

ARAŞTIRMA MAKALESİ / RESEARCH ARTICLE

İlknur DEMİRAL¹, Şerife ÇEMREK KUL²

KESTANE KABUĞUNUN PİROLİZİ VE ELDE EDİLEN ÜRÜNLERİN KARAKTERİZASYONU

ÖZ

Bu çalışmada kestane kabuğu biyokütle kaynağı olarak seçilmiş ve sabit yataklı reaktörde pirolizi gerçekleştirilmiştir. Deneylerde piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı ve sürükleyici gaz akış hızının piroliz ürün verimleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Yapılan deneyler sonucunda en yüksek katran verimine 50 °Cdk⁻¹ ısıtma hızı, 400 °C piroliz sıcaklığı ve 150 cm³dk⁻¹ sürükleyici gaz akış hızında %18,70 ile ulaşılmıştır. Çalışmalar sonucunda elde edilen katranın FTIR spektrumu alınmış, elementel analizi gerçekleştirilmiş ve ısı değeri belirlenmiştir. Katran sütun kromatografisinde hidrokarbon ve polar bileşiklerine ayrılmıştır. Alifatik alt fraksiyon GC-MS ile karakterize edilmiştir. Ayrıca hammaddenin ve katı ürünün BET yüzey alanları belirlenmiş ve katı ürünün SEM görüntüsü alınmıştır.

Anahtar kelimeler:Biyokütle, Piroliz, Biyoyakıt, Karakterizasyon

PYROLYSIS OF CHESTNUT SHELL AND CHARACTERIZATION OF OBTAINED PRODUCTS

ABSTRACT

In this study, chestnut shells was pyrolyzed in fixed bed reactor. The effects of pyrolysis temperature, heating rate and sweep gas flow rate on the yields of products were investigated. As a result of the experiments, the maximum bio-oil yield of 18.70% was obtained with the heating rate of 50 °C min⁻¹, at the pyrolysis temperature of 400 °C and sweeping gas flow rate of 150 cm³ min⁻¹. The FTIR and elemental analyses and heating value determination of the obtained the bio-oil were also performed. The obtained bio-oil was separated into its hydrocarbons and polar compounds in column chromatography. The aliphatic sub-fraction was characterized by GC-MS. In addition, the BET surface areas of the raw material and the solid product were determined and the SEM images of the solid product were taken.

Keywords:Biomass, Pyrolysis, Bio-oil, Characterization

¹Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Eskişehir

E-posta: idemiral@ogu.edu.tr

²Çevre Analizleri Ltd. Şti (ÇEDFEM), Bursa

E-posta: serifecemrek@gmail.com

Geliş: 30 Eylül 2014 **Düzeltilme:** 11 Aralık 2014 **Düzeltilme:** 12 Aralık 2014 **Kabul:** 13 Aralık 2014

1. GİRİŞ

Günümüzde dünya genelindeki enerji gereksiniminin önlenemez bir şekilde artmasına ek olarak, mevcut kaynakların yakın bir gelecekte tükenerek olması ve insan yaşamının küresel ısınma tehlikesiyle karşı karşıya olmasından dolayı insanı farklı ve alternatif enerji elde edilebilecek kaynak arayışlarına yönelmektedir. Özellikle yenilenebilir enerji kaynakları, enerji potansiyellerinin yanında çevre ile uyumlu olmaları nedeniyle önemli bir ilgi odağı olmaktadır (Çepelioğulları et al., 2012). Biyokütle, özellikle gelişmekte olan ülkeler için, uygulama alanı en geniş olan, çevreyi kirliletmeyen yenilenebilir enerji kaynakları arasındadır. Yalnız yenilenebilir olması ile değil, her yerde yetiştirilebilmesi, sosyo-ekonomik gelişme sağlama, çevre korunmasına katkısı, elektrik üretimi, kimyasal madde ve özellikle taşıtlar için yakıt elde etmesi nedeni ile stratejik bir kaynak sayılmaktadır. Biyokütle doğrudan yanma ile enerji eldesinde kullanılacağı gibi çeşitli dönüşüm süreçleri uygulanarak, fosil yakıtların yerine kullanılacak daha kullanışlı ve değerli katı, sıvı ve gaz yakıtlara veya kimya endüstrisi için değerli ürünlere dönüştürülebilir (Çemrek, 2011).

Biyokütleye uygulanan ısıl dönüşüm süreçlerinden biri olan piroliz, organik maddenin oksijensiz ortamda bozularak katı, sıvı ve gaz ürün vermesi nedeniyle en çok tercih edilen yöntemdir. Yüksek ısıl değere sahip sıvı ürün, kolay taşınabilir ve depolanabilir olması nedeniyle piroliz işlemlerinde çoğunlukla hedeflenen üründür. Elde edilen sıvı ürün doğrudan yakıt olarak kullanılabileceği gibi iyileştirmeler sonrasında dizel eşdeğer ürünlerin de alınması olasıdır. Ayrıca, sıvı ürün içerdiği kimyasallar nedeniyle iyi bir kimyasal hammadde kaynağıdır (Qi et al., 2007). Piroliz sonrasında elde edilen katı ürün yüksek ısıl değere sahip olup, yakıt olarak değerlendirilebilir.

Literatürde kimyon tohumu keki (Şen and Kar, 2011), fındık kabuğu (Pütün et al., 2001) pamuk çekirdeği (Özbay et al., 2001), kavak yaprakları ve kavak kabuğu (Wu et al., 2009), ceviz kabuğu (Kar, 2011), kestane kabuğu (Özçimen and Ersoy-Meriçboyu, 2010), ceviz kabuğu, badem kabuğu ve zeytin çekirdeği (Gonzalez et al., 2009), mısır koçanı (Cao et al., 2004) gibi farklı biyokütleden piroliz yöntemi ile sıvı ürün elde edilmesine yönelik çalışmalar yapılmış ve piroliz parametrelerinin piroliz ürün verimleri üzerine etkisi incelenmiştir.

Bu çalışmada, biyokütle kaynakları arasında yer alan kestane kabuğunun yakıt olarak kullanımı dışında alternatif bir enerji kaynağı da olabileceği düşünülerek piroliz işlemleri gerçekleştirilerek, piroliz parametrelerinin (sıcaklık, ısıtma hızı ve azot akış hızı) piroliz ürün verimleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. Piroliz sıvı ürün verimi biraz düşük olmasına rağmen kestane kabuğu ucuz ve bol hammadde olduğundan yakıt eldesinde kullanılabilir. Ayrıca katı ürünün verimi ve karbon içeriği oldukça yüksektir. Katı ürün yakıt olarak kullanılabileceği gibi adsorban olarak veya aktif karbon üretiminde hammadde olarak kullanılabilir (Özçimen and Ersoy-Meriçboyu, 2008; Özçimen and Ersoy-Meriçboyu, 2010; Özçimen and Ersoy-Meriçboyu, 2009; Vazquez et al., 2009).

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmalarda kullanılan kestane kabukları Bursa'daki İlka Şekerleme Firmasından temin edilmiştir. Piroliz çalışmalarında kestane kabuğunun yakıt olarak kullanımı dışında alternatif bir enerji kaynağı olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Deneysel çalışma iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Birinci aşamada örneğin kısa ve elementel analizi yapılmıştır. İkinci aşamada ise örnek statik "Heinze" retordundapiroliz işlemine tabii tutulmuştur.

Piroliz işlemleri 316 paslanmaz çelikten yapılmış 400 cm³ hacmindeki retort ve bu retordu çevreleyen 2000 watt ısıtıcı rezistanslı, izolasyonu yapılmış fırında gerçekleştirilmiştir. Ön analizleri yapılmış olan numuneden 15 g tartılarak retortta konulmuş, daha sonra retort fırın içine yerleştirilerek piroliz düzeneğinin diğer birimleri ile bağlantıları yapılmıştır. Piroliz işlemi sonucunda, sıvı toplama şişelerinden diklorometan kullanılarak toplanan sıvı üründen sıvı faz ayrılmış ve miktarı ölçülmüştür. Diklorometan döner buharlaştırıcıda uzaklaştırılarak katran verimi, retortta kalan katı ürün (char) tartılarak da katı ürün verimi belirlenmiştir. Gaz ürün verimi toplam kütle denkleğinden hesaplanmıştır.

Piroliz çalışmaları farklı ısıtma hızı, piroliz sıcaklıkları ve sürükleyici gaz akış hızlarında yürütülmüştür. Piroliz çalışmaları 10 °C dk⁻¹ ve 50 °C dk⁻¹ ısıtma hızlarında 350, 400, 450, 500 ve 550 °C piroliz sıcaklıklarında yapılmıştır. En yüksek katran veriminin elde edildiği 50 °C dk⁻¹ ısıtma hızı ve 400 °C piroliz sıcaklığında azot akış hızının etkisini belirlemek amacıyla deneyler 100, 150 ve 200 cm³ dk⁻¹ azot akış hızlarında gerçekleştirilmiştir. En uygun koşullarda elde edilen piroliz katranı spektroskopik ve kromatografik yöntemlerle incelenmiştir. Elde edilen katranın elementel analizi (LECO, CHNS-932) yapılmış, ısı değeri (Gallenkamp auto Adiabatic Bomb Calorimeter) belirlenmiş ve FTIR (Perkine Elmer 100 Model Fourier Transform Infrared Spectrophotometer) spektrumu alınarak fonksiyonel grupları belirlenmiştir. FTIR spektrumu 650-4000 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında ATR (Attenuated total internal reflectance) hücresi ile gerçekleştirilmiştir. Daha sonra piroliz deneyleri sonucunda elde edilen katranın içerdiği hidrokarbonları (alkanlar, alkenler, dallanmış alkenler, polisiklikaromatik hidrokarbonlar) ve polar bileşikleri ayırabilmek amacıyla sütun kromatografisi uygulanmıştır. 70-230 mesh parçacık boyutundaki silikajel 600 °C de 8 saat aktive edilmiştir. Sütun kromatografisi ile fraksiyonlama işleminden önce, katrandan yaklaşık 1 g tartılmış ve 100 ml n-pentanda 24 saat bekletilmiştir. Pentanda çözünmeyen kısım tartılarak asfaltan verimi hesaplanmıştır. Pentanda çözünen kısmın çözücüsü döner buharlaştırıcıda uçurulup, verimi hesaplanmıştır. Daha sonra, bir miktar aktive edilmiş silikajel ile çözücüsü uçurulan kısım karıştırılarak çözünen kısım silikajel üzerine alınmıştır. Bu karışım önceden hazırlanan sütunun üst kısmına konmuştur. Sütunun üst kısmından artan polariteye bağlı olarak sırasıyla pentan, toluen ve metanol eklenmiştir. Sütundan önce alifatik hidrokarbonlar, sonra aromatik hidrokarbonlar ve en son da polar bileşikler alınmıştır. Piroliz sıvı ürününün alifatik alt fraksiyonun GC-MS kromatogramı alınmıştır (Agilent, model 5975; SantaClara, CA, USA). En uygun koşullarda elde edilen katı ürünün karakterizasyonu için elementel analizi yapılmış, katı ürünün yüzey alanı belirlenmiş (Quantachrome, Autosorb1C), SEM (Jeol, JSM-5600 LV Scanning Electron Microscope) görüntüsü alınmıştır.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Hammadde üzerine yapılan nem, kül, uçucu madde ve sabit karbon miktarı tayin sonuçları Çizelge 1’de elementel analiz ve ısı değeri tayin sonuçları Çizelge 2’de verilmiştir. Hammaddenin selüloz, hemiselüloz, lignin ve ekstraktif madde içeriği belirlenmiş olup Çizelge 3’de verilmiştir.

Çizelge 1. Kestane kabuğunun analiz sonuçları

Analiz	Kestane kabuğu (Ağırlıkça %)
Nem	10,68
Kül	1,25
Uçucu madde	64,00
Sabit karbon	24,07

Çizelge 2. Kestane kabuğunun elementel analiz sonuçları

Bileşen	Kestane kabuğu (Ağırlıkça %)
C	44,01
H	5,70
N	1,43
O*	48,86
H/C Mol Oranı	1,55
Isıl Değer (MJ/kg)	19,44

*farktan

Çizelge 3. Kestane kabuğunun kimyasal analiz sonuçları

Bileşen	Kestane kabuğu (Ağırlıkça %)
Selüloz	21,63
Hemiselüloz	36,86
Lignin	21,51
Ekstraktif madde	20,00

Kestane kabuğunun 10 °C dk⁻¹ ısıtma hızı ve farklı piroliz sıcaklıklarında yapılan piroliz deney sonuçları Çizelge 4’de, 50 °C dk⁻¹ ısıtma hızında aynı sıcaklıklarda yapılan piroliz deney sonuçları ise Çizelge 5’de verilmiştir.

Çizelge 4. Kestane kabuğunun 10 °C dk-1 ısıtma hızında piroliz deney sonuçları

Sıcaklık (°C)	Piroliz Dönüşümü (%)	Verim (Ağırlıkça %, kkt)				
		Sıvı Ürün			Katı	Gaz
		Katran	Sulu Faz	Toplam		
350	49,49	11,20	16,64	27,84	50,51	21,65
400	52,44	14,08	9,07	23,15	47,56	29,29
450	55,77	11,96	12,10	24,06	44,23	31,72
500	57,59	10,29	13,61	23,91	42,41	33,69
550	60,01	9,39	16,64	26,02	39,99	33,99

Çizelge 5. Kestane kabuğunun 50 °Cdk⁻¹ ısıtma hızında piroliz deney sonuçları

Sıcaklık (°C)	Piroliz Dönüşümü (%)	Verim (Ağırlıkça %, kkt)				
		Sıvı Ürün			Katı	Gaz
		Katran	Sulu Faz	Toplam		
350	54,56	12,64	20,42	33,06	45,44	21,50
400	55,32	15,06	20,42	35,49	44,68	19,83
450	57,06	12,87	19,67	32,53	42,94	24,53
500	59,79	12,04	23,45	35,49	40,21	24,30
550	60,39	10,60	22,69	33,29	39,61	27,10

Yapılan çalışmada kestane kabuğunun farklı piroliz koşullarında pirolizi gerçekleştirilmiştir. 10 °C dk⁻¹ ısıtma hızında yapılan piroliz deneyleri katran verimi açısından değerlendirildiğinde, 350 °C piroliz sıcaklığında %11,20 değerine sahip olan katran verimi 400 °C’de %14,08 ile en yüksek değerine ulaşmış, bu sıcaklıktan sonra azalarak 550 °C’de %9,39 değerine düşmüştür. 50 °C dk⁻¹ ısıtma hızında yapılan piroliz deneyleri sonucunda 350 °C’de katran verimi %12,64 iken, 400 °C’de en yüksek %15,06 değerine ulaşmış ve 550 °C’de verim %10,60 değerine düşmüştür. Katran verimini belirli bir sıcaklığa kadar artması ve daha sonra düşmesi ise sıcaklığın artmasıyla piroliz buharlarının ikincil tepkimelere parçalanmasına bağlı olabilir. Literatürde farklı biyokütle örnekleri ile yapılan çalışmalarda piroliz sıcaklığı arttıkça katran veriminde önce artış ve belli bir maksimum değerinden sonra düşüş gözlenmektedir (Gerçel, 2002; Williams and Reed, 2003; Zanzi et al., 2002).

Piroliz deneylerinde kullanılan hammaddenin kimyasal özelliklerine bağlı olarak genelde en yüksek sıvı ürün verimi 450-550 °C'de elde edilmektedir (Şen and Kar, 2011; Pütün et al., 2001; Özbay et al., 2001; Wu et al., 2009; Kar, 2011; Özçimen and Ersoy-Merçboyu; Gonzalez et al., 2009). Bizim deneylerimizde kestane kabuğu için sıvı ürün verimi en yüksek 400 °C'de elde edilmiştir. Bunun hammaddenin kimyasal yapısından kaynaklandığını söyleyebiliriz. Bu sıcaklıkta elde edilen sıvı ürün verimi de biraz düşük çıkmıştır. Literatürde farklı hammaddelerden elde edilen sıvı ürün verimleri incelendiğinde benzer sonuçlar görülmektedir (Ateş, 2012; Ateş and Işıklıdağ, 2008; Özbay et al., 2008; Apaydın-Varol et al., 2007; Kar, 2011; Torres et al., 2000). Ayrıca sıvı ürün veriminin düşük çıkması deneyler sırasında kullanılan su+buz karışımının soğutma işleminde yeterli olamaması ile açıklanabilir. Su+buz karışımı yerine aseton+kuru buz karışımı kullanılarak yeterli soğutma sağlanıp daha yüksek katran verimleri elde edilebilir.

Isıtma hızının artışı ile katran veriminde az da olsa bir artış gözlenmiş ve en yüksek katran verimi 50 °C dk⁻¹ ısıtma hızında ve 400 °C piroliz sıcaklığında elde edilmiştir. Literatürde, ısıtma hızının piroliz ürün verimleri üzerindeki etkisine bakıldığında ısıtma hızının artması ile sıcaklığa bağlı olarak hammaddenin birincil bozunması ve katı ürünün ikincil bozunması gerçekleşmekte, uçucu madde miktarı artmakta, piroliz sıcaklığına göre sıvı üründe artış elde edilmektedir (Bridgewater and Peacocke, 2000).

Her iki ısıtma hızında da artan sıcaklık ile piroliz dönüşümünde artış katı ürün veriminde ise düşüş gözlenmiştir. Oldukça yüksek katı ürün verimlerinin elde edilmesi kestane kabuklarının daha çok katı ürün eldesi ve adsorban olarak kullanılmasında veya aktif karbon üretiminde kullanılabilmesini göstermektedir. Literatürde kestane kabuklarından biochar ve aktif karbon eldesi ve aktif karbonun ağır metal gideriminde kullanımı ile ilgili çalışmalar bulunmaktadır (Özçimen and Ersoy-Merçboyu, 2008; Özçimen and Ersoy-Merçboyu, 2009; Özçimen and Ersoy-Merçboyu, 2010; Yao et al., 2010; Vazquez et al., 2009; Demiral et al., 2014).

Kestane kabuğu için en yüksek katran veriminin elde edildiği 50 °C dk⁻¹ ısıtma hızı, 400 °C piroliz sıcaklığı ve farklı azot akış hızlarında yapılan piroliz deney sonuçları Çizelge 6' da verilmiştir.

Çizelge 6. Kestane kabuğunun farklı azot akış hızlarında piroliz deney sonuçları (50 °C dk⁻¹, 400 °C)

Azot akış hızı (cm ³ dk ⁻¹)	Piroliz Dönüşümü (%)	Verim (Ağırlıkça %, kkt)				
		Sıvı Ürün			Katı	Gaz
		Katran	Sulu Faz	Toplam		
100	61,38	16,88	18,15	35,03	38,62	26,35
150	64,40	18,70	20,42	39,12	35,60	25,28
200	62,59	15,90	18,91	34,81	37,41	27,78

50 °C dk⁻¹ ısıtma hızı ve 400 °C piroliz sıcaklığında %15,06 olan katran verimi, sürükleyici gaz akış hızı 100, 150 ve 200 cm³dk⁻¹'ya çıkarıldığında sırasıyla %16,88, %18,70 ve %15,90 olarak belirlenmiştir. 200 cm³dk⁻¹ sürükleyici gaz akış hızında gözlenen düşüş ise piroliz sırasında büyük ölçüde uçucu bileşenlerin oluştuğunu ve yüksek sürükleyici gaz akımıyla birlikte sistemi yoğunlaşmadan terk ettiğini göstermektedir.

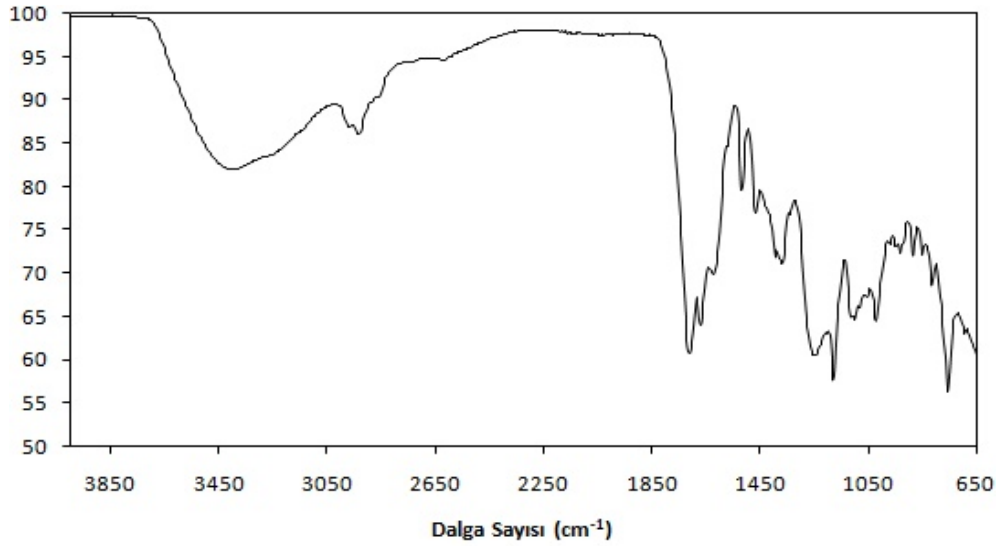
Deneyler sonucunda elde edilen piroliz katranının ve katı ürünün elementel analiz ve ısıl değer sonuçları Çizelge7'de verilmiştir.

Çizelge 7. Kestane kabuğu piroliz katranının ve katı ürünün elementel analiz ve ısıl değer sonuçları

Bileşen	Kestane kabuğu katranı (Ağırlıkça %)	Kestane kabuğu katı ürünü (Ağırlıkça %)
C	55,69	73,42
H	6,38	3,50
N	0,76	0,61
O*	37,17	22,47
H/C Mol Oranı	1,37	0,57
Isıl Değer (MJ kg ⁻¹)	23,03	25,21

Elementel analiz sonuçları incelendiğinde elde edilen katranın H/C oranının 1,37 olması H/C oranı 1,5-1,9 arasında olan ham petrol ile benzerlik göstermektedir. Isıl değer ele alındığında, piroliz deneyleri sonucunda elde edilen katranın ısıl değeri 23,03 MJ kg⁻¹ olarak belirlenmiştir. Katı üründe ise hammaddeye göre karbon içeriğinin arttığı oksijen içeriğinin ise düştüğü görülmektedir.

Katranın fonksiyonel gruplarını belirlemek amacı ile çekilen FTIR spektrumu Şekil 1’de verilmiştir.

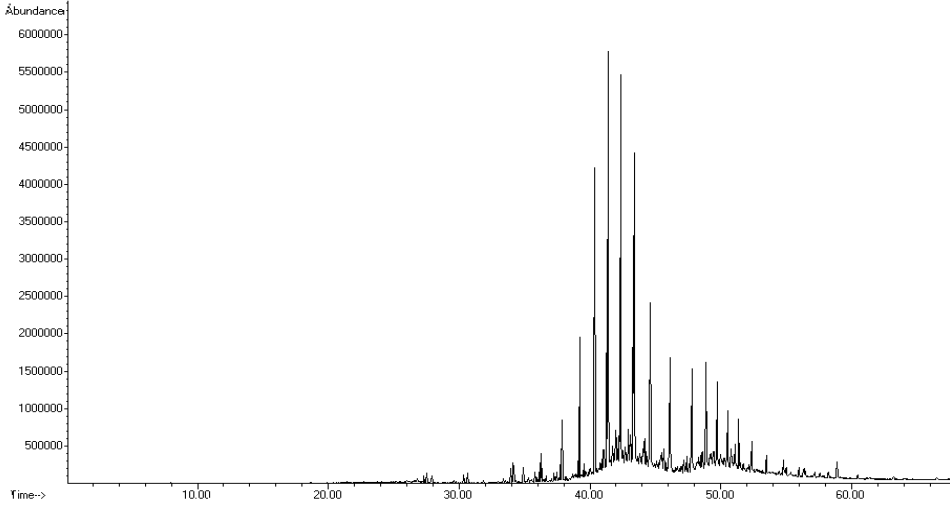


Şekil 1. Kestane kabuğu katranının FTIR spektrumu

FT-IR spektrumları incelendiğinde, 3400-3200 cm⁻¹ dalga boyu civarında merkezlenen yayvan O-H gerilim titreşimleri ile hidroksil gruplarının varlığı; bunu takiben 3000-2800 cm⁻¹ arasında görülen gerilim titreşimleri ile alifatik hidrojenlerin (C-H) varlığı görülmüştür. 1650-1750 cm⁻¹ arasında yer alan titreşimler ise C=O bağlarına aittir ve keton veya aldehitlerin varlığını göstermiştir. Alkenlerin varlığı ise 1500-1620 cm⁻¹ ve 810-995 cm⁻¹ civarlarında görülen titreşimlerden anlaşılmıştır.

Kestane kabuğu için en uygun piroliz koşullarında (400 °C, 50 °C dk⁻¹, 150 cm³ dk⁻¹) yapılan deneyler sonucunda elde edilen katrana sütun kromatografisi uygulanmış ve içerdikleri hidrokarbon gruplarının yüzdeleri belirlenmiştir. Sütun kromatografisi sonuçlarına bakıldığında sıvı ürünün %43,58’inin n-pentanda çözündüğü, geri kalanının asfaltenler olduğu, n-pentanda çözünenlerin %6,36’sının alifatik, %61,72’sinin aromatik ve %31,92’sinin polar bileşiklerden oluştuğu sonucuna ulaşılmıştır. Alifatik ve aromatik alt fraksiyonların toplamının %68,08 olması katranın hidrokarbon ve kimyasal üretimi için uygun olduğunu göstermektedir.

Piroliz sıvı ürününün sütun kromatografisi sonucu elde edilen n pentan alt fraksiyonunun GC-MS kromatogramı Şekil 2’de kromatogram sonuçları ise Çizelge 8’de verilmiştir. n pentan alt fraksiyonları alkan, alken ve dallanmış hidrokarbonlardan oluşmaktadır. Standart dizele ait kromatogram ile karşılaştırıldığında düz zincirli alkan ve alken dizilimlerinin benzer olduğu görülmektedir. Farklı biyokütlelerden elde edilmiş sıvı ürünlerin n pentan alt fraksiyonlarının sonuçları ile karşılaştırıldığında benzer sonuçlar görülmektedir (Uzun et al., 2010; Özbay et ., 2006; Önal et al., 2011).

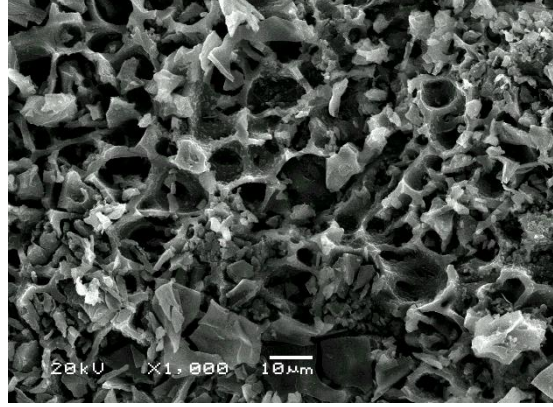


Şekil 2. Kestane kabuğu sıvı ürünün n pentan alt fraksiyonunun gaz kromatogramı

Çizelge 8. n pentan alt fraksiyonunun GC-MS sonuçları

Hidrokarbon	% Alan
Undecane (C ₁₁)	0,05
1-Dodecene (C ₁₂)	0,03
Dodecane	0,25
Tridecane (C ₁₃)	0,29
1-Tetradecene	0,04
Tetradecane (C ₁₄)	0,14
1-Pentadecene	0,19
Pentadecane (C ₁₅)	0,28
1-Hexadecene	0,08
Hexadecane (C ₁₆)	0,21
7-Hexadecene	0,05
1-Heptadecene	0,11
Heptadecane (C ₁₇)	0,15
1-Octadecene	1,25
Octadecane (C ₁₈)	1,53
1-Nonadecene	0,18
Nonadecane (C ₁₉)	0,34
Eicosane (C ₂₀)	1,50
Heneicosane (C ₂₁)	0,31
3-Eicosene	0,35
Docosane (C ₂₂)	2,13
10-Heneicosene	0,17
1-Heneicosene	0,20
Tetracosane (C ₂₄)	1,24
Pentacosane (C ₂₅)	0,90
Heptacosane(C ₂₇)	1,61
Octacosane (C ₂₈)	0,19

Optimum koşullarda elde edilen katı ürünün SEM görüntüleri Şekil 3’de verilmektedir.



Şekil 3. Kestane kabuğu katı ürünün SEM görüntüsü

Kestane kabuğu katı ürünün SEM görüntüleri incelendiğinde girintili ve çıkıntılı ve gözenekli bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Hammaddenin ve katı ürünün BET yüzey alanları 8 ve $130 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Katı ürün gözeneklidir, hem aktif karbon üretiminde hem de adsorban olarak kullanılabilir.

Uygun koşullarda çalışıldığında biyokütlepiroliz sıvı ürününün enerji ve kimyasal madde eldesinde kullanılabileceği saptanmıştır. Ayrıca elde edilen katı ürününde adsorban olarak kullanılabileceği görülmektedir.

KAYNAKLAR

- Apaydin-Varol, E., Pütün, E. and Pütün, A.E. (2007). Slow Pyrolysis of Pistachio Shell. *Fuel* 86, 1892-1899.
- Ateş, F. (2012). Co-Pyrolytic Behaviors of Agricultural Wastes. *Energy Sources, Part A*, 34, 111-121.
- Ateş, F. and Işıkdag, M.A. (2008). Evaluation of the Role of the Pyrolysis Temperature in Straw Biomass Samples and Characterization of the Oils by GC/MS. *Energy&Fuels* 22, 1936-1943.
- Bridgewater, A.V. and Peacocke, G.V.C. (2000). Fast Pyrolysis Processes for Biomass, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 4, 1-73.
- Cao, Q., Xie, K.C., Bao, W.R. and Shen, S.G. (2004). Pyrolytic Behavior of Waste Corn Cob. *Bioresourc Technology* 94 83-89.
- Çepelioğullar, Ö., Kılıç, M. ve Pütün, A.E. (2012). Pamuk Sapı'nın Termal Bozunma Davranışlarının İncelenmesi ve Kinetiği. 10. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi (UKMK 10), İstanbul.
- Çemrek, Ş. (2011). Kayısı Çekirdeği ve Kestane Kabuklarının Alternatif Enerji Kaynağı Olarak Değerlendirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Demiral, H., Baykul, E., Gezer, M.D., Erkoç, S., Engin, A. and Baykul, M.C. (2014). Preparation and Characterization of Activated Carbon from Chestnut Shell and its Adsorption Characteristics for Lead. *Separation Science and Technology* 49, 2711-2720.
- Gerçel, H.F. (2002). Production and Characterization of Pyrolysis Liquids from Sunflower Pressed Bagasse. *Bioresourc Technology* 85, 113-117.

- Gonzalez, J.F., Roman, S., Encinar, J.M. and Martinez, G. (2009). Pyrolysis of Various Biomass Residues and Char Utilization for the Production of Activated Carbons, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 85, 134-141.
- Kar, Y. (2011). Co-pyrolysis of Walnut Shell and Tar Sand in a Fixed-bed Reactor. *Bioresource Technology* 102, 9800-9805.
- Önal, E.P., Uzun, B.B. and Pütün, A.E. (2011). Steam Pyrolysis of an Industrial Waste for Bio-oil Production. *Fuel Processing Technology* 92, 879-885.
- Özbay, N., Pütün, A.E., Uzun, B.B. and Pütün, E. (2001). Biocrude from Biomass: Pyrolysis of Cottonseed Cake. *Renewable Energy* 24, 615-625.
- Özbay, N., Uzun, B.B., Apaydın-Varol, E. And Pütün, A.E. (2006). Comparative Analysis of Pyrolysis Oils and its Subfractions Under Different Atmospheric Conditions. *Fuel Processing Technology* 87, 1013-1019.
- Özbay, N., Apaydın-Varol, E., Uzun, B.B. and Pütün, A.E. (2008). Characterization of Bio-Oil Obtained from Fruit Pulp Pyrolysis. *Energy* 33, 1233-1240.
- Özçimen, D. and Ersoy-Meriçboyu, A. (2008). A Study on the Carbonization of Grape Seed and Chestnut Shell. *Fuel Processing Technology* 89, 1041-1046.
- Özçimen, D. and Ersoy-Meriçboyu, A. (2009). Removal of Copper from Aqueous Solutions by Adsorption onto Chestnut Shell and Grape Seed Activated Carbons. *Journal of Hazardous Materials* 168, 1118-1125.
- Özçimen, D. and Ersoy-Meriçboyu, A. (2010). Characterization of Biochar and Bio-Oil Samples Obtained from Carbonization of Various Biomass Materials. *Renewable Energy* 35, 1319-1324
- Pütün, A.E., Özcan, A., Gerçel, H.F. and Pütün, E. (2001). Production of Biocrudes from Biomass in a Fixed-bed Tubular Reactor: Product Yields and Compositions. *Fuel* 80, 1371-1378
- Qi, Z., Jie, C., Tiejun, W. and Ying, X. (2007). Review of Biomass Pyrolysis Oil Properties and Upgrading Research. *Energy Conversion and Management* 48, 87-92.
- Şen, N. and Kar, Y. (2011). Pyrolysis of Black Cumin Seed Cake in a Fixed-bed Reactor. *Biomass and Bioenergy* 35, 4297-4304.
- Torres, A., de Marco, I., Caballero, B.M., Laresgoiti, M.F., Legarreta, J.A., Cabrero, M.A., Gonzalez, A., Chomon, M.J. and Gondra, K. (2000). Recycling by Pyrolysis of Thermoset Composites: Characteristics of the Liquid and Gaseous Fuels Obtained. *Fuel* 79, 897-902.
- Uzun, B.B., Apaydın-Varol, E., Ateş, F., Özbay, N. and Pütün, A.E. (2010). Synthetic Fuel Production from Tea Waste: Characterisation of Bio-oil and Bio-char. *Fuel* 89 176-184.
- Vazquez, G., Calvo, M., Freire, M.S., Gonzalez-Alvarez, J. and Antorrena, G. (2009) Chestnut Shell as Heavy Metal Adsorbent: Optimization Study of Lead, Copper and Zinc Cations Removal. *Journal of Hazardous Materials* 172, 1402-1414.

- Williams, P.T. and Reed, A.R. (2003). Pre-formed Activated Carbon Matting Derived from the Pyrolysis of Biomass Natural Fibre Textile Waste. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 70, 563-577.
- Wu, L.,Guo, S., Wang, C. and Yang, Z. (2009). Production of Alkanes (C7–C29) from Different part of Poplar Tree via Directdeoxy-Liquefaction. *Bioresource Technology* 100, 2069-2076.
- Yao, Z.Y., Qi, J.H. and Wang, L.H. (2010). Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies on the Biosorptionof Cu(II) Onto Chestnut Shell. *Journal of Hazardous Materials* 174,137-143.
- Zanzi, R.,Sjostrom, K. And Bjornbom, E. (2002). Rapid Pyrolysis of Agricultural Residues at High Temperature. *Biomass and Bioenergy* 23, 35