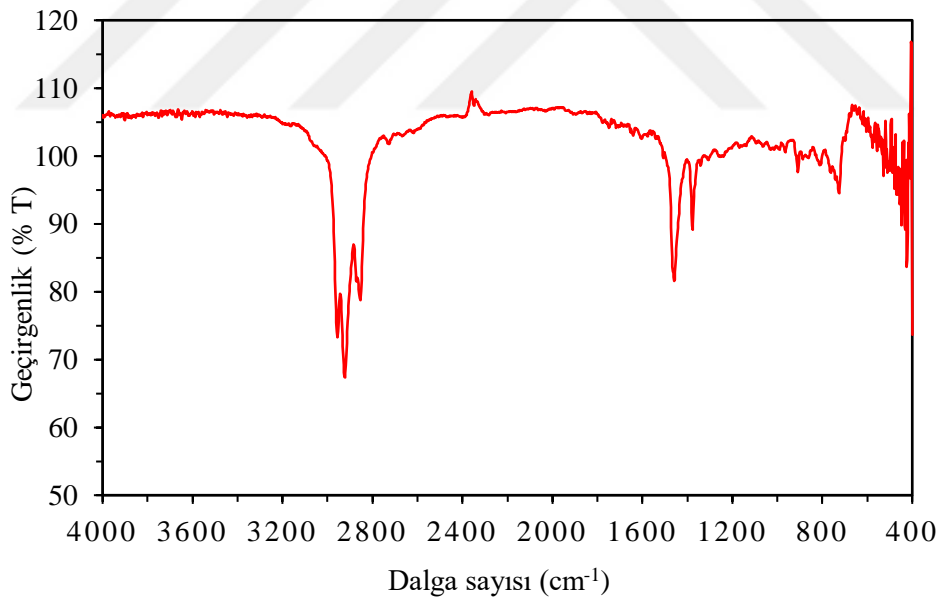
FT-IR analiz yöntemi, özellikle pirolitik sıvılarda farklı ana titreşim bantlarını gösteren çeşitli fonksiyonel grupların varlığını saptamak için uygulanan önemli bir analiz tekniğidir (Verma ve ark., 2021). Bu çerçevede yapılan analiz neticesinde malten fraksiyonlarına ilişkin FT-IR spektrumları aşağıda verildiği gibi Şekil 4.9, Şekil 4.10, Şekil 4.11 ve Şekil 4.12 olarak düzenlenmiştir.



Şekil 4.9. Kuru pirina pirolitik sıvı ürün malten fraksiyonu FT-IR spektrumu.

Pirina pirolitik sıvı ürün malten fraksiyonu (KPSM) üzerinde gerçekleştirilen FT-IR analiz sonuçlarını temsil eden FT-IR spektrumu aşağıda Şekil 4.9'de verilmiştir. FT-IR spektrumları, Farooq ve ark. (2018) tarafından rapor edilmiş olan dalga sayısına göre farklı fonksiyonel grup aralık verilerine göre aşağıda verildiği gibi değerlendirilmiştir. Şekil 4.9'deki FT-IR spektrumun da 3600-3200 cm^{-1} arasında dalga sayısı aralığında yer alan 3387 cm^{-1} deki O-H gerilme titreşim bandı, sıvıdaki fenollerin ve alkollerin varlığına atfedilebilir. Aynı spektrumunda 3000-2850 cm^{-1} dalga sayısı aralığında yer alan 2960,73 cm^{-1} ; 2927,94

cm^{-1} ve $2873,94 \text{ cm}^{-1}$ merkezli C–H gerilme titreşim bantları ve ayrıca $1465\text{-}1350 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında yer alan $1463,97 \text{ cm}^{-1}$; $1419,61 \text{ cm}^{-1}$; $1375,25 \text{ cm}^{-1}$ ve $1363,67 \text{ cm}^{-1}$ 'de C–H deformasyon titreşimleri alkanların varlığını göstermektedir. Ayrıca $1780\text{-}1650 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığındaki $1751,36 \text{ cm}^{-1}$; $1712,79 \text{ cm}^{-1}$ ve $1654,92 \text{ cm}^{-1}$ de bulunan C=O gerilme titreşim bantları ketonlar, aldehitler ve karboksilik asitlerin varlığı ile ilişkilendirilebilir. Diğer taraftan $1630\text{-}1590 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığındaki $1618,28 \text{ cm}^{-1}$ deki C = C gerilme titreşim bandı yapıda alkenlerin (olefinlerin) varlığını vurgulamaktadır. Bu sonuçlara ek olarak, birincil, ikincil ve üçüncül alkoller ile fenollerin yapıda varlığından kaynaklanan $1300\text{-}950 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında yer alan $1276,88 \text{ cm}^{-1}$; $1265,30 \text{ cm}^{-1}$; $1211,97 \text{ cm}^{-1}$; $1215,15 \text{ cm}^{-1}$; $1107,14 \text{ cm}^{-1}$ ve $1033,85 \text{ cm}^{-1}$ 'de C-O gerilme ve O-H deformasyon bantları bulunmaktadır. Ayrıca $867,97 \text{ cm}^{-1}$; $823,60 \text{ cm}^{-1}$; $815,89 \text{ cm}^{-1}$ ve $744,52 \text{ cm}^{-1}$ de görülen C-H deformasyon titreşimleri aromatik bileşiklere işaret etmektedir. Ham petrol pirolitik sıvı ürün malten fraksiyonu (PPSM) üzerinde gerçekleştirilen FT-IR analiz sonuçlarını temsil eden FT-IR spektrumu aşağıda Şekil 4.10'de verilmiştir.

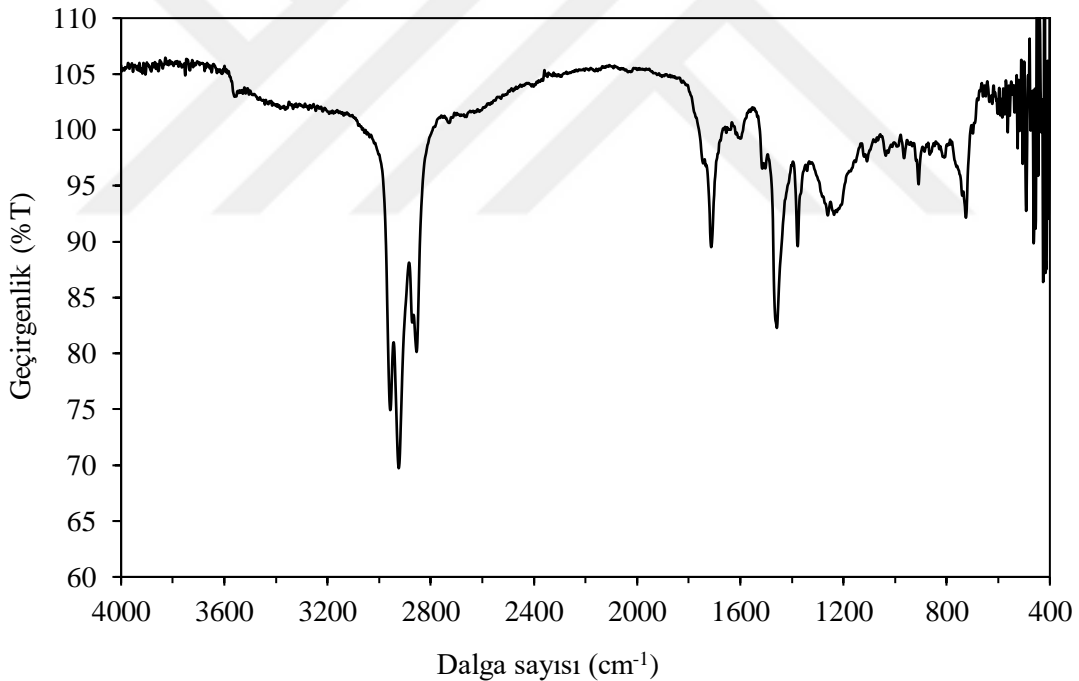


Şekil 4.10. Petrol pirolitik sıvı ürün malten fraksiyonu FT-IR spektrumu.

Şekil 4.10'de verilen FT-IR spektrumunda $3600\text{-}3200 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında herhangi bir pikin olmadığı görülmüştür. Diğer taraftan $3000\text{-}2850 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında yer alan $2933,73 \text{ cm}^{-1}$; $2920,23 \text{ cm}^{-1}$; $2873,94 \text{ cm}^{-1}$ ve $2858,51 \text{ cm}^{-1}$ merkezli C–H gerilme titreşim bantları ve ayrıca $1465\text{-}1350 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında yer alan $1456,26 \text{ cm}^{-1}$; $1379,10 \text{ cm}^{-1}$ ve $1336,67 \text{ cm}^{-1}$ C-H deformasyon titreşimleri alkanların varlığını

göstermektedir. Ayrıca $1768,72 \text{ cm}^{-1}$; $1743,65 \text{ cm}^{-1}$; $1689,64 \text{ cm}^{-1}$ ve $1635,64 \text{ cm}^{-1}$ 'de bulunan C=O gerilme titreşim bantları, ketonlar, aldehitler ve karboksilik asitlerin varlığını göstermektedir. Diğer taraftan $1630\text{-}1590 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığındaki $1598,99 \text{ cm}^{-1}$ deki C = C gerilme titreşim bandı yapıda alkenlerin (olefinlerin) varlığını vurgulamaktadır. Bu sonuçlara ek olarak, birincil, ikincil ve üçüncül alkoller ile fenollerin yapıda varlığından kaynaklanan $1300\text{-}950 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında yer alan $1296,16 \text{ cm}^{-1}$; $1257,59 \text{ cm}^{-1}$; $1149,57 \text{ cm}^{-1}$; $1089,78 \text{ cm}^{-1}$; $1056,99 \text{ cm}^{-1}$ ve $1008,77 \text{ cm}^{-1}$ 'de C-O gerilme ve O-H deformasyon bantları bulunmaktadır. Ayrıca $900\text{-}650 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında yer alan $879,54 \text{ cm}^{-1}$; $858,32 \text{ cm}^{-1}$; $804,32 \text{ cm}^{-1}$; $750,31 \text{ cm}^{-1}$ ve $723,31$ 'de görülen C-H deformasyon titreşimleri aromatik bileşiklerin varlığına atfedilebilir.

Eş piroliz sıvı ürün malten fraksiyonu (EPSM) FT-IR spektrumu Şekil 4.11'de olarak düzenlenmiştir.

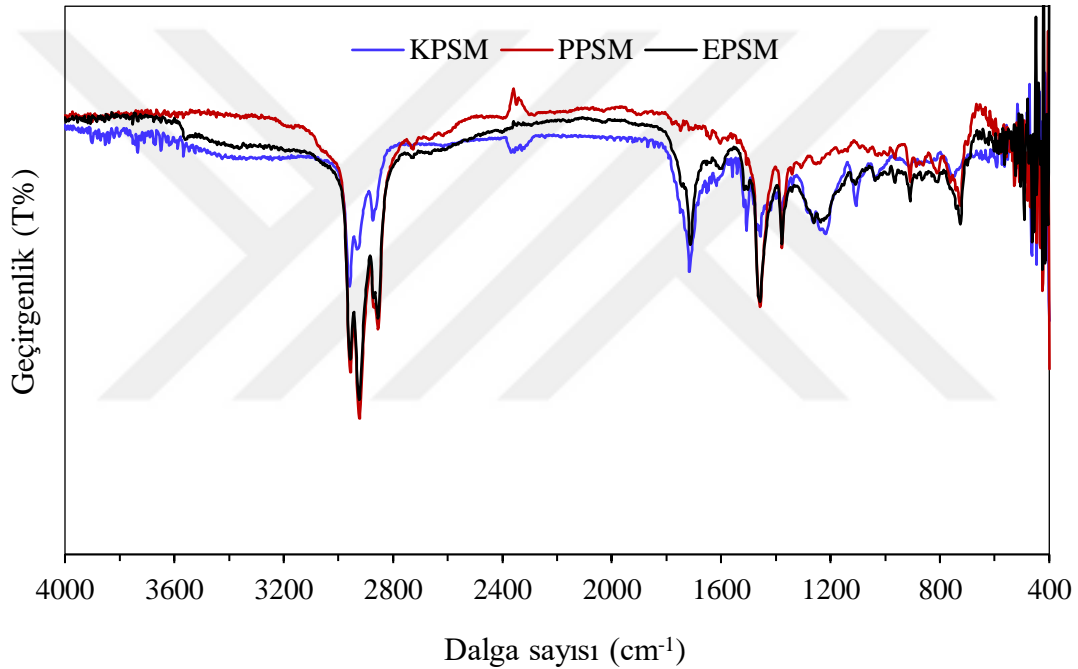


Şekil 4.11. Eş pirolitik sıvı ürün malten fraksiyonu FT-IR spektrumu.

Şekil 4.11'de görüldüğü gibi $3375,43 \text{ cm}^{-1}$ ve $3550,95 \text{ cm}^{-1}$ deki O-H gerilme titreşim bandı fenollerin ve alkollerin varlığını göstermektedir. Diğer taraftan $2933,73 \text{ cm}^{-1}$; $2924,09 \text{ cm}^{-1}$ ve $2854,46 \text{ cm}^{-1}$ merkezli C-H gerilme titreşim bantları ve ayrıca $1456,26 \text{ cm}^{-1}$ ve $1375,25 \text{ cm}^{-1}$ 'deki C-H deformasyon titreşimleri alkanların varlığını göstermektedir. Ayrıca $1745,58 \text{ cm}^{-1}$; $1710,86 \text{ cm}^{-1}$ ve $1653,00 \text{ cm}^{-1}$ de bulunan C=O titreşim bantları, ketonlar, aldehitler ve

karboksilik asitlerin varlığını göstermektedir. $1602,85 \text{ cm}^{-1}$ merkezli C=C gerilme titreşim bandı yapıda alkenlerin (olefinlerin) varlığını vurgulamaktadır. Bu sonuçlara ek olarak, birincil, ikincil ve üçüncül alkoller ile fenollerin yapıda varlığından kaynaklanan $1263,37 \text{ cm}^{-1}$; $1219,01 \text{ cm}^{-1}$ ve $1105,21 \text{ cm}^{-1}$ 'de C-O gerilme ve O-H deformasyon bantları bulunmaktadır. Ayrıca $856,39 \text{ cm}^{-1}$; $813,96 \text{ cm}^{-1}$ ve $727,16 \text{ cm}^{-1}$ de görülen C-H deformasyon titreşimleri aromatik bileşiklerin bulunduğunu göstermektedir.

Netice olarak elde edilen malten fraksiyonlarına ilişkin FT-IR spektrumlarında yer alan önemli fonksiyonel grup bantların şiddetlerini birbiriyle karşılaştırma amacıyla hazırlanmış karşılaştırmalı FT-IR spektrumu Şekil 4.12'de verilmiştir.



Şekil 4.12. Pirolitik sıvı ürün malten fraksiyonlarının karşılaştırmalı FT-IR spektrumu.

Şekil 4.12'de yer alan fonksiyonel grup bantlarından $3600-3200 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığındaki alkollerin ve fenollerin varlığının işareti olan O-H gerilme titreşim bandı ile $1780-1650 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığındaki C=O gerilme titreşim bandı (ketonlar, aldehitler ve karboksilik asitler), EPSM için KPSM'ye kıyasla daha düşük şiddetli olmuştur. Diğer taraftan sıvı yakıt ve petrokimyasal açılarından önemli olan hidrokarbon bileşiklerinin (alkanlar ve aromatikler) varlığına işaret eden ve sırasıyla $3000-2850 \text{ cm}^{-1}$ ve $900-650 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında yer alan bantların şiddeti ise EPSM için KPSM'ye kıyasla oldukça şiddetli olmuştur. Bu sonuçlardan, eş piroliz esnasında sıvı ürünlerin kimyasal içerik tür dağılımı üzerinde de sinerjik etkinin olduğu anlaşılmıştır. Benzer sonuç başka

araştırmacılar (Farooq ve ark., 2018; Önal ve ark., 2014) tarafından da rapor edilmiştir. Örneğin, Farooq ve ark. (2018) buğday samanı ile atık lastik karışımlarının pirolizi neticesinde eş piroliz sıvısında alkanların varlığına işaret eden fonksiyonel grup piklerinin şiddetinin buğday samanı bireysel piroliz sıvısınıninkine göre daha şiddetli ancak fenollerin ve alkollerin varlığına işaret eden piklerin ise daha düşük şiddette olduğunu bildirmişlerdir. Ayrıca FT-IR spektrum değerlendirmelerinden sıvı ürünlerin, organik bileşik tür ve çeşidi bakımından zengin içerikli oldukları tespit edilmiştir.

4.4.3. GC-MS Analizi

Pirolitik sıvı ürünlerin kimyasal bileşik grup dağılımlarını ve ayrıca eş piroliz sürecinin bileşik grup dağılımları üzerinde sinerjik etkiye neden olup olmadığını değerlendirmek amacıyla, bireysel ve eş piroliz sıvı ürünlerin malten fraksiyonları üzerinde; Kar (2018) tarafından yapılan çalışmada detaylandırılmış yöntemle göre GC-MS analizi uygulanmıştır. Yapılan analiz neticesinde elde edilen GC-MS sonuçları Çizelge 4.12, Çizelge 4.13 ve Çizelge 4.14'de verilmiştir. Çizelgelerde yüzde pik alanı olarak verilen (% pik alanı) bileşik konsantrasyon verileri, yüzde eşleşme kalitesi (yada % Benzerlik) değerleri 90 ve üzeri olan bileşiklere ait değerlerdir. Bu çizelgelerde yer alan kimyasal bileşikler ayrıca grup sınıflandırılması şeklinde de sunulmuştur. Bu durum; özellikle sıvı ürünlerin, yakıt ve yüksek katma değerli çeşitli petrokimyasalların üretimi kapsamında değerlendirilebilirlik yönlerinin belirlenmesi noktasında önemli ölçüde kolaylık sağlamaktadır.

Çizelge 4.12'de görüldüğü gibi prina pirolitik yağ maltenin de en yüksek içeriği %37,55 ile fenoller oluşturmaktadır. Bu sonuç prina pirolitik sıvı ürünün fenol ve türevleri bakımından zengin içerikli olduğunu göstermektedir. Bu zengin fenolik içerik sıvı ürünün özellikle fenol formaldehit reçinesi gibi çeşitli endüstriyel fenolik reçinelerin üretiminde alternatif hammadde yüklemesi olarak kullanılabilirlik potansiyelinde (Kim, 2015) olduğunu göstermektedir. Ancak düşük parafinik (%3,30) ve alkol (%1,77) içerikli olmanın yanı sıra yüksek oksijenli (%9,46 keton), asidik (%4,65) ve azotlu (%3,66) bileşiklere sahip olması da aynı zamanda yakıt üretimi açısından onun dezavantajlı yönüne işaret etmektedir. Çünkü alkol, hidrokarbon ve aromatik bileşikler, biyoyakıt üretimi için oldukça değerli organik kimyasallardır. Fakat asit (korozif etki oluşumu), ester ve eter (düşük ısı değer oluşumu), aldehit ve keton (taşıma ve depolama aşamalarında kararsızlık oluşumu) gibi istenmeyen oksijenli bileşikler olmakla birlikte azotlu bileşikler de çevreye zararlıdır (Iliopoulou ve

ark., 2012). Ayrıca pirina pirolitik sıvısının organik bileşiklerinin C₄-C₁₉ karbon sayı aralıklı olması, onun hidrodeoksijenasyon ve hidrogenitrojenasyon gibi süreçlerle iyileştirilmesi neticesinde, ticari sıvı yakıtların üretimi için uygun hammadde yüklemesi olarak kullanılabilirlik potansiyelinde olabileceğine işaret etmektedir. Bu fenoller ve istenmeyen oksijenli bileşikler, pirina yapısındaki ligninin kreakingi ile selüloz ve hemiselülozun bozulması süreçlerinin gerçekleşmesi neticesinde meydana gelmektedir (Yang ve ark., 2016).

Çizelge 4.12. Pirina pirolitik yağ malteni (KPSM) GC-MS analiz sonuçları.

Bileşik ismi	Kapalı formülü	RT (dak.)	PA (%)
Alkanlar			
n-Heptane	C ₇ H ₁₆	4,67	3,30
		Σ	3,30
Eterler			
2-Methoxytetrahydrofuran	C ₅ H ₁₀ O ₂	7,93	0,42
		Σ	0,42
Azotlu Bileşikler			
Pyridine	C ₅ H ₅ N	12,11	0,14
Pyridine, 2-ethyl-	C ₇ H ₉ N	14,96	0,14
Pyridine, 4-methyl-	C ₆ H ₇ N	15,41	0,54
Pyrazine, ethyl-	C ₆ H ₈ N ₂	16,43	0,32
Pyridine, 3-ethyl-	C ₇ H ₉ N	17,88	2,10
4-Aminostyrene	C ₈ H ₉ N	23,78	0,42
		Σ	3,66
Ketonlar			
2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-	C ₆ H ₈ O	17,58	1,37
2-Propanone, 1-(acetyloxy)-	C ₅ H ₈ O ₃	19,93	0,36
2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl-	C ₆ H ₈ O	21,78	1,81
2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-	C ₇ H ₁₀ O	22,26	1,45
2-Hydroxy-3,5-dimethylcyclopent-2-en-1-one	C ₇ H ₁₀ O ₂	29,62	0,51
2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-	C ₆ H ₈ O ₂	31,19	2,35
2-Cyclopenten-1-one, 3-ethyl-2-hydroxy-	C ₇ H ₁₀ O ₂	34,10	1,30

Çizelge 4.12. Devamı

2-Hydroxy-3-propyl-2-cyclopenten-1-one	C ₈ H ₁₂ O ₂	36,67	0,13
1H-Inden-1-one, 2,3-dihydro-	C ₉ H ₈ O	38,04	0,18
		Σ	9,46

Asitler

Pentanoic acid, 4-oxo-, methyl ester	C ₆ H ₁₀ O ₃	22,82	0,33
Butanoic acid	C ₄ H ₈ O ₂	24,19	3,34
Pentadecanoic acid, 14-methyl-, methyl ester	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	41,82	0,53
9-Octadecenoic acid (Z)-, methyl ester	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	47,70	0,45
		Σ	4,65

Alkoller

2-Furanmethanol	C ₅ H ₆ O ₂	25,14	1,77
		Σ	1,77

Fenoller

Phenol, 2-methoxy-	C ₇ H ₈ O ₂	32,76	13,12
Phenol, 2-methoxy-4-methyl-	C ₈ H ₁₀ O ₂	36,30	4,36
Phenol, 2-methyl-	C ₇ H ₈ O	37,54	0,93
Phenol	C ₆ H ₆ O	37,67	1,77
Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-	C ₉ H ₁₂ O ₂	38,19	2,23
Phenol, 2-ethyl-	C ₈ H ₁₀ O	39,04	0,16
Phenol, 2,4-dimethyl-	C ₈ H ₁₀ O	39,19	0,60
Phenol, 3-methyl-	C ₇ H ₈ O	39,34	0,89
Phenol, 4-methyl-	C ₇ H ₈ O	39,51	1,18
Phenol, 2-methoxy-4-propyl-	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	39,88	0,38
Phenol, 2,3-dimethyl-	C ₈ H ₁₀ O	40,71	0,24
Phenol, 2-methoxy-4-(2-propenyl)-	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	41,14	0,33
Phenol, 3-ethyl-	C ₈ H ₁₀ O	41,29	0,94
Phenol, 2,4-dimethyl-	C ₈ H ₁₀ O	42,36	0,24
Phenol, 2-methoxy-5-(1-propenyl)-, (E)-	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	43,15	0,22
Phenol, 2,6-dimethoxy-	C ₈ H ₁₀ O ₃	43,34	9,70
Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	51,42	0,26
		Σ	37,55

RT : Alikonma zamanı

PA : Pik alanı

Aynı çalışma koşullarında ağır ham petrolün bireysel pirolizinden elde edilen pirolitik sıvı ürünün malten fraksiyonuna ilişkin GC-MS analiz sonuçları Çizelge 4.13 şeklinde düzenlenmiştir. Çizelge 4.13’da verilen sonuçlardan ham petrol bireysel piroliz sıvı ürün malten fraksiyonunda C₁₀-C₁₈ karbon sayılı alken (%3,32), C₇ ile C₂₇ arası farklı karbon sayılı parafinik ve naftanik (%17,88) ve ayrıca C₈-C₁₄ arası karbon sayılı yüksek oktan değerli aromatik hidrokarbon (%7,91) bileşiklerin yer aldığı görülmektedir. Diğer taraftan yapıda ayrıca, çevre ve yakıt kalitesi üzerinde olumsuzluklara neden olan polisiklik aromatikler (%3,55) ve benzotiofenik (%1,89) yapıdaki bileşiklerin, diğer değerli hidrokarbon bileşiklere kıyasla daha düşük miktarlarda bulunduğu tespit edilmiştir. Ayrıca genel bileşik dağılımı açısından değerlendirdiğimizde ise malten fraksiyonun, C₇-C₂₇ arası karbon sayılı bileşiklerden oluştuğu görülmüştür. Bu düşük karbon sayı aralığı, malten fraksiyonunun gerekli iyileştirme süreçlerine maruziyeti neticesinde (desülfürizasyon vb.) hafif fraksiyonların üretimi için uygun hammadde yüklemesi olarak kullanılabilirlik özelliğini kazanabileceğini ön görmekteyiz.

Ayrıca ağır ham petrolün yükleme katkısı olarak pirina pirolitik malten fraksiyonu kimyasal grup tür dağılımı üzerinde bir sinerjik etki oluşturup oluşturmayacağının araştırılması, rafinericilikte istenmeyen bazı olumsuzluklara neden olan ağır ham petrolün eş piroliz yöntemiyle yüksek katma değerli ürünlere dönüştürülebilirliğinin sağlanması açısından oldukça önemlidir.

Çizelge 4.13. Petrol pirolitik yağ malten (PPSM) GC-MS analiz sonuçları.

Bileşik ismi	Kapalı formülü	RT (dak.)	PA (%)
Alkenler			
1-Decene	C ₁₀ H ₂₀	8,23	0,42
1-Dodecene	C ₁₂ H ₂₄	13,57	0,49
1-Tridecene	C ₁₃ H ₂₆	16,50	0,56
1-Tetradecene	C ₁₄ H ₂₈	19,31	0,30
1-Pentadecene	C ₁₅ H ₃₀	21,94	0,12
1-Heptadecene	C ₁₇ H ₃₄	24,79	0,66
1-Octadecene	C ₁₈ H ₃₆	27,67	0,77
		Σ	3,32
Alkanlar			
n-Heptane	C ₇ H ₁₆	4,71	0,44
Cyclohexane, 1,1,3-trimethyl-	C ₉ H ₁₈	5,75	0,34

Çizelge 4.13. Devamı

n-Nonane	C ₉ H ₂₀	5,95	0,78
n-Decane	C ₁₀ H ₂₂	7,37	0,77
Undecane	C ₁₁ H ₂₄	9,57	1,04
Cyclooctane, 1,2-dimethyl-	C ₁₀ H ₂₀	9,79	0,11
n-Dodecane	C ₁₂ H ₂₆	12,21	1,37
Cyclohexane, 2-butyl-1,1,3-trimethyl-	C ₁₃ H ₂₆	14,24	0,47
n-Tridecane	C ₁₃ H ₂₈	15,29	0,85
n-Tetradecane	C ₁₄ H ₃₀	18,11	1,53
Tetradecane, 4-methyl-	C ₁₅ H ₃₂	19,60	0,25
n-Pentadecane	C ₁₅ H ₃₂	20,75	0,52
n-Hexadecane	C ₁₆ H ₃₄	23,46	1,66
Pentadecane, 2,6,10,14-tetramethyl-	C ₁₉ H ₄₀	25,35	0,41
n-Octadecane	C ₁₈ H ₃₈	29,80	1,37
Cyclotetradecane, 1,7,11-trimethyl-4-(1-methylethyl)-	C ₂₀ H ₄₀	31,26	0,35
n-Nonadecane	C ₁₉ H ₄₀	34,33	1,17
n-Eicosane	C ₂₀ H ₄₂	37,38	1,28
n-Heneicosane	C ₂₁ H ₄₄	39,57	0,68
n-Docosane	C ₂₂ H ₄₆	41,80	0,74
n-Tetracosane	C ₂₄ H ₅₀	46,60	0,63
n-Pentacosane	C ₂₅ H ₅₂	49,74	0,50
n-Hexacosane	C ₂₆ H ₅₄	53,67	0,48
Heptacosane	C ₂₇ H ₅₆	58,61	0,14
		∑	17,88
Aromatikler (Benzen Türevleri)			
Benzene, 1,3-dimethyl-	C ₈ H ₁₀	10,97	0,61
Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	C ₉ H ₁₂	13,34	0,46
Benzene, 1-ethyl-2-methyl-	C ₉ H ₁₂	14,44	0,27
Benzene, 1-methyl-3-(1-methylethyl)-	C ₁₀ H ₁₄	14,52	0,11
Benzene, 1-methyl-4-(1-methylethyl)-	C ₁₀ H ₁₄	14,63	0,18
1,2,4-Trimethylbenzene	C ₉ H ₁₂	15,04	1,61
Benzene, 1,2-diethyl-	C ₁₀ H ₁₄	15,55	0,13

Çizelge 4.13. Devamı

Benzene, 1-methyl-3-propyl-	C ₁₀ H ₁₄	15,61	0,17
Benzene, 1-methyl-2-propyl-	C ₁₀ H ₁₄	15,69	0,12
Benzene, 4-ethyl-1,2-dimethyl-	C ₁₀ H ₁₄	17,27	0,64
Benzene, 1-ethyl-2,4-dimethyl-	C ₁₀ H ₁₄	17,50	0,29
Benzene, 2-ethyl-1,4-dimethyl-	C ₁₀ H ₁₄	18,75	0,51
Benzene, 1,2,4,5-tetramethyl-	C ₁₀ H ₁₄	20,94	1,49
Indan, 4,6-dimethyl-	C ₁₁ H ₁₄	21,86	0,37
Benzene, 1,3-diethyl-5-methyl-	C ₁₁ H ₁₆	22,07	0,57
Indan, 1,1,4,5,6-pentamethyl-	C ₁₄ H ₂₀	35,23	0,38
		Σ	7,91
Polisiklik Aromatikler (PAHs)			
Naphthalene, 2-methyl-	C ₁₁ H ₁₀	32,79	0,47
Naphthalene, 1-ethyl-	C ₁₂ H ₁₂	36,22	0,26
Naphthalene, 2,6-dimethyl-	C ₁₂ H ₁₂	36,71	0,79
Naphthalene, 1,6-dimethyl-	C ₁₂ H ₁₂	37,72	0,43
Naphthalene, 2-(1-methylethyl)-	C ₁₃ H ₁₄	38,94	0,37
Naphthalene, 1,4,6-trimethyl-	C ₁₃ H ₁₄	40,01	0,78
Naphthalene, 1,6,7-trimethyl-	C ₁₃ H ₁₄	40,17	0,45
		Σ	3,55
Benzotiofenler			
Benzo[b]thiophene, 2,7-dimethyl-	C ₁₀ H ₁₀ S	37,92	0,56
Benzo[b]thiophene, 2,5,7-trimethyl-	C ₁₁ H ₁₂ S	40,27	1,22
Dibenzothiophene	C ₁₂ H ₈ S	58,00	0,11
		Σ	1,89

RT : Alıkonma zamanı

PA : Pik alanı

Bu kapsamda optimal petrol katkı oranı ($\phi = 0,70$) ile gerçekleştirilen eş piroliz işlemi sıvı ürünün malten fraksiyonu üzerinde gerçekleştirilen karakterizasyon çalışması kapsamında elde edilen GC-MS analiz sonuçları Çizelge 4.14 olarak düzenlenmiştir.

Çizelge 4.14. Eş pirolitik yağ malten (EPSM) GC-MS analiz sonuçları.

Bileşik ismi	Kapalı formülü	RT (dak.)	PA (%)
Alkenler			
1-Heptene	C ₇ H ₁₄	4,89	0,18
1-Octene	C ₈ H ₁₆	5,44	0,31
1-Nonene	C ₉ H ₁₈	6,49	0,69
1-Decene	C ₁₀ H ₂₀	8,24	0,52
5-Undecene	C ₁₁ H ₂₂	11,08	0,19
1-Dodecene	C ₁₂ H ₂₄	13,57	0,66
3-Tetradecene, (Z)-	C ₁₄ H ₂₈	16,05	0,18
1-Tridecene	C ₁₃ H ₂₆	16,51	0,55
1-Tetradecene	C ₁₄ H ₂₈	19,33	0,33
1-Pentadecene	C ₁₅ H ₃₀	22,08	0,54
8-Heptadecene	C ₁₇ H ₃₄	27,00	1,55
1-Heptadecene	C ₁₇ H ₃₄	27,78	1,11
1-Nonadecene	C ₁₉ H ₃₈	28,19	0,28
5-Octadecene, (E)-	C ₁₈ H ₃₆	31,70	0,32
		Σ	7,41
Alkanlar			
n-Heptane	C ₇ H ₁₆	4,72	0,39
Cyclohexane, 1,1,3-trimethyl-	C ₉ H ₁₈	5,75	0,22
n-Nonane	C ₉ H ₂₀	5,94	0,62
n-Decane	C ₁₀ H ₂₂	7,36	0,60
n-Undecane	C ₁₁ H ₂₄	9,54	0,98
Cyclopropane, nonyl-	C ₁₂ H ₂₄	10,70	0,38
n-Dodecane	C ₁₂ H ₂₆	12,24	0,99
Cyclododecane	C ₁₂ H ₂₄	12,78	0,14
Cyclohexane, 2-butyl-1,1,3-trimethyl-	C ₁₃ H ₂₆	14,23	0,22
n-Tridecane	C ₁₃ H ₂₈	15,24	0,86
Cyclotridecane	C ₁₃ H ₂₆	15,83	0,13
Dodecane, 2,6,11-trimethyl-	C ₁₅ H ₃₂	16,78	0,58
n-Tetradecane	C ₁₄ H ₃₀	18,07	1,38

Çizelge 4.14. Devamı

n-Pentadecane	C ₁₅ H ₃₂	20,95	2,22
n-Hexadecane	C ₁₆ H ₃₄	23,47	1,42
n-Heptadecane	C ₁₇ H ₃₆	26,35	1,25
n-Octadecane	C ₁₈ H ₃₈	29,70	0,67
n-Nonadecane	C ₁₉ H ₄₀	34,12	0,47
n-Eicosane	C ₂₀ H ₄₂	37,26	0,67
		Σ	14,19

Aromatikler (Benzen Türevleri)

Ethylbenzene	C ₈ H ₁₀	10,58	0,34
Benzene, 1,3-dimethyl-	C ₈ H ₁₀	10,99	0,71
Benzene, 1-ethyl-4-methyl-	C ₉ H ₁₂	13,35	0,40
Benzene, 1-ethyl-2-methyl-	C ₉ H ₁₂	14,44	0,23
Benzene, 1-methyl-3-(1-methylethyl)-	C ₁₀ H ₁₄	14,54	0,08
Benzene, 1-methyl-4-(1-methylethyl)-	C ₁₀ H ₁₄	14,65	0,12
1,2,4-Trimethylbenzene	C ₉ H ₁₂	15,05	0,88
Benzene, 1,2-diethyl-	C ₁₀ H ₁₄	15,56	0,08
Benzene, 1-methyl-3-propyl-	C ₁₀ H ₁₄	15,62	0,12
Benzene, 1-methyl-2-propyl-	C ₁₀ H ₁₄	15,71	0,09
Benzene, n-butyl-	C ₁₀ H ₁₄	15,91	0,18
Benzene, 1-ethyl-3,5-dimethyl-	C ₁₀ H ₁₄	16,26	0,18
Benzene, 4-ethyl-1,2-dimethyl-	C ₁₀ H ₁₄	17,29	0,39
Benzene, 1-ethyl-2,4-dimethyl-	C ₁₀ H ₁₄	17,53	0,16
Benzene, 2-ethenyl-1,4-dimethyl-	C ₁₀ H ₁₂	20,63	0,17
Benzene, hexamethyl-	C ₁₂ H ₁₈	36,82	0,15
		Σ	4,28

Ketonlar

2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-	C ₆ H ₈ O	17,62	0,14
		Σ	0,14

Polisiklik Aromatikler (PAHs)

Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-1,1,6-trimethyl-	C ₁₃ H ₁₈	26,51	0,40
Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-2,2,5,7-tetramethyl-	C ₁₄ H ₂₀	32,29	0,46

Çizelge 4.14. Devamı

Naphthalene, 1-methyl-	$C_{11}H_{10}$	34,40	0,33
Naphthalene, 1-ethyl-	$C_{12}H_{12}$	36,24	0,20
Naphthalene, 2,6-dimethyl-	$C_{12}H_{12}$	36,72	0,56
Naphthalene, 2,7-dimethyl-	$C_{12}H_{12}$	37,77	0,34
Naphthalene, 2,3,6-trimethyl-	$C_{13}H_{14}$	40,02	0,76
Naphthalene, 1,4,6-trimethyl-	$C_{13}H_{14}$	41,64	2,47
		Σ	5,52

Fenoller

Phenol, 2-methoxy-	$C_7H_8O_2$	32,2	1,41
Phenol, 2,6-dimethyl-	$C_8H_{10}O$	34,78	0,24
Phenol, 2-methoxy-4-methyl-	$C_8H_{10}O_2$	36,34	0,88
Phenol, 2-methyl-	C_7H_8O	37,54	0,60
Phenol	C_6H_6O	37,66	0,65
Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-	$C_9H_{12}O_2$	38,23	0,95
Phenol, 2,4-dimethyl-	$C_8H_{10}O$	39,29	0,25
Phenol, 4-methyl-	C_7H_8O	39,25	0,48
Phenol, 3-methyl-	C_7H_8O	39,52	1,02
Phenol, 2,3-dimethyl-	$C_8H_{10}O$	40,73	0,81
Phenol, 2-methoxy-4-(2-propenyl)-	$C_{10}H_{12}O_2$	41,17	0,42
Phenol, 3-ethyl-	$C_8H_{10}O$	41,32	0,61
2-Methoxy-4-vinylphenol	$C_9H_{10}O_2$	41,84	0,38
Phenol, 2,6-dimethoxy-	$C_8H_{10}O_3$	43,37	0,85
Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl)-	$C_{10}H_{12}O_2$	45,52	0,83
		Σ	10,38

Benzotiofenler

Benzo[b]thiophene, 2,5-dimethyl-	$C_{10}H_{10}S$	37,94	0,46
Dibenzothiophene, 3-methyl-	$C_{13}H_{10}S$	43,55	0,65
Naphtho[2,3-b]thiophene, 4,9-dimethyl-	$C_{14}H_{12}S$	44,53	0,55
2,8-Dimethyldibenzo(b,d)thiophene	$C_{14}H_{12}S$	51,12	0,60
Dibenzothiophene	$C_{12}H_8S$	58,02	0,12
		Σ	2,38

Çizelge 4.14. Devamı**Asitler**

Hexadecanoic acid, methyl ester	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	42,05	1,15
Octadecanoic acid, methyl ester	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	47,27	0,69
9-Octadecenoic acid (Z)-, methyl ester	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	48,10	3,11
8,11-Octadecadienoic acid, methyl ester	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	49,55	0,58
		Σ	5,53

Azotlu Bileşikler

Hexadecanenitrile	C ₁₆ H ₃₁ N	46,18	0,61
Octadecanenitrile	C ₁₈ H ₃₅ N	53,73	0,62
		Σ	1,23

RT: Alıkonma zamanı

PA: Pik alanı

Eş piroliz sıvı ürünün malten fraksiyonunun Çizelge 4.14'de görüldüğü gibi %7,41 alken (C₇-C₁₉), %14,19 alkan (C₇-C₂₀), C₈-C₁₂ arası karbon sayılı benzen ve türevi aromatik (%4,28), keton (%0,14), poliaromatik (%5,52), fenol (%10,38), benzotiofen (%2,38), asit (%5,53) ve azotlu bileşik (%1,23) dağılım içerikli olduğu görülmüştür. Ayrıca genel bileşik dağılımı açısından değerlendirdiğimizde ise malten fraksiyonun, C₆-C₂₀ arası karbon sayılı bileşiklerden oluştuğu görülmüştür.

Netice olarak sinerjik etkinin bileşik grup dağılımı üzerinde gerçekleşip gerçekleşmediğini daha belirgin ve açıklayıcı bir şekilde ortaya koymak için pirina malten fraksiyonu (KPSM) ve eş piroliz malten fraksiyonu (EPSM) içerik bileşik grup tür ve dağılımlarına ilişkin toplam bulunma miktarları (%PA) karşılaştırmalı olarak Çizelge 4.15 şeklinde sunulmuştur.

Çizelge 4.15. Bireysel ve eş piroliz malten fraksiyonlarının kimyasal bileşik grup dağılımı.

Bileşik Sınıf Adı	% PA		
	KPSM	EPSM	PPSM
Alkenler	-	7,41	3,32
Alkanlar	3,30	14,19	17,88
Alkoller	1,77	-	-
Aromatikler (Benzen türevleri)	-	4,28	7,91
Ketonlar	9,46	0,14	-
Polisiklik Aromatikler (PAHs)	-	5,52	3,55

Çizelge 4.15. Devamı

Fenoller	37,55	10,38	-
Benzotiofenler	-	2,38	1,89
Eterler	0,42	-	-
Asitler	4,65	5,53	-
Azotlu Bileşikler	3,66	1,23	-

Çizelge 4.15’de kıyaslamalı olarak verilen bileşik bulunma oran değerlerine baktığımızda; pirina pirolitik yağ malten fraksiyonunda (KPSM) hidrokarbon (alkan ve alken) içerik değeri %3,30 iken, eş piroliz pirolitik yağ malteni için hidrokarbon bulunma oran değeri %21,60 olmuştur. Ayrıca bir başka değerli organik bileşik türü olan aromatikler (benzen ve alkil benzenler) KPSM de bulunmazken, EPSM de bulunma miktarı %4,28 olarak belirlenmiştir. Bireysel piroliz sıvı ürününe kıyasla eş piroliz ürünün daha yüksek hidrokarbon ve aromatik içerikli olması; eş piroliz aşamasında oksijenatların oluşumunu minimize eden deoksijenasyon reaksiyonlarını destekleyici (daha çok alifatik hidrokarbon ve aromatik oluşumuyla sonuçlanan) yöndeki olası sinerjik etkiye (Hassan ve ark., 2020) atfedilebilir. Netice olarak; eş piroliz sıvı ürününün, düşük oksijenat ve yüksek hidrokarbon (alkanlar, alkenler ve benzen türevleri) içerik dağılımına sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca eş piroliz malteninde polisiklik aromatik bileşik konsantrasyonu (%5,52), ağır ham petrolün pirolitik malten fraksiyonuna kıyasla daha yüksek olarak gerçekleşmiştir. Bu bileşik grubunda gerçekleşen artış, bazı araştırmacılar (Cypres, 1987; Egsgaard ve Larsen 2000) tarafından da belirtildiği gibi fenollerin deoksijenasyonunun ikincil reaksiyonlarının oluşumundan kaynaklı olabilir. Eş piroliz esnasında, bireysel pirolize göre daha düşük fenol içerikli sıvı ürünün elde edilmiş olması, belirtilen bu nedeni desteklemektedir. Ürünün daha kararsız ve düşük ısı değerli olmasına neden olan oksijenatlı organik bileşik türü olan keton konsantrasyonu, bireysel piroliz göre eş piroliz durumunda daha düşük olarak gerçekleşmiştir. Elde edilen bu sonuç, diğer bazı araştırmacılar (Martínez ve ark., 2014; Farooq ve ark., 2018; Uçar ve Karagöz, 2014) tarafından rapor edilmiş olanlarla uyum içinde olmuştur. Ayrıca bu çalışmada GC-MS sonuçlarının FT-IR sonuçları ile de uyum içinde olduğu görülmüştür. Bunlara ek olarak, malten fraksiyonu elementel içerik dağılımı (CHNSO) ve ısı değer üzerinde sinerjik etkiyi değerlendirmek amacıyla yapılan elementel analize ilişkin sonuçlar Çizelge 4.16’da yer almaktadır.

Çizelge 4.16. Bireysel ve eş piroliz malten fraksiyonlarının fizikokimyasal özellikleri.

Özellik	KPSM	EPSM	PPSM
Elementel Analiz wt.%)			
Karbon (C)	61,87	79,71	83,46
Hidrojen (H)	9,509	10,93	13,00
Azot (N)	0,671	0,408	-
Kükürt (S)	1,426	2,353	3,530
Oksijen (O)*	26,524	6,599	
H/C (mol/mol)	1,831	1,634	1,856
O/C (mol/mol)	0,322	0,062	
Isıl Değer (MJ/kg)			
HHV (Üst Isıl Değer, MJ/kg)	29,76	41,37	46,77
LHV (Alt Isıl Değer, MJ/kg)	27,68	38,99	43,94

*- Farktan hesaplanmıştır. $O(wt\%) = 100 - (\%C + \%H + \%N + \%S)$

Çizelge 4.16'da yer alan elementel analiz sonuçlarını karşılaştırdığımızda eş piroliz ürünün, bireysel piroliz ürününe göre daha yüksek karbon ve hidrojen ayrıca daha düşük oksijen ve azot içerikli olması, yakıtsal özellikler üzerinde pozitif sinerjik etki oluşumundan kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Isıl ya da kalorifik değer, yakıtların motor performansı ve yanma verimliliği açısından önemli bir yakıtsal parametredir. Malten ürünlerin üst (HHV) ile alt (LHV) ısıl değerleri, elementel analiz sonuçları ve modifiye edilmiş Dulong (Barbanera ve ark., 2018) ve alt ısıl değer (Barbanera ve ark., 1997) eşitlikleri vasıtasıyla hesaplanmıştır. Eş piroliz ürünü, yüksek hidrokarbon içeriğinden dolayı (Hassan ve ark., 2020) bireysel piroliz sıvı ürününe (29,76 MJ/kg) kıyasla daha yüksek kalorifik değere (41,37 MJ/kg) sahip olmuştur. Ayrıca bu yüksek üst ısıl değer, ticari dizel (No.2) yakıtlar için belirtilmiş olan üst ısıl değer aralığına (42-46 MJ/kg) (Martínez ve ark., 2014) oldukça yakın olmuştur. Ayrıca eş piroliz sıvı ürünün H/C = 1,634 değeri, hafif petrol ürünlerinin H/C = 1,5-1,9 (Wang ve ark., 2008) değer aralığında olmuştur. Neticede malten fraksiyonlarının elementel analiz sonuçlarının, hem FT-IR hem de GC-MS analiz sonuçları ile uyumlu olduğu görülmüştür.

Sonuç olarak, eş piroliz teknolojisi ile elde edilen sıvı ürün, yüksek katma değerli hidrokarbonlarca yüksek fakat istenmeyen unsurlar olan oksijen ve azot içeriği bakımından da düşük içerik dağılımına sahip olmuştur. Bu hususlar, eş piroliz sıvı ürünün bireysel piroliz sıvı ürününe göre daha üstün vasıfsal özellikte olduğunu ortaya koymaktadır. Bu olumlu

özelliikli es piroliz sıvı ürün; zengin değerli organik bileşik içeriğinden dolayı çeşitli petrokimyasalların ve kısmen pahalı olan petrol bazlı fenolün hammadde olarak kullanılmasıyla üretilen fenol-formaldehit ya da fenolik reçineler gibi endüstriyel ürünlerin üretimi için maliyet etkili alternatif hammadde yüklemesi (Song ve ark., 2014) olarak değerlendirilebilir.

Hidrokarbonlar, üst ısı değer ve oktan sayısı gibi özellikleri nedeniyle piroliz sıvısında bulunması en çok arzu edilen bileşenlerdir (Zabeti ve ark., 2016). Eş piroliz sıvı malten fraksiyonu, C₇-C₂₀ arası karbon sayılı alifatik hidrokarbonlar içerdiğinden dolayı C₁₃-C₂₅ arası karbon sayılı hidrokarbon içerikli dizel benzeri fraksiyonları (Önal ve ark., 2014; Shadangi ve Mohanty, 2014) ile C₈-C₁₂ arası karbon sayılı benzen türevi C₈-C₁₂ karbon sayı aralıklı aromatikleri içeren benzin (Ayanoğlu ve Yumrutaş, 2016) üretiminde yine hammadde yüklemesi olarak kullanılabilirlik özelliğinde olduğu görülmektedir.

5. SONUÇLAR

Yapılan bu tez çalışmasında, İskenderun ilçesinde faaliyet gösteren bir zeytinyağı fabrikasından temin edilmiş biyokütle tabanlı pirina ile Batı Raman orijinli ağır ham petrol kullanılmıştır. Tez çalışması kapsamında, temin edilen pirina ve ağır ham petrolün eş-pirolizi ile elde edilen sıvı ürünün petrokimya endüstrisinde hammadde olarak kullanılabilmesinin araştırılması ve elde edilecek sonuçlar ile literatüre katkı sağlanması için bazı çalışmalar yapılmıştır.

Yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen bazı önemli sonuçlar aşağıda maddeler halinde özetlenmiştir.

1. Çalışmada hammadde olarak kullanılan kuru pirinanın kısa ve elementel analiz içerik değerleri incelendiğinde literatürde verilen üst ısıl değer korelasyon eşitliğinden kuru pirina için üst ısıl değer (HHV) 22,04 MJ/kg (~5264,16 kcal/kg) olarak belirlenmiştir. Hesaplanan bu ısıl değer farklı parçacık boyutlu pirina numuneleri için rapor edilmiş üst ısıl değer aralığı için uygun olduğu görülmüştür.
2. Kuru pirinanın kül, nem ve uçucu madde değerleri; hammaddenin piroliz işlemi için uygunluk taşıma sınır değerleri olarak bildirilen % nem, % uçuculuk ve % kül ile uyumluluk gösterdiği belirlenmiştir.
3. Kuru pirinanın analiz sonuçları incelendiğinde yakıtsal önemli göstergelerden biri olan H/C molar oran değerinin, hafif petrol ürünleri için verilen H/C = 1,5 – 1,9 değer aralığı için uyumlu olduğu görülmüştür.
4. Kuru pirinanın analiz sonuçları incelendiğinde literatür çalışmalarında belirtildiği gibi pirinanın piroliz işlemiyle değerlendirilmesi sürecinde kullanılabilirlik özelliği olan bir hammadde olduğu anlaşılmıştır.
5. Piroliz işlemi öncesinde hammaddenin termal bozunma davranışı hakkında ön bilgi edinmek amacıyla TGA analizi gerçekleştirilmiştir. 6,0508 mg kuru pirina numunesi üzerinde 20 mL/dak akış hızındaki inert gaz (N₂) atmosferi altında ve 10 °C/dak ısıtma hızı ile 900 °C sıcaklığa kadar ısıtılmak üzere gerçekleştirilen TGA analizi grafiği incelendiğinde, pirinanın termal kütle kayıp değerinin; 36 °C sıcaklıkta başladığı ve yaklaşık olarak 500 °C civarındaki sıcaklık değerlerinde maksimum seviyeye (~ %67) ulaştığı ve ardından daha yüksek sıcaklık değerlerinde ise minimal düzeylerde gerçekleşmiş olduğu anlaşılmıştır. Kuru Pirinanın TG ve dTG eğrileri incelendiğinde söz konusu şartlarda kuru pirinanın pirolizi için en uygun sıcaklık değeri 500 °C olarak öngörülmüştür.

6. Normal ve kuru külsüz baz temelinde piroliz çalışma sıcaklığının ürün verimleri üzerindeki etkisi incelendiğinde; 10 °C/dak ısıtma hızında 400 - 500 °C arasındaki sıcaklık şartlarında piroliz yöntemiyle maksimum sıvı ürün elde etmek için optimal piroliz çalışma sıcaklığının 500 °C olduğu belirlenmiş ve bu sıcaklık değerinin TG analizi sonuçları ile uyumlu olduğu görülmüştür.
7. Ağır ham petrol ile kuru pirinin eş piroliz sonuçlarına göre; Sıvı ürün verim değeri karışım oranı $\phi = 0,7$ olduğu durumda maksimum değer olan %56,12'ye ulaştığı görülmüştür.
8. Farklı oranlarda ağır ham petrol katkılı kuru pirina karışımlarının eş piroliz verim grafikleri incelendiğinde; $\phi = 0,7$ karışım oranından daha yüksek karışım oran değerlerinde sıvı ürün veriminde azalma meydana gelirken, gaz ve katı ürün verimlerinde artış meydana geldiği gözlemlenmiştir.
9. Yapılan eş piroliz işleminde meydana gelen ürünlerin verimleri üzerine sinerjik etkinin olup olmadığını belirlemek amacıyla teorik verim ile deneysel verim farkları hesaplanmıştır. En yüksek pozitif ürün fark değerinin ($\Delta Y = Y_{exp.} - Y_{cal.}$) olduğu şartı, o ürün için sinerjik etkinin gerçekleşmiş olduğu durum olarak ele alınacak olursa;
 - ❖ Sıvı ürün verimleri arasındaki fark değerlerine baktığımızda; en yüksek pozitif fark değeri $\phi = 0,7$ karışım oran şartlarında $\Delta Y = \% 3,67$ olarak gerçekleştiği görülmüştür.
 - ❖ Katı ve gaz ürünlerin verimleri arasındaki fark değerlerine baktığımızda; en yüksek pozitif verim farkı ($\Delta Y = \% 3,21$) $\phi = 1,0$ karışım şartlarında olduğu, gaz için pozitif verim fark değerine ($\Delta Y = \% 2,53$) $\phi = 0,1$ karışım oran şartlarında olduğu gözlemlenmiştir.
10. Sinerjik etkinin ürün yapısı ve kalitesi üzerine etkisini değerlendirmek amacıyla ve optimal karışım oranı olan $\phi = 0,7$ şartlarında eş piroliz ile elde edilen maksimum verimli sıvı ürün ile aynı piroliz şartlarında bireysel piroliz sıvıları üzerinde yapılan karakterizasyon çalışmalarında ;
 - ❖ Bireysel ve eş piroliz sıvı ürünlerin fizikokimyasal özelliklerini belirlemek amacıyla yapılan çalışmaların analiz değerlerine göre; eş piroliz sıvı ürününün, kuru pirinin bireysel piroliz sıvısına göre daha yüksek malten ve daha düşük asfaltan içerikli olduğu, ayrıca yapılan hesaplamalar sonucunda eş piroliz sıvı ürününün deneysel olarak elde edilen yüzde malten içerik değeri (%93,68) ile hesaplanan (teorik) malten içerik değeri (%82,55) arasında % 11,13'lük bir farkın

oluşması eş piroliz işlemi sırasında malten verimi üzerinde pozitif bir sinerjik etkinin olduğu görülmüştür. Fiziksel analiz sonuçlarına göre, eş piroliz sıvısının, pirinanın bireysel piroliz sıvı ürününe göre oldukça düşük vizkoziteli ve su içerik değerli olması; Eş piroliz sıvı ürününün alternatif yakıt ve yakıt katkısı olarak kullanılabilirliği açısından daha uygun özelliklere sahip olduğunu ortaya koymaktadır.

- ❖ Kuru pirinanın sıvı ürün malten fraksiyonu ve eş piroliz sıvı ürün malten fraksiyonlarının FT-IR spektrumları incelendiğinde; eş piroliz işlemi esnasında sıvı ürünlerin kimyasal içerik tür dağılımı üzerinde sinerjik etkinin olduğu ve literatür ile uyumlu olduğu görülmüştür. Ayrıca FT-IR spektrum değerlendirmelerinde sıvı ürünlerin, organik bileşik tür ve çeşidi bakımından zengin içerikli oldukları tespit edilmiştir.
- ❖ Bireysel ve eş piroliz sıvı ürünlerin malten fraksiyonları üzerinde yapılan GC-MS sonuçları, kimyasal bileşik grup dağılımları ve fizikokimyasal özellikleri çizelgeleri incelendiğinde; eş piroliz ile elde edilen sıvı ürün yüksek katma değerli hidrokarbonlarca yüksek fakat istenmeyen unsurlar olan oksijen ve azot içeriği bakımından da düşük içerik dağılımına sahip olduğu gözlemlenmiş ve bu hususlar göz önüne alındığında, eş piroliz sıvı ürünün bireysel piroliz sıvı ürününe göre daha üstün vasıfsal özellikte olduğunu ortaya koymaktadır. Ayrıca yapılan analiz sonuçlarının birbiriyle uyumlu olduğu görülmüştür. Literatür ile uyumlu olarak bu olumlu özellikli eş piroliz sıvı ürün; zengin değerli organik bileşik içeriğinden dolayı çeşitli petrokimyasalların ve kısmen pahalı olan petrol bazlı fenolün hammadde olarak kullanılmasıyla üretilen fenol-formaldehit ya da fenolik reçineler gibi endüstriyel ürünlerin üretimi için maliyet etkili alternatif hammadde yüklemesi olarak değerlendirilebilir olduğu görülmektedir.

Yapılan çalışmada elde edilen veriler toplu olarak değerlendirildiğinde pirina ile ağır ham petrolün belirli karışım oranlarında eş pirolizi yapıldığında elde edilen sıvı ürün verimlerinde sinerjik etki olduğu görülmüştür. Ayrıca yapılan karakterizasyon çalışmalarında (Fizikokimyasal özellikler, FT-IR analizi ve GS-MS analizi) elde edilen sonuçlar ile eş piroliz sıvı ürünlerinde sinerjik etkilerin olduğu gözlemlenmiştir. Karakterizasyon çalışmalarında eş piroliz sıvı ürünün alternatif yakıt ve yakıt katkısı olarak kullanılabilir olduğu ve petrokimya endüstrisinde yakıt veya petrokimyasal ürünlerin üretimi için maliyet etkili alternatif hammadde yüklemesi olarak değerlendirilebileceği sonuçlarına varılmıştır.

KAYNAKLAR

- 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.
- Akın, S. (2005). *Biyokütle Olarak Pirinanın Enerji Üretiminde Kullanılması. III. Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu ve Sergisi Bildiriler Kitabı*, 19-21 Ekim 2005, Mersin.
- Assumpção, L. C., Carbonell, M. M., & Marques, M. R. (2011). Co-pyrolysis of polypropylene waste with Brazilian heavy oil. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 46(5), 461-464.
- Ay, Ç. Ö., Özcan, A. S., Erdoğan, Y., & Özcan, A. (2012). Characterization of *Punica granatum* L. peels and quantitatively determination of its biosorption behavior towards lead (II) ions and Acid Blue 40. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 100, 197-204.
- Ayadi, M., Awad, S., Villot, A., Abderrabba, M., & Tazerout, M. (2021). Heterogeneous acid catalyst preparation from olive pomace and its use for olive pomace oil esterification. *Renewable Energy*, 165, 1-13.
- Ayanoğlu, A., & Yumrutaş, R. (2016). Production of gasoline and diesel like fuels from waste tire oil by using catalytic pyrolysis. *Energy*, 103, 456-468.
- Barbanera, M., Pelosi, C., Taddei, A. R., & Cotana, F. (2018). Optimization of bio-oil production from solid digestate by microwave-assisted liquefaction. *Energy Conversion and Management*, 171, 1263-1272.
- Beşergil, B. (2009). *Petrol, Petrol Kimyası*. Ege Üniversitesi Basımevi, ISBN: 978-975-483-795-7, Bornova-İzmir.
- BP Statistical Review of World Energy, (2019). British Petroleum (BP), London, UK.
- Caballero, B. M., Lopez-Urionabarrenechea, A., Perez, B., Solar, J., Acha, E., & de Marco, I. (2020). Potentiality of "orujillo" (olive oil solid waste) to produce hydrogen by means of pyrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(40), 20549-20557.
- Castro, L.V., Vazquez, F. (2009). Fractionation and characterization of Mexican crude oils. *Energy Fuels*, 22: 1603-1609.
- Channiwala, S. A., & Parikh, P. P. (2002). A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels. *Fuel*, 81(8), 1051-1063.
- Chen, R., Zhang, S., Cong, K., Li, Q., & Zhang, Y. (2020). Insight into synergistic effects of biomass-polypropylene co-pyrolysis using representative biomass constituents. *Bioresource technology*, 307, 123243.
- Chen, W., Chen, Y., Yang, H., Xia, M., Li, K., Chen, X., & Chen, H. (2017). Co-pyrolysis of lignocellulosic biomass and microalgae: Products characteristics and interaction effect. *Bioresource technology*, 245, 860-868.

- Cypres, R. (1987). Aromatic hydrocarbons formation during coal pyrolysis. *Fuel Processing Technology*, 15, 1-15.
- Demiral, İ., Şensöz, S. (2014). Zeytin (*olea europea l.*) küspesinden piroliz yöntemiyle sentetik sıvı yakıt üretimi. 11. Ulusak Kimya Mühendisliği Kongresi, 2-5 Eylül, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir.
- Dewangan, A., Pradhan, D., & Singh, R. K. (2016). Co-pyrolysis of sugarcane bagasse and low-density polyethylene: influence of plastic on pyrolysis product yield. *Fuel*, 185, 508-516.
- Egsgaard, H., & Larsen, E. (2000). Thermal transformation of light tar-specific routes to aromatic aldehydes and PAH. In 1st World Conference and Exhibition on Biomass for Energy and Industry.
- 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.
- García, G. B., de Hoces, M. C., García, C. M., Palomino, M. T. C., Gálvez, A. R., & Martín-Lara, M. Á. (2014). Characterization and modeling of pyrolysis of the two-phase olive mill solid waste. *Fuel processing technology*, 126, 104-111.
- Ghannam, M.T., Hasan, S.W., Abu-Jdayil, B., Esmail, N. (2012). Rheological properties of heavy & light crude oil mixtures for improving flowability. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 81: 122-128.
- Ghouma, I., Jeguirim, M., Guizani, C., Ouederni, A., & Limousy, L. (2017). Pyrolysis of olive pomace: degradation kinetics, gaseous analysis and char characterization. *Waste and biomass valorization*, 8(5), 1689-1697.
- Gökkaya, M. (2013). Plastik atıkların petrokimyasal atıklarla katalitik eş-pirolizi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Gu, J., Fan, H., Wang, Y., Zhang, Y., Yuan, H., & Chen, Y. (2020). Co-pyrolysis of xylan and high-density polyethylene: Product distribution and synergistic effects. *Fuel*, 267, 116896.
- Hart, A., Greaves, M., Wood, J. (2015). A comparative study of fixed-bed and dispersed catalytic upgrading heavy crude oil using-CARPI. *Chemical Engineering Journal*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2015.01.101>
- Hasan, S.W., Ghannam, M.T., Esmail, N. (2010). Heavy crude oil viscosity reduction and rheology for pipeline transportation. *Fuel*, 89:1095-1100.
- Hassan, H., Hameed, B. H., & Lim, J. K. (2020). Co-pyrolysis of sugarcane bagasse and waste high-density polyethylene: Synergistic effect and product distributions. *Energy*, 191, 116545.
- Hein, F.J. (2006). Heavy oil and oil (tar) sands in North America: an overview & summary of contributions. *Natural Resources Research*, 15: 67-84.

- Hmid, A., Mondelli, D., Fiore, S., Fanizzi, F. P., Al Chami, Z., & Dumontet, S. (2014). Production and characterization of biochar from three-phase olive mill waste through slow pyrolysis. *biomass and bioenergy*, 71, 330-339.
- Hocaoğlu, S.M., Haksevenler, H.G., Aydoğan, C., Baştürk, İ., Talazan, P., Günay, A., Karahan, Ş., Şık, E., Budak, T. (2015). Zeytin sektörü atıklarının yönetimi projesi (ZeytinAY), TÜBİTAK-MAM Çevre ve Temiz Üretim Enstitüsü.
- Huc, A.Y. (2011). Heavy crude oils from geology to upgrading an overview. Edition Technip, ISBN : 978-2-7108-0890-9, France
- Iliopoulou, E. F., Stefanidis, S. D., Kalogiannis, K. G., Delimitis, A., Lappas, A. A., & Triantafyllidis, K. S. (2012). Catalytic upgrading of biomass pyrolysis vapors using transition metal-modified ZSM-5 zeolite. *Applied Catalysis B: Environmental*, 127, 281-290.
- İnternet: IEA, (2010). International Energy Agency (IEA), oil market report. <http://omrpublic.iea.org/>.
- İnternet: Boz, D. E., Öztürk, O. (2019). Türkiye'nin Ham Petrol İhracatçısı Olma Potansiyeli", Bilkent Üniversitesi Enerji Politikaları Araştırma Merkezi, <https://www.dunyaenerji.org.tr/wp-content/uploads/2019/04/BilkentSunum.pdf>, Son Erişim tarihi: 08.01.2020.
- İnternet: WEC, (2007), https://www.dunyaenerji.org.tr/wp-content/uploads/2017/10/petrol_raporu_304.pdf, Son Erişim Tarihi: 15.01.2020
- İsmail, M., Yalçın, M. N., & Al-Mufti, T. M. (2017). Khabaz Sahasında (Kuzey Irak) Farklı Rezervuarlardaki Petrollerin Jeostatistiksel Değerlendirilmesi. *Türkiye Jeoloji Bülteni*, 60(3), 347-362.
- Jeguirim, M., Goddard, M. L., Tamosiunas, A., Berrich-Betouche, E., Azzaz, A. A., Praspaliauskas, M., & Jellali, S. (2020). Olive mill wastewater: From a pollutant to green fuels, agricultural water source and bio-fertilizer. *Biofuel production. Renewable Energy*, 149, 716-724.
- Kar, Y. (2011). Co-pyrolysis of walnut shell and tar sand in a fixed-bed reactor. *Bioresource technology*, 102(20), 9800-9805.
- 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.
- Khan, S. R., Zeeshan, M., & Masood, A. (2020). Enhancement of hydrocarbons production through co-pyrolysis of acid-treated biomass and waste tire in a fixed bed reactor. *Waste Management*, 106, 21-31.
- Kim, J. S. (2015). Production, separation and applications of phenolic-rich bio-oil—a review. *Bioresource Technology*, 178, 90-98.
- Koç, A., Yağlı, H., Koç, Y., Uğurlu, İ. (2018). Dünyada ve Türkiye'de Enerji Görünümünün Genel Değerlendirilmesi. *Mühendis ve Makine*, Cilt 59, Sayı 692, S 86-114

- 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.
- Martinez-Palou, R., Mosquera, M.L., Zapata-Redon, B., Mar-Juarez, E., Bernal-Huicochea, C., Clavel-Lopez, J.C., Aburto, J. (2011). Transportation of heavy and extra-heavy crude oil by pipeline: A review. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 75: 274-282.
- Midhun Prasad, K., & Murugavelh, S. (2019). Co-pyrolysis of juliflora biomass with low density poly-ethylene for bio-oil synthesis. *Energy Source Part A*, 8, 1-16.
- Mishra, R. K., & Mohanty, K. (2020). Co-pyrolysis of waste biomass and waste plastics (polystyrene and waste nitrile gloves) into renewable fuel and value-added chemicals. *Carbon Resources Conversion*, 3, 145-155.
- Murillo-Hernandez, J., Garcia-Cruz, I., Lopez-Ramirez, S., Duran-Valencia, C., Dominguez, J.M., Aburto, J. (2009). Aggregation behavior of heavy crude oil-ionic liquid solutions by fluorescence spectroscopy. *Energy Fuels*, 23: 4584-4592.
- Oasmaa, A., Leppämäki, E., Koponen, P., Levander, J., & Tapola, E. (1997). Physical characterization of biomass-based pyrolysis liquids. Application of standard fuel oil analyses.
- 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.
- Özveren, U., & Özdoğan, Z. S. (2013). Investigation of the slow pyrolysis kinetics of olive oil pomace using thermo-gravimetric analysis coupled with mass spectrometry. *Biomass and Bioenergy*, 58, 168-179.
- Parascanu, M. M., Gamero, M. P., Sánchez, P., Soreanu, G., Valverde, J. L., & Sanchez-Silva, L. (2018). Life cycle assessment of olive pomace valorisation through pyrolysis. *Renewable Energy*, 122, 589-601.
- Park, Y.K., Lee, C.W., Kang, N.Y., Choi, W.C., Choi, S., Oh, S.H., Park, D.S. (2010). Catalytic cracking of lower-valued hydrocarbons for producing light olefins. *Catalysis Surveys from Asia (Catal. Surv. Asia)* 14: 75-84.
- Pierraccini, M., Danzi, E., Marmo, L., Addo, A., & Amyotte, P. (2021). Effect of particle size distribution, drying and milling technique on explosibility behavior of olive pomace waste. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 104423.
- Pütün, A. E., Uzun, B. B., Apaydin, E., & Pütün, E. (2005). Bio-oil from olive oil industry wastes: Pyrolysis of olive residue under different conditions. *Fuel Processing Technology*, 87(1), 25-32.
- Quaak, P., Knoef, H., & Stassen, H. (1999). Energy from biomass: a review of combustion and gasification technologies. The World Bank.

- Şenel-Göksu, D. (2017). Ağır ham petrolün kraking veriminin iyileştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, İskenderun Teknik Üniversitesi/Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Hatay.
- Şensöz, S., Demiral, İ., & Gerçel, H. F. (2006). Olive bagasse (*Olea europea* L.) pyrolysis. *Bioresource technology*, 97(3), 429-436.
- Sfakiotakis, S., Vamvuka, D. (2018). Study of co-pyrolysis of olive kernel with waste biomass using TGA/DTG/MS. *Thermochimica Acta*, 670, 44-54.
- Shadangi, K. P., Mohanty, K. (2014). Production and characterization of pyrolytic oil by catalytic pyrolysis of Niger seed. *Fuel*, 126, 109-115.
- Uğuz, S., Ayeri, T., & Ardalı, Y. (2017). Polietilen ve kereste tozlarının ko-pirolizi: Piroliz ürün değeri üzerinde polietilenin etkisi.. *Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 6, 306-313.
- Sogancioglu, M., Yel, E., Tartar, F., & Iskender, N. C. (2016). Co-Pyrolysis of Olive Pomace with Plastic Wastes and Characterization of Pyrolysis Products. *International Journal of Environmental and Ecological Engineering*, 10(4), 480-483.
- Song, Y., Tahmasebi, A., & Yu, J. (2014). Co-pyrolysis of pine sawdust and lignite in a thermogravimetric analyzer and a fixed-bed reactor. *Bioresource technology*, 174, 204-211.
- Tchapda, A. H., Krishnamoorthy, V., Yeboah, Y. D., & Pisupati, S. V. (2017). Analysis of tars formed during co-pyrolysis of coal and biomass at high temperature in carbon dioxide atmosphere. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 128, 379-396.
- Tiftik, B.E. (2006). Çay fabrikası atığının pirolizi ve piroliz ürünlerinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, s.32-45.
- Topal, H., Atımtay, A.T., Durmaz, A. (2003). Olive cake combustion in a circulating fluidized bed. *Fuel* 82: 1049-1056.
- Uçar, S., & Karagöz, S. (2014). Co-pyrolysis of pine nut shells with scrap tires. *Fuel*, 137, 85-93.
- Uçar, S., & Karagöz, S. (2017). Co-processing of olive bagasse with crude rapeseed oil via pyrolysis. *Waste Management & Research*, 35(5), 480-490.
- Uzun, B. B., Pütün, A. E., & Pütün, E. (2007). Composition of products obtained via fast pyrolysis of olive-oil residue: effect of pyrolysis temperature. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 79(1-2), 147-153.
- Uzun, B.B., (2000). Pamuk çiğidi pres küspesinin doğal zeolit katalizörüyle pirolizi ve su buharı etkisinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Verma, R., Verma, S. K., Verma, V., Verma, S., Vaishnav, Y., Jena, V., Kumar, A., & Rakesh, K. P. (2021). Catalytic pyrolysis of *ulva lactuca* macroalgae: Effects of mono and bimetallic catalysts and reaction parameters on bio-oil up-gradation. *Bioresource Technology*, 324, 124594.

- Wang, C., Pan, J., Li, J., & Yang, Z. (2008). Comparative studies of products produced from four different biomass samples via deoxy-liquefaction. *Bioresource technology*, 99(8), 2778-2786.
- Wang, Z., Burra, K. G., Zhang, M., Li, X., Policella, M., Lei, T., & Gupta, A. K. (2020). Co-pyrolysis of waste tire and pine bark for syngas and char production. *Fuel*, 274, 117878.
- Williams, P. T., & Nugranad, N. (2000). Comparison of products from the pyrolysis and catalytic pyrolysis of rice husks. *Energy*, 25(6), 493-513.
- Yang, H., Huan, B., Chen, Y., Gao, Y., Li, J., & Chen, H. (2016). Biomass-based pyrolytic polygeneration system for bamboo industry waste: evolution of the char structure and the pyrolysis mechanism. *Energy & Fuels*, 30(8), 6430-6439.
- Yel, E., Aslanov, T., Sogancioglu, M., Kocaman, S., & Ahmetli, G. (2016). Production of biocomposites using chars obtained by co-pyrolysis of olive pomace with plastic wastes. *International Journal of Bioengineering and Life Sciences*, 10(4), 231-234.
- Yi, S., He, X. M., Lin, H. T., Zheng, H., Li, C. H., & Li, C. (2016). Synergistic effect in low temperature co-pyrolysis of sugarcane bagasse and lignite. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 33(10), 2923-2929.
- Yuan, H., Fan, H., Shan, R., He, M., Gu, J., & Chen, Y. (2018). Study of synergistic effects during co-pyrolysis of cellulose and high-density polyethylene at various ratios. *Energy conversion and management*, 157, 517-526.
- Zabeti, M., Baltrusaitis, J., & Seshan, K. (2016). Chemical routes to hydrocarbons from pyrolysis of lignocellulose using Cs promoted amorphous silica alumina catalyst. *Catalysis Today*, 269, 156-165.

DİZİN

A

ağır ham petrol · i, ii, vi, viii, 6, 7,
8, 11, 12, 20, 21, 25, 26, 31,
32, 33, 34, 37, 59, 60
alternatif · ii, 5, 6, 10, 41, 46, 58,
61

B

Batı Raman · i, vi, 8, 21, 25, 26,
59

D

deneysel verim · i, 34, 36, 37, 60

E

endüstriyel · ii, 5, 6, 9, 10, 11, 46,
58, 61
eş piroliz · i, ii, vi, vii, viii, 13, 15,
18, 19, 21, 32, 33, 34, 40, 41,
42, 46, 49, 51, 55, 56, 57, 58,
60, 61

F

Fizikokimyasal · i, 19, 41, 61
FT-IR · i, viii, 17, 24, 42, 43, 44,
45, 46, 57, 58, 61

G

GS-MS · ii, vi, 61

H

hammadde · ii, 9, 10, 11, 12, 13,
14, 21, 25, 26, 33, 41, 46, 49,
58, 59, 61

I

ısıtma hızı · i, 10, 13, 14, 17, 19,
21, 27, 28, 31, 40, 59

K

karakterizasyon · i, 13, 20, 40, 51,
60
karışım · i, 16, 17, 18, 19, 32, 33,
34, 36, 37, 39, 40, 60, 61

M

malten · ii, vi, vii, viii, 41, 42, 43,
44, 45, 46, 49, 51, 52, 55, 56,
57, 58, 60, 61

O

optimal · i, vi, 28, 29, 31, 32, 40,
51, 60
organik bileşik · ii, 46, 56, 58, 61

P

pirina · i, vi, viii, 9, 10, 11, 21, 25,
26, 27, 32, 37, 42, 47, 49, 55,
56, 59, 60, 61
pirolitik sıvı · ii, viii, 10, 14, 16,
19, 22, 42, 43, 44, 46, 49

S

sıcaklık · i, ii, 10, 13, 14, 15, 16,
17, 18, 19, 21, 27, 28, 32, 59,
60
sinerjik · i, 12, 13, 15, 17, 19, 20,
21, 31, 32, 34, 36, 37, 40, 41,
42, 46, 49, 55, 56, 57, 60, 61
sıvı ürün · i, viii, 13, 16, 21, 22,
28, 32, 33, 36, 40, 42, 43, 44,
45, 49, 58, 60, 61

T

teorik verim · i, 34
TG analiz · i, 28, 29

V

verim · i, vi, viii, 15, 22, 28, 31,
32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39,
40, 60

Z

zeytinyağı · i, 9, 10, 11, 21, 59



TEKNOVERSİTE



teknoversite **AYRICALIĞINDASINIZ**

İSTE

