



**AYÇİÇEĞİ KÜSPESİNİN KATALİZÖRLÜ VE  
KATALİZÖRSÜZ KOŞULLARDA HIZLI  
PİROLİZİNİN ÜRÜN VERİMLERİ VE  
ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ**

**Sabriye SARIOĞLU**

**Yüksek Lisans Tezi**

**Biyosistem Mühendisliği Anabilim Dalı  
Danışman: Prof. Dr. Türkan AKTAŞ  
2021**

**T.C.**  
**TEKİRDAĞ NAMIK KEMAL ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**AYÇİÇEĞİ KÜSPESİNİN KATALİZÖRLÜ VE KATALİZÖRSÜZ  
KOŞULLARDA HIZLI PİROLİZİNİN ÜRÜN VERİMLERİ VE  
ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ**

**Sabriye SARIOĞLU**

**BİYOSİSTEM MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN: Prof. Dr. Türkan AKTAŞ**

**TEKİRDAĞ-2021**

**Her hakkı saklıdır.**

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### AYÇİÇEĞİ KÜSPESİNİN KATALİZÖRLÜ VE KATALİZÖRSÜZ KOŞULLARDA HIZLI PIROLİZİNİN ÜRÜN VERİMLERİ VE ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ

**Sabriye SARIOĞLU**

Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Biyosistem Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Türkan AKTAŞ

Bu tez kapsamında ayçiçeği küspesinin hızlı pirolizinin katalizörsüz koşulda ve klinoptilolit katalizörü kullanılarak yapılmasının elde edilen ürün verimleri ve ürün özellikleri üzerine etkileri araştırılmıştır. İlk olarak, ısıtma hızı (100, 200, 300 °C/dk), piroliz sıcaklığı (400, 500, 600 °C) ve katalizör yüzdelerinin (%5, %10, %15) ürün verimleri üzerine etkileri incelenmiştir. Ayçiçeği küspesinin hızlı piroliz işlemi klinoptilolit katalizörü eklenmesiyle yapılan denemelerde, katalizörün katı ürün verimini fazla değiştirmedeği, sıvı ürün verimini oldukça düşürdüğü ve gaz ürün verimini artırdığı belirlenmiştir. Biyokömür örneklerinde en yüksek üst ısıl değer, katalizörsüz koşulda 500°C sıcaklık ve 300 °C/dk ısınma hızında 22,95 MJ/kg olarak elde edilmiştir. Biyokömür örneklerinin mikroskobik yapısı incelendiğinde hammaddeye göre gözenekliliğin arttığı anlaşılmıştır. Katalizörsüz koşulda elde edilmiş olan gaz örneklerinin alt ısıl değerlerinin katalizörlü koşulda elde edilen örneklerine göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir. En yüksek alt ısıl değer 400 °C sıcaklıkta, 100 °C/dk ısınma hızında 29,05 MJ/Nm<sup>3</sup> olarak elde edilmiştir. Ayçiçeği küspesinin farklı sıcaklıklarda katalizörlü ve katalizörsüz koşulda pirolizi ile elde edilmiş olan biyoyağ örnekleri GC-MS yöntemiyle incelenmiş, özellikle fenol bileşiklerinin (Phenol, Phenol, 2-methoxy-) hemen her numunede olduğu saptanmıştır. Ayrıca Pyrazine-methyl, Pyrazine 2,6-dimethyl- (CAS) 2,6-Dimethylpyrazine gibi aromatik bileşiklerde tespit edilmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Biyokütle, Piroliz, Hızlı piroliz, Katalizör, Katalizörlü piroliz

2021, 78 sayfa

## ABSTRACT

MSc. Thesis

### THE EFFECT OF FAST PYROLYSIS OF SUNFLOWER OIL CAKE ON PRODUCT YIELDS AND PROPERTIES UNDER CATALYST AND NON-CATALYST CONDITIONS

**Sabriye SARIOĞLU**

Tekirdağ Namik Kemal University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Biosystems Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Türkan AKTAŞ

In this thesis, the effects of fast pyrolysis of sunflower oil cake on obtained product yields and product properties were investigated under non-catalytic condition and using clinoptilolite catalyst. Firstly, the effects of heating rate (100, 200, 300°C/min), pyrolysis temperature (400, 500, 600°C) and catalyst percentages (5%, 10%, 15%) on product yields were investigated. In the experiments conducted with the addition of clinoptilolite catalyst during fast pyrolysis of sunflower oil cake, it was determined that the catalyst did not change the solid product yield much, it considerably reduced the liquid product yield and increased the gas product yield. In the biochar samples, the highest heating value was obtained as 22.95 MJ/kg at 300 °C/min heating rate and 500 °C pyrolysis temperature conditions without catalyst. When the microscopic structure of the biochar samples was examined, it was understood that the porosity increased compared to the raw material. It was determined that the heating values of the gas samples obtained under the non catalyst-free condition were higher than those of the samples obtained under the non-catalytic condition. The highest lower heating value was obtained as 29.05 MJ/Nm<sup>3</sup> at 400°C temperature and 100°C/min heating rate conditions. Biooil samples obtained by pyrolysis of sunflower oil cake at different temperatures with and without catalyst were examined by GC-MS method, and it was determined that especially phenol compounds (Phenol, Phenol, 2-methoxy-) were found in almost every sample. In addition, aromatic compounds such as Pyrazine-methyl, Pyrazine 2,6-dimethyl-(CAS) 2,6-Dimethylpyrazine have also been detected.

**Key words:** Biomass, Pyrolysis, Fast Pyrolysis, Catalyst, Catalyzed Pyrolysis

2021, 78 pages

# İÇİNDEKİLER

<b>ÖZET</b> .....	<b>i</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>ii</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>iii</b>
<b>ÇİZELGE DİZİNİ</b> .....	<b>v</b>
<b>ŞEKİL DİZİNİ</b> .....	<b>vi</b>
<b>SİMGELER ve KISALTMALAR</b> .....	<b>vii</b>
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	<b>viii</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
1.1. Biyokütle ve Biyokütle Enerjisi.....	1
1.2. Türkiye Ayçiçeği Atık Potansiyeli.....	4
1.3. Biyokütle Dönüşüm Yöntemleri.....	6
1.4. Piroliz.....	7
1.4.1. Piroliz Yöntemleri.....	8
1.4.2. Piroliz İşleminde Katalizör Kullanımı.....	11
1.5. Tezin Amacı.....	13
<b>2. KAYNAK ÖZETLERİ</b> .....	<b>14</b>
<b>3. MATERYAL ve YÖNTEM</b> .....	<b>22</b>
3.1. Materyal.....	22
3.1.1. Piroliz Denemelerinde Kullanılan Biyokütle.....	22
3.1.2. Katalizörlü Piroliz Denemelerinde Kullanılan Katalizör.....	23
3.1.3. Hızlı Piroliz Sistemi.....	23
3.1.4. Kısa Analizlerin Gerçekleştirilmesi İçin Kullanılan Ekipmanlar.....	24
3.1.5. Piroliz Gaz Örneklerinin Bileşiminin Saptanması İçin Kullanılan GC.....	25
3.2. Yöntem.....	26
3.2.1. Piroliz Denemelerinin Yürütülmesi.....	26
3.2.2. Piroliz Ürün Verimlerinin Saptanması.....	28
3.2.3. Posa ve Biyokömür Örneklerinin Özelliklerinin Saptanması.....	28
3.2.3.1. Kısa analizlerin gerçekleştirilmesi.....	28
3.2.3.2. Elemental analizlerin gerçekleştirilmesi.....	29
3.2.3.3. Üst ısı değerin hesaplanması.....	30
3.2.3.4. SEM görüntülerinin elde edilmesi.....	30
3.2.4. Piroliz Sıvı Örneklerinin Bileşimlerinin Saptanması.....	30

3.2.5. Piroliz Gaz Örneklerinin Bileşimlerinin ve Isıl Değerlerinin Saptanması.....	30
<b>4. ARAŞTIRMA BULGULARI .....</b>	<b>32</b>
4.1. Ürün Verimlerine İlişkin Sonuçlar.....	32
4.1.1. Biyokömür Örneklerinin Kısa Analizlerine İlişkin Sonuçlar.....	36
4.1.2. Posa ve Biyokömür Örneklerinin Isıl Değerlerine İlişkin Sonuçlar.....	39
4.1.3. Posa ve Biyokömür Örneklerinin Elemental Analizlerine İlişkin Sonuçlar.....	40
4.1.4. Posa ve Biyokömür Örneklerinin SEM Görüntülerine İlişkin Sonuçlar.....	42
4.1.5. Piroliz Sıvı Örneklerinin Bileşimlerine İlişkin Sonuçlar.....	43
4.1.6. Piroliz Gaz Örneklerinin Bileşimi ve Isıl Değerlerine İlişkin Sonuçlar.....	47
<b>5. TARTIŞMA ve SONUÇ.....</b>	<b>51</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>53</b>
<b>EKLER .....</b>	<b>61</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>70</b>

## ÇİZELGE DİZİNİ

Çizelge1.1. Yıllara göre Türkiyede ayçiçeği ekilen alan, üretim ve verim.....	4
Çizelge 1.2. Piroliz yöntemleri.....	9
Çizelge 3.1. Ayçiçeği posasının özellikleri.....	22
Çizelge 3.2. Piroliz denemelerinde uygulanan değişkenler.....	27
Çizelge 4.1. Ayçiçeği küspesinden farklı sıcaklıklarda elde edilen sıvı ürünlerde en fazla görülen (%) bileşenlerin piroliz koşullarına göre değişimi.....	47
Çizelge 4.2. Farklı hızlı piroliz koşullarında elde edilmiş olan piroliz gazlarının bileşimine ilişkin GC analiz sonuçları.....	49



## ŞEKİL DİZİNİ

Şekil 1.1. Çeşitli biyokütle kaynakları.....	2
Şekil 1.2. Ayçiçeği küspesi.....	5
Şekil 1.3. Biyokütle çevrim tablosu.....	6
Şekil 1.4. Piroliz sonucu meydana gelen fiziksel ve kimyasal bozunmalar.....	8
Şekil 3.1. Klinoptilolit.....	23
Şekil 3.2. Hızlı piroliz ünitesi ve parçaları.....	24
Şekil 3.3. Kısa analizler için kullanılan etüv(a) ve kül fırını(b).....	25
Şekil 3.4. Gaz analizlerinde kullanılan gaz kromatografi cihazı, yüksek saflıkta argan ve kuru hava tüpleri, referans gazı tüpü.....	26
Şekil 3.5. GC gaz analiz sonuç raporu örneği.....	31
Şekil 4.1. Katalizörsüz koşulda elde edilen piroliz ürün verimleri.....	32
Şekil 4.2. Katalizörlü koşulda elde edilen piroliz ürün verimleri.....	33
Şekil 4.3. Ürün verimleri açısından katalizör kullanımının etkisi.....	35
Şekil 4.4. Piroliz şartlarına bağlı olarak biyokömür örneklerinin nem ve kül içeriklerinin değişimi.....	37
Şekil 4.5. Piroliz şartlarına bağlı olarak biyokömür örneklerinin uçucu madde içeriklerinin değişimi.....	38
Şekil 4.6. Piroliz şartlarına bağlı olarak biyokömür örneklerinin sabit karbon içeriklerinin değişimi.....	39
Şekil 4.7. Piroliz şartlarına bağlı olarak biyokömür örneklerinin üst ısıl değerlerinin değişimi.....	40
Şekil 4.8. Piroliz şartlarına bağlı olarak biyokömür örneklerinin elemental içeriklerinin değişimi.....	41
Şekil 4.9. Katalizörsüz piroliz koşullarında farklı sıcaklık ve ısınma hızlarında elde edilen biyokömürlerin SEM görüntüleri.....	43
Şekil 4.10. Katalizörlü piroliz koşullarında farklı sıcaklık, ısınma hızı ve katalizör oranlarında elde edilen biyokömürlerin SEM görüntüleri.....	44
Şekil 4.11. Katalizörsüz koşulda 400°C-100°C/dk'da elde edilen piroliz sıvısının GC-MS analiz sonuç raporu örneği.....	46
Şekil 4.12. Piroliz gazının ısıl değerlerini etkileyen gaz bileşenleri ve ısıl değerleri.....	50



## SİMGELER VE KISALTMALAR

TEP	: Ton Eşdeğer Petrol
GC	: Gaz kromatografisi
GC-MS	: Gaz kromatografisi- Kütle spektrometresi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
LHVg	: Alt ısı değer
HHVg	: Üst ısı değer



## TEŞEKKÜR

Dünyada ve ülkemizde giderek artan enerji ihtiyacı, fosil yakıtların tüketiminin çoğalması, alternatif enerji kaynaklarına ihtiyacı her geçen gün artırmaktadır. Yenilenebilir enerji kaynaklarından biyokütle, sera etkisine düşük katkısı nedeniyle enerji üretimini artırmak için projeler geliştirilmektedir. Biyokütle kolay ulaşılabilir bir materyal olması sebebiyle enerji elde etmek için kullanımı yaygınlaştırılmalıdır.

Piroliz yöntemi ile elde edilen ürünlerin birçok farklı sektörde kullanımı mevcuttur. Çevre dostu yan ürünler olması, fosil yakıtların kullanımı ile artan hava kirliliğinin önlenmesi için çözüm olarak sunulmaktadır.

Bu tez çalışması kapsamında ayçiçeği küspesinin hızlı piroliz yöntemi ile termokimyasal dönüşümü gerçekleştirilmiş olup piroliz ürün verimlerine ve elde edilen piroliz ürünlerinin özelliklerine piroliz koşullarının ve katalizör kullanımının etkileri incelenmiştir.

Yüksek lisans ve tez çalışmam boyunca pandemi koşullarında maddi ve manevi yardımlarını esirgemeyen sayın hocam Prof. Dr. Türkan AKTAŞ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Tez çalışmam boyunca desteklerini gördüğüm başta Prof. Dr. Birol KAYIŞOĞLU olmak üzere Biyosistem Mühendisliği Bölümündeki tüm öğretim elemanlarına teşekkür ederim. Her zaman yanımda olan, destekleri ve yardımlarıyla sevgili aileme en içten sevgilerimi sunarım.

Ağustos, 2021

Sabriye SARIOĞLU

Biyosistem Mühendisi

## 1. GİRİŞ

Ülkelerin gelişmişlik düzeylerini, kullandıkları enerji miktarı ve çeşidi ile anlamak mümkündür. Gelişmiş ülkelerde bireylerin yaşam kaliteleri için enerji tüketimi büyük önem taşımaktadır. Dünya genelinde artan nüfus ve gelişen teknoloji enerji tüketimindeki artışı tetiklemiştir. Enerji giderek daha önemli bir konu haline gelmektedir. Bu durumu fosil yakıtların hızla tükeniyor olması ve çevreye verdiği yıkıcı zarar daha da kötü yönde etkilemektedir. Son yıllarda bu gibi durumlar gündeme gelmiş ve yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımı büyük önem kazanmıştır (Kapluhan, 2014).

Dünyada ve Türkiye’de en önemli yenilenebilir enerji kaynaklarından biri olan biyokütle kaynaklarının kolay erişilebilir olmaları ve ekonomik potansiyelleri nedeniyle kullanımları gittikçe daha da büyük önem kazanmaktadır.

### 1.1. Biyokütle ve Biyokütle Enerjisi

Bitkilerin ve canlı organizmaların kaynağı olarak ortaya çıkan biyokütle, genelde güneş enerjisini fotosentez yoluyla kimyasal enerjiye dönüştürerek depolayan bitkisel organizmalar olarak adlandırılır. Biyokütle, bir türe veya çeşitli türlerden oluşan bir topluluğa ait yaşayan organizmaların belirli bir zamanda sahip olduğu toplam kütle olarak da tanımlanabilir. Güneş enerjisinin dolaylı olarak kullanabildiğimiz alternatif enerji kaynağıdır. Şekil 1.1’de de görüldüğü gibi biyokütle kaynaklarına; orman ürünleri, pirinç, buğday gibi özel olarak yetiştirilen bitkilerin otları, algler, organik atıklar, endüstri ve gübre atıkları vs. gibi kaynakları örnek olarak vermek mümkündür. Biyokütle, sonu gelmez bir kaynak olması, kolay ulaşılabilir ve her yerde yetiştirilebilmesi, sosyo-ekonomik gelişmeler açısından özellikle kırsal alanlar için önemli bir enerji kaynağı olarak görülmektedir. Kömür, petrol, doğal gaz gibi kısıtlı kaynakların kullanılması ve çevreye verdiği zararlar göz önüne alındığında biyokütlenin kullanılması hem çevre açısından hem de giderek artan enerji ihtiyacına çözüm olması açısından gittikçe daha da önemli olmaktadır.



Şekil 1.1. Çeşitli biyokütle kaynakları (Küçükkaya, 2017).

Biyokütle olarak enerji kaynağı açısından en çok bilinen ve ilk olarak kullanılan kaynak odundur. Öte yandan biyokütle kaynağı olarak odun, ormanların tahrip ve yok olmasına neden olur. Büyümesi uzunca yıllar alan ağaçların kesilmesi ile büyük çevre sorunları ortaya çıkmaktadır. Biyokütle enerjisini klasik ve modern olmak üzere ikiye ayırmak mümkündür. Hayvan atıkları ve ağaç kesilmesiyle elde edilen odunun yakılması klasik biyokütle enerjisi olarak tanımlanırken, ağaç endüstri atıkları, enerji bitkileri ve enerji ormanları ile elde edilen etanol, biyodizel, singaz gibi yakıtlar modern biyokütle enerjisi olarak tanımlanmaktadır.

Tarımsal üretimin yan ürünlerinin önemli ölçüde kullanılabilme potansiyeli ve enerji amacıyla üretilen bitki yelpazesinin genişlemesi de biyokütle enerjisi için çeşitlilik sağlamaktadır. Bitkisel kaynaklara tarla atıkları, bazı su otları, orman ürünleri, algler, beş ve on yıl arasında büyüyen ağaç türlerini de içeren enerji ormanları ve enerji (C<sub>4</sub>) bitkileri örnek verilebilir. Enerji bitkilerinden kanola, tatlı sorgum, mısır, şeker kamışı gibi bitkiler diğer bitkilere göre CO<sub>2</sub> ve suyu daha iyi kullanmaktadır. Buna bağlı olarak kuraklığa karşı daha dayanıklı ve foto sentetik verimleri daha yüksektir. Bu bitkiler alkol ve değişik yakıtların üretiminde kullanılmaktadır.

Hayvansal gübrenin samanla karıştırılarak kurutulması ile elde edilen tezeğin kırsal kesimlerde yakıt olarak kullanılması oldukça yaygındır. Dünyada ise hayvansal gübrenin oksijensiz ortamda fermantasyonu ile üretilen biyogazın kullanımı oldukça yaygındır.

Üretilen bu gaz %30-45 karbondioksit, %55-70 metan ve çok az miktarda hidrojen sülfür ile su içermektedir. Türkiye biyogaz üretim potansiyeli açısından 2,8-3,9 milyar m<sup>3</sup> olarak belirlenmiştir (Uskan, 2009).

Çöp ve su arıtma tesislerinde oluşan arıtma çamurlarının biyokimyasal etkinliği durdurulmamış ise mikro organizmalar tarafından ayrıştırılarak metan gazına dönüştürülebilmektedir. Sera etkisine neden olan metan gazının oluşumu kontrol altına alınarak değerlendirme yoluna gidilebilir. Buna bağlı olarak çöp toplanan alanlarda sondaj boruları ile gazlar toplanır ve arıtılarak gaz jeneratörüne gönderilerek elektrik üretilebilir. Bunun dışında bu gaz doğal gaz sisteminde, araçlarda yakıt olarak ve kimya sanayisinde saf metana dönüştürülerek kullanım alanı bulabilir (Uskan, 2009).

Yenilenebilir enerji kaynağı olarak biyokütle kullanan ülkelerin başında ABD gelmekte ve bu ülkeyi Çin, Hindistan, Almanya ve İtalya takip etmektedir (Moreno, Manzano ve Moreno, 2019).

Biyokütle, günümüzde dünyada en çok kullanılan yenilenebilir enerji kaynağıdır. Çoğunlukla katı, daha az ölçüde sıvı yakıtlar ve gaz formunda da kullanılır. Enerji üretiminde biyokütle'nin kullanımı modern zamanlarda mütevazı bir oranda artmıştır. Biyokütle, Türkiye'de kırsal kesimde en büyük enerji kaynağıdır. Biyokütle, elektrik üretimi, ısıtma evleri, yakıt ikmali ve endüstriyel tesisler için proses ısısı sağlama gibi çeşitli enerji ihtiyaçlarını karşılamak için kullanılmaktadır. Biyokütle enerji kaynakları arasında, odun yakıt olarak büyük ilgi görmekte ve Türkiye'nin toplam enerji üretimindeki payı %14'tür. Türkiye'nin toplam biyokütle enerji potansiyeli yaklaşık 33 milyon ton eşdeğer petrol (TEP)'dir. Türkiye'nin kullanılabilir biyokütle potansiyeli miktarı yaklaşık 17 TEP' dir. Kullanılabilir biyoenerji kaynaklarından elektrik üretim potansiyeli 2010 yılında 73 MW'dır (Toklu, 2017).

Türkiye'nin biyokütle atık potansiyelinin ise yaklaşık 8,6 milyon ton eşdeğer petrol (MTEP) ve üretilebilecek biyogaz miktarının 1,5-2 MTEP olduğu tahmin edilmektedir (Türkiye Cumhuriyeti Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı [ETKB], 2020). Son yıllarda, enerji üretimi için odunun yanısıra fındık kabuğu, tarımsal atık artıkları, atık kağıt ve buğday samanı, çay atığı ve zeytin prinası gibi biyokütle'nin kullanılması için birçok girişimde bulunulmuştur. Yağ fabrikalarının en önemli artıklarından birisi de ayçiçeği küspesidir (posası).

## 1.2. Türkiye Ayçiçeği Atık Potansiyeli ve Değerlendirilmesi

Ayçiçeği ülkemizde birçok bölgede yetişmekle birlikte ilk sırayı, Trakya bölgesi %75 oranla almaktadır. Güney Marmara, Karadeniz, Ege, İç Anadolu ve Akdeniz bölgelerinde de üretimi mevcuttur (Konyalı, 2017). Türkiye yağlık ayçiçeği üretiminde Tekirdağ ili %19 üretimle ilk sırayı alırken, İstanbul ili %2' lik bir dilimle son sıralarda kalmıştır. 2018 yılı TÜİK verilerine göre, 2 milyon ton ayçiçeği üretilmiş bu veri 2019 yılında %7,7 artarak 2,1 milyon tona ulaşmıştır(Tarımsal Ekonomi ve Politika Geliştirme Enstitüsü [TEPGE], 2020).

Çizelge 1.1'de verilen üretim değerleri incelendiğinde ayçiçeği üretiminin yıllara göre artarak devam ettiği ve üretim miktarının ve dekar başına elde edilen verimin de giderek arttığı anlaşılmaktadır.

Çizelge 1.1. Yıllara göre Türkiye'de ayçiçeği ekilen alan, üretim ve verim (Türkiye İstatistik Kurumu [TÜİK], 2020).

Yıl	Ekilen Alan (Dekar)	Üretim(Ton)	Verim(kg/dekar)
2010	6 414 000	1 320 000	206
2011	6 557 000	1 335 000	204
2012	6 046 160	1 370 000	227
2013	6 097 839	1 523 000	250
2014	6 574 576	1 637 900	249
2015	6 853 174	1 680 700	245
2016	7 201 081	1 670 716	232
2017	7 796 217	1 964 385	252
2018	7 344 651	1 949 229	265
2019	7 526 318	2 100 000	279

Dünyada yetiştirilen ayçiçeği tohum miktarının %90'ı yağ elde etmek için işlenmektedir ve ayçiçeği dünyada yağlı tohum üretiminde 3. sırada bulunmaktadır (Semerci ve Durmuş, 2021). Ayçiçeği temel olarak yağ elde etmek amaçlı gerçekleştirilse de, Dünyada ve ülkemizde yetiştirilme ve tüketim amaçlarından birisi de çerezlik kullanımıdır. Dünyada

çerezlik üretim %2,6 iken Türkiye’de üretiminin %8,37’si bu amaçla yapılmaktadır (Ziraat Mühendisleri Odası [ZMO], 2018). Ayçiçeği üretiminde ve işlenmesinde ortaya çıkan yan ürünler birçok alanda kullanılmaktadır. Ayçiçeği yağı gıda olarak kullanımının yanı sıra boya sanayisinde ve sabun üretiminde kullanılmakta, hasat sonrası tarlada kalan sapları ise sapları ise ya parçalanarak toprağa karıştırılmakta ya da pelet haline dönüştürülerek yakacak olarak kullanılmaktadır.

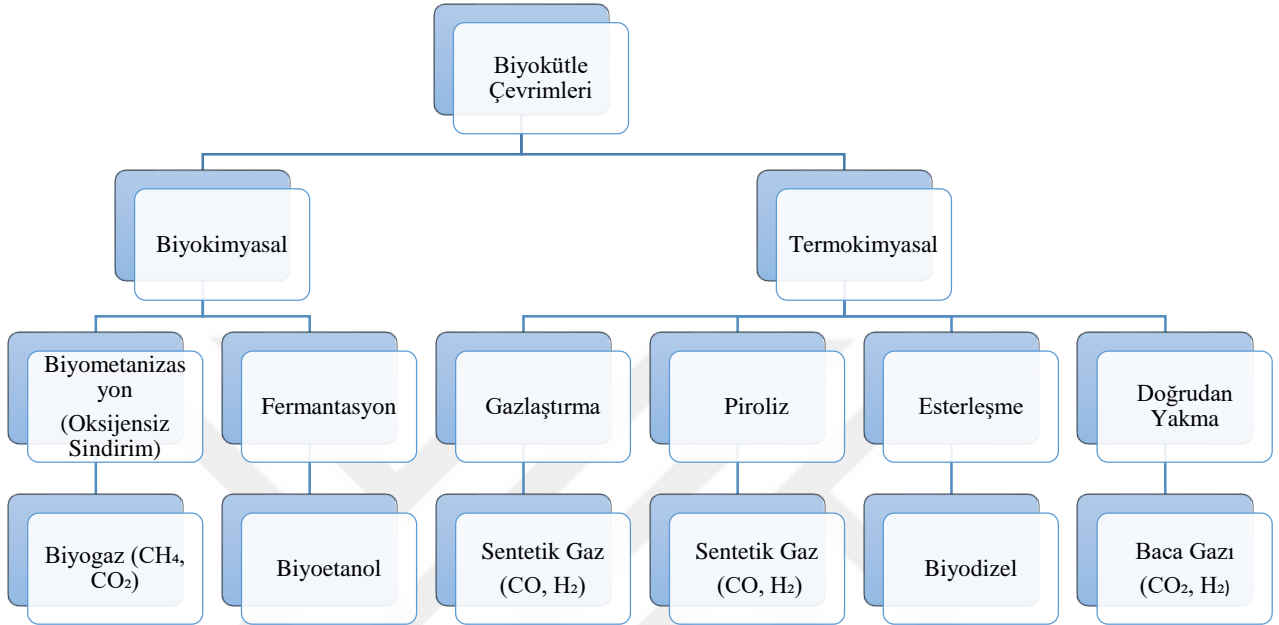
Ayçiçeği küspesi (Şekil 1.2), farklı pres yöntemleri ile (hidrolik pres, devamlı pres vs.) veya solventekstraksiyon yöntemiyle bütün ayçiçeği tohumlarından yağın çıkarılmasından sonra geriye kalan ürünün öğütülmesiyle elde edilen yağ fabrikası artığıdır. Günümüzde yem sanayinin en önemli ürününü ayçiçeği küspesi oluşturmaktadır ve bu artığın yem değerini etkileyen en önemli faktör içerdiği kabuk oranıdır. Ülkemizde ayçiçeği yağı üretim miktarı aşağı yukarı %47’lik bir paya sahiptir (Yıldız, 2021). Ayçiçeğinin yağa işlenmesi sonucunda yaklaşık %40-45 oranında küspe elde edilmesi bu fabrika artığının oldukça büyük bir potansiyele sahip olduğunu ve yem sanayisinde kullanımının yanı sıra sürdürülebilir bir enerji kaynağı olarak değerlendirilebileceğini de göstermektedir.



Şekil 1.2. Ayçiçeği küspesi

### 1.3. Biyokütle Dönüşüm Yöntemleri

Biyokütleden birçok farklı yolla yararlanılması mümkündür. Farklı biyokütle tiplerine ve farklı son ürün isteklerine göre çevrim teknolojileri geliştirilmiştir (Şekil 1.3).



Şekil 1.3. Biyokütle Çevrim Teknolojileri (ETKB, (t.y.)).

Biyometanizasyon biyolojik bir işlem olup, oksijensiz ortamda mikroorganizmalar tarafından gerçekleştirilmektedir. Bu işlem sonucunda elde edilen biyogaz, %55-75 metan gazı ile %25-45 karbondioksit içermektedir. Bu yöntemde verim; biyokütle kaynağına, sistem büyüklüğüne, pH değerine ve sıcaklığa bağlı olarak %60-70 arasında değişmektedir.

Biyokütle dönüşüm yöntemlerinden fermantasyon ile kimyasal ürünler elde edilebilmektedir. Biyokütle içeriğinde farklı oranlarda hemiselüloz ve lignin bulundurmaktadır. Selüloza enzimatik hidrolizden sonra, kimyasal hidroliz, enzimler ya da kimyasal işlemler ile glikozla parçalanabilir. Kimyasal hidroliz son derece dikkatli yapılmalıdır aksi halde glikozu bozabilmektedir. Glikozun fermantasyonuyla bütanol, etanol, aseton ve ham petrole eş değer birçok kimyasal ürün elde edilebilmektedir. Bu kimyasal ürünler, petrol ürünleri yerine kullanılabilir. Selüloz, glikoz ve diğer pek çok ürün için ucuz biyokütle kaynağı olabilmektedir.

Biyokütle'nin doğrudan yakılmasıyla enerji üretilmesi, bilinen en eski yöntemdir. Bu yöntem son yıllarda yerini alınan ürün verimini yükseltmek için yeni sistemlere bırakmıştır.



Her biyokütle kaynağını doğrudan yakmak mümkündür. Yanma, biyokütlenin içeriğinde bulunan maddelerin bir oksidan ile (genellikle atmosferik oksijen) kimyasal tepkimesi olarak tanımlanabilir. Yanma sonucunda ısı ortaya çıkmakta ve organik maddenin içeriğine bağlı olarak yandıklarında karbondioksit ve su oluşmaktadır. Yakıtın (indirgeyici madde) nem oranının yükselmesi elde edilen ürünün ısı değeri azalmaktadır.

Gazlaştırma işlemi, organik karbon içeren biyokütlenin yüksek sıcaklıklarda yanma işlemine kıyasla sınırlı miktarda oksijen kaynağı kullanılarak veya CO<sub>2</sub> ve su buharı gibi uygun oksidantlar kullanılarak karbonmonoksit, karbondioksit, hidrojen, metan gibi gazlardan oluşan yanabilir sentez gazının elde edilmesi işlemidir.

Gazlaştırma prosesinde amaç sentez gaz bileşiminde bulunan CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> gaz miktarlarının artırılmasıdır. Gazlaştırma sırasında sıcaklık 1000°C' a kadar çıktığında C su buharıyla tepkimeye girerek CO ve H<sub>2</sub> üretilmektedir. Basıncın artması CH<sub>4</sub> verimini artırmakta, sıcaklığın artması ise CO ve H<sub>2</sub> verimini artırmaktadır (Görkey, 2013).

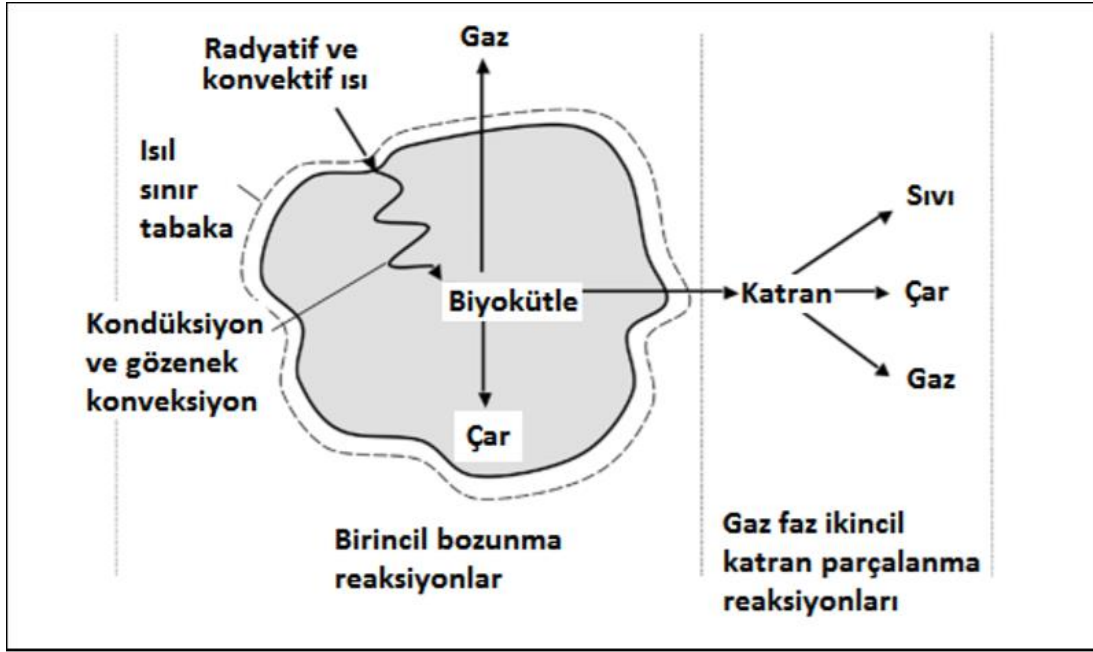
Esterleşme yöntemi, yağ asitlerinin asidik veya bazik ortamda kısa zincirli bir alkol ile (metanol, etanol gibi) reaksiyonudur. Bu reaksiyon sonucu alkol esteri (metil veya etil esteri gibi) ve gliserin oluşur. Çok fazla gliserin açığa çıkar ve gliserin safsızlıklar içerir, saflaştırma işlemi ise oldukça maliyetli bir işlemdir. Bu yöntemde ana ürün olarak biyodizel elde edilmektedir (Görkey, 2013).

#### **1.4. Piroliz**

Piroliz çevrim yöntemi, biyokütle'den gaz, sıvı ürün ve biyokömür elde etmek için kullanılan en eski ve en basit yöntemlerden birisidir. Oksijensiz ortamda biyokütlenin 900 °C'ye kadar ısıtılması ile gerçekleşen kimyasal ve fiziksel olaylar dizisi olarak tanımlanmaktadır. Piroliz işlemi boyunca parçalanma, izomerizasyon, dehidrojenasyon, aromatikleşme, koklaşma gibi reaksiyonlar meydana gelmekte ve H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> gibi bileşenleri içeren piroliz gazı, bazı organik bileşikler, sıvılar ve biyokömür (char) ortaya çıkmaktadır (Tophanecioğlu, 2009).

Piroliz işlemi sırasında kimyasal kompozisyon ve fiziksel faz aynı anda ve geri dönüşmez şekilde değişmektedir. Piroliz yöntemi, biyokütle hammaddelerinden çok çeşitli yakıtlar, çözücüler, kimyasallar ve diğer ürünlerin ticari üretimi için kullanılmaktadır (Yaman,

2004). Piroliz sonucunda biyoküttele meydana gelen fiziksel ve kimyasal bozunmalar Şekil 1.4' te gösterilmiştir (Basu, 2010 aktaran Budak, 2017).



Şekil 1.4. Piroliz Sonucu Meydana Gelen Fiziksel ve Kimyasal Bozunmalar (Basu, 2010 aktaran Budak, 2017).

#### 1.4.1. Piroliz Yöntemleri

Piroliz işlemi sırasında pirolize olan biyokütlenin kimyasal bağları termal olarak bozunur. Bunun sebebi oksijensiz ortam ve yüksek sıcaklık uygulamasıdır. Büyük hidrokarbon molekülleri daha küçük moleküllere parçalanmaktadır. Piroliz işleminde elde edilen ürün verimleri kullanılan biyokütleye, ısıtma hızına ve piroliz sıcaklığına vb. parametrelere bağlı olarak değişmektedir. Piroliz işlemi temel olarak; yavaş ısıtma hızı, orta sıcaklıklar ve uzun kalma zamanlarını içeren yavaş piroliz ile, daha yüksek ısıtma hızı ve kısa kalma süresi ile hızlı piroliz olarak ikiye ayrılır. Bununla beraber bazı literatürlerde yavaş, ılımlı, orta, hızlı ve flash olmak üzere beş temel gruba da ayrıldığı görülmektedir (Çizelge 1.2). Uzun sürelerde gerçekleştirilen yavaş ısıtma prosesleri, orta miktarlarda sıvı ürün ve maksimum miktarlarda katı ürün verirken, yüksek ısıtma hızları ve kısa kalma süreleri ile yüksek miktarlarda sıvı ürün elde edilebilmektedir (Demirbaş, 2005). Geleneksel yavaş piroliz ile karşılaştırıldığında hızlı piroliz işleminde sıvı ürün verimi daha fazladır. Yapılan çalışmalar, hızlı piroliz sırasında biyoküttelelerden örneğin odundan salınan sıvı ve gaz+katı ürünlerin iki paralel reaksiyona göre parçalanmakta olduğu ve sıvı ürünün daha sonra gaz

ürün vermek üzere ikincil homojen parçalanma reaksiyonlarına uğradığını göstermiştir (Hastaoğlu ve Berruti, 1989). Reaktör tipine göre de piroliz sistemleri; sabit yataklı, serbest düşmeli, akışkan yataklı, indüksiyon ısıtmalı ve sabit yataklı katalitik sistemler olarak sınıflandırılabilir (Musale, Bhattacharyulu ve Bhoyar, 2013). İstenen son ürün yüzdesine göre bu sistemlerden birisi kullanılmaktadır. Piroliz sonucu; piroliz koşullarına göre (özellikle piroliz sıcaklığına bağlı olarak), gazlar katran, organik bileşikler, su ve odun kömürü gibi maddeler elde edilmektedir (Emmons ve Atreya, 1982). Williams ve Besler (1996), biyokütle ısıtma sisteminde sıcaklık arttıkça çıkan sıvı ürünün de buna paralel bir artış gösterdiğini ortaya koymuştur. En önemli piroliz ürünlerinden olan biyo-petroller zengin karbon içeriklerinden dolayı enerji kaynağı olarak kullanılabilirler (Mohan, Pittman ve Steele, 2006). Kimyasal olarak biyo-petrol selüloz ve hemiselülozun pirolizi sırasında biyokütlenin odun kömürüne dönüştürülmesi esnasında ortaya çıkmaktadır (Piskorz, Radlein ve Scott, 1986). Piroliz sonrası biyokömürde kalan hidrokarbon miktarı oldukça değişkendir ve karbonun ne kadarının biyo-petrole dönüştüğüne bağlıdır.

Çizelge 1.2. Piroliz yöntemleri (Kambo ve Dutta 2015, aktaran Akgül, 2017).

Piroliz türü	Zaman	Isıtma hızı	Sıcaklık (°C)	Sıvı ürün verimi (%)	Katı ürün verimi (%)	Gaz ürün verimi (%)
Yavaş piroliz	Saat-gün	Çok düşük	200-600	30	35	35
Torrefaksiyon (ılımlı piroliz)	20-60 dk	Düşük	230-300	50	25	25
Orta piroliz	5-30 dk	Orta	500	40	30	30
Hızlı piroliz	<2 s	Yüksek	500-950	75	12	13
Flash piroliz	ms	Çok yüksek	1050-1300	85	5	10

Biyokütle, hemiselüloz, selüloz, lignin karışımıdır ve bu bileşenlerin oranı her biyokütle için farklıdır. Biyoküteller bu bileşiklerin dışında bazı organik bileşikleri de içermektedirler. Oranı ve kapsamı dışında bu bileşenlerin her birinin ayrışması reaktör tipi, piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı ve basınca bağlı olarak da değişmektedir.

En fazla bilinen piroliz yöntemi yavaş piroliz yöntemidir ve bu işlem sonunda katı ürün yani biyokömür hedef üründür. Ilımlı yani düşük sıcaklıkta piroliz işlemi “Torrefaksiyon” olarak adlandırılmaktadır. Bu proses genellikle biyokütle örneklerinden piroliz öncesi uçucuların uzaklaştırılması ve ön-hazırlık amacıyla yapılmaktadır. Orta hızlı piroliz yönteminde ise elde edilen katı, sıvı ve gaz ürünlerin oranları yaklaşık aynı olmaktadır. Flash piroliz yönteminde ise 1000 °C'nin üzerinde sıcaklıklarda ve milisaniye gibi sürelerde gerçekleşen bir piroliz yöntemidir. Bu yöntemde ısıtma hızı yüksek, reaksiyon zamanı ise çok kısa olduğu için (ms düzeyinde) katı ürün oluşumu engellenmektedir (Akgül, 2017).

Hızlı piroliz sıvı verimi yüksek bir işlemdir. Çok kısa bekleme sürelerinde ikincil ürünlerin minimize edildiği düşük buhar verimli reaksiyonlar gerçekleşmektedir. Hızlı piroliz işleminin temel özellikleri şunlardır:

- Çok yüksek ısıtma ve ısı transfer oranları gerektirmektedir;
- Dikkatle kontrol edilen piroliz reaksiyon sıcaklığı buhar fazında yaklaşık 500 °C, kısa 2 saniyeden az olan buhar kalış süreleri;
- Piroliz buharlarının hızlı soğutulması, daha yüksek biyo-yağ ürün verimi (Bridgwater, Meier ve Radlein, 1999).

Piroliz işlemi sonucunda elde edilen katı ürün (char, biyokömür), hidrojen ile birlikte elementel karbon ve bunlara ilaveten çeşitli inorganik türleri içerir. Katı üründen çeşitli endüstriyel alanlarda faydalanılabilmekte örneğin, aktif karbon üretimi, kazanlar için değişik formlarda katı yakıt olarak kullanım, termal kraking yöntemiyle hidrojen zengin gaz karışımı eldesi v.b. (Goyal, Seal ve Saxena, 2006).

Piroliz sonucunda elde edilen sıvı ürün; elementel bileşimi biyokütleyle benzeyen oksijenli hidrokarbonların kompleks bir karışımıdır. Pirolizden elde edilen sıvı ürünler su ve suda çözünen, düşük molekül ağırlıklı organik bileşiklerle, katran olarak adlandırılan suda çözünmeyen yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir. Birincil sıvı ürünler oda koşullarında daha kararlı, daha düşük viskoziteye sahip, su ile daha az karışan ve daha homojendirler. Sıvı ürünün karmaşık yapısı, ligninin bozulması ve fenolik bileşiklerin oluşması ve bunların karşılıklı etkileşiminden kaynaklanmaktadır. Sıvı ürün çoğunlukla, piroliz sıvısı, yağ, biyo-yağ veya tar olarak adlandırılmaktadır (Bridgwater ve Cottom, 1992). Sıvı ürün kolaylıkla taşınabilir olduğu için pirolizde genellikle hedeflenen üründür. Pirolitik sıvı geleceğin enerji ve kimyasal tedarik sürecinde önemli bir rol oynaması beklenen, termokimyasal çevrim süreci ile elde edilen, yüksek enerjili ve katma değere sahip bir üründür (Özçiftçi ve Özbay,

2013). 500°C civarındaki sıcaklıkta ve kısa reaksiyon zamanında (2 saniyenin altında) meydana gelen piroliz işlemi ile elde edilen piroliz yağlarının miktarı, sistemde dönüşüme uğrayan beslemenin yaklaşık %80'i kadardır. Piroliz sıvısının (yağının) ısıl değeri 17 MJ/kg civarında ya da hacim temelinde dizel yakıtının %60'ı kadardır. Piroliz yağı (biooil), performans, emisyon ve motor parametreleri bakımından dizel motorlara benzerlik gösteren, birkaç dizel test motorunda başarılı bir şekilde yakılmaktadır. Piroliz yağı, motorlar gibi türbinlerde de kullanılabilir ve bunun aynı zamanda rafineriler için kimyasal hammadde olarak kullanımı da düşünülmektedir (Schuck, 2006).

Piroliz prosesi sonucunda oluşan gaz ürün ise, büyük oranda karbonmonoksit, karbondioksit ve metan gazları ihtiva etmekte olup, bunların yanında propan, propilen, hidrojen, bütan, bütlenler, etan, v.b. bileşenler de bulunmaktadır. Metanla birlikte önemli miktarda karbonmonoksit içeren piroliz gazı, endüstride bir yakıt olarak kullanılabilir.

Piroliz işlemi sonucunda elde edilen katı, sıvı ve gaz ürünler gibi birincil ürünlerin yanısıra bu işlem sonucunda ikincil ürünler de elde edilmektedir. İkincil ürünler, birincil ürünlerden elde edilen hidrokarbon yakıtlar, oksijen içeren yakıtlar, hidrojen ve amonyak gibi kimyasal maddelerden oluşmaktadır. Biyokütle piroliz sıvı ürününün yakıt uygulamalarında kullanılmasındaki dezavantaj kimyasal ve fiziksel özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Biyokütle piroliz sıvı ürünü yüksek oksijen içerikli, viskoz, düşük ısıl değerli korozif ve kimyasal olarak çok komplekstir. Bu açıdan biyokütle türevli piroliz sıvı ürünlerinin geleneksel petrol yakıtlarının yerine kullanılmasının sınırlı olabildiği anlaşılmaktadır. Araştırmalar petrol yakıtı kalitesine benzer yakıt üretmek için katalitik işlemle piroliz sıvı ürününün iyileştirilmesi gerekliliğini göstermiştir (Williams ve Nugranad, 2000 aktaran Ayan, 2011).

#### **1.4.2. Piroliz İşleminde Katalizör Kullanımı**

Biyokütle pirolizi üzerine etkili olan başlıca faktörler biyokütlenin bileşimi, parçacık boyutu, ısıtma hızı, sıcaklık, basınç, piroliz ortamı ve katalizör kullanım durumudur. Bu faktörlerden katalizör kullanımı, işlemde tüketilmeden reaksiyon hızını arttırmak için bir reaksiyona eklenebilen bir maddedir. Katalizörler tipik olarak aktivasyon enerjisini azaltarak veya reaksiyon mekanizmasını değiştirerek reaksiyonu hızlandırmaktadırlar (Anonim, 2019).

Katalizörler homojen ve heterojen katalizörler olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Bir tepkimede, tepkimeye giren maddeler ve katalizör aynı evre (faz) içerisinde bulunabiliyorsa

bu tür katalizörlere homojen katalizörler denir. Homojen katalizörler, çözelti tepkimelerinde tepkime sırasında diğer maddeler ile karışan bir sıvı, gaz tepkimelerinde ise gaz olmalıdır. Heterojen katalizörler, katalizör ve tepkimeye giren maddeler farklı fazlardadır. Bu tepkimelerde, tepkimeye giren moleküller katalizör yüzeyinde adsorplanır ve tepkime yüzeyde gerçekleşir. Adsorpsiyon katı yüzeyinde moleküllerin tutulması işlemidir. Katı yüzeyine moleküller fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki şekilde tutulur. Heterojen kataliz, çoğunlukla kimyasal adsorpsiyonla oluşmaktadır. Örneğin hidrojen moleküllerinin nikel, paladyum, platin ve diğer metal yüzeylerinde hidrojen atomları şeklinde adsorlandıkları düşünülmektedir. Buna bağlı olarak yüzey katalizörlü tepkimede atom veya moleküllerin adsorlandıkları tabaka bir tepkime ara ürünü olarak görev yapar (Anonim, (t.y)).

Katalizör kullanılmasıyla sıvı ürün verimi artmaktadır. Deneysel olarak gerçekleştirilen çalışmalarda kullanılan alkali katalizörler C-C bağlarını zayıflatır ve kararlı kimyasal yapıların oluşumunda engelleyicidir. Polimerik zincirlerin moleküller arası etkileşimlerinin zayıflamasına alkali katalizörler neden olmaktadır (Rustamovvd 1998, aktaran Güzelçiftçi, 2016).

Pirolizde katalizör kullanımı ürün verimi açısından büyük önem taşımaktadır. Katalizör kullanılarak yapılan işlem, bol miktarda oksijen içeren piroliz sıvısının oksijeninin CO<sub>2</sub>, CO ve H<sub>2</sub>O olarak ortamdan uzaklaştırmak, aynı zamanda hidrokarbonlara ayrıştırmaktır (Keleş, 2009).

Hızlı piroliz işlemi ile elde edilen ürünler, katalizör kullanılarak ikincil ürünlere daha rahat olarak dönüştürülebilmektedir. Katkı maddeleri veya doğal kül içeriği olan inorganik maddelerin varlığı biyokütlenin pirolizini oldukça etkilemektedir; alkali bileşikler ve asitli reaktifler ile etkisi daha fazladır (Tophanecioğlu, 2009). Doğal katalizörler kullanılarak yüksek verimde kimyasal ürünler elde edilmiştir. Doğal katalizörlerin kullanılmasıyla elde edilen yüksek verimin yanı sıra ortamdan uzaklaştırılması ürün verimini ve bileşimi olumsuz olarak etkilemiştir. Katalizör olarak genelde zeolit katalizörler kullanılmaktadır (analcite, halloysit, natrolit, klinoptiloid, ZSM-5, şabazit gibi katalizörler). Bu katalizörlerin varlığında piroliz buharlarının katalitik olarak parçalanmasıyla, benzin ve dizel yakıt kaynama aralığında aromatik ve diğer hidrokarbon ürünleri elde edilebilmiştir (Bridgwater 1996, aktaran Güzelçiftçi, 2016).

## 1.5. Tezin Amacı

Bu tezin temel amacı ülkemizde ayçiçeği yağı üretim tesislerinin yan ürünü olan ayçiçeği posasının yaygın termokimyasal dönüşüm yöntemlerinden birisi olan piroliz yöntemi ile değerlendirilmesidir. Bu amaçla; ilk olarak farklı sıcaklık ve ısıtma hızı koşullarında katalizör kullanılarak ve katalizör kullanılmadan yapılan piroliz işlemlerinde bu değişkenlerin ürün verimleri üzerine etkileri incelenmiştir. İkincil olarak; ayçiçeği elde edilen hızlı piroliz ürünlerinin bazı kalite özelliklerinin belirlenmesi ve karşılaştırılması yapılmıştır. Bu kapsamda; kullanılan ayçiçeği posasının özelliklerinin yanısıra piroliz işlemleri sonucunda elde edilen biyokömür örneklerinin kısa analizleri (proksimit) ve elemental analizleri gerçekleştirilerek, ısı değerleri, kimyasal bileşenleri ve mikroskopik yapıları incelenmiştir. Biyoyağ örneklerinin ise kimyasal bileşenleri belirlenerek karşılaştırılmıştır. Piroliz gazı örneklerinin bileşimleri analiz edilerek ısı değerleri hesaplanmıştır.

## 2. KAYNAK ÖZETLERİ

Ayçiçeği yağına işleme tesislerinin artıklarından özellikle ayçiçeği posasının hayvan yemi olarak değerlendirilmesine ilişkin pek çok çalışmaya rastlanırken bunların enerji kaynağı olarak kullanımına yönelik çok fazla çalışmaya rastlanmamıştır.

Gerçel ve Pütün (2002) tarafından yapılan çalışmada ayçiçeği küspesi hammaddesi kullanılmıştır. Azot akış hızı ve piroliz sıcaklığının ürün verimine etkisi üzerinde durulmuştur. Piroliz işlemi sabit yataklı reaktörde gerçekleştirilmiştir. 700°C'ye kadar denemeler yapılmış ve sıcaklık artışı yağ verimini olumsuz etkilemiştir. Maksimum biyo-yağ verimi 550°C'de, 5°C s- ısıtma hızı ve 50 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> azot akış hızı ile elde edilmiştir. Kimyasal karakterizasyon, ayçiçeği küspesinden elde edilen yağın, yakıt ve kimyasal hammadde olarak değerli olabileceğini göstermiştir.

Araujo vd. (2017) tarafından yapılan çalışmada ayçiçeği yağının AIMCM-41 katalizörü kullanarak hızlı piroliz yöntemiyle biyoyakıt elde edilmesi amaçlanmıştır. Bu çalışmada 50 Al/Si oranı günlük olarak ayarlanarak hidrotermal yöntemle AIMCM-41 sentezlenmesi amaçlanmıştır. Katalizörün karakterizasyonu ile tatmin edici mezogözenekli bir malzeme elde etmişlerdir. Piroliz işlemi ile iki farklı sıvı elde etmişlerdir. Sıvılardan birine biyoyağ, ikinci sıvıya ise asit fraksiyonu adını verdiler. Elde edilen biyoyağ dizel yakıtla benzerliği ile umut verici bulunmuş, dizel yakıt yerine ya da karıştırılarak kullanılabilmesi belirtilmiştir. İkinci fraksiyon (asit fazı) hem termal hem de termal katalitik pirolizde yüksek bir asitlik indeksi sunmuştur. Asit değerinin FTIR ve gaz kromatografisi sonuçlarına göre, katalizörün varlığı asit ürünlerinin üretimini artıran bir dekarbonilasyon/dekarboksilasyon göstererek elde edilen biyoyağın kalitesini iyileştirdiği sonucuna varıldı.

Bolat, Can, Gedik ve Kurt (2016) yağ sektörü ürünlerinin, kullanıldığı ortam ve koşullara bağlı olarak fiziksel ve kimyasal yapılarında meydana gelen değişiklikler sebebiyle kullanım amacına uygunluğunu kaybederek atık formuna dönüşebildiğini ve özellikle ısı değeri yüksek olan atık yağların bertaraf etmek amacıyla genel olarak yakma işleminin kullanıldığını belirtmişlerdir. Derleme şeklindeki çalışmalarında yağ sektörü ürün ve atıklarının yakılması sonucunda ortaya çıkabilecek emisyonların çevre ve insan sağlığı üzerindeki potansiyel etkilerinin değerlendirilmesini irdemişlerdir.



Çeşitli biyokütlelerin katalizörsüz koşulda farklı tip piroliz reaktörlerinde hızlı pirolizine ilişkin literatürdeki çalışmalar incelendiğinde, hızlı piroliz işleminin, geleneksel (yavaş) piroliz yöntemine kıyasla çok daha yüksek sıvı ürün veriminin elde edilmesine sebep olduğu belirlenmiştir.

Yorgun, Şensöz ve Koçkar (2001), farklı piroliz sıcaklıklarında ve parçacık boyutunda azot atmosferi altında boru tip bir reaktör kullanarak ayçiçeği pres yağı posasının flaş piroliz deneylerini gerçekleştirmişlerdir. Ürün verimlerinin piroliz sıcaklığından önemli ölçüde etkilendiği tespit etmişler ve genel olarak, belli bir sıcaklığa kadar sıcaklık artışıyla verimlerinde arttığını fakat belli bir sıcaklıktan sonra verim düşüşü saptandığı belirtilmiştir. En yüksek piroliz sıvısı verimini; 550°C'lik piroliz sıcaklığında %45 olarak saptamışlardır. Daha yüksek piroliz sıcaklığında yapılan denemelerde (700°C) yağ verimini %30 olarak belirlemişlerdir.

Şensöz (2003) tarafından yapılan çalışmada çam kabuğu (*Pinus brutia Ten.*) biyokütlesi kullanılmıştır. Sıcaklık ve ısıtma hızının ürünlerin verimleri ve bileşimleri üzerindeki etkileri araştırıldı. Piroliz çalışmaları, 300°C ila 500 °C arasındaki reaktör sıcaklıkları kullanılarak, 7°C ila 40°C ısıtma oranları ile gerçekleştirildi. Ürün verimleri, proses koşullarından önemli ölçüde etkilenmiştir. Sıvı ürün veriminin maksimum olduğu 450 °C'de elde edilen biyo-yağ analiz edildi. Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi ile karakterize edildi. Ayrıca, katı ve sıvı ürünler elemental bileşimlerini ve kalorifik değerlerini belirlemek için analiz edilmiştir. Biyo-yağın kimyasal fraksiyonlanması, sadece düşük miktarlarda hidrokarbon bulunduğunu, oksijenli ve polar fraksiyonların baskın olduğunu gösterdi. Isıtma değeri 31.03 MJ kg<sup>-1</sup> olan biyo-yağın ampirik formülü CH<sub>1.43</sub>O<sub>0.332</sub>N<sub>0.0013</sub> olarak kurulmuştur.

Ateş, Pütün ve Pütün (2004), sabit yataklı bir reaktör kullanarak susam saplarının hızlı pirolizini gerçekleştirmişlerdir. Piroliz işlemini azot atmosfer koşulunda 200 cm<sup>3</sup>/dak azot debisi kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Piroliz sıcaklığı, parçacık boyutu, ısıtma hızı ve azot akış hızının elde edilen piroliz ürünleri verimi üzerine etkilerini saptamışlardır. Maksimum sıvı ürün verimini ise 550°C piroliz sıcaklığı, 500°C/dak ısıtma hızı şartlarında %37.20 olarak belirlemişlerdir.

Tsai, Lee ve Chang (2006), indüksiyon ısıtmalı tip hızlı piroliz reaktörü kullanarak pirinç sapı, şeker kamışı posası ve hindistancevizi kabuklarının pirolizi üzerine araştırma yapmışlardır. Piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı, alıkonma sürelerinin ürün verimi ve piroliz

ürünlerinin kimyasal bileşimi üzerine etkilerini saptamışlardır. Denemeler sonucunda, maksimum sıvı yağ veriminin, 500°C'lik piroliz sıcaklığı, 200°C/dak'lık ısıtma hızı, <0.5 mm partikül büyüklüğü ve 2 dakika tutma süresi koşullarında elde edildiğini saptamışlardır. Elde ettikleri sıvı ürünlerin kimyasal karakterizasyonu sonucunda bu ürünün büyük oranda (%65'den büyük) su içerdiğini, karbonil gruplarını oluşturan oksijenli hidrokarbonların içeriğinin oldukça az olduğunu ve sıvı ürünün ısıl değerinde düşük olduğunu belirlemişlerdir.

Uzun, Pütün ve Pütün (2006), soya posasını hammadde olarak kullanarak hızlı piroliz işlemi yapmışlardır. Elde edilen ürün verimlerini ve bunların bileşimini saptamışlardır. 400-700°C sıcaklık aralığında gerçekleştirdikleri denemeler sonucunda en yüksek sıvı ürün verimini 550°C sıcaklıkta, 200 cm<sup>3</sup> /dak azot debisinde, 0.425<Dp parçacık boyutu ve 700°C/dak ısıtma hızı koşullarında %42.83 olarak belirlemişlerdir. Analizler sonucunda elde ettikleri sıvı ürün fraksiyonlarının kullanılmakta olan taşıt yakıtları ile benzer özellikte olduğunu bildirmişlerdir.

Biyokütlelerin farklı katalizörler kullanılarak ve farklı tip piroliz reaktörlerinde hızlı pirolizine ilişkin literatürler incelendiğinde, katalizör çeşidinin ve katalizör yüzdesinin elde edilen sıvı verimleri ve bu sıvıların bileşimleri üzerinde farklı şekillerde etkili oldukları belirlenmiştir.

Ateş ve Pütün (2003), Euphorbiarigida biyokütlesinin sabit yataklı reaktörde katalizörlüpirolizini gerçekleştirmişlerdir. Katalizör olarak Ege bölgesinde kolayca bulunabilen doğal zeolit (klinoptilolit) kullanılmıştır. Denemeler farklı sıcaklıklarda yapıp en yüksek verimin elde edildiği; 550°C piroliz sıcaklığı, 0.55 mm parçacık boyutu, 400 cm<sup>3</sup>/dak azot akış hızı, %20 katalizör koşulu tercih edilmiştir. Çalışmada, değişik katalizör yüzdelерinin ürün verimine etkileri araştırılmıştır. Bununla birlikte elde edilen ürünün sentetik yakıt ve kimyasal hammadde kaynağı olabilirliği sonucuna ulaşmak istenmiştir. Yapılan araştırmalar sonucunda en yüksek sıvı verimi %20 oranında katalizör ilavesinin yapılması durumunda %33 olarak elde edilmiştir. Bu duruma bakarak katalizörün sıvı ürün verimine pozitif etki yarattığını belirtmişlerdir. Ayrıca azot ortamında katalizörlü pirolizden elde edilen sıvının yapısal olarak, özellikle kimyasal endüstriler için bir girdi olabileceğini ve sentetik sıvı yakıt olarak da değerlendirilebilme imkanının olduğunu belirtmişlerdir.

Judit vd. (2005) tarafından bildirildiğine göre kaliteli biyo-yağın etkili kullanımı, depolama, nakliye ve kullanım sırasında başlangıç özelliklerini korumasını gerektirir. Talihsiz bir şekilde, bazı biyo-yağlar depolama altında hızla bozulur. Daha iyi bir biyo-yağ kalitesi için yapılan çalışmada ladin ağacını hammadde olarak kullanmışlardır. Çalışmada MCM-41 tipi 4 katalizör kullanmışlardır. Katalizör kullanımı, fenol verimini ve hidrokarbon verimini hafifçe artırır. MCM-41 tipi katalizörün, ladin ağacının piroliz ürünleri üzerindeki etkisi, katalizörün boşluklarının büyüklüğü ile ilişkili olduğunu gözlemlemişlerdir. Ladin ağacını pirolize etmişler, buharı ahşaba yerleştirdikleri bir katalizör tabakasından geçirmişlerdir. Bu set, piroliz ürünlerinin yoğunlaşmasını önlemek ve oluşan uçucu maddelerin ikincil reaksiyonlara girmeden önce biyo-yağın yükseltilmesi ve katalizörden geçmesini sağlamak için seçmişlerdir. Alüminosilikatmezo-gözenekli katalizinin biyo-yağların kalitesini iyileştirip iyileştiremeyeceğini bulmak için dört MCM-41 tipi katalizör, değiştirilmemiş, geçiş metali (Cu) modifiye edilmiş ve büyütülmüş gözenekli hali uygulanmıştır. Gözenek boyutu genişlemesi ve geçiş metal katılması, piroliz ürünleri arasında asetik asit ve su verimini azaltır. K3'teki gözenekler, K2 katalizöründen daha büyüktür. (K1), muhtemelen K1 ve K2'nin gözenek boyutları benzerdir. Daha büyük bir gözenek (K3) ile hazırlanan Al-MCM-41 katalizörü veya Cu içeren katalizör (K4) kullanıldığında daha yüksek moleküler kütle ürünlerinin elde edilmesi sonucuna varmışlardır.

Aho vd. (2008) çam ağacı biyokütlesinin pirolizi ile kullanılan zeolitlerin etkisi üzerine çalışmışlardır. Katalitik pirolizi 450°C'de akışkan yataklı reaktörde gerçekleştirmişlerdir. Reaktörde yatak malzemesi olarak farklı asidik zeolit katalizör yapıları kullanılmıştır. Beta, Y, ZSM-5 ve Mordenit'in proton formları çamın pirolizinde katalizör olarak test edilirken, katalitik olmayan piroliz deneylerinde referans malzemesi olarak kuvars kumu kullanıldı. Farklı asidik zeolit katalizörlerin uygulanması piroliz ürünlerinin verimini etkilemiştir. H-ZSM-5-23 zeolit en yüksek sıvı verimini verirken, kuvarslar üzerinde piroliz ve kabaca aynı oranda yağ fakat daha düşük su içeriği üretti. ZSM-5 üzerinde asitlerin ve alkollerin oluşumu daha düşük iken, test edilen diğer zeolitlere göre daha yüksek ketonların oluşumu belirlenmiştir. Mordenit üzerinde sadece küçük miktarlarda poliamatik hidrokarbonlar oluşmuş ve katalitik olmayan biyo-yağda hiç PAH tespit edilmemiştir. İlk yapıları kademeli bir sıcaklık uygulaması ile değiştirmeden kullanılan zeolitleri yeniden kullanmanın mümkün olabileceği sonucuna varmışlardır.

Alma, Yoshioka, Yao ve Shiraishi (1995) HCl'nin katalizör olarak kullanımını üzerine çalışmışlardır. Huş ağacı odununu, bir otoklavda 2 saat boyunca 150 °C sıcaklıkta hidroklorik asit (HCl) kullanılarak fenol varlığında sıvılaştırıldı. HCl asidinin, deney koşulları altında ahşabın hidroksifenilasyonu için etkili bir katalizör olarak kullanılabilmesi bulunmuştur. Çalışmada, sıvı katalizör konsantrasyonunun ve fenol/odun oranının sıvılaştırma üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Sonuçlar, daha az kalıntı oranı ve yeterli miktarda kombine fenol elde etmek için fenol-odun oranının ve konsantrasyonun belirli bir dereceye kadar artırılması gerektiğini göstermiştir. Fenillenmiş odunlar, 134.4 ila 199.8 aralığındaki görünür akış sıcaklıkları, ticari bir novolak reçinesinden daha yüksektir. Ayrıca, sıvılaştırma reaksiyonu sırasında HCl konsantrasyonundaki artışlar, ortaya çıkan fenolatlanmış ağaçların görünen akış sıcaklığında artışa neden olmuştur. Bununla birlikte, sıvı oranındaki değişiklikler, belirgin değişikliklere neden olmamıştır.

Chen vd. (2008) tarafından yapılan çalışmada sekiz inorganik katkı maddesinin çam odun talaşının mikrodalga ısıtması ile pirolizi üzerindeki katalizör etkileri araştırılmıştır. Çam odun talaşının pirolizi azot gazıyla 470°C'de mikrodalga ile ısıtılarak gerçekleştirilmiştir. Sekiz inorganik katkı maddesi (NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, NaCl, TiO<sub>2</sub>, HZSM-5, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>) piroliz üzerindeki katalitik etkileri açısından araştırıldı. Sekiz katkı maddesinin tümü, katı ürün verimini büyük ölçüde arttırdı ve gazlı ürün verimlerini azalttı. Sıvı ürünlerin verimleri dramatik değişime maruz kalmamıştır. Pirolizden üretilen yoğunlaştırılmaz gazlar esas olarak H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO ve CO<sub>2</sub>'den oluşur. Sekiz katkı maddesinin tamamı bu gazları daha önce evrimleştirmiş ve aralarında dört sodyum katkı maddesi en belirgin etkiye sahiptir. Tüm katkı maddeleri CH<sub>4</sub> ve CO<sub>2</sub> miktarını azaltırken, NaCl, TiO<sub>2</sub> ve Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> hariç tümü H<sub>2</sub> artışını ve Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> ve HZSM-5 hariç hepsi CO miktarının azalmasına etki etmiştir. Alkali sodyum bileşikleri NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ve Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> en çok H<sub>2</sub> oluşumunu desteklemiştir. İşlenmemiş numunenin pirolizinden ve H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ve Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> hariç tüm katkı maddeleri ile muamele edilmiş numunelerden sıvı ürünlerde en bol bulunan organik bileşen asetondur. Dört sodyum bileşiğinin tamamı asetol oluşum reaksiyonunu desteklemektedir ve seçim artırıcı etki NaOH > Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> > Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> > NaCl sırasını takip etmektedir. TiO<sub>2</sub>, asetol oluşumuna karşı çıkar, HZSM-5'in asetol oluşumu üzerinde belirgin bir etkisi yoktur. Sıvı ürünlerde H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ve Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> ile muamele edilmiş numunelerin pirolizinden tanımlanan iki baskın organik bileşen hem furfural hem de 4-metil-2-metoksi-fenoldür. Asetol oluşumu için olası bir yol ve geçici olarak önerilmektedir.

Gerçel (2011) tarafından yapılan çalışmada devedikeni (*Onopordumacanthium*)'nin sıvı yakıt üretiminde kullanılabilirliği araştırılmıştır. Deneyleerde ısıtma oranı, piroliz sıcaklığı ve katalizör kullanım oranı gibi parametrelerin ürün verimine etkilerine bakılmıştır. Katalizör olarak sepiyolit kullanılmıştır. Deneyleer, 7°C /dak ve 40°C /dak ısıtma hızına, 350, 400, 500, 550 ve 700°C 'ye sahip piroliz sıcaklığına ve 0.6 <Dp<0.85 mm partikül boyutuna sahip statik bir atmosferde gerçekleştirildi. Katalizör deneyleeri, 40°C /dk'lık bir ısıtma oranı, 550 °C 'likpiroliz sıcaklığı ve 0.6 <Dp<0.85 mm'lik partikül büyüklüğü ile statik bir atmosferde gerçekleştirilmiştir. Bu şartlarda biyo-yağ verimi, 550 °C piroliz sıcaklığında %10 sepiyolit katalizör kullanılarak, 40°C /dak ısıtma oranı ve 0.6 <Dp<0.85 mm partikül büyüklüğü ile %18.5'ten %27.3'e yükselmiştir. Biyo-yağ veriminin, katalizör kullanımından sonra yaklaşık %48.0 oranında artmıştır. Biyo-yağ üzerinde yapılan kromatografik ve spektroskopik çalışmalar yenilenebilir yakıt ve kimyasal hammadde olarak kullanılabilir sonucunu vermiştir.

Pütün, Uzun ve Pütün (2006) tarafından yapılan çalışmada pamuk tohumu kekinin katalizlenmişpirolizi, farklı deney koşulları altında incelenmiştir. Araştırılan değişkenler piroliz sıcaklığı, zeolit içeriği ve süpürme gazı akış hızıdır. Deneyleer izotermal olarak gerçekleştirildi. Piroliz ürünleri olarak sıvı, gaz ve kömür elde edildi. Bu ürünlerin dağılımları dört farklı piroliz sıcaklığında çeşitli içerikler (ağırlıkça %1, 5, 10, %20 hammadde) için belirlenmiştir. Elde edilen maksimum sıvı verimi, katalizör olarak klinoptilolit (%20 hammadde) varlığında 100 cm<sup>3</sup> dk<sup>-1</sup>'lik bir gaz akış hızı ile 550°C 'lik bir piroliz sıcaklığında %30.84'tür. Pirolitik ve katalitik sıvı ürünler, baskın kimyasal sınıfları ve mevcut ana bileşiklerin kimliklerini belirlemek için ayrıntılı olarak analiz edildi. Çalışmanın sonuçlarına göre, doğal zeolit üzerinde katalitik piroliz ile elde edilen biyo-yağ, daha önce katalitik olmayan işlemlerle elde edilenlere göre önemli ölçüde alifatik ve aromatik fraksiyonlar içeren yüksek alifatik bir ürün sunmaktadır.

Pütün (2010) tarafından yapılan çalışmada biyokütle kaynağı olarak pamuk tohumu seçilmiştir. Farklı piroliz sıcaklıklarında ve farklı gaz (N<sub>2</sub>) akış hızları altında boru şeklindeki sabit yataklı bir reaktörde piroliz işlemi yapıldı. Katalizörsüz ortamda, maksimum biyo-yağ verimi 550°C'de %48,30 olarak, 200 mL dak<sup>-1</sup> gaz akış hızı ile elde edildi. Optimum koşullarda, biyokütle numunelerinin katalitik pirolizi, çeşitli miktarlarda MgO katalizörü (ağırlıkça %5, 10, 15 ve %20 hammadde) ile gerçekleştirildi. Katalizör ilavesi, biyo-yağ miktarını azaltmış, ancak kalorifik değer, hidrokarbon dağılımı ve oksijenli grupların uzaklaştırılması açısından biyo-yağ kalitesini arttırmıştır. Kullanılan katalizör miktarının

arttırılmasının, gaz ve kömür verimlerinin artmasına karşın, yağ verimini düşürdüğü gözlenmiştir. Optimum koşullarda elde edilen biyo-yağlar alifatik, aromatik ve polar alt fraksiyonlara ayrıldı. Kolon kromatografisinin uygulanmasından sonra biyo-yağlar elemental, FT-IR ve H-NMR analizlerine tabi tutuldu. Biyo-yağların alifatik alt fraksiyonları GC-MS ile analiz edildi. Katalitik piroliz yoluyla elde edilen yakıtın esas olarak dizel aralığındaki düşük ağırlıklı hidrokarbonlardan oluştuğu sonucuna varıldı. Son olarak, elde edilen sonuçlar petrol fraksiyonları ile karşılaştırılmış ve sıvı yakıtlar için potansiyel bir kaynak olarak değerlendirilmiştir.

Veses vd. (2015) odun biyokütlesinin katalitik pirolizi ile yükseltilmiş biyo-yağların üretimi, düşük maliyetli malzemeleri katalizör olarak kullanan bir burğu reaktöründe incelenmiştir. Bu malzemeler arasında çeşitli kil mineralleri (sepiyolit, bentonit ve attapuljit) ve kırmızı çamur olarak bilinen alümina üretiminden endüstriyel bir atık vardı. Sıcaklığın etkisi (400-500°C) ve katalizörün biyokütle oranına etkisi (ağırlıkça 3:1–1:6) de analiz edilmiştir. 450°C'lik bir sıcaklık ve en düşük katalizör oranı (ağırlıkça 1:6), biyo-yağ üretimi için pirolizi amaçlayan en uygun koşul olarak seçilmiştir. Katalizör/biyokütle oranı, katalizör ilavesindeki fazlalığın sıvı üretimini düşürdüğü ve kömür verimi arttığı için kritiklere neden oldu. Seçilen koşullar altında, test edilen katalizörler, elde edilen biyo-yağın yakıt olarak özelliklerini (viskozite, asitlik, oksijen içeriği ve kalorifik değer) geliştirdi. Her katalizör için, organik sıvı fraksiyonunun viskozitesi azaldı (bentonit durumunda %34'e kadar), daha düşük olan ısıtma değeri arttı (kırmızı çamur testlerinde %20'ye kadar). Asidite ile ilgili olarak, sepiyolit ve kırmızı çamur toplam asit sayısında bir azalma meydana getirmiştir (sırasıyla %29 ve %23 civarında). Yaşlanma testinden sonra organik fraksiyonun stabilitesi (eşdeğer ile uzun süreli depolama) da her katalizör tarafından geliştirildi.

Wang vd. (2006) altı inorganik bileşik, yani  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  ve HZSM-5, termal analiz deneyleri ile üç biyokütle türünün pirolizi üzerindeki katalitik etkileri; çam ağacı, pamuk sapı ve köknar ağacı açısından araştırılmıştır. Sonuçlar,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  ve  $\text{NaCl}$  üç çeşit biyokütlenin pirolizinde daha düşük sıcaklık bölgelerinde devolatilizasyonun gerçekleştiğini,  $\text{TiO}_2$  ve HZSM-5'in pamuk sapının pirolizinde daha yüksek sıcaklık bölgelerinde meydana geldiğini ve çam ağacı ve köknar ağacının piroliz sıcaklıkları üzerinde belirgin bir etkisi olmadığını göstermektedir.  $\text{NaOH}$  ve  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ve  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  bazik katalizörleri, maksimum ağırlık kaybı oranlarını düşürürken,  $\text{NaCl}$  ve HZSM-5 arttı ve  $\text{TiO}_2$  bunlar üzerinde belirgin bir etki yaratmadı. Dört sodyum bileşiği, üç çeşit

biyokütleninpirolizini daha ekzotermik hale getirdi; tüm yönleriyle katalitik etkileri kabaca birbirleri ile ilişkili ve katalizörlerin bazikliğı ve asitliğı ile ilişkileri önceden tarif edilmiş ve analiz edilmiştir.

Chongli ve Xiaomin (2004) tarafından yapılan çalışmada Çin Tırpan ağacı (*Cunninghamialanceolata*), *Fraxinusmandshurica*, Çin Kızılçamı (*Pinusmassoniana*) ve *Populustomentosacarr*biyokütlelerininpiroliz işlemi yapılmıştır. Katalizörlü ve katalizörsüzpiroliz yapılmış ve 553,15-633,15 K reaksiyon sıcaklığı aralığı uygulanmıştır. Deneysel sonuçlar, lignin içeriğinin, katalitik olmayan pirolizde sıvılaştırma ürünlerinin verimi üzerinde büyük bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir. Katalizör olarak  $K_2CO_3$  eklenmesi, test edilen tüm odunlar için kalıntı verimini önemli ölçüde azaltabilirken, ağır yağ verimi üzerindeki etkisi, azalan lignin miktarlarıyla zayıflar. Çalışma, katalitik piroliz işleminde test edilen tüm ahşap numuneleri için %10'luk bir kalıntı verimi ile birleştirilmiş %30 ağır yağ veriminin elde edilebileceğini göstermektedir.

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Materyal

##### 3.1.1. Piroliz Denemelerinde Kullanılan Biyokütle

Piroliz denemelerinde biyokütle materyali olarak Trakya bölgesinde yetiştirilen ayçiçeğinin yağa işlenmesi sonucu elde edilmiş olan yağ fabrikası artığı olan ayçiçeği posası (küsperi) kullanılmıştır. Ayçiçeği posasının kısa (proximate) analizleri N.K.Ü. Ziraat Fakültesi Biyosistem Mühendisliği Bölümü Laboratuvarında ve elementel analizleri (ultimate) ve ısı değer analizi ise özel bir laboratuvarında gerçekleştirilmiş olup, analiz sonuçları Çizelge 3.1'deki gibidir.

Çizelge 3.1. Ayçiçeği posasının özellikleri

<b>Analizler</b>	
Nem içeriği (%)	5,92
Kül içeriği (%)	6,08
Uçucu Madde (orjinal baz, %)	71,3
Sabit Karbon içeriği (%)	16,7
Karbon içeriği (%)	42,06
Hidrojen içeriği (%)	6,26
Azot içeriği (%)	6,93
Oksijen içeriği (%)	44,75
Sülfür içeriği (%)	0
Üst ısı değer (MJ/kg)	17,13



### 3.1.2. Katalizörlü Piroliz Denemelerinde Kullanılan Katalizör

Yapılan literatür araştırmaları göstermiştir ki doğal zeolitler katalizör olarak kullanılmaktadır. Piroliz denemelerinde de doğal bir zeolit olan klinoptilolit katalizör olarak kullanılmaktadır (Ateş ve Pütün 2003). Klinoptilolit silika ve alümina tetrahedranın mikro gözenekli bir düzenlemesinden oluşan doğal bir zeolittir. Karmaşık formüle sahiptir:  $(Na, K, Ca)_{2-3}Al_3(Al, Si)_2Si_13O_{36} \cdot 12H_2O$ . Mohs sertliği 3.5 ila 4 ve özgül ağırlığı 2.1 ila 2.2 olan beyaz, yeşil ila kırmızımsı tabular monokliniktektosilikat kristalleri olarak oluşur. Şekil 3.1'de mikroskop görüntüsü verilen klinoptilolit, genellikle tuf içinde volkanik cam parçalarının bir devitrifikasyon ürünü olarak ve bazaltlarda, andezitlerde ve riyolitlerde vezikül dolguları olarak görülür (Anonim, 2020) ve kafes şeklindeki yapısı, iyon değişimi ve kimyasal reaksiyonlar için geniş iç ve dış yüzey alanı oluşurmaktadır.

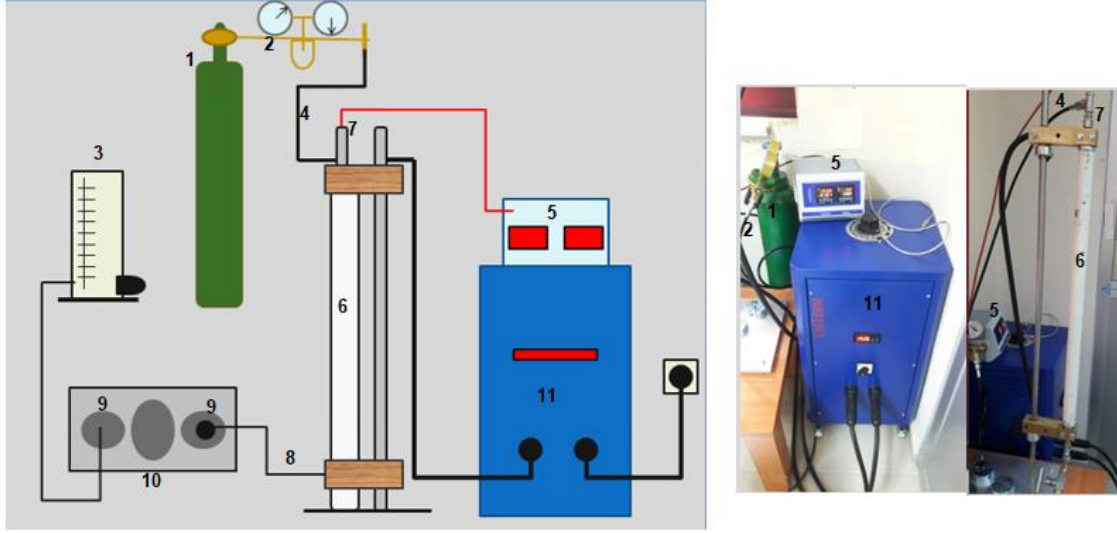


Şekil 3.1. Klinoptilolit (Anonim, 2020)

### 3.1.3. Hızlı Piroliz Sistemi

Katalizörlü ve katalizörsüz koşullarda piroliz denemelerinin yapılması için kullanılan ince borusal sabit yataklı hızlı piroliz sisteminin şematik görünümü ve sistemi oluşturan parçalar Şekil 3.2'de görölmektedir. Hızlı piroliz reaktörü, 800 °C sıcaklıkta ve maksimum 50 bar çalışma basıncında çalışabilmektedir. Ünitede ısıtma hızı dakikada 800 °C sıcaklık artışı düzeyine kadar ayarlanabilmektedir. Paslanmaz ince borusal çelik reaktörün haznesi 1000x10

mm boyutlarındadır. Piroliz gazının yoğunlaştırılması için su tesisatına bağlanabilir yoğunlaştırma ünitesi bulunmaktadır. Süpürücü gaz olarak azot gazı kullanılmaktadır ve kullanılacak gazın debisi azot tüpüne bağlanan bir akış ölçer kullanılarak ayarlanmaktadır.



Şekil 3.2. Hızlı piroliz ünitesi ve parçaları (1: Azot tüpü, 2 ve 4: Azot gaz akış hattı, 3: Akışölçer, 5: Sıcaklık ve ısıtma hızı kontrol ünitesi, 6: Reaktör, 7: Sıcaklık ölçer, 8: Piroliz gazı akış hattı, 9: Sıvı toplama kapları, 10: Yoğunlaştırma (soğutma) ünitesi, 11: Güç kaynağı)

### 3.1.4. Kısa Analizlerin Gerçekleştirilmesi İçin Kullanılan Ekipmanlar

Posa ve biyokömür örneklerinin kısa (proksimit) analizlerinin gerçekleştirilmesi için Şekil 3.3'te görülen sıcak havalı etüv ve kül fırını kullanılmıştır. Örneklerin nem içeriklerinin saptanması amacıyla, N.K.Ü. Ziraat Fakültesi Biyosistem Mühendisliği Laboratuvarında bulunan DryingOven marka, DHG-9055A model sıcak havalı etüv kullanılırken, kül, sabit karbon ve uçucu madde içeriklerinin saptanması için de N.K.Ü. Ziraat Fakültesi Biyosistem Mühendisliği Bölümünde bulunan Nüve marka, MF110 Model kül fırını kullanılmıştır.



(a)



(b)

Şekil 3.3. Kısa analizler için kullanılan etüv (a) ve kül fırını (b)

### 3.1.5. Piroliz Gaz Örneklerinin Saptanması İçin Kullanılan GC

Piroliz işlemi sonunda elde edilmiş olan piroliz gazının bileşiminde bulunan gazların hacimsel yüzdelerini saptamak için N.K.Ü. Ziraat Fakültesi, Biyosistem Mühendisliği Bölümü laboratuvarlarında bulunan AGILANT 7890B marka gaz kromatografi cihazı kullanılmıştır. Piroliz sisteminde yoğunlaştırma ünitesi sonundan şırınga yardımıyla alınan gaz örnekleri GC cihazına manuel olarak enjekte edilmiştir. Cihaz için oluşturulmuş online data analiz yazılımı kullanılarak gaz içeriklerinin sonuçları kaydedilmiştir. GC ölçümleri için taşıyıcı gaz olarak yüksek saflıkta Argon, cihaz üzerindeki pnömatik valflerin sağlıklı çalışabilmesi için de kuru hava tüpü kullanılmıştır. Cihazın ölçüm metodu oluşturularak kalibre edilmesi için kullanılan referans gaz tüpü, kuru hava ve argon tüpleri Şekil 3.4'te görülmektedir.



Şekil 3.4. Gaz analizlerinde kullanılan gaz kromatografi cihazı, yüksek saflıkta argon ve kuru hava tüpleri, referans gazı tüpü

## 3.2. Yöntem

### 3.2.1. Piroliz Denemelerinin Yürütülmesi

Piroliz denemeleri hem katalizörlü hemde katalizörsüz olarak 3 farklı piroliz sıcaklığında (400, 500 ve 600 °C) ve 3 farklı ısıtma hızında (100, 200 ve 300 °C/dak) gerçekleştirilmiştir (Çizelge 3.2). Katalizörlü ve katalizörsüz koşullarda gerçekleştirilmiş olan bu denemelere ilişkin kodlar da Çizelge 3.2' de verilmiştir. Katalizör kullanılan piroliz denemelerinde 3 farklı katalizör yüzdesi denenmiştir (%5, %10 ve %15) (Çizelge 3.2). Sürükleyici gaz olarak azot gazının debisi tüm deneme koşullarında 100 cm<sup>3</sup>/dak olarak ayarlanmıştır. Yapılan ön denemelerde gaz çıkış süresinin 10 dakika süresince devam ettiği gözlenmiştir ve piroliz sıcaklığında bekletme süresi 10 dakika olarak belirlenmiştir.

Çizelge 3.2. Piroliz denemelerinde uygulanan değişkenler

	Sıcaklık (°C)- Isınma Hızı (°C/dk)	Deneme Kodları	Katalizör oranı (%)
<b>Katalizörsüz Koşul</b>	400-100	NK 1.1	0
	400-200	NK 1.2	0
	400-300	NK 1.3	0
	500-100	NK 1.4	0
	500-200	NK 1.5	0
	500-300	NK 1.6	0
	600-100	NK 1.7	0
	600-200	NK 1.8	0
	600-300	NK 1.9	0
<b>Katalizörlü Koşul</b>	400-100	K 2.1	5
	400-200	K 2.2	10
	400-300	K 2.3	15
	500-100	K 2.4	5
	500-200	K 2.5	10
	500-300	K 2.6	15
	600-100	K 2.7	5
	600-200	K 2.8	10
	600-300	K 2.9	15

### 3.2.2. Piroliz Ürün Verimlerinin Saptanması

Piroliz deneylerinde katı, sıvı ve gaz ürün verimleri (%) aşağıda verilmiş olan eşitlikler kullanılarak hesaplanmıştır (Erdoğan, 2018).

$$\text{Katı Ürün Verimi (\%)} = (\text{Katı Ürün Miktarı/Beslenen Biyokütle}) \times 100 \quad (3.1)$$

$$\text{Sıvı Ürün Verimi (\%)} = (\text{Sıvı Ürün Miktarı/Beslenen Biyokütle}) \times 100 \quad (3.2)$$

$$\text{Piroliz Gazı Verimi(\%)} = 100 - (\text{Katı ürün Verimi} + \text{Sıvı ürün Verimi}) \quad (3.3)$$

### 3.2.3. Posa ve Biyokömür Örneklerinin Özelliklerinin Saptanması

#### 3.2.3.1. Kısa Analizlerin Gerçekleştirilmesi

Kısa analizler kapsamında hammadde ve biyokömür örneklerinin nem, kül, sabit karbon ve uçucu madde yüzdeleri belirlenmiştir. Nem içeriğinin saptanması için yaklaşık 5 g örnek tartılıp, tüm örnekler için 3 tekerrürlü işlem uygulanmıştır. Örnek kapları tartılarak ve daraları kaydedilmiştir. Örnekler sabit ağırlığa gelinceye kadar (yaklaşık 24 h) 105±2°C sıcaklıkta kurutma fırınında kurutulmuş, daha sonra, kurutma fırınından alınan örnekler desikatörde bekletilip tekrar tartılarak ağırlıkları kaydedilmiş ve aşağıdaki eşitlik yardımı ile örneklerinin nem içerikleri yaş bazda yüzde (%) olarak hesaplanmıştır. Nem içeriği kurutmadan önceki ve kurutmadan sonraki örnek ağırlığına bağlı olarak aşağıdaki bağıntı ile hesaplanmıştır (Öztop ve Aktaş, 2012).

$$N_i = \frac{M_{\text{top}} - M_{\text{kuru}}}{M_{\text{top}}} \times 100 \quad (3.4)$$

Burada;

$N_i$  : Posa örneğinin nem İçeriği (% y.b.)

$M_{\text{top}}$  : Posa örneğinin başlangıçtaki kütlesi (su+kuru madde, g)

$M_{\text{kuru}}$  : Posa örneğinin kuru kütlesidir (g).

Kül içerikleri, EN14775 standardına uygun şekilde belirlenmiştir. Porselen krezeler 575±25°C' de kül fırınında 4 saat bekletilmiştir. Daha sonra desikatöre alınmış, soğutulmuş

ve tartım yapılmıştır. Tekrar kül fırınına yerleştirilip, sabit ağırlığa gelmesi beklenmiştir. Porselen krozeler sabit ağırlığa ulaşınca 0,5-2 g örnek (etüvde kurutulmuş) tartılmış ve fırına yerleştirilmiştir. Fırın sıcaklığı standarda uygun şekilde aşağıda belirtilen artış aralığı ile yükseltilmiştir ve aşağıdaki formül yardımıyla kül içeriği hesaplanmıştır.

$$\%Kül = \frac{Ağırlık_{Kroze+Kül} - Ağırlık_{Kroze}}{Ağırlık_{Kuru\ örnek}} \times 100 \quad (3.5)$$

Posa ve biyokömür örneklerinin uçucu madde ve sabit karbon yüzdelerini saptamak amacıyla örnekler 24 saat 105°C' de kurutulmuştur. 0.8-1g ağırlığında hazırlanmış olan örnekler seramik kaplara koyularak 600±50°C' de 6 dakika ve hemen arkasından 950±20°C' de 6 dakika kül fırınında tutulmuştur. Bu ısıl uygulamalardan sonra elde edilen örnekler tartılmış ve uçucu madde miktarı ilk ve son örnek ağırlıklarının farkından hesaplanmıştır (Akçay ve Aktaş, 2014). Sabit karbon yüzdesi (%SK) ise kül (%K) ve uçucu madde yüzdesine (%UM) bağlı olarak aşağıdaki eşitlik ile hesaplanmıştır (Akçay ve Aktaş, 2014).

$$\%SK = 100 - (\%K + \%UM) \quad (3.6)$$

### 3.2.3.2. Elemental Analizlerin Gerçekleştirilmesi

Hammadde ve biyokömür örneklerinin elemental analizleri (karbon, hidrojen, azot ve sülfür içerikleri), özel bir laboratuardan hizmet alımı yoluyla gerçekleştirilmiştir. Bu analiz için Elementar Marka: Vario Micro Cube Model elemental analiz cihazı kullanılmıştır. Oksijen içeriği ise karbon, hidrojen, azot, sülfür ve kül yüzdelere bağlı olarak aşağıdaki eşitlikten yararlanılarak hesaplanmıştır.

$$\%O = 100 - \%C - \%H - \%N - \%S - \%K \quad (3.7)$$

Burada;

O = Oksijen içeriği (%),

C = Karbon içeriği (%),

H = Hidrojen içeriği (%),

N = Azot içeriği (%),

S = Sülfür içeriği (%),

K = Kül içeriğidir (%).

### 3.2.3.3. Üst Isıl Değerin Hesaplanması

Biyokütle kaynağı olarak kullanılan ayçiçeği posasının ve elde edilen biyokömürlerin üst ısıl değerleri (HHVg) elemental içeriklerine bağlı olarak aşağıdaki eşitlik kullanılarak, modifiye edilmiş Dulong formülüne göre hesaplanmıştır (Mohanty vd., 2013).

$$\text{HHVg} = (0,335 * \%C) + (1,423 * \%H) - (0,154 * \%O) \quad (3.8)$$

### 3.2.3.4. SEM Görüntülerinin Elde edilmesi

Hammaddenin ve biyokömür örneklerinin yüzey özelliklerinin değişiminin mikroskopik olarak incelenmesi işlemi ve SEM görüntülerinin alınması için N.K.Ü. Merkezi Laboratuvarından hizmet alınmıştır. Görüntüler FEİ marka: QUANTA FEG 250 model taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak farklı büyütme oranlarında elde edilmiştir.

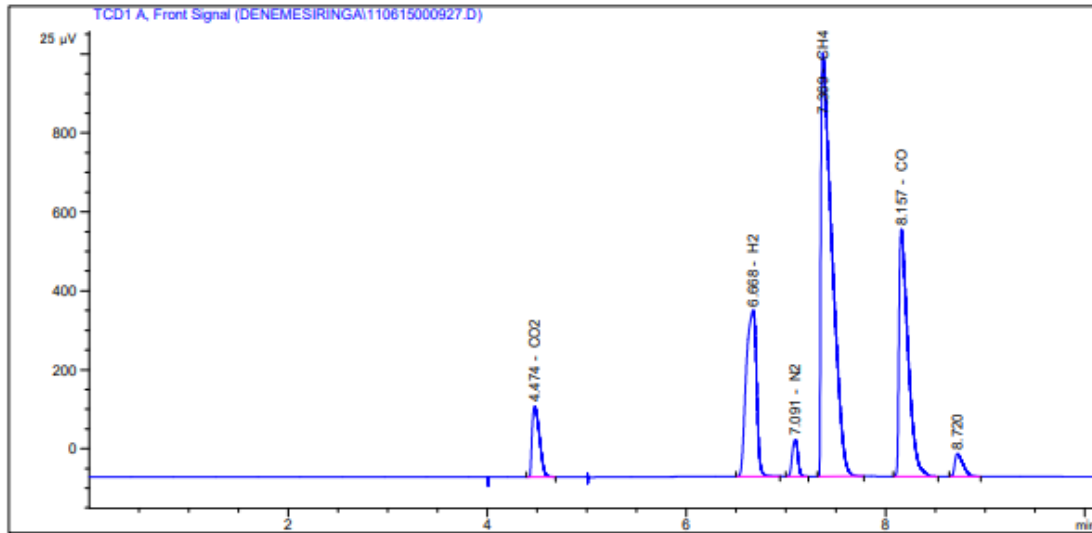
### 3.2.4. Piroliz Sıvı Örneklerinin Bileşimlerinin Saptanması

Piroliz denemeleri sonucunda elde edilecek olan sıvı ürünlerin kimyasal yapılarını belirlemek amacıyla GC-MS analizleri N.K.Ü. Merkezi Laboratuvarından hizmet alınarak Shimadzu marka QP2010-Ultra Model cihaz kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu sistem çok bileşenli karışımların bileşenlerinin belirlenmesinde kullanılan yüksek performanslı ve yüksek hızlı bir gaz kromatografisi kütle spektrometresi sistemidir. Gaz kromatografisinde karışımdaki maddeler birbirinden ayrıldıktan sonra iyonlaştırarak kütle spektrometresinde karışımdaki maddelerin kütlelerine bağlı olarak elementler tayin edilmektedir (Anonim t.y(a)).

### 3.2.5. Piroliz Gaz Örneklerinin Bileşiminin ve Isıl Değerlerinin Saptanması

Her denemede piroliz sıcaklığına çıkıldıktan hemen sonra yoğunlaştırma ünitesinden sonra eklenmiş olan gaz çıkış kısmından en az 3 tekerrürlü olarak gaz örnekleri alınmıştır. Analizler gerçekleşinceye kadarki süreçte gazın sızmasını önlemek için gaz örneğinin çekildiği şırıngalara streç film sarılmıştır. Piroliz gazının bileşiminde bulunan CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> ve N<sub>2</sub> gazlarının hacimsel yüzdeleri Şekil 3.5'te bir örneği görülen sonuç raporu şeklinde GC online data analiz yazılımı yardımı ile kaydedilmiştir.





Normalized Percent Report

---

Sorted By : Signal  
 Calib. Data Modified : 2/19/2020 3:55:36 PM  
 Multiplier : 1.0000  
 Dilution : 1.0000  
 Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs

Signal 1: TCD1 A, Front Signal

RetTime [min]	Type	Area [25 µV*s]	Amt/Area	Norm %	Grp Name
4.474	BB	916.17529	4.91680e-2	9.420348	CO2
6.668	BB	3020.36450	7.39110e-3	4.668473	H2
7.091	BB	362.38037	6.20076e-2	4.699109	N2
7.369	BB	8229.45020	1.60258e-2	27.580154	CH4
8.157	BB	3925.29346	6.53349e-2	53.631916	CO
Totals :				100.000	

Şekil 3.5. GC gaz analizi sonuç raporu örneği

Elde edilen bu gazın alt ısıl değeri ( $LHV_g$ ) üretilen gazın birim hacmindeki  $H_2$ ,  $CO$  ve  $CH_4$  bileşenlerinin molar oranları ve enerji içerikleri dikkate alınarak aşağıda verilen eşitlik ile hesaplanmıştır (Waldheim ve Nilsson 2001).

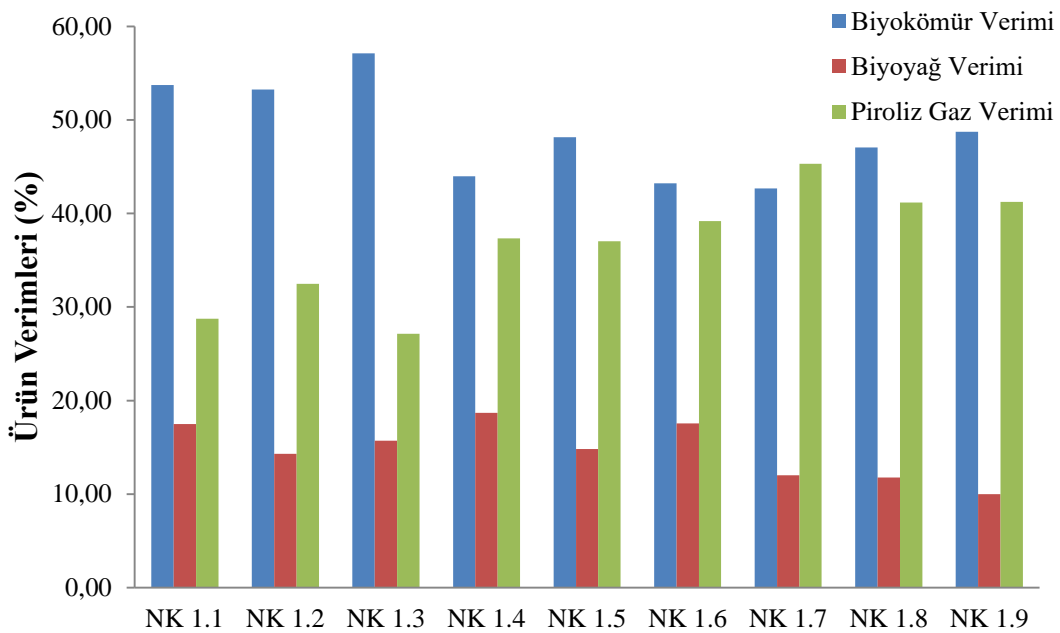
$$LHV_g = 10,8 \cdot \%H_2 + 12,63 \cdot \%CO + 35,8 \cdot \%CH_4 \quad (3.9)$$

Burada;  $LHV_g$  ( $MJ/Nm^3$ ) sentez gazın alt ısıl değeridir. Bileşenlerin enerji değerleri 1 atm basınç ve  $0^\circ C$  sıcaklık için aşağıda verilmiştir (Waldheim ve Nilsson 2001)

## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI

### 4.1. Ürün Verimlerine İlişkin Sonuçlar

Piroliz sıcaklığının ve ısıtma hızının ürün verimine etkisini incelemek amacıyla hazırlanan posa örneklerinin 400, 500, 600 °C piroliz sıcaklığı ve 100 °C/dk, 200 °C/dk, 300°C/dk ısıtma hızı koşullarında pirolizleri gerçekleştirilmiştir. Katalizör kullanılmadan yapılan piroliz işlemlerinden sonra elde edilmiş olan ortalama ürün verimleri Şekil 4.1’de verilmiştir. %5, %10 ve %15 oranlarında katalizör kullanılarak yapılan piroliz işlemlerinden sonra elde edilmiş olan ortalama ürün verimleri de Şekil 4.2’de verilmiştir.

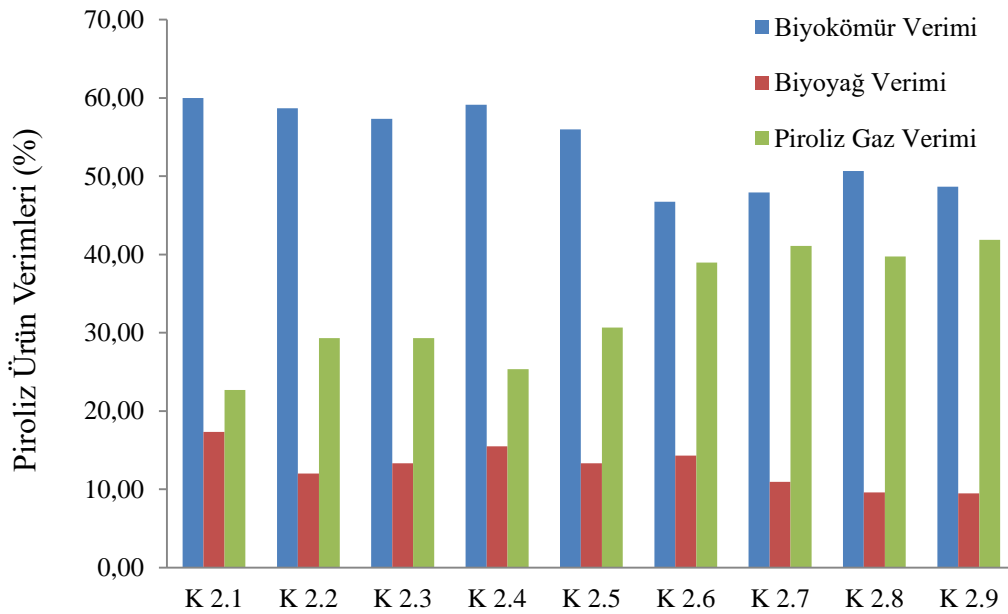


Şekil 4.1. Katalizörsüz koşulda elde edilen piroliz ürün verimleri

400 °C sıcaklıkta en yüksek katı verimi ısınma hızı 300°C/dk’da (NK 1.3), en yüksek gaz verimi ise 600 °C sıcaklıkta 100 °C/dk (NK 1.7) ısınma hızında elde edilmiştir. 500 °C sıcaklıkta en yüksek sıvı verimi 100 °C/dk ısınma hızında elde edilmiştir. Veriler göz önüne alındığında 600 °C sıcaklıkta, sıvı verimini düşerken gaz veriminde önemli bir artış görülmektedir. 600 °C sıcaklıkta en yüksek katı verimi 300 °C/dk ısınma hızında görülmüştür. Aynı sıcaklıkta en yüksek sıvı verimi 100 °C/dk ısınma hızında, gaz verimi ise yine aynı ısınma hızında elde edilmiştir.

Sıcaklık artışının 500 °C'den 600 °C'ye artışı sıvı ürün veriminin düşmesine neden olmuştur. Katı ürün verimi sıcaklık artışı ile nispeten düşüş göstermiştir. Gaz ürün verimi ise sıcaklık artışı ile artmıştır. Aynı ısınma hızlarında farklı sıcaklıklarda sıvı verimlerinde artış gözlenmiştir. 3 sıcaklıkta da 100 °C/dk ısınma hızlarında daha yüksek sıvı verimleri elde edilmiştir.

Yorgun vd. (2001), farklı piroliz sıcaklıklarında azot atmosferi altında boru tip bir reaktör kullanarak ayçiçeği pres yağı posasının flaş piroliz deneylerini gerçekleştirmişlerdir. Sonuçlarımızla benzer şekilde piroliz ürün verimlerinin piroliz sıcaklığından önemli ölçüde etkilendiği belirlenmişler ve genel olarak, belli bir sıcaklığa kadar sıcaklık artışıyla sıvı verimlerinin arttığını fakat belli bir sıcaklıktan sonra verim düşüşünün olduğunu saptamışlardır. Katalizörlü piroliz denemelerinde ısıtma hızının ürün verimine etkisi incelenmiştir. Bu piroliz denemelerinde de katalizörsüz koşulla aynı sıcaklık ve ısınma hızları uygulanmıştır. Isınma hızlarına ek olarak katalizör yüzdeleri %5, %10, %15 olarak seçilmiştir. Farklı katalizör oranlarında elde edilen piroliz ürün verimleri Şekil 4.2'de verilmiştir.



Şekil 4.2. Katalizörlü koşulda elde edilen piroliz ürün verimleri

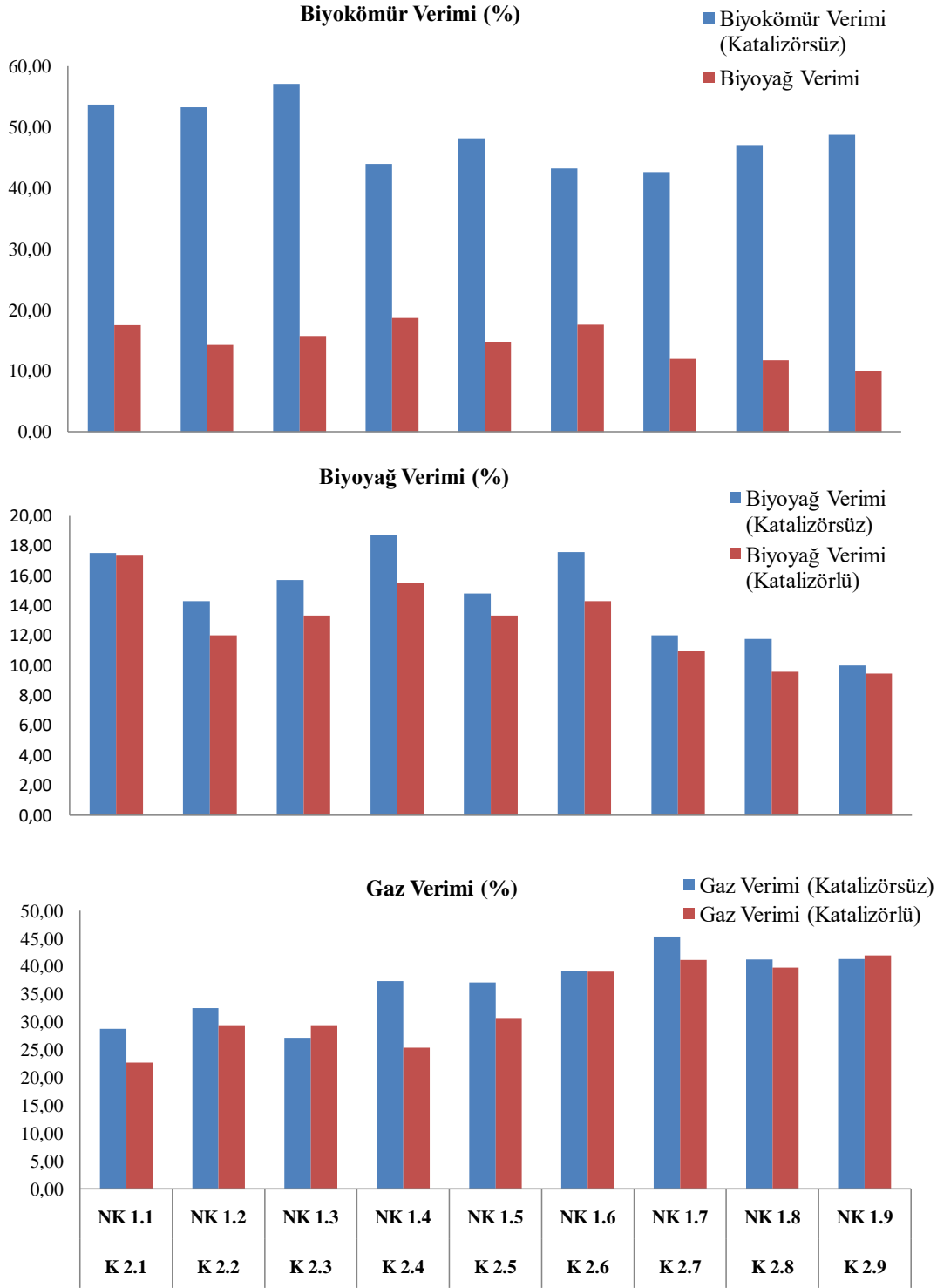
400 °C sıcaklıkta en yüksek katı verimi ısınma hızı 100 °C/dk'da, en yüksek gaz verimi 200 ve 300 °C/dk ısınma hızında, en yüksek sıvı verimi ise 100 °C/dk ısınma hızında

elde edilmiştir. 500 °C sıcaklıkta 3 ısınma hızında da yakın değerler alırken, en yüksek sıvı verimi 100 °C/dk ısınma hızında elde edilmiştir. Yine aynı sıcaklıkta en yüksek gaz verimi 300 °C/dk ısınma hızında elde edilmiştir. 600 °C sıcaklıkta en yüksek katı verimi 200 °C/dk ısınma hızında görülmüştür. Aynı sıcaklıkta en yüksek sıvı verimi 100 °C/dk ısınma hızında, gaz verimi ise 300 °C/dk ısınma hızında elde edilmiştir. Bu sıcaklık için katı veriminin yüksek olduğunu söylemek mümkündür.

Genel tabloya bakıldığında en yüksek katı ve sıvı verimi 100 °C/dk ısınma hızında, 400 °C sıcaklıkta elde edilmiştir. En yüksek gaz verimine ise 300 °C/dk ısınma hızında, 600 °C sıcaklıkta ulaşılmıştır.

Burada dikkat edilmesi gereken bir başka koşulda katalizör yüzdeleridir. Katalizör yüzdelerinin artması sıvı ürün veriminde bir miktar dalgalanmalara sebep olmuş, katı verimini düşürmüş ve gaz ürün veriminin artmasına neden olmuştur.

Katalizörlü ve katalizörsüz piroliz işlemleri sonucunda elde edilen ürün verimleri karşılaştırıldığında elde edilen katı ürün yüzdelerinin her iki koşuldada sıcaklık artışı ile azaldığı fakat katalizör kullanımının azda olsa tüm koşullarda katı ürün verimini arttırdığı belirlenmiştir. En yüksek katı ürün verimi 400 °C sıcaklıkta, 100 °C/dk ısınma hızında ve %5 oranında katalizörle gerçekleştirilen işlem sonucunda %60 olarak elde edilirken, en düşük katı verimi 600 °C sıcaklıkta, 100 °C/dk ısınma hızında %42,67 olarak belirlenmiştir. Sıvı ürün yüzdeleri karşılaştırıldığında katalizör kullanımının her koşulda biyoyağ verimini azalttığı, hem katalizörlü hem de katalizörsüz olarak yapılan denemelerde en yüksek sıvı verimlerinin 500 °C'de gerçekleştirilmiş olan piroliz işlemleri sonucunda, en düşük sıvı verimlerinin ise 600 °C'de gerçekleştirilmiş olan piroliz işlemleri sonucunda elde edildiği belirlenmiştir. İki koşul karşılaştırıldığında gaz verimlerinin katalizör kullanımı ile nispeten düştüğü saptanmıştır. Ürün verimleri açısından incelendiğinde genel olarak katalizör kullanımının büyük fark oluşturmadığı anlaşılmıştır (Şekil 4.3). Pütün (2010) tarafından pamuk tohumunun pirolizine ilişkin çalışmada da farklı piroliz sıcaklıklarında ve boru şeklindeki sabit yataklı bir reaktörde yapılan çalışmada katalizör ilavesi ile biyo-yağ miktarının azalttığı ve katalizör miktarının arttırılmasının, gaz ve kömür verimlerini arttırdığı saptanmıştır.

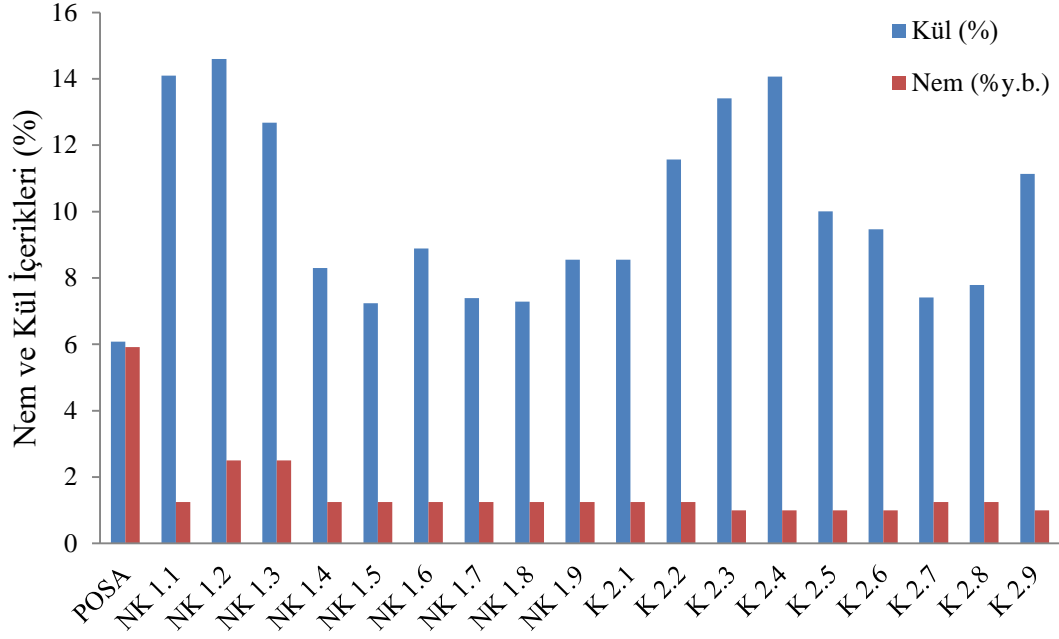


Şekil 4.3. Ürün verimleri açısından katalizör kullanımının etkisi

#### 4.1.1. Biyokömür Örneklerinin Kısa Analizlerine İlişkin Sonuçlar

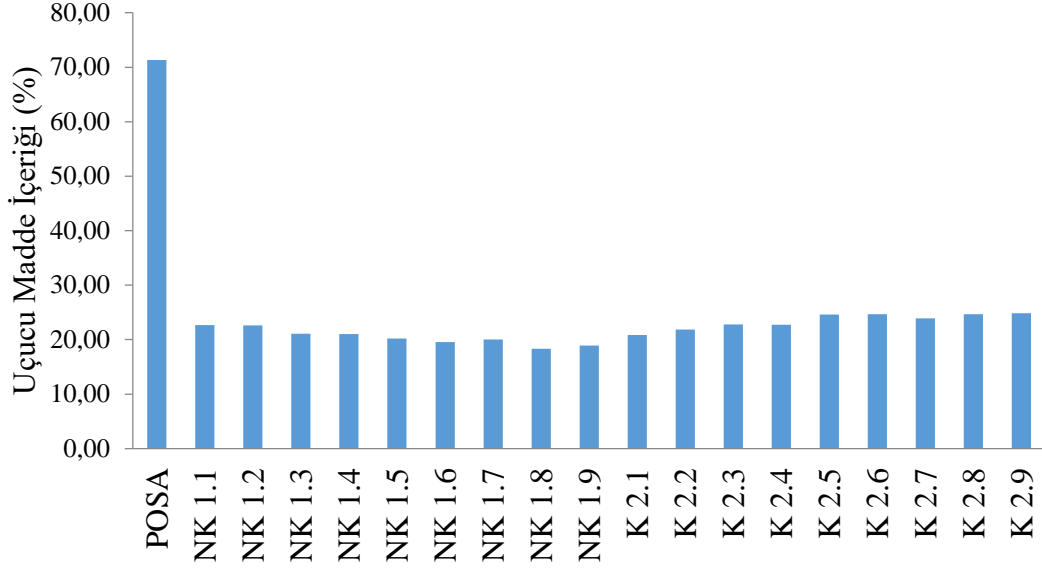
Ayçiçeği küspesinin ve bu küspeden farklı piroliz şartlarında elde edilmiş olan biyokömür örneklerinin nem ve kül içeriklerine ilişkin sonuçlar Şekil 4.4'de görüldüğü gibi belirlenmiştir. Biyokömür örneklerinin nem değerleri incelendiğinde genel olarak piroliz edilmiş olan örneklerin yani biyokömürlerin hammadde nemine kıyasla çok daha düşük bir nem içeriğine sahip olduğu görülmektedir. Düşük sıcaklıkta (400°C) katalizörsüz olarak gerçekleştirilen piroliz işlemi sonucunda elde edilmiş olan biyokömürlerin nem içeriklerinin daha yüksek olması genel olarak biyokütlerde düşük sıcaklıklarda yapılan piroliz işleminde (500°C'nin altında), biyokütlenin bileşenlerinden birisi olan ligninin hidrofobik bir polisiklikaromatik hidrokarbona (PAH) dönüşmemesi ve biyokömürün daha hidrofilik (suyu seven moleküler özellik) hale gelmesi ile açıklanabilir (Ghani vd. 2013). Öte yandan yüksek sıcaklıklarda elde edilen biyokömürler termal olarak daha kararlıdır ve daha hidrofobik (sudan kaçma moleküler özellik) hale gelmektedirler. Bu açıdan incelendiğinde 400 °C piroliz sıcaklığında katalizörlü koşulda elde edilmiş olan biyokömürlerin 400 °C'de katalizörsüz koşulda elde edilen örneklerinkine göre daha kararlı olduğu söylenebilir.

Biyokömür örneklerinde uçucu olmayan maddenin ve yanmaz bileşenlerin bir ölçüsü olan kül içeriğinin tüm biyokömür örneklerinde hammaddenin kül içeriğine kıyasla (%6,08) piroliz işlemi sonrasında arttığı belirlenmiştir. Katalizörsüz piroliz işlemleri sonucu elde edilen biyokömür örneklerinde minimum kül içeriği %7,24 olarak 500 °C-200 °C/dkörneğinde saptanırken, maksimum kül içeriği %14,6 olarak 400 °C-200 °C/dkörneğinde belirlenmiştir. Katalizör kullanımının kül içeriği açısından çok büyük farklılıklar oluşturmadığı belirlenmiş olup minimum ve maksimum değerler sırasıyla 600 °C-100 °C/dk-%5 örneğinde %7,41 ve 500 °C-100 °C/dk-%5 örneğinde %14,07 olarak bulunmuştur (Şekil 4.4). Yakma sistemlerinde kullanım açısından kül içeriğinin mümkün olduğunca az olması istenen bir durumdur. Ayçiçeği posasından elde edilmiş olan biyokömür örneklerine ilişkin kül içerikleri incelendiğinde, kül içeriğinin genel olarak pamuk sapı, portakal kabuğu, palmye atığı gibi diğer biyokütlerden edilmiş olan biyokömür örneklerinin kül içeriğinden oldukça fazla olduğu anlaşılmıştır (Chen ve Chen, 2009 aktaran Chen vd. 2012).



Şekil 4.4. Piroliz şartlarına bağlı olarak biyokömür örneklerinin nem ve kül içeriklerinin değişimi

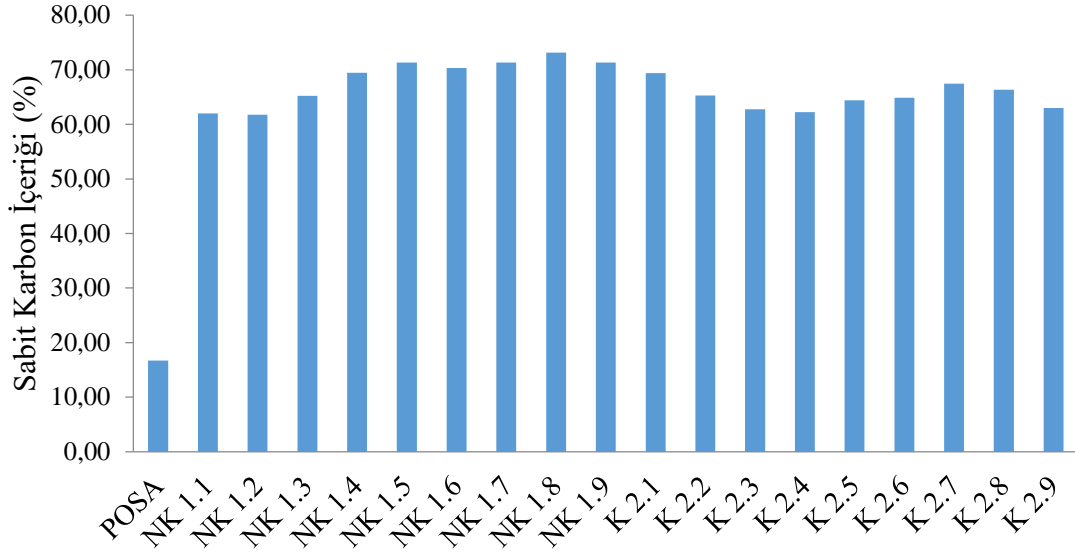
Uçucu madde içeriği, yanma sürecini önemli ölçüde etkileyen önemli bir parametredir. Literatür verileri, biyokütlenin kömüre göre 2,5 kat daha fazla uçucu madde içerdiğini ve bunun ateşleme ve yanma koşulları üzerinde büyük bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir (Mierzwa-Hersztek, Gondek, Jewiarz ve Dzedzic, 2019). Posanın ve farklı şartlarda piroliz işlemleri sonucunda elde edilmiş olan biyokömürlerin uçucu madde içerikleri Şekil 4.5’de görüldüğü gibi belirlenmiştir. Literatür verileriyle uyumlu olarak, araştırmamız sonucunda elde ettiğimiz tüm biyokömür örneklerinde uçucu madde içeriklerinin hammaddenin uçucu madde içeriğine kıyasla (%71,3), piroliz işlemi sonrasında oldukça azaldığı görülmektedir. Şekil 4.5 incelendiğinde; Angın (2013), Palniandy, Yoon, Wong, Yong ve Pang, (2019) ve diğer pekçok araştırmacının sonuçlarına benzer şekilde, piroliz sıcaklığının artışı ve ısıtma oranının artışı ile genel olarak katalizör kullanılmadan yapılan piroliz işlemleri sonucunda elde edilmiş olan biyokömürlerin uçucu madde içeriğinde hafif bir azalma olduğu görülmektedir. Katalizör kullanılarak elde edilmiş biyokömür örneklerinin uçucu madde yüzdelerinin ise biraz daha yüksek olduğu ve sıcaklık artışı ile çok değişmediği saptanmıştır.



Şekil 4.5. Piroliz şartlarına bağlı olarak biyokömür örneklerinin uçucu madde içeriklerinin değişimi

Sabit karbon içeriği yanma sırasında kok oluşturacak madde miktarını göstermektedir. Sadiku, Oluyeye ve Sadiku (2016) herhangi bir malzemenin sabit karbonun içeriğinin bir yakıtın ısıtma değerinin kabaca bir tahminini verdiğini ve sabit karbonun yanma sırasında ana ısı üreticisi olarak görev yaptığını belirtmişlerdir. Elde edilmiş olan biyokömürlerin sabit karbon içerikleri Şekil 4.6' da görüldüğü gibi %61,78 ile %73,15 arasında değişmiştir. Posa ve biyokömür örneklerinin sabit karbon içerikleri incelendiğinde piroliz işleminin tüm piroliz koşulları için sabit karbon içeriğinde yükselmeye sebep olduğu anlaşılmaktadır. Mierzwa-Hersztek vd. (2019)'da çalışmalarında benzer yönelimi saptamışlardır. Şekil 4.6 incelendiğinde sabit karbon içeriğinin genel olarak piroliz sıcaklığının ve ısıtma hızının artışıyla arttığı ve katalizör kullanımının sabit karbon içeriğinde nispeten düşüşe sebep olduğu görülmektedir.

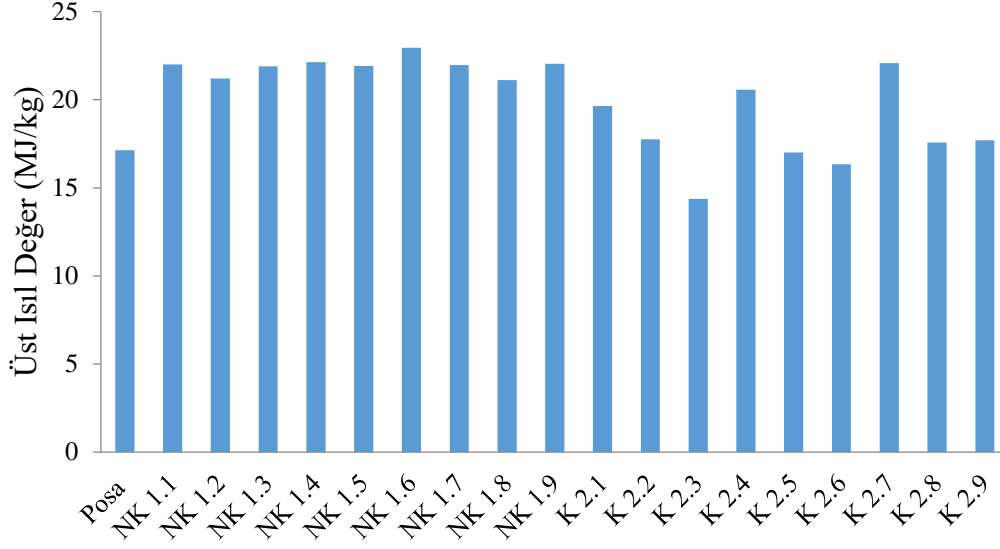




Şekil 4.6. Piroliz şartlarına bağlı olarak biyokömür örneklerinin sabit karbon içeriklerinin değişimi

#### 4.1.2. Posa ve Biyokömür Örneklerinin Isıl Değerlerine İlişkin Sonuçlar

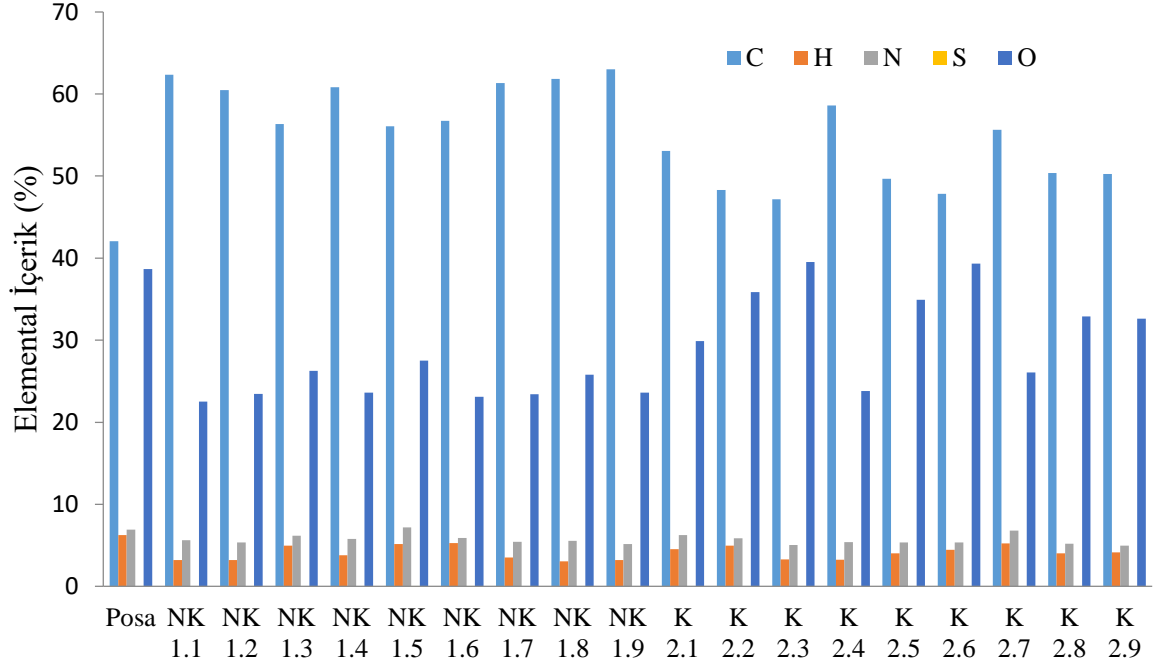
Genel olarak biyokütlenin oksijenle yakılması durumunda açığa çıkan ısının yaklaşık 16 MJ/kg olduğu bilinmektedir. Bu değer bilindiği gibi standart linyit için 23.00 MJ/kg olarak bildirilmektedir (Wang vd., 2019). Biyokütleden ikincil yakıtlar elde edildiğinde ise ısı değerleri artmaktadır. Bu tez kapsamında kullanılan ayçiçeği posasının ısı değeri 17,13 MJ/kg iken ikincil ürün olarak elde edilmiş olan ürünlerden biyokömürlerin ısı değerleri de Şekil 4.7’de katalizörsüz koşullarda elde edilmiş olan örnekler için 21,12-22,95 MJ/kg arasında değişmiştir ve bunların katı yakıt olarak kullanım potansiyellerinin de olduğu sonucuna varılabilir. Mohanty vd. (2013)'de biyokömürlerin ısı değerinin kullanılan hammaddelerin ısı değerlerinden yüksek olduğunu belirtmişlerdir. Öte yandan Şekil 4.7'den katalizör kullanımının ve kullanılan katalizör yüzdesinin artmasının biyokömürlerin ısı değerleri üzerinde olumsuz etki yaptığı anlaşılmaktadır. %15 oranında katalizör kullanımı en düşük ısı değerlere sebep olmuştur. 400 °C ve 500 °C sıcaklıklarda %15 katalizör kullanım durumunda elde edilmiş olan biyokömürlerin ısı değerleri hammaddenin ısı değerinden daha düşük olmuştur (sırasıyla 14,37 ve 16,34 MJ/kg).



Şekil 4.7. Piroliz şartlarına bağlı olarak biyokömür örneklerinin üst ısıl değerlerinin değişimi

#### 4.1.3. Posa ve Biyokömür Örneklerinin Elemental Analizlerine İlişkin Sonuçlar

Farklı piroliz koşullarında ayçiçeği posasının hızlı pirolizinden elde edilmiş olan biyokömür örneklerinin elemental analiz sonuçları Şekil 4.8’de verilmiştir. Şekilde ayrıca piroliz işlemine tabi tutulmamış posa örneğine ilişkin değerlerde görülmektedir. Örneklerin elementel bileşimi incelendiğinde özellikle katalizör kullanılmadan gerçekleştirilen piroliz işleminin karbon oranını oldukça yükselttiği anlaşılmaktadır. Piroliz edilmemiş posanın karbon değeri %42,06 iken katalizör kullanılmadan elde edilmiş olan biyokömür örneklerinde en düşük karbon yüzdesi %56,05 (500 °C-200 °C/dk koşulunda) olarak ve en yüksek karbon yüzdesi ise %63,01 (600 °C-300 °C/dk örneğinde) olarak saptanmıştır. Katalizör kullanılarak elde edilmiş örneklerde ise karbon yüzdesi daha düşük olmak üzere %47,16-%58,28 arasında değişmiştir. Katalizör yüzdesinin %15’e yükseltilmesiyle bu düşüş daha fazla olmuştur. Avrupa Biyokömür Vakfı tarafından hazırlanmış olan (EuropeanBiochar Foundation (EBC)) Avrupa Biyokömür Sertifikasyonu, Sürdürülebilir Biyokömür Üretimi için Rehber başlıklı yayında, piroliz sonucunda elde edilecek biyokömürün karbon içeriğinin kuru kütleinin %50’ sinden yüksek olmasının gerekliliğini belirtilmiştir (EuropeanBiocharCertificate [EBC], 2012). Çalışmamız sonucunda katalizörsüz koşullarda elde edilen bütün biyokömür örneklerinin karbon içeriği açısından bu gerekliliğe uygun olduğu görülmektedir.



Şekil 4.8. Piroliz şartlarına bağlı olarak biyokömür örneklerinin elemental içeriklerinin değişimi

Örneklerin oksijen içerikleri incelendiğinde piroliz işlemi ile elde edilen tüm biyokömür örneklerinde oksijen içeriğinin düştüğü görülmektedir. Piroliz edilmemiş ayçiçeği posasının oksijen içeriği %38,67 iken katalizör kullanılarak yapılan piroliz işleminden sonra elde edilmiş olan biyokömür örneklerinde daha yüksek oksijen içerikleri saptanmıştır. Oksijen yakıtlarda ısıl değeri düşürmekte ve bu durum bunların geleneksel yakıtlar gibi kullanılmasını engellemektedir (Özçiftçi ve Özbay, 2013). Bu sebeple katalizör kullanımının (özellikle yüksek oranda yani %15) elde edilen biyokömürlerin yakıt olarak kullanılabilme potansiyelini düşürebileceği söylenebilir. Şekil 4.7'de de görüldüğü gibi katalizör kullanılarak elde edilmiş olan örneklerin ısıl değerlerinin oldukça düşük olması bu sonucu desteklemektedir.

Örneklerin hidrojen içerikleri incelendiğinde piroliz işlemi ile tüm biyokömürlerde hidrojen içeriğinin ayçiçeği posasının hidrojen içeriğine kıyasla düştüğü belirlenmiştir (Şekil 4.8). Yakıtların yanması sırasında azot,  $N_2$  ve  $NO_x$  gazlarına dönüşmekte ve çevreye zararlı olmaktadır. Çok az düzeyde azot küle dönüşmektedir. Sülfür içeriği de aynı şekilde  $SO_2$  formuna dönüşmekte ve ısı değiştirici yüzeylerinde yoğunlaşmakta veya kül oluşturmaktadır. Bundan dolayı yakıtlarda düşük sülfür ve azot içeriği istenmektedir. Gerek katalizörsüz koşullarda gerekse katalizör kullanılması durumunda elde edilmiş olan tüm örneklerin azot

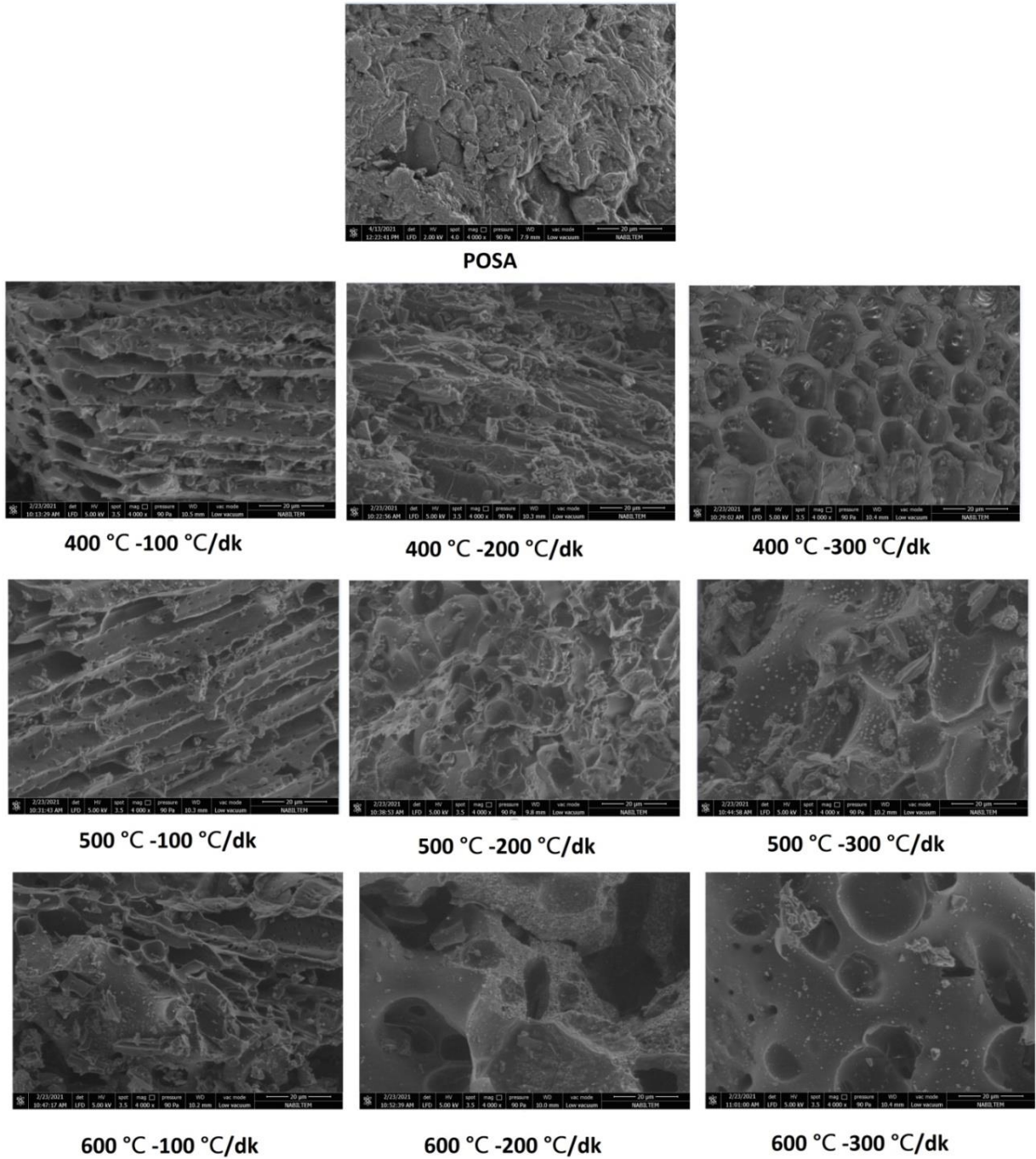
içeriklerinin hammaddenin azot içeriğine (%6,93) oldukça yakın bir değerde ve hatta birçok örnekte bu değerden yüksek olmakla beraber (%4,97-%7,20 aralığında) sülfür içeriklerinin sıfır ve sıfıra yakın değerde olması bu ürünler için olumlu bir durumdur.

#### 4.1.4. Posa ve Biyokömür Örneklerinin SEM Görüntülerine İlişkin Sonuçlar

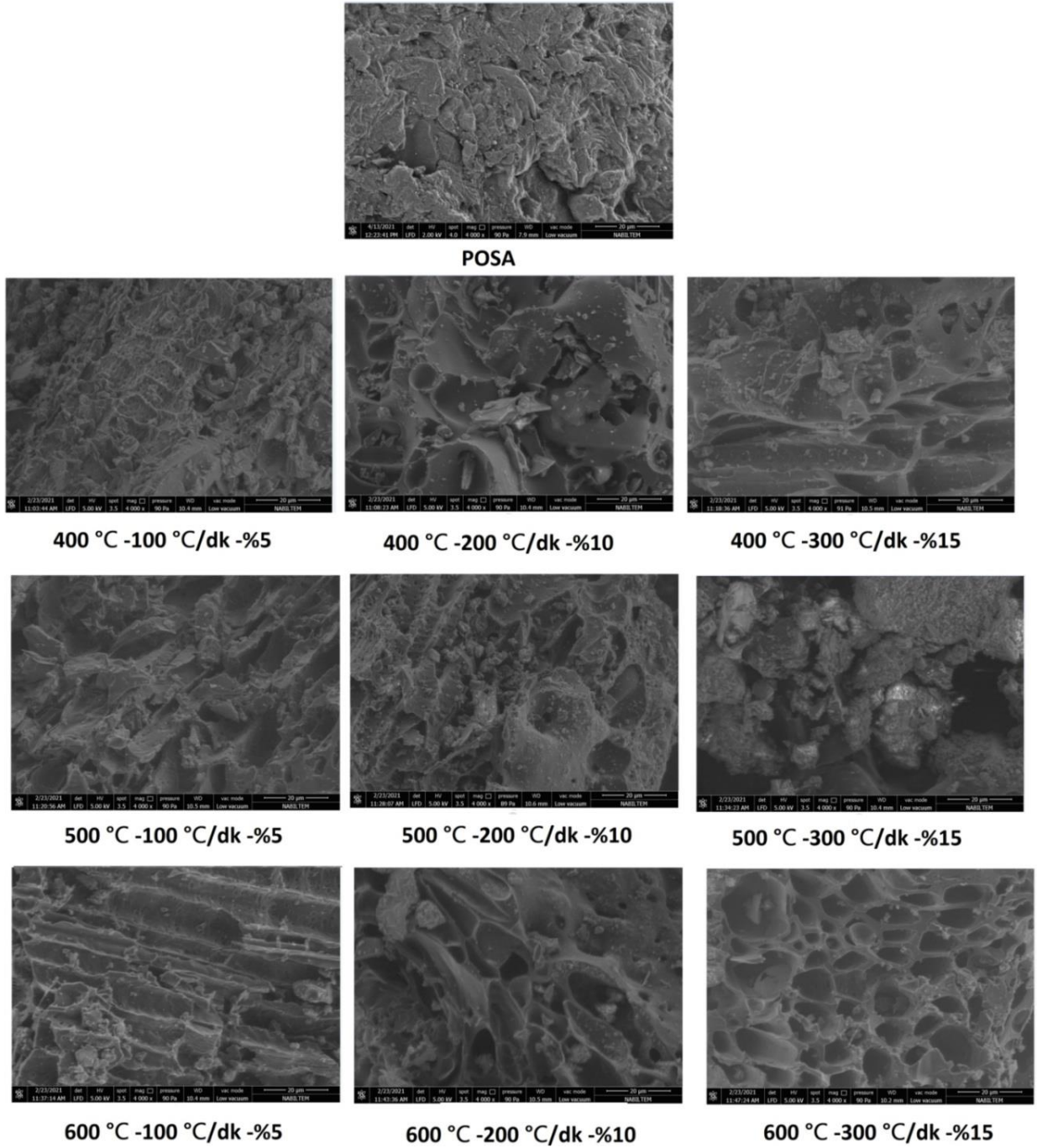
SEM analizleri, özellikle farklı ısıl işlemlerden sonra biyokömürün yapısal farklılıklarını değerlendirmek için kullanılan görüntüleme tekniğidir. Karbonizasyon sonrası biyokütle örneklerinin fiziksel özellikleri ve yüzey morfolojisi değişmektedir.

Şekil 4.9 ve 4.10'da ayçiçeği posasına ve katalizörsüz/ katalizörlü koşullarda farklı sıcaklık ve ısınma hızlarında elde edilmiş olan biyokömür örneklerine ait 4000 kez büyütme oranında elde edilmiş taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri verilmiştir. Şekil 4.9 ve 4.10' da piroliz edilmemiş hammaddenin yani posanın SEM görüntüsü ile biyokömür örneklerinin SEM görüntüleri karşılaştırıldığında, piroliz işlemi yapılmış tüm örneklerde gözenekliliğin başladığı ve sıcaklığın ve ısınma oranının artışıyla gözenek sayısında ve gözenek büyüklüğünde genel olarak bir artış olduğu görülmektedir. Benzer sonuçlar Shaaban vd. (2013) tarafından kauçuk odununun talaşından elde edilmiş olan biyokömür için de saptanmıştır. Gözenek oluşumu, piroliz sıcaklığına bağlı olarak biyokütledeki organik bileşiklerin ve uçucu bileşiklerin aşamalı olarak biyokütleden uzaklaşması yani buharlaşması ile açıklanabilir. Karbonca zenginleştirilmiş biyokömür örnekleri, karbonizasyon sırasında uçucu maddenin evrimi nedeniyle oluşan çeşitli çatlak ve delikler içermektedir. Bilindiği gibi, daha yüksek uçucu madde salınımı, daha düşük yoğunluklu, daha yüksek gözenekli biyokömürler oluşturmaktadır (Özçimen ve Meriçboyu 2009). SEM görüntülerinden piroliz sıcaklığına bağlı olarak biyokömürün parçacık boyutlarının ve şeklinin etkilendiği anlaşılmaktadır. Ertaş (2010) bazı biyokütle artıklarının yavaş pirolizinden elde edilen ürünlerin karakterizasyonuna yönelik çalışmasında sıcaklık artışına bağlı olarak genelde boşlukların boyutunda ve oranında artış olurken hücre duvarı kalınlığında azalma meydana geldiğini, ayrıca sıcaklığın etkisiyle katı ürünlerin hücre duvarlarının çok ince ve kırılabilir bir hal aldığı belirtilmiştir. Genel olarak sıcaklığın artışı karbon yoğunluğunu artırmış, oksijenin ise dehidrasyon ve buharlaşma yoluyla uzaklaştırılmıştır. Piroliz sıcaklığının artışı ile elemental analiz sonuçlarından olan karbon yüzdesinde artması bu sonucu desteklemektedir (Şekil 4.8). Bizim örneklerimizde de elde edilen SEM sonuçlarına göre sıcaklık arttıkça poroz yapının daha belirgin bir hal aldığı anlaşılmaktadır. Katalizörlü yapılan piroliz işlemleri

sonunda elde edilen biyokömürlerde ise piroliz sıcaklığının artışıyla aynı şekilde gözenekliliğin arttığı fakat gözenek yapısının daha küçük kaldığı görülmektedir.



Şekil 4.9. Katalizörsüzpiroliz koşullarında farklı sıcaklık ve ısınma hızlarında elde edilen biyokömürlerin SEM görüntüleri

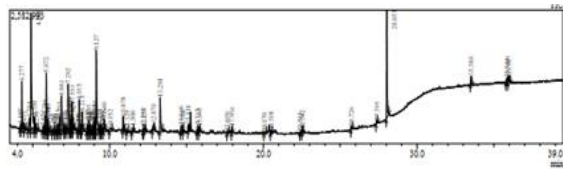


Şekil 4.10. Katalizörlü piroliz koşullarında farklı sıcaklık, ısınma hızı ve katalizör oranlarında elde edilen biyokömürlerin SEM görüntüleri

#### 4.1.5. Piroliz Sıvı Örneklerinin Bileşimlerine İlişkin Sonuçlar

Ayçiçeği küspesinin farklı sıcaklıklarda katalizörsüz ve katalizörlü olarak hızlı piroliz işleminden elde edilmiş olan biyoyağ örneklerinin yapılarını detaylı aydınlatmak amacı ile bu ürünlerin içerdiği bileşikler GC/MS yardımıyla incelenmiş ve elde edilmiş olan kromatogramlara örnek olarak 400 °C-100 °C/dk koşulunda piroliz edilmiş örneğe ilişkin elde

edilen sonuç raporu Şekil 4.11'de gösterilmiştir. Diğer örneklere ilişkin tüm raporlar ise Ek 1-9 arasında verilmiştir. Kromatografik pikler WILEY kütle spektra veri kütüphanesi yardımıyla karakterize edilmiş olup, pik yüzdeleri ise TIC (toplam iyon kromatogram) pik alanlarından hesaplanmış ve piroliz sıvı örneklerinin en fazla içerdiği bileşiklerin yüzdeleri Şekil 4.11'de sunulmuştur. Çizelge 4.1 incelendiğinde ayçiçeği posasının hızlı piroliz yöntemiyle pirolizi sonucunda elde edilmiş olan biyoyağ örneklerinde kıymetli kimyasallardan olan 2-Furanmetanolün (Furfuril alkol) ve fenol bileşiklerinin (Phenol, Phenol 2-methoxy- gibi) yüzdelerinin diğer bileşenlere göre oldukça yüksek olduğu belirlenmiştir. 600 °C-100 °C/dk katalizörsüz koşulda ve 600 °C-100 °C/dk katalizörlü koşulda elde edilmiş olan örneklerde furfural bileşiklerinin (2-Furanmethanol yani Furfural alkol) yüksek oranda olduğu görülmektedir. Fenol ve furfural bileşikleri önemli bileşiklerdir, çünkü yüksek ticari değere sahiptirler. Furfural, yenilenebilir, petrol esaslı olmayan önemli bir kimyasal hammaddedir. Bir dizi katalitik indirgeme ile çeşitli çözücülere, polimerlere, yakıtlara ve diğer yararlı kimyasallara dönüştürülebilir (Anonim, 2021). Bununla birlikte 5-metil furfural, diğer daha kullanışlı bileşiklere dönüştürülebilir. Piroliz sonucunda elde edilmiş olan sıvıların özellikle fenolik yüzdelerinin yüksek olması literatürdeki sonuçlar ile de uyum sağlamaktadır (Ateş ve Işıkdag, 2008, Öztürk Tophanecioğlu 2009).



Peak#	R.Time	Area	Area%	Mark	Peak Report TIC	Name	Area	Area%	Mark	Name		
1	4.187	209475	0.49			Pyridine, 2-methyl-	40	9.435	349190	0.55	V	6,7-Dihydro-5H-cyclopentapyridine
2	4.277	2408526	5.79	V		Pyridine, methyl-	41	9.536	428531	0.67	V	Maltol
3	4.471	258333	0.41	V		3-Pyranol (CAS) Diethyl carbinol	42	9.640	1193653	1.88	V	3-Ethyl-2-hydroxy-2-cyclopenten-1-one
4	4.784	1248408	1.96			Butanoic acid, 3-methyl-	43	10.052	407008	0.64		4-Propylcyclohexanone
5	4.880	8184983	12.88	V		2-Furamethanol	44	10.878	975721	1.54	V	Phenol, 2-methoxy-4-methyl-
6	5.100	1177059	1.85	V		2-Propanone, 1-(acetyloxy)-	45	11.126	222704	0.35		5,6,7,8-TETRAHYDROCHINOLALDINE
7	5.230	229405	0.36	V		Acetonamide, N,N-dimethyl-	46	11.508	169708	0.27		2,5-Dibora-1,4-dioxane, 2,3,5-trimethyl-6-propyl-
8	5.651	348871	0.55			Pyrimidine, 4,6-dimethyl-	47	12.191	140764	0.22		Tetradecane (CAS) n-Tetradecane
9	5.786	725308	1.14	V		2-Cyclopent-1-ene, 2-methyl-	48	12.237	493998	0.68	V	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-
10	5.872	3204731	5.04	V		Pyridine, 2,5-dimethyl- (CAS) 2,5-Dimethylpyridine	49	12.870	574417	0.90	V	Rhammitol, 1-O-decyl-
11	5.945	581419	0.92	V		Pyridine, ethyl- (CAS) Ethylpyridine	50	13.281	2211438	3.48	S	Phenol, 2,6-dimethoxy- (CAS) 2,6-Dimethoxyphenol
12	6.015	841292	1.32	V		Pyridine, 2,5-dimethyl- (CAS) 2,3-Dimethylpyridine	51	14.546	364730	0.57		1,2,4-Trimethoxybenzene
13	6.265	238450	0.38			Pyridine, 2,4-dimethyl-	52	14.784	121455	0.19	V	Dodecane, 2,6,10-trimethyl-
14	6.420	131415	0.21	V		2(H)-Furanone, 5-methyl- (identity?) (CAS) 2-Penten-4-olide	53	15.118	334781	0.53		2,6-DI-TERTIARYL-4-METHYLENE-2,5-CYCLOHEXADIENE-1,4
15	6.500	210925	0.33	V		Pyridine, 3,4-dimethyl- (CAS) 3,4-Dimethylpyridine	54	15.713	196104	0.31		Ethanoic, 1-(2,6-dihydroxy-4-methoxyphenyl)- (CAS) 2,6-Dihydro
16	6.655	577075	0.91	V		Pentanoic acid, 3-methyl- (CAS) 3-Methylvaleric acid	55	15.843	276235	0.43		Dodecane, 4-methyl-
17	6.753	1170142	1.84	V		Pentanoic acid, 4-methyl-	56	17.650	160525	0.25		Heptadecane, 2,6,10,14-tetramethyl-
18	6.861	2910233	4.53	V		2-Cyclopent-1-ene, 3-methyl- (CAS) 3-Methyl-2-cyclopentene	57	17.954	235568	0.37		Hexacosane
19	7.022	214891	0.34	V		Pyridine, trimethyl- (CAS) 3-Methyl-2-cyclopentene	58	20.070	144689	0.23	V	Hexadecane (CAS) n-Hexadecane
20	7.138	369084	0.58	V		2(H)-Furanone, 3-methyl-	59	20.508	223280	0.35	V	Pyrrolo[1,2-a]pyridine-1,4-dione, hexahydro-3-(2-methylpropyl)-
21	7.292	3684471	5.80	V		Phenol	60	22.395	132076	0.21		Pentacosane (CAS) n-Pentacosane
22	7.390	1258660	1.98	V		3,4-DIMETHYL-CYCLOPENT-2-ENONE	61	22.542	200771	0.32	V	Hexacosane
23	7.480	529644	0.83	V		Pyridine, 2-ethyl-5-methyl- (CAS) 2-Methyl-5-ethylpyridine	62	25.724	197857	0.31		1H-Indene, 1-hexadecyl-2,3-dihydro-
24	7.553	2006058	3.16	V		2,3,5-trimethyl pyridine	63	27.395	202093	0.32		1H-Purin-6-amine, [(2-fluorophenyl)methyl]- (CAS)
25	7.631	869713	1.37	V		2-Furamethanol, tetrahydro- (CAS) Tetrahydrofurfuryl alcohol	64	28.033	5340767	8.41		cis-11-Eicosanamide
26	7.906	171818	0.27	V		2-Cyclopent-1-ene, 3,4-dimethyl-	65	33.518	572735	0.90		Tetakis[2,3-ditert-butylphosphoryl]-4,4'-biphenylene diphosphonate
27	8.015	1869060	2.94	V		2-Cyclopent-1-ene, 2,4-dihydroxy-3-methyl- (CAS) Corylon	66	35.844	425718	0.67	V	Benzenepropionic acid, 3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxy-, oct
28	8.130	210575	0.33	V		Ethanone, 1-(2-pyridinyl)-	67	35.987	672818	1.06	V	Propionic acid, thio-, 5-heptyl ester (CAS) NOR-HEPTYL THIOI
29	8.213	1117387	1.76	V		2-Cyclopent-1-ene, 2,3-dimethyl-			65535138	100.00		
30	8.533	422175	0.66	V		1-Octanol, 2-butyl-						
31	8.610	231869	0.36	V		Phenol, 2-methyl- (CAS) o-Cresol						
32	8.655	716693	1.13	V		Ethanone, 1-(1H-pyrol-2-yl)-						
33	8.750	210671	0.33	V		BENZINIDSALURETHYLESTERHYDROCHLORID						
34	8.876	439665	0.69	V		3-ETHYLCYCLOPENT-2-EN-1-ONE						
35	8.940	209364	0.33	V		Decane, 1-bromo-						
36	9.015	896793	1.41	V		Phenol, 4-methyl-						
37	9.055	834547	1.31	V		2,3-Dimethyl-5-ethylpyridine						
38	9.127	5109473	8.04	V		Phenol, 2-methoxy-						
39	9.373	500243	0.79	V		4,4,6-Trimethyl-2-amino/umino-5,6-dihydro-(4H)1,3-oxazine						

Şekil 4.11. Katalizörsüz koşulda 400°C-100°C/dk'da elde edilen piroliz sıvısının GC-MS analiz sonuç raporu örneği



Çizelge 4.1. Ayçiçeği küspesinden farklı sıcaklıklarda elde edilen sıvı ürünlerde en fazla görülen (%) bileşenlerin piroliz koşullarına göre değişimi

Bileşikler	NK 1.1	NK 1.2	NK 1.4	NK 1.5	NK 1.6	NK 1.7	NK 1.8	K 2.1	K 2.6	K 2.8
2-Furanmethanol	12,88	5,88	-	14,25	15,15	-	11,45	-	8,97	13,32
Pyrazine, 2,5-dimethyl- (CAS) 2,5-Dimethylpyrazine	5,04	0,39	-	-	6,81	4,13	-	-	6,28	6,47
Phenol	5,80	5,90	-	7,36	8,20	-	-	1,75	4,96	8,25
Phenol, 2-methoxy-	8,04	12,56	-	6,87	5,12	8,35	8,35	-	7,32	8,72
Pyrazine, methyl-	3,79	4,36	-	9,64	4,84	1,80	7,8	-	5,41	4,06
Pyrazine, 2,6-dimethyl- (CAS) 2,6-Dimethylpyrazine	-	4,92	-	-	-	-	5,96	-	-	-
13-Docosenamide, (Z)-	-	-	11,34	-	13,50	8,24	-	41,44	5,36	8,52
2-Furanmethanol (CAS) Furfuryl alcohol	-	-	-	-	-	8,35	-	9,54	-	-
2-Propanone, 1-(acetyloxy)-	-	-	-	-	-	-	-	4,86	5,98	-
cis-11-Eicosenamide	8,41	8,05	-	9,45	-	-	8,01	-	-	-

#### 4.1.6. Piroliz Gaz Örneklerinin Bileşimi ve Isıl Değerlerine İlişkin Sonuçlar

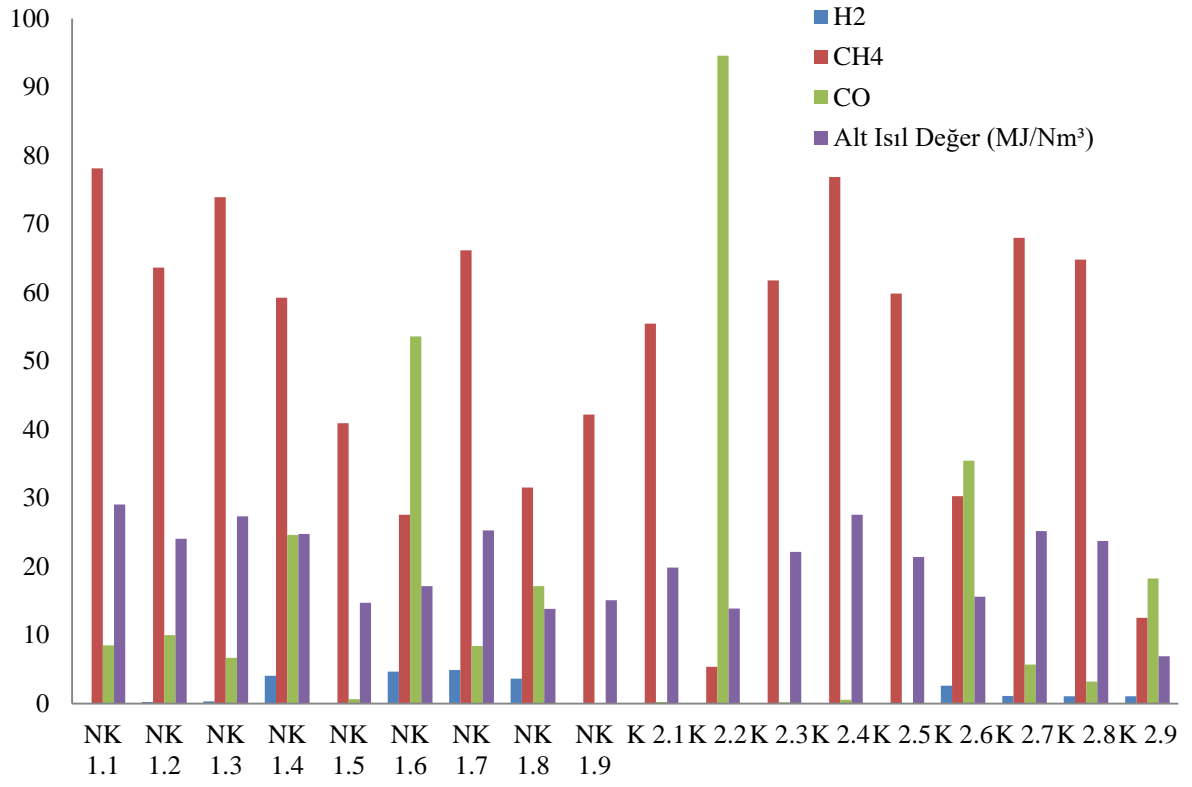
Çizelge 4.2 ve Şekil 4.12'de katalizörsüz ve katalizörlü koşulda hızlı piroliz işlemi sonucunda elde edilmiş olan piroliz gaz örneklerinin bileşimlerinin ve ısıl değerlerinin piroliz sıcaklığı ve ısınma hızına bağlı olarak değişimleri verilmiştir. Gaz bileşimleri incelendiğinde ısıl değeri artıran CH<sub>4</sub> ve CO gazının yüzdelerinin oldukça yüksek olduğu anlaşılmıştır. Yine ısıl değer üzerine etkili olan H<sub>2</sub> gazı içeriği ise yüksek sıcaklıklarda yapılan piroliz işlemlerinde daha yüksek olmuştur. Sonuçlar incelendiğinde piroliz sıcaklığının ve ısınma

oranının artışıyla genel olarak gazın ısı değeri düşüş olduğu belirlenmiştir. Gerek katalizör kullanarak gerekse katalizörsüz olarak 600 °C piroliz sıcaklığında elde edilen piroliz gaz örneklerinin ısı değeri genel olarak düşük olduğu saptanmıştır. Yine 600 °C piroliz sıcaklığında %15 oranında katalizör kullanımı elde edilen gazın ısı değerini oldukça düşürmüştür (6,9 MJ/Nm<sup>3</sup>). Biyokütlelerden elde edilen piroliz gazının ısı değerinin ortalama 17,10 MJ/Nm<sup>3</sup> olduğu ve gaz bileşenleri açısından en fazla bulunan gazların CO ve CH<sub>4</sub> olduğu bilinmektedir (Anonim, (t.y.) (b)). Elde edilen piroliz gaz örneklerinin ısı değerinin genelde bu ortalama değerden daha yüksek olduğu ve bu yüksek ısı değerinin yüksek CH<sub>4</sub> içeriğinden kaynaklandığı söylenebilir.

Çizelge 4.2'de ayrıca H<sub>2</sub>/CO oranları da verilmiştir. H<sub>2</sub> ve CO miktarları piroliz reaksiyonunda elde edilen gazların değerlendirilmesi için daha ileriki işlemlerde önemli olan değerlerdir. Bu gazların miktarı özellikle metanol üretiminde ve sıvı yakıt sentezinde kullanılan Fischer-Tropsch metodu için önemlidir (Yan vd. 2020). Kaliteli bir sentez gazı için H<sub>2</sub>/CO oranının 1,5-2 arasında olması önerilmektedir (Świrk vd., 2017). Bu şart dikkate alındığında ayçiçeği posasının pirolizi sonucu elde edilmiş olan hiçbir gaz örneğinin sıvı yakıt veya metanol eldesi için ileriki proseslerde kullanım için ekonomik olmadığı söylenebilir.

Çizelge 4.2 Farklı hızlı piroliz koşullarında elde edilmiş olan piroliz gazlarının bileşimine ilişkin GC analiz sonuçları

<b>Gaz Bileşimi</b>	<b>%H<sub>2</sub></b>	<b>%CO</b>	<b>%CH<sub>4</sub></b>	<b>CO<sub>2</sub></b>	<b>N<sub>2</sub></b>	<b>H<sub>2</sub>/CO</b>
NK 1.1	0,09	8,52	78,12	10,25	3,0	0,01
NK 1.2	0,26	9,99	63,67	0,43	12,75	0,03
NK 1.3	0,35	6,68	73,92	15,36	3,69	0,05
NK 1.4	4,08	24,63	59,25	1,90	10,13	0,17
NK 1.5	0,12	0,64	40,92	34,32	24,0	0,19
NK 1.6	4,67	53,63	27,58	1,09	27,3	0,09
NK 1.7	4,92	8,43	66,17	0,75	19,72	0,58
NK 1.8	3,64	17,15	31,55	4,73	42,92	0,21
NK 1.9	0,00	0,07	42,22	0,09	57,61	0,00
K 2.1	0,02	0,24	55,46	6,47	37,81	0,08
K 2.2	0,00	94,60	5,40	0,00	0,00	0,00
K 2.3	0,07	0,17	61,78	21,27	16,71	0,41
K 2.4	0,03	0,57	76,87	9,79	12,72	0,05
K 2.5	0,00	0,00	59,85	0,46	39,68	-
K 2.6	2,61	35,48	30,29	23,35	8,28	0,07
K 2.7	1,15	5,69	67,98	3,56	21,61	0,20
K 2.8	1,06	3,24	64,83	0,89	29,99	0,33
K 2.9	1,07	18,27	12,51	68,15	0,00	0,06



Şekil 4.12. Piroliz gazının ısıl değerlerini etkileyen gaz bileşenleri ve ısıl değerleri

## 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Dünyada ve ülkemizde giderek artan enerji ihtiyacı, fosil kökenli enerji kaynaklarının tükenmeye yakın olması ve çevresel etkileri gibi sebeplerden yenilenebilir enerji kaynaklarının önemini artırmaktadır. Bu nedenlerden ötürü son yıllarda yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımı ile ilgili çalışmalar yapılmaktadır. Günümüzde tamamıyla yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımı teşvik edilmektedir. Enerji ihtiyacı aynı zamanda bir ülkenin gelişmişlik düzeyiyle de ilişkilendirilmektedir. Ülkemizin bir tarım ülkesi olması, biyokütle kaynaklarımızın potansiyeli bu anlamda büyük önem taşımaktadır.

Gerçekleştirilen bu çalışmada da biyokütleden alınan verimin artırılması hedeflenmiştir. Ayçiçeği küspesi hammadde olarak seçilmiş ve klinoptilolit katalizörü kullanılarak ürün verimleri incelenmiştir. Farklı katalizör yüzdeleri, 3 farklı ısınma hızı ve 3 farklı sıcaklıkta çalışmalar gerçekleştirildi.

Çalışmanın ilk bölümünde hammadde özellikleri araştırıldı. Ayçiçeği küspesinin kısa analiz sonuçları incelendiğinde %5,92 nem, %6,08 kül, %71,30 uçucu madde ve %16,70 sabit karbon içeriğine sahip olduğu görüldü. Elemental analiz sonuçları ise %42,06 C, %6,26 H, %6,93 N, %0,00 S elde edildi. Ayçiçeği küspesinin ısıl değeri 17,13 MJ/kg olarak hesaplanmıştır. SEM görüntüsü incelendiğinde, ayçiçeği küspesinin gözenekli bir yapıya sahip olduğu tespit edilmiştir.

Piroliz sıcaklığı ve ısınma hızının etkilerini incelemek amacıyla 400, 500, 600 °C sıcaklıklarda, 100, 200, 300 °C/dk ısınma hızında ayçiçeği küspesi pirolize edildi. Sıcaklık artışı sıvı verimini önce artırmış, sonra düşürmüştür. Katı verimi, sıcaklık artışı ile bir miktar düşüş yaşamış ancak sıvı verimine nispeten daha kararlı bir davranış göstermiştir. Sıcaklık artışı gaz ürün verimini artırmıştır. Genel olarak 400 °C ve 500 °C sıcaklıklarda daha yüksek verimler alınmıştır. Katalizörlü koşulda, katalizör yüzdesinin artması ısınma hızını da göz önüne alarak %5'te artırmış, %10 ve %15 katalizör eklendiğinde azaltmıştır. Katalizörlü koşulda katı verimi katalizör yüzdesi artışı ile azalmıştır. Aynı koşulda gaz verimi, katalizör yüzdesinin artmasıyla artış göstermiştir.

Katalizörlü ve katalizörsüz koşullarda piroliz sıcaklığı, ısınma hızı ve katalizör yüzdeleri gibi parametrelerle, ürün verimi ile ilgili kıyaslamalar yapıldığında katalizörün katı ürün verimini bir miktar artırdığı, sıvı ürün verimini nispeten değiştirmediği ve gaz ürün

verimini bir miktar azalttığı sonucuna varılmıştır. Sayısal veriler arasında yapılan kıyaslamalar yine göstermiştir ki katalizör kullanımı ürün verimlerinde bariz bir değişiklik yaratmamıştır. Yine iki koşul kıyaslandığında amaç en yüksek ürün verimi elde etmek olarak belirlenirse, katalizörsüz koşullarda yapılan piroliz işlemlerinin daha olumlu sonuçlar verdiğini söylemek mümkündür.

Elde ettiğimiz biyokömürlerin kül analizleri incelendiğinde %5-10 arasında değerler almıştır ve düşük kaliteli kömür sınıfına girmektedir (Türkiye Kömür İşletmeleri Kurumu [TKİ], t.y). Elemental analiz sonuçlarına bakılarak H/C oranları incelendiğinde, ayçiçeği küspesinde bu oran 0,15 iken, biyokömür örneklerinde 0,05 ile 0,09 aralığında hesaplanmıştır. Piroliz sıcaklığının artışı H/C oranını azaltmıştır. Biyokömür örneklerinde en yüksek ısıl değer, katalizörsüz koşulda 500°C sıcaklıkta, 300°C/dk ısınma hızında 22,95 MJ/kg olarak elde edilmiştir. Elde edilen kalorifik değerler, hammadde ile karşılaştırıldığında ısıl değerini artırdığı anlaşılmaktadır.

Biyokömürlerin SEM görüntüleri incelendiğinde katalizörsüz koşulda hammaddeye göre gözeneklilikte artış gözlenmiştir. Katalizörsüz piroliz koşullarında SEM görüntüleri incelendiğinde gözenekli yapı mevcuttur fakat katalizörsüz koşul ile karşılaştırıldığında gözeneklerin daha küçük olduğu söylenebilir.

Örneklerin GC analiz sonuçları incelendiğinde genel olarak katalizörsüz koşulun katalizörlü koşula göre daha yüksek ısıl değere sahip olduğu görülmüştür. En yüksek alt ısıl değer 400 °C sıcaklıkta, 100 °C/dk ısınma hızında 29,05 MJ/Nm<sup>3</sup> olarak elde edilmiştir. Sonuçlar doğalgazın alt ısıl değerinin (34,54 MJ/Nm<sup>3</sup>) altında kalmıştır (Anonim, 2021 (a)).

Ayçiçeği küspesinin farklı sıcaklıklarda katalizörlü ve katalizörsüz koşulda elde edilen biyoyağ örnekleri incelendiğinde özellikle fenol bileşiklerinin (Phenol, Phenol, 2-methoxy-) hemen her numunede görüldüğü anlaşılmıştır. Aynı zamanda sıvı numunelerde Pyrazine-methyl, Pyrazine 2,6-dimethyl- (CAS) 2 6-Dimethylpyrazine gibi aromatik bileşiklerde tespit edilmiştir.

Ayçiçeği küspesinin piroliz yöntemi ile elde edilen biyoyağ, biyogaz ve biyokömürün kullanılabilirliği üzerine çalışmalar yapılması, yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımı ve buna bağlı olarak pazar potansiyellerinin genişlemesine neden olabilir.

## KAYNAKLAR

Aho A., Kumar N., Eranen K., Salmi T., Hupa M., Murzin D. Yu., (2008). Catalytic pyrolysis of woody biomass in a fluidizedbed reactor: Influence of the zeolite structure. *Science Direct Fue*, 87, 2493-2501.

Akçay T., Aktas T., (2014). Estimation of biomass potential, energy values, and characterization of field wastes: example of paddy wastes in Tekirdag city. *12th International Congress on Mechanization and Energy in Agriculture*. 149-154.

Akgül G., (2017). Biyokömür: üretimi ve kullanım alanları. *S.Ü. Müh. Bilim ve Tekn. Derg.*, 5(4), 485-499. doi: 10.15317Scitech.2017.107.

Alma M. H., Yoshioka M., Yao Y., Shiraishi N., (1995). Preparation and characterization of the phenolated wood using hydrochloricacid (HCl) as a catalyst. *Wood Science and Technology*, 30, 39-47.

Angın D., (2013). Effect of pyrolysis temperature and heating rate on biochar obtained from pyrolysis of safflower seed presscake. *Bioresource Technology*, 128, 593- 597.

Anonim, (t.y). Khanacademy, Types of catalysts. Erişim adresi: <https://www.khanacademy.org/science/chemistry/chem-kinetics/arrhenius-equation/a/types-of-catalysts>

Anonim, (t.y) (a). GC-MS Sistemi. Erişim adresi: [http://merkezlab.nku.edu.tr/GazKromatografisiK%C3%BCtleSpektrometresi\(GC-MS\)/0/s/5472/5928](http://merkezlab.nku.edu.tr/GazKromatografisiK%C3%BCtleSpektrometresi(GC-MS)/0/s/5472/5928)

Anonim, (t.y.) (b). Syngas: energy-rich gas for power applications. 11 Temmuz 2021, Erişim adresi: <https://www.biogreen-energy.com/syngas>

Anonim, (2019). Kimya bilimi, Katalizörler. Erişim adresi: <https://www.kimyabilimi.gen.tr/katalizorler/>

Anonim, (2020). Wikipedia, Clinoptilolite. 3 Haziran 2020, Erişim adresi: <https://en.wikipedia.org/wiki/Clinoptilolite>

Anonim, (2021). Wikipedia, Furfural. 13 June 2021, Erişim adresi: <https://en.wikipedia.org/wiki/Furfural>

Anonim, (2021) (a). Yakıtların ısı değerleri. 15 Mayıs 2021, Erişim Adresi: <http://www.karel.com.tr/tbgoster.aspx?id=YAKITLARIN%20ISIL%20DE%20C4%9EERLER%20C4%B0>

Araujo A.M.M., Lima R.O., Gondim A.D., Diniz J., Souza L.D., Araujo A.S., (2017). Thermal and catalytic pyrolysis of sunflower oil using AlMCM-41. *Renewable Energy*, 101, 900–906.

Ateş F., Pütün E., (2003). Azotlu ortamda bivokütlenin katalitik pirolizi. *Anadolu Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 4(2), 295-300.

Ateş F., Pütün E., Pütün A.E., (2004). Fastpyrolysis of sesame stalk: yields and structural analysis of bio-oil. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 71(2), 779-790.

Ateş F., Işıklı 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(3), 1936-1943.

Ayan E.A., (2011). *Üzüm küspesinin pirolizi ve elde edilen ürünlerin analizi* (Yüksek Lisans Tezi). Eskişehir Osmangazi Üniversitesi-Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.

Bolat D., Can Güven E., Gedik K., Kurt-Karakuş P.B., (2016). Yağ sektörü ürün veya atıklarının alternatif yakıt olarak kullanılmasının çevre ve insan sağlığı üzerine etkileri. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi*, 21(1), 25-44.

Bridgwater A.V., Cottom L.M., (1992). Opportunities for biomass pyrolysis liquids production and up grading. *Energy&Fuels*, 6, 113-120.

Bridgwater A.V., Meier D., Radlein D., (1999). An overview of fastpyrolysis of biomass. *Organic Geochemistry*, 30(12), 1479-1493.

Budak M. S., (2017). *Biyokütleden hızlı piroliz yöntemi ile biyoyakıt elde edilmesi* (Yüksek Lisans Tezi), Sakarya Üniversitesi-Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.



Chen M., Wang J., Zhang M., Chen M.G., Zhu X., Min F. ve Tan Z., (2008). Catalysts effects of eight inorganic additives on pyrolysis of pine wood sawdust by micro wave heating. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 82, 145-150.

Chen, Y., Yang, H., Wang, X., Zhang, S., Chen, H., (2012). Biomass-based pyrolytic poly generation system on cotton stalk pyrolysis: influence of temperature. *Bioresource Technology*, 107, 411–418.

Chongli Z., Xiaomin W., (2004). A comparative experimental study on the liquefaction of wood. *Energy*, 29, 1731-1741.

Demirbaş, A., (2005). Pyrolysis of ground beech wood in irregular heating rate conditions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 73(1), 39-43.

Emmons, H. W., Atreya A., (1982). The science of wood combustion. *Proceedings of the Indian Academy of Sciences*, 5(4), 259-268.

Erdoğdu, A.E., (2018). *Vakum piroliz ünitesi tasarımı ve hayvansal atıkların pirolizinden elde edilen katı ürünlerin toprak düzenleyici olarak kullanımının araştırılması* (Doktora Tezi), Karabük Üniversitesi-Fen Bilimleri Enstitüsü, Karabük.

Ertaş, M., (2010). *Bazı artık biyokütlelerin yavaş pirolizi ve piroliz ürünlerinin karakterizasyonu* (Doktora Tezi). Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi-Fen Bilimleri, Kahramanmaraş.

European Biochar Certificate [EBC], (2012). The european biochar certificate. 6 Kasım 2020, Erişim adresi: <http://www.european-biochar.org/en/download>.

Gerçel F.H., Pütün E., (2002). Fast pyrolysis of Sunflower-pressed bagasse: Effects of sweeping gas flow rate. *Energy Sources*, 24(5), 451-460. doi: 10.1080/00908310252889951

Gerçel F.H., (2011). Bio-oil production from *Onopordum acanthium* L. by slow pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 92, 233-238.

Ghani W., Mohd A, de Silva G, Bachmann RT, TaufiqYap YH, Rashid U, Al-Muhtaseb AH (2013) Biochar production from waste rubber-wood-sawdust and its potential use in C sequestration: chemical and physical characterization. *Ind Crop Prod*, 44,18–24.

Goyal, H.B., Seal, D., Saxena, R.C., (2006). Bio-fuels from thermo chemical conversion of renewable resources: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. doi:10.1016/j.rser.2006.07.014.

Görkey A., (2013). *Yeşilden gelen enerji: Biyokütle*. 16 Temmuz 2013, Erişim adresi: <https://www.elektrikport.com/makale-detay/yesilden-gelen-enerji-biyokutle2bolum/8571?#ad-image-0>

Güzelçiftçi B., (2016). *Katalitik hızlı pirolizin biyoyağ verim ve kalitesine etkilerinin incelenmesi* (Yüksek Lisans Tezi), Akdeniz Üniversitesi- Fen Bilimleri Enstitüsü, Antalya.

Hastaoğlu, M.A., Berruti, F., (1989). A gas-solid reaction model for flash wood pyrolysis. *Fuel*, 68, 1408-1415.

Judit A., Marianne B., Erika M., Michael S., Merete H.N., Aud B., Johan E. H., Morten G., Gisle Q., (2005). Pyrolysis of biomass in the presence of Al-MCM-41 type catalysts. *Science Direct Fuel*, 84, 1494-1502.

Kapluhan E., (2014). *Enerji coğrafyası açısından bir inceleme: Biyokütle enerjisinin Dünyadaki ve Türkiye'deki kullanım durumu*. Marmara Coğrafya Dergisi, 30, 97-125.

Keleş S., (2009). *Hızlı piroliz yöntemi ile fındık kupulasının katalitik pirolizi ve sıvı ürünlerin karakterizasyonu*, (Doktora Tezi), Karadeniz Teknik Üniversitesi-Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.

Konyalı S., (2017). Sunflower production, consumption, foreign trade and agricultural policies in Turkey. *Social Sciences Research Journal*, 6(4), 11-19.

Küçükkaya E., (2017). *Biyokütle Nedir?* 29 Temmuz 2017, Erişim adresi: <https://www.enerjiportali.com/biyokutle-enerjisi-nedir/>

Mierzwa-Hersztek M., Gondek, K., Jewiarz M., Dziedzic K., (2019). Assessment of energy parameters of biomass and biochars, leachability of heavy metals and phytotoxicity of their ashes. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 21, 786–800.

Mohan, D., Pittman C.U., Steele P.H., (2006). Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review. *Energy and Fuels*. 20, 848-889.

Mohanty, P., Nanda, S., Pant, K. K., Naik, S., Kozinski, J. A., Dalai, A. K., (2013). Evaluation of the physiochemical development of biochars obtained from pyrolysis of wheat straw, timothy grass and pinewood: Effects of heating rate. *Journal of Analytical And Applied Pyrolysis*, 104, 485–493.

Moreno M., Manzano E. ve Moreno A., (2019). Biomass as renewable energy: Worldwideresearch trends. *Sustainability* 2019, 11, 863. doi:10.3390/su11030863.

Musale, H.K., Bhattacharyulu, Y.C., Bhojar, R.K., (2013). Design consideration of pyrolysis reactor for production of bio-oil. *International Journal of Engineering Trends and Technology (IJETT)*. 5(2), 83-85.

Özçiftçi, A., Özbay, G., (2013). Mobilya endüstrisi atıklarından katalitik piroliz yöntemi ile biyoyakıt üretimi. *Gazi Üniv. Müh. Mim. Fak. Der. Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 28(3), 473-479.

Özçimen D., Meriçboyu E. A., (2009). Characterization of biochar and bio-oil samples obtained from carbonization of various biomass materials. *Renewable Energy* 35, 1319–1324.

Öztop M.H., Aktaş T., (2012). Üzüm posası ve bileşenlerinin bazı termokimyasal özellikleri ve izotermal olmayan şartlarda piroliz kinetikleri. 27. Tarımsal Mekanizasyon Ulusal Kongresi, 509-517, 5-7 Eylül 2012, Samsun.

Öztürk Tophanecioğlu S., (2009). *Tarımsal atıklarda hızlı piroliz yöntemiyle sentetik sıvı yakıt eldesinde piroliz parametrelerinin etkisi*, (Yüksek Lisans Tezi), Anadolu Üniversitesi-Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.

Palniandy, L.K., Yoon L. W. Wong W.Y., Yong S.T., Pang, M. M., (2019). Application of biochar derived from different types of biomass and treatment methods as a fuel source for direct carbon fuel cells. *Energies*. 12, 2477; doi:10.3390/en12132477

Piskorz, J., Radlein, D., Scott, D.S., (1986). On the mechanism of the rapid pyrolysis of cellulose. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 9(2), 121-137.

Pütün E., Uzun B.B ve Pütün E.A., (2006). Fixed-bed catalytic pyrolysis of cotton seed cake: Effects of pyrolysis temperature, natural zeolite content and sweeping gas flow rate. *Bioresource Technology*, 97, 701–710.

Pütün E., (2010). Catalyticpyrolysis of biomass: Effects of pyrolysis temperature, sweeping gas flow rate and MgO catalyst. *Energy*, 35, 2761-2766.

Sadiku, N.A., Oluyeye A.O., Sadiku, I.B., (2016). Analysis of the calorific and fuel value index of bamboo as a source of renewable biomass feedstock for energy generation in Nigeria. *Lignocellulose* 5(1), 34–49.

Schuck, S., (2006). Biomass as an energy source. *International Journal of Environmental Studies*, 63(6), 823-835.

Semerci A., Durmuş E., (2021). Analysis of oily sunflower production in Turkey. *Turkish Journal of Agriculture - Food Science and Technology*, 9(1), 56-62.

Shaaban, A., Se S., Mitan N.M.M., Dimin M.F., (2013). Characterization of biochar derived from rubber wood sawdust through slow pyrolysis on surface porosities and functional groups. *Procedia Engineering*, 68, 365 – 371.

Świrk K., Grzybek T., Motak M., (2017). Tri-reforming as a process of CO<sub>2</sub> utilization and a novel concept of energy storage in chemical products. *E3S Web of Conferences* 14, DOI: 10.1051/e3sconf/20171402038.

Şensöz S., (2003). Slow pyrolysis of wood barks from *Pinus brutia* Ten. And product compositions. *Bioresource Technology*, 89, 307-311.

Tarımsal Ekonomi ve Politika Geliştirme Enstitüsü [TEPGE], (2020). *Tarım ürünleri piyasaları, Ayçiçeği Raporu*. Ürün No:BÜ-02. 01,2020.

Toklu E. (2017). Biomass energy potential and utilization in Turkey. *Renewable Energy Volume 107*, 235-244.

Tsai, W.T., Lee, M.K., Chang, Y.M., (2006). Fast Pyrolysis of Rice Straw, Sugarcane Bagasse and Coconut Shell in an Induction-Heating Reactor. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 76, 230-237.

Türkiye Cumhuriyeti Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı [ETKB], (t.y). *Biyokütle çevrim teknolojileri*. Erişim adresi: <https://www.enerji.gov.tr/File/?path=ROOT%2f1%2fDocuments%2fSayfalar%2fbct.pdf>

Türkiye Cumhuriyeti Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı [ETKB], (2020). Biyokütle enerjisi potansiyeli atlası. 6 Haziran 2020, Erişim adresi: <https://bepa.enerji.gov.tr/>

Türkiye İstatistik Kurumu [TÜİK], (2020). *Yağlı tohumlar*. 11 Şubat 2020, Erişim adresi: <https://data.tuik.gov.tr/Kategori/GetKategori?p=tarim-111&dil=1>

Türkiye Kömür İşletmeleri Kurumu [TKİK], (t.y). *Kömürün kimyasal özellikleri*. Erişim adresi: <https://www.tki.gov.tr/tr-TR/enerji-ve-komur>

Uskan B., (2009). *Odun talaşının hidrotermal dönüşümünden elde edilen kimyasalların karakterizasyonu* (Yüksek Lisans Tezi), Ankara Üniversitesi-Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara

Uzun B.B., Pütün A.E., Pütün E., (2006). Fast pyrolysis of soybean cake: product yields and compositions. *Bioresource Technology*, 97, 569-576.

Veses A., Aznar M., Lopez J.M., Callen M.S., Murillo R. ve Garcia T., (2015). Production of upgraded bio-oils by biomass catalytic pyrolysis in an auger reactor using low cost materials. *Fuel*, 141, 17-22.

Waldheim, L., Nilsson, T., (2001). Heating value of gases from biomass gasification, report prepared for: IEA bioenergy agreement, Task 20 - Thermal Gasification of Biomass. *TPS Termiska Processer AB*.

Wang J., Zhang M., Chen M., Min F., Zhang S., Ren Z. ve Yan Y., (2006). Catalytic effects of six inorganic compounds on pyrolysis of three kinds of biomass. *Thermochimica Acta*, 444, 110-114.

Wang, Y., Qiu, L., Zhu, M., Sun, G., Zhang, T., Kang, K., (2019). Comparative evaluation of hydrothermal carbonization and low temperature pyrolysis of *eucommia ulmoides* oliver for the production of solid biofuel. *Scientific Reports*, 9, 5535 | <https://doi.org/10.1038/s41598-019-38849-4>.

Williams, P.T., Besler, S. (1996). The influence of temperature and heating rate on the slow pyrolysis of biomass. *Renewable Energy*, 7(3), 233-250.

Yaman S., (2004). Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks. *Energy Conversion and Management*, 45, 651-671.

Yan M., Zhang, S., Wibowo, H., Grisdanurak, N., Cai, Y., Zhou, X., Kanchanatip, E., Grau, A., (2020). Biochar and pyrolytic gas properties from pyrolysis of simulated municipal solid waste (SMSW) under pyrolytic gas atmosphere. *Waste Disposal & Sustainable Energy*, 2, 37–46.

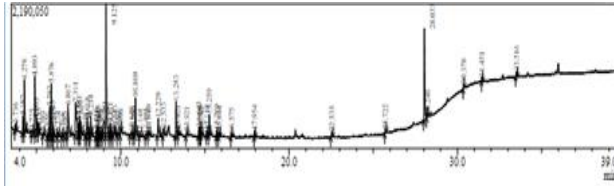
Yıldız E., (2021). *Ayçiçeği Küspesi*. 26.04.2021, Erişim adresi: <https://www.aycicegi.gen.tr/aycicegi-kuspesi.html>

Yorgun, S., Sensoz S., Kockar O. M., (2001). Flash Pyrolysis of Sunflower Oil Cake for Production of Liquid Fuels. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 60, 1-12.

Ziraat Mühendisleri Odası [ZMO], (2018). *Ayçiçeği raporu-2018*. Türk Mühendis ve Mimar Odaları Birliği. Erişim adresi [https://www.zmo.org.tr/genel/bizden\\_detay.php?kod=30602&tipi=17&sube=0](https://www.zmo.org.tr/genel/bizden_detay.php?kod=30602&tipi=17&sube=0)

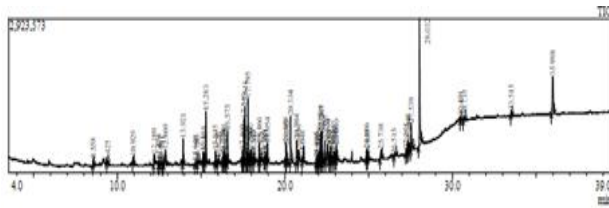
# EKLER

## EK 1: 400°C-200°C/DK KOŞULU GC-MS ANALİZ SONUCU



Peak#	R.Time	Area	Area%	Mark	Peak Name	37	9.998	155973	0.32	
1	3.736	278990	0.57		Cyclopentanone	38	10.648	254403	0.52	
2	4.182	727849	1.48		Pyridine, 2-methyl-	39	10.790	154802	0.31	V
3	4.278	2149610	4.36	V	Pyrazine, methyl-	40	10.869	1789816	3.63	V
4	4.725	225613	0.46		Butanoic acid, 3-methyl-	41	11.148	170096	0.34	
5	4.893	2901710	5.88		2-Furamethanol	42	11.495	160561	0.33	
6	4.995	858560	1.74	V	Pyridine, 3-methyl-	43	11.640	309651	0.63	
7	5.135	142713	0.29	V	(4S,5S)-(+)-5-Amino-2,2-dimethyl-4-phenyl-1,3-dioxane	44	12.229	1128814	2.29	
8	5.393	154004	0.31		Pyridine, 2,6-dimethyl-	45	12.533	463833	0.94	
9	5.656	192579	0.39		Pyrazine, 2,5-dimethyl- (CAS) 2,5-Dimethylpyrazine	46	13.283	1743603	3.54	
10	5.782	1188516	2.41	V	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-	47	13.401	232236	0.47	V
11	5.876	2426956	4.92	V	Pyrazine, 2,6-dimethyl- (CAS) 2,6-Dimethylpyrazine	48	13.921	173524	0.35	
12	5.945	557353	1.13	V	Pyrazine, ethyl- (CAS) Ethylpyrazine	49	14.643	376134	0.76	
13	6.015	584610	1.19	V	Pyrazine, 2,3-dimethyl- (CAS) 2,3-Dimethylpyrazine	50	14.729	236291	0.48	V
14	6.274	317836	0.64		Pyridine, 2,4-dimethyl-	51	14.781	170975	0.35	V
15	6.514	136844	0.28		Pyridine, 3,5-dimethyl- (CAS) 3,5-Lutidine	52	15.118	208957	0.42	
16	6.685	418662	0.85	V	Pentanoic acid, 4-methyl-	53	15.259	796468	1.61	
17	6.867	2009496	4.07	SV	2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl- (CAS) 3-Methyl-2-cyclopentenon	54	15.709	289313	0.59	
18	7.311	2909777	5.90		Phenol	55	15.844	190613	0.39	
19	7.479	496173	1.01	V	Pyrazine, 2-ethyl-3-methyl-	56	16.575	124219	0.25	
20	7.551	1010667	2.05	V	2,3,5-trimethyl pyrazine	57	17.954	218997	0.44	V
21	7.621	822685	1.67	V	2-Furamethanol, tetrahydro-	58	22.535	234112	0.47	
22	7.919	139924	0.28		Cyclopropane, tetraazetidinimethylene-	59	25.722	139103	0.28	
23	8.018	1040741	2.11	V	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl- (CAS) Corylon	60	28.033	3970994	8.05	
24	8.135	194581	0.39	V	Ethanone, 1-(2-pyridinyl)-	61	28.240	160038	0.32	V
25	8.214	920116	1.87	V	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-	62	30.378	121436	0.25	V
26	8.551	345119	0.70		2-Hexyl-1-octanol	63	31.451	178042	0.36	V
27	8.610	284440	0.58	V	Phenol, 2-methyl- (CAS) o-Cresol	64	33.516	256144	0.52	
28	8.655	563369	1.14	V	Ethanone, 1-(1H-pyrrrol-2-yl)-			49318435	100.00	
29	8.745	285720	0.58	V	2-Methoxybenzamide					
30	8.878	447978	0.91	V	3-ETHYLCYCLOPENT-2-EN-1-ONE					
31	9.051	1765154	3.58	V	Benzene, 1-ethoxy-4-methyl-					
32	9.125	6195065	12.56	V	Phenol, 2-methoxy-					
33	9.371	787886	1.60	V	4,4,6-Trimethyl-2-amino(imino)-5,6-dihydro-(4H)-1,3-oxazine					
34	9.432	486741	0.99	V	2-Isopropenylpyrazine					
35	9.643	805825	1.63	V	3-Ethyl-2-hydroxy-2-cyclopenten-1-one					
36	9.850	133625	0.27	V	Cyclohexanol, 2-(1-methylethyl)- (CAS) 2-Isopropylcyclohexanol					
										[Cyano-13C]-1,3,5-cycloheptatrien-7-carbonitrile
										2-Methoxy-4-methylphenol
										Carbonochloridic acid, pentyl ester
										2-Methoxy-4-methylphenol
										Octadecane, 1-chloro- (CAS) 1-Chlorooctadecane
										1H-Imidazole-4-carboxylic acid, 2-ethyl-
										Benzenepropanenitrile
										Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-
										1H-Indole (CAS) Indole
										Phenol, 2,6-dimethoxy- (CAS) 2,6-Dimethoxyphenol
										Phenol, 2-methoxy-4-(2-propenyl)- (CAS) Eugenol
										D-Glucose, 2-O-[3-acetyl-1-(trimethylsilyl)-1H-indolyl]-3,4,5,6-1,2,4-Trimethoxybenzene
										Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl)-
										Pentadecane
										2,6-DI-T-BUTYL-4-METHYLENE-2,5-CYCLOHEXADIENE
										Cycloheptasioxane, tetradecamethyl-
										Benzene, 1,2,3-trimethoxy-5-methyl-
										Hexadecane, 1-iodo-
										1,2-Benzenedicarboxylic acid, diisononyl ester
										Heptacosane
										3,4-Oxazolidinedicarboxylic acid, 2-(1-methylethyl)-, 3-methyl est
										Bis(trimethylsilyl) derivative of 5-Pregnene-3 beta,20 alpha-diol
										cis-11-Eicosenamide
										1,2-Benzenediol, 3,5-bis(1,1-dimethylethyl)- (CAS) 3,5-DITERT
										Cyclononasiloxane, octadecamethyl-
										1H-Purin-6-amine, [(2-fluorophenyl)imino]- (CAS)
										Tetrakis(2,3-ditert-butylphenyl)-4,4'-biphenylene diphosphonate

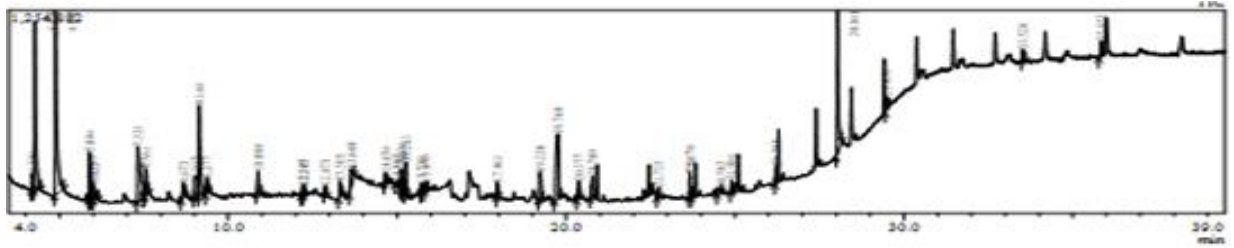
## EK 2: 500°C-100°C/DK KOŞULU GC-MS ANALİZİ



Peak Report TIC					
Peak#	R.Time	Area	Area% Name		
1	8.558	226927	0.40 Decane, 3,6-dimethyl-	37	20.095
2	9.425	210717	0.37 DECANE, 3,7-DIMETHYL-	38	20.334
3	10.929	218061	0.39 Tridecane	39	20.704
4	12.189	341810	0.61 Tetradecane (CAS) n-Tetradecane	40	20.810
5	12.474	183841	0.33 Undecane, 5-ethyl-	41	21.048
6	12.587	244491	0.43 1-Tridecanol (CAS) n-Tridecanol	42	21.885
7	12.711	166909	0.30 2-Isopropyl-5-methyl-1-heptanol	43	21.945
8	12.869	1019505	1.81 Tetradecane (CAS) n-Tetradecane	44	22.021
9	13.921	902273	1.60 Hexadecane (CAS) n-Hexadecane	45	22.115
10	14.640	179365	0.32 Dodecane 3-cyclohexyl-, 3-cyclohexyl- (CAS) 3-DODECYL CYCLOHEXA	46	22.148
11	14.780	199749	0.36 Heptadecane	47	22.207
12	15.114	439722	0.78 7-Heptadecene, 1-chloro-	48	22.385
13	15.181	244551	0.44 1-Decanol, 2-benyl-	49	22.534
14	15.283	2554028	4.54 Pentadecane	50	22.650
15	15.845	516707	0.92 Heptadecane, 2,6,10,15-tetramethyl- (CAS) 2,6,10,15-TETRAMETHYLHEP	51	22.722
16	16.020	345603	0.61 1,14-Tetradecanediol	52	22.855
17	16.275	340647	0.61 Benzene, nonyl-	53	22.940
18	16.335	314702	0.56 Cyclooctane, 1,5-dimethyl- (CAS)	54	23.030
19	16.395	719942	1.28 5-Octadecene, (E)- (CAS)	55	23.080
20	16.482	360860	0.64 9-Octadecene, (E)-	56	24.886
21	16.575	1212984	2.16 Hexadecane	57	24.955
22	17.469	499089	0.89 9-Octadecyne	58	25.738
23	17.549	2175539	3.87 5-Octadecene, (E)-	59	26.515
24	17.611	3126033	5.56 8-Heptadecene	60	27.235
25	17.709	472376	0.84 1-Hexadecane (CAS) Cetane	61	27.348
26	17.795	2262393	4.02 Hexadecane	62	27.445
27	17.889	468138	0.83 Benzene, (1-methyldecyl)- (CAS) 2-PHENYLUNDECANE	63	27.539
28	17.960	730372	1.30 Heneicosane	64	28.032
29	18.113	395120	0.70 2,3-Benzocyclododecenedimethanol, 1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14-tetra	65	30.491
30	18.166	164788	0.29 Cycloundecane, 1,1,2-trimethyl- (CAS)	66	30.733
31	18.466	904021	1.61 Dotriacontane (CAS) n-Dotriacontane	67	33.515
32	18.571	260285	0.46 Cyclohexane, eicosyl- (CAS) 1-Cyclohexyleicosane	68	35.988
33	18.788	190806	0.34 Benzene, (3-octylundecyl)-		
34	18.851	362801	0.65 Benzene, (1-methyldecyl)- (CAS) 2-PHENYLUNDECANE		
35	18.954	648586	1.15 Docosane (CAS) n-Docosane		
36	20.058	719137	1.28 Hexadecane (CAS) n-Hexadecane		
				0.97 Undecanenitrile	547477
				4.03 Hexadecanoic acid, methyl ester (CAS) Methyl palmitate	2268157
				2.22 Hexadecanoic acid (CAS) Palmitic acid	1249986
				0.68 Heneicosane	383683
				0.39 9-Eicosene, (E)-	220183
				0.48 Octadecanoic acid, 2-propenyl ester	270579
				0.36 9,12-Octadecadien-1-ol, (Z,Z)-	202210
				1.47 E,E-2,13-Octadecadien-1-ol acetate	823862
				2.40 Dodecane, 1-iodo-	1348346
				2.58 9-Octadecenoic acid (Z)-, methyl ester	1449961
				3.40 11-Octadecenoic acid, methyl ester, (Z)- (CAS) METHYL CIS OCTADEC-	1909466
				1.73 Octadecanoic acid, methyl ester (CAS) Methyl stearate	971860
				3.27 Hydroxylamine, O-dacyl- (CAS) O-Decylhydroxylamine	1840203
				0.51 Benzene, (1-methyl-1-propylpentyl)- (CAS) 4-PHENYL-4-METHYL OCTA-	284396
				1.72 Octadecanoic acid	965772
				0.86 7-Hexadecenal, (Z)-	485408
				1.04 Heptadecane, 8-methyl-	585326
				0.44 1-Nonadecene (CAS)	244818
				0.96 Eicosane (CAS) n-Eicosane	537246
				0.78 Hexadecane (CAS) n-Hexadecane	437599
				0.32 Tritriacontane	182514
				0.97 Tetraatriacontane	545217
				0.48 1-Docosanol (CAS) Behenic alcohol	268260
				0.38 1,3,5-Triallylcyclohexane (CAS) Cyclocarbasilane	214413
				1.25 Tetraatriacontane	702015
				1.61 1H-Indene, 1-hexadecyl-2,3-dihydro- (CAS) 1-N-HEXADECYLINDANE	902906
				2.89 Pentadecanoic acid, 2-hydroxy-1-(hydroxymethyl)ethyl ester	1626816
				11.34 13-Docosanamide, (Z)-	6375890
				0.34 Tricyclo[5.4.3.0(1,8)]tetradecan-3-ol-9-one, 4-ethyl-6-(2-hydroxyacetoxy)-	192141
				0.66 Cholest-5-ene, 3-bromo-, (3 beta)-	371191
				0.52 Tetrakis(2,3-ditert-butylphenyl)-4,4'-biphenylene diphosphonate	290885
				5.68 4-Bromo-2,6-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)benzol	3194165



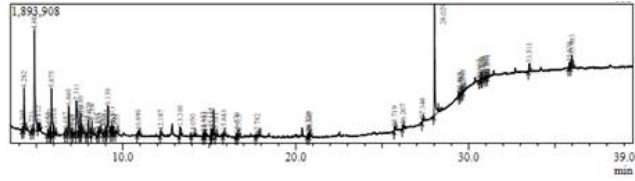
### EK 3: 500°C-200°C/DK KOŞULU GC-MS ANALİZİ



Peak Report TIC

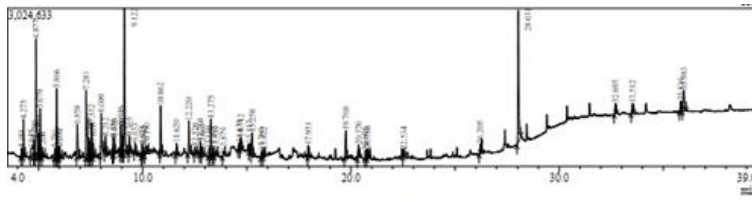
Peak#	R. Time	Area	Area%	Name
1	4.200	296575	1.05	Pyridine, 2-methyl-
2	4.276	2711423	9.64	Pyrazine, methyl-
3	4.886	4008497	14.25	2-Furazmethanol
4	5.894	924938	3.29	Pyrazine, 2,6-dimethyl-
5	5.960	364345	1.30	Pyrazine, ethyl- (CAS) Ethylpyrazine
6	6.022	429273	1.53	Pyrazine, 2,3-dimethyl- (CAS) 2,3-Dimethylpyrazine
7	7.321	2070111	7.36	Phenol
8	7.500	197017	0.70	Pyrazine, 2-ethyl-5-methyl-
9	7.561	623095	2.22	2,3,5-trimethyl pyrazine
10	8.673	388456	1.38	Ethanone, 1-(1H-pyrrol-2-yl)- (CAS) 2-Acetylpyrrole
11	9.015	859780	3.06	Phenol, 4-methyl-
12	9.140	1932628	6.87	Phenol, 2-methoxy-
13	9.377	250382	0.89	4,4,6-Trimethyl-2-amino(imino)-5,6-dihydro-(4H)1,3-oxazine
14	10.888	513530	1.83	Phenol, 2-methoxy-4-methyl-
15	12.195	125951	0.45	Tetradecane (CAS) n-Tetradecane
16	12.243	161762	0.58	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-
17	12.873	123031	0.44	Rhamnzitol, 1-O-decyl-
18	13.303	328646	1.17	Phenol, 2,6-dimethoxy- (CAS) 2,6-Dimethoxyphenol
19	13.648	503086	1.79	Cycloheptasiloxane, tetradecamethyl-
20	14.654	186231	0.66	2-Cyclohexen-1-one, 2-hydroxy-6-methyl-3-(1-methylethyl)- (CAS) Isodiosph
21	14.960	244417	0.87	Undecane, 3,8-dimethyl-
22	15.124	432135	1.54	2,6-DI-T-BUTYL-4-METHYLENE-2,5-CYCLOHEXADIENE-1-ONE
23	15.180	232523	0.83	Heptadecane, 2,6,10,15-tetramethyl- (CAS) 2,6,10,15-TETRAMETHYLHEP
24	15.263	599980	2.13	Tricosane (CAS) n-Tricosane
25	15.720	149845	0.53	Ethanone, 1-(2,6-dihydroxy-4-methoxyphenyl)- (CAS) 2,6-Dihydroxy-4-meth
26	15.850	153050	0.54	Heptadecane, 2,6,10,15-tetramethyl-
27	17.961	191950	0.68	Henicosane
28	19.228	727446	2.59	OCTADECAMETHYLCYCLONONASILOXANE
29	19.768	2397892	8.53	1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpropyl) ester
30	20.377	441212	1.57	Henicosane
31	20.789	607627	2.16	Dibutyl phthalate
32	22.725	129602	0.46	1-Propene-1,2,3-tricarboxylic acid, tributyl ester
33	23.670	294617	1.05	Tributyl acetylacrylate
34	23.725	200219	0.71	1,1,3,3,5,5,7,7,9,11,11,13,13,15,15-HEXADECAMETHYL-OCTASILOXA
35	24.382	248534	0.88	1,3,5-triaza-9,8-dimethylmethanotricyclo[3.8.0.0(6,11)]tridec-11-ene-2,4-dion
36	24.901	172910	0.61	Hexanedioic acid, bis(2-ethylhexyl) ester
37	26.213	228126	0.81	1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-ethylhexyl) ester (CAS) Bis(2-ethylhexyl)
38	28.041	2657862	9.45	cis-11-Eicosenamide
39	29.476	330530	1.18	Cyclobut[1.2:3,4]dicyclooctene, hexadecahydro-, (6a.alpha.,6b.alpha.,12a.alp
40	33.528	244951	0.87	Tetrakis(2,3-ditert-butylphenyl)-4,4'-biphenylene diphosphonate
41	35.852	435811	1.55	Benzenepropanoic acid, 3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxy-, octadecyl ester
		28119996	100.00	

# EK 4: 500°C-300°C/DK KOŞULU GC-MS ANALİZİ SONUCU



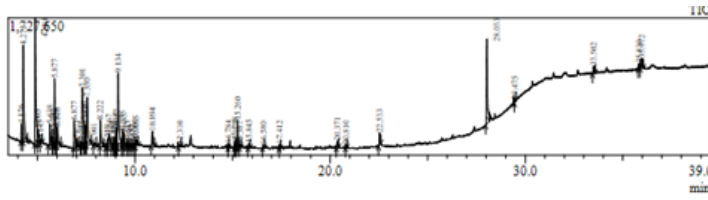
Peak#	R.Time	Area	Area%	Name
1	4.205	164250	0.49	ANILINE-1-(13)C
2	4.282	1610901	4.84	Pyrazine, methyl-
3	4.723	219101	0.66	Butanoic acid, 3-methyl-
4	4.882	5045246	15.15	2-Furanmethanol
5	5.112	311939	0.94	2-Propanone, 1-(acetoxy)-
6	5.658	273742	0.82	Pyrimidine, 4,6-dimethyl-
7	5.792	305957	0.92	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-
8	5.875	2267334	6.81	Pyrazine, 2,5-dimethyl- (CAS) 2,5-Dimethylpyrazine
9	6.016	518587	1.56	Pyrazine, 2,3-dimethyl- (CAS) 2,3-Dimethylpyrazine
10	6.687	401201	1.20	Pentanoic acid, 4-methyl-
11	6.869	1725300	5.18	2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl- (CAS) 3-Methyl-2-cyclopentenone
12	7.019	146531	0.44	Pyrazine, trimethyl-
13	7.150	178163	0.53	2-(5H)-Furanone, 3-methyl- (CAS) 2-Methyl-2-butenolide
14	7.311	2731818	8.20	Phenol
15	7.480	278678	0.84	Pyrazine, 2-ethyl-5-methyl-
16	7.550	1029639	3.09	2,5,5-trimethyl pyrazine
17	7.619	523097	1.57	2-Furanmethanol, tetrahydro- (CAS) Tetrahydrofurfuryl alcohol
18	7.925	112326	0.34	2-Neonyne
19	8.020	893544	2.68	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-
20	8.216	674541	2.03	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-
21	8.555	174627	0.52	1-Octanol, 2-butyl-
22	8.675	200505	0.60	Ethanoate, 1-(1H-pyrrol-2-yl)- (CAS) 2-Acetylpyrrole
23	8.880	134130	0.40	3-ETHYLCYCLOPENT-2-EN-1-ONE
24	9.055	374910	1.13	Benzene, 1-ethoxy-4-methyl- (CAS) p-Ethoxytoluene
25	9.139	1705414	5.12	Phenol, 2-methoxy-
26	9.373	389979	1.17	4,4,6-Trimethyl-2-amino(imino)-5,6-dihydro-(4H)1,3-oxazine
27	9.445	125755	0.38	6,7-Dihydro-5H-cyclopentapyrazine
28	9.655	162429	0.49	2-Cyclopenten-1-one, 3-ethyl-2-hydroxy-
29	10.899	351059	1.05	Phenol, 2-methoxy-4-methyl-
30	12.187	123675	0.37	Tetradecane
31	13.310	491803	1.48	Phenol, 2,6-dimethoxy- (CAS) 2,6-Dimethoxyphenol
32	14.050	149758	0.45	Nonane, 3,7-dimethyl-
33	14.653	163832	0.49	Eicosane, 10-methyl-
34	14.781	137833	0.41	Hexadecane
35	15.115	321034	0.96	2,6-DI-T-BUTYL-4-METHYLENE-2,5-CYCLOHEXADIENE-1-ONE
36	15.169	138864	0.42	Iron, tricarbonyl[N-(phenyl-2-pyridinylmethylene)benzenamine-N,N']-
37	15.381	173315	0.52	Nonadecane (CAS) n-Nonadecane
38	15.843	177178	0.53	Heptadecane
39	16.576	148919	0.45	1,2-Benzenedicarboxylic acid, diisononyl ester
40	16.715	114155	0.34	Undecane, 2,6-dimethyl- (CAS) 2,6-Dimethylundecane
41	17.782	151008	0.45	Tetratetracontane
42	20.726	193521	0.58	Octadecanoic acid (CAS) Stearic acid
43	20.807	209257	0.63	Hexadecane, 1-iodo-
44	25.719	144114	0.43	d-Ribose, 2-deoxy-bis(thiobeglyl)-
45	26.207	122071	0.37	1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-ethylhexyl) ester (CAS) Bis(2-ethylhexanoic acid, heptadecyl ester
46	27.340	121309	0.36	Hexanoic acid, heptadecyl ester
47	28.029	4494532	13.50	13-Docosamide, (Z)-
48	29.485	153941	0.46	TRANS-5-ETHYL-1-HEXADECYL-2-STYRYLPYRIDINIUM BROMID
49	29.565	157686	0.47	1,2-Bis(trimethylsilyl)benzene
50	29.695	126985	0.38	2,4-DICHLORO-6-NITROPHENOXYETHANOL
51	30.615	115298	0.35	Benzo[thiophene-3-carboxylic acid, 4,5,6,7-tetrahydro-2-amino-6-ethyl-, ethyl
52	30.730	111371	0.33	Arsenous acid, tris(trimethylsilyl) ester (CAS) TRIMETHYLSILYL ARSIN
53	30.810	200553	0.60	1,2-Bis(trimethylsilyl)benzene
54	30.965	170031	0.51	Cyclobuta[1,2:3,4]dicyclooctene, hexadecahydro-, (6a.alpha.,6b.alpha.,12a
55	31.091	132458	0.40	7-Ethyl-6-methyl-5-methylthiopyrazolo[1,5-a]pyrimidine
56	33.511	379420	1.14	Tetrakis(2,3-ditert-butylphenyl)-4,4'-biphenylene diphosphonate
57	35.838	335211	1.01	Benzene, 1-ethoxy-4-methyl- (CAS) p-Ethoxytoluene
58	35.983	812452	2.44	2-tert-Butyl-4,6-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)phenol
		33302487	100.00	

## EK 5: 600°C-100°C/DK KOŞULU GC-MS ANALİZ SONUCU



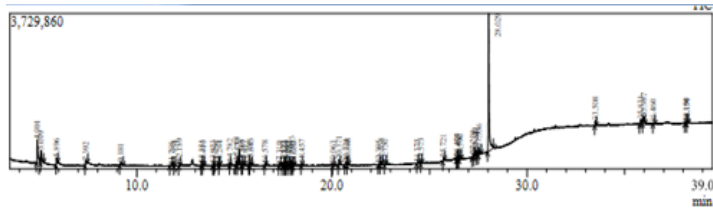
Peak#	R.Time	Area	Area%	Name				
1	4.181	409933	0.49	Pyridine, 2-methyl-	34	12.220	1853998	2.24 Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-
2	4.275	1489739	1.80	Pyrazine, methyl-	35	12.520	499945	0.60 1H-Indole (CAS) Indole
3	4.645	1517312	1.83	Phosphonic acid, (p-hydroxyphenyl)-	36	12.768	740945	0.89 2-Methoxy-4-vinylphenol
4	4.796	1150820	1.39	Butanoic acid, 3-methyl- (CAS) Isovaleric ac	37	12.866	653062	0.79 .beta.-d-Lyxofuranoside, O-nonyl-
5	4.877	6926937	8.35	2-Furanmethanol (CAS) Furfuryl alcohol	38	13.180	529901	0.64 Phenol, 2,6-dimethoxy- (CAS) 2,6-Dimethox
6	4.991	1271881	1.53	Pyridine, 4-methyl- (CAS) gamma.-Picoline	39	13.275	2086522	2.52 Phenol, 3,4-dimethoxy- (CAS) 3,4-Dimethox
7	5.079	2609150	3.15	2-Propanone, 1-(acetyloxy)-	40	13.395	346580	0.42 Phenol, 2-methoxy-3-(2-propeny)- (CAS) Pl
8	5.200	651405	0.79	Acetamide, N,N-dimethyl-	41	13.539	396607	0.48 Phenol, 2-methoxy-4-propyl-
9	5.781	402671	0.49	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-	42	13.879	398024	0.48 1H-Indole, 3-methyl- (CAS) 3-Methylindole
10	5.866	3424641	4.13	Pyrazine, 2,5-dimethyl- (CAS) 2,5-Dimethyl	43	14.631	332237	0.40 1,2,4-Trimethoxybenzene
11	5.945	669133	0.81	Pyrazine, ethyl- (CAS) Ethylpyrazine	44	14.712	732619	0.88 Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl)-, (Z)-
12	6.011	757330	0.91	Pyrazine, 2,3-dimethyl- (CAS) 2,3-Dimethyl	45	15.112	605393	0.73 2,6-DI-T-BUTYL-4-METHYLENE-2,5-CY
13	6.858	1932244	2.33	2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl- (CAS) 3-Mc	46	15.258	1541581	1.86 Docosane
14	7.281	5007615	6.04	Phenol (CAS) Izal	47	15.700	392837	0.47 Ethanone, 1-(2,6-dihydroxy-4-methoxypheny
15	7.390	1312397	1.58	Pyridine, 2,4,6-trimethyl-	48	15.822	425013	0.51 Hexadecane, 1-bromo-
16	7.476	795519	0.96	Pyrazine, 2-ethyl-6-methyl-	49	17.951	497181	0.60 Heneicosane
17	7.552	2331897	2.81	2,3,5-trimethyl pyrazine	50	19.760	1932376	2.33 1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylp
18	7.620	984493	1.19	Pentane, 3-bromo-	51	20.370	957108	1.15 Hexadecane, 1-iodo-
19	8.009	2471018	2.98	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-	52	20.695	657057	0.79 n-Hexadecanoic acid
20	8.212	843506	1.02	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-	53	20.788	627161	0.76 1,2-Benzenedicarboxylic acid, butyl 8-methy
21	8.586	887059	1.07	Phenol, 2-methyl- (CAS) o-Cresol	54	22.534	419016	0.51 Heneicosane
22	8.636	747885	0.90	Ethanone, 1-(1H-pyrrol-2-yl)-	55	26.205	398775	0.48 1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-ethylhe
23	8.946	1958173	2.36	Phenol, 4-methyl-	56	28.031	6835766	8.24 13-Docosanamide, (Z)-
24	9.020	650003	0.78	Pyrazine, 2-ethyl-3,5-dimethyl-	57	32.695	602528	0.73 Tetracosamethyl-cyclododecasiloxane
25	9.060	846923	1.02	2,3-Dimethyl-5-ethylpyrazine	58	33.512	630769	0.76 Tetrakis(2,3-ditert-butylphenyl)-4,4'-bipheny
26	9.122	6923202	8.35	Phenol, 2-methoxy-	59	35.836	771951	0.93 Benzenepropanoic acid, 3,5-bis(1,1-dimethyl
27	9.365	759304	0.92	2-Amino-5,6-dihydro-4,4,6-trimethyl-4H-1,2	60	35.983	1887461	2.28 3-Butoxy-1,1,1,5,5,5-hexamethyl-3-(trimethy
28	9.633	586745	0.71	2-Cyclopenten-1-one, 3-ethyl-2-hydroxy-			82951343	100.00
29	9.973	671939	0.81	Benzyl nitrile				
30	10.045	380187	0.46	1H-Azepin-1-amine, N-ethylidenehexahydro				
31	10.190	766178	0.92	Phenol, 2,5-dimethyl- (CAS) 2,5-Xylenol				
32	10.862	2351212	2.83	2-Methoxy-4-methylphenol				
33	11.620	710479	0.86	Benzenepropanenitrile (CAS) 3-Phenylpropio				

## EK 6: 600°C-200°C/DK KOŞULU GC-MS ANALİZ SONUCU



Peak#	R. Time	Area	Area%	Name
1	4.176	687760	1.58	4-Pyridinamine
2	4.272	3391361	7.80	Pyrazine, methyl-
3	4.884	4978868	11.45	2-Furamethanol
4	5.005	924705	2.13	Pyridine, 2-methyl- (CAS) 2-Methylpyridine
5	5.145	152038	0.35	Benzene, 1,2-dimethyl- (CAS) o-Xylene
6	5.638	820107	1.89	Pyrimidine, 4,6-dimethyl-
7	5.792	546233	1.26	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl- (CAS) 2-Methyl-2-cyclopentenone
8	5.877	2592241	5.96	Pyrazine, 2,6-dimethyl- (CAS) 2,6-Dimethylpyrazine
9	5.950	585160	1.35	Pyrazine, ethyl- (CAS) Ethylpyrazine
10	6.016	910554	2.09	Pyrazine, 2,3-dimethyl- (CAS) 2,3-Dimethylpyrazine
11	6.877	1472618	3.39	2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl- (CAS) 3-Methyl-2-cyclopentenone
12	7.021	321596	0.74	Pyrazine, trimethyl-
13	7.243	168408	0.39	Pyrazine, 2-ethyl-5-methyl-
14	7.301	2989772	6.88	Phenol (CAS) Izal
15	7.390	1066012	2.45	3,4-DIMETHYL-CYCLOPENT-2-ENONE
16	7.484	645715	1.49	Pyrazine, 2-ethyl-6-methyl- (CAS) 2-Ethyl-6-methylpyrazine
17	7.550	2333756	5.37	2,3,5-trimethyl pyrazine
18	7.901	168072	0.39	2-Cyclopenten-1-one, 3,4-dimethyl-
19	8.222	1153010	2.65	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-
20	8.558	127037	0.29	L-HISTIDINEMETHYLESTERDIHYDROCHLORIDE
21	8.667	1086634	2.50	N-(METHYL-D2)-ANILINE
22	8.887	334753	0.77	3-ETHYLCYCLOPENT-2-EN-1-ONE
23	8.925	208542	0.48	Pyrazine, 3-ethyl-2,5-dimethyl- (CAS) 3-Ethyl-2,5-dimethylpyrazine
24	9.015	578242	1.33	Phenol, 4-methyl-
25	9.057	683168	1.57	2,3-Dimethyl-5-ethylpyrazine
26	9.134	3630422	8.35	Phenol, 2-methoxy-
27	9.375	757557	1.74	4,4,6-Trimethyl-2-amino(mino)-5,6-dihydro-(4H)1,3-oxazine
28	9.435	702807	1.62	6,7-Dihydro-5H-cyclopentapyrazine
29	9.613	300653	0.69	CYCLOBUTANE, 1,2,3,4-TETRAMETHYL-
30	9.748	182140	0.42	5-Decyne (CAS) Dibutylacetylene
31	9.857	143775	0.33	Cyclohexanone, 3-ethyl-
32	10.000	126485	0.29	5-METHYL-6,7-DIHYDRO-(5H)-CYCLOPENTAPYRAZINE
33	10.055	378492	0.87	3-Cyano-2,5-dimethylpyrazine

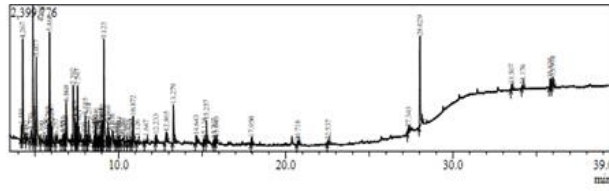
# EK 7: 400°C-100°C/DK-%5 KOŞULU GC-MS ANALİZ SONUCU



Peak Report TIC

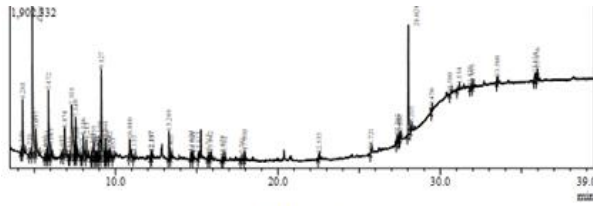
Peak#	R. Time	Area	Area%	Name
1	4.901	2180670	9.54	2-Furamethanol (CAS) Furfuryl alcohol
2	5.099	1110629	4.86	2-Propanone, 1-(acetyloxy)-
3	5.896	457455	2.00	Butyrolactone
4	7.392	399866	1.75	Phenol
5	9.181	345854	1.51	Phenol, 4-methoxy- (CAS) Hqmmne
6	11.798	74300	0.33	Dodecane, 2,6,11-trimethyl- (CAS)
7	11.934	69442	0.30	Decane, 3-ethyl-3-methyl-
8	12.189	152501	0.67	Hexadecane
9	13.331	156743	0.69	Phenol, 2,6-dimethoxy- (CAS) 2,6-Dimethoxyphenol
10	13.410	91749	0.40	Hexadecane (CAS) n-Hexadecane
11	13.923	96544	0.42	Heptadecane (CAS) n-Heptadecane
12	14.050	145266	0.64	Undecane
13	14.244	96506	0.42	Hexadecane (CAS) n-Hexadecane
14	14.782	157569	0.69	Dodecane, 2,6,10-trimethyl-
15	15.118	330394	1.45	2,6-DI-T-BUTYL-4-METHYLENE-2,5-CYCLOHEXADIENE-1-ONE
16	15.170	114533	0.50	Undecane, 3,8-dimethyl- (CAS)
17	15.386	106641	0.47	Heptadecane, 2,6,10,15-tetramethyl-
18	15.487	141863	0.62	Phenol, 3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-
19	15.758	70877	0.31	Tetratetracontane
20	15.843	215776	0.94	Heptadecane, 2,6,10,15-tetramethyl- (CAS) 2,6,10,15-TETRAMETHYL
21	16.378	93053	0.41	1,2-Benzenedicarboxylic acid, diisononyl ester
22	17.310	91802	0.40	Nonacosane
23	17.522	107977	0.47	Decane, 3,8-dimethyl-
24	17.573	71312	0.31	Octadecane
25	17.659	109666	0.48	Heptadecane, 2,6,10,15-tetramethyl-
26	17.782	169376	0.74	Henicosane
27	17.836	76009	0.33	Decane, 1-iodo-
28	17.953	329411	1.44	Henicosane
29	18.060	89168	0.39	Dodecane, 4,6-dimethyl-
30	18.457	101137	0.44	Henicosane
31	20.063	86001	0.38	Henicosane
32	20.371	446670	1.94	Henicosane
33	20.721	301297	1.32	Eicosanoic acid
34	20.808	185898	0.81	Dodecane, 1-iodo- (CAS) n-Dodecyl iodide
35	22.395	104261	0.46	Henicosane
36	22.538	261530	1.14	Eicosane
37	22.730	76892	0.34	Octadecanoic acid (CAS) Stearic acid
38	24.375	71186	0.31	Decane, 1-iodo-
39	24.573	78511	0.34	1,3,5-triaza-9,8-dimethylmethanotricyclo[3.8.0.0(6,11)]tridec-11-ene-2,4-
40	25.721	220354	0.96	1H-Indene, 1-hexadecyl-2,3-dihydro- (CAS) 1-N-HEXADECYLINDAN
41	26.404	149413	0.65	9-Octadecenamida, (Z)- (CAS) OLEOAMIDE
42	26.457	124601	0.55	13-Docosenamida, (Z)-
43	26.590	91193	0.40	Tetratetracontane
44	27.230	166750	0.73	Eicosanoic acid, 2,3-bis(trimethyldeoxy)propyl ester
45	27.343	346663	1.52	1,4-Di-O-acetyl-2,3,5-tri-O-methylribitol
46	27.441	379966	1.66	1H-Indene, 1-hexadecyl-2,3-dihydro-
47	27.536	612168	2.68	Octadecanoic acid, 2-hydroxy-1,3-propanediyl ester (CAS) GLYCEROL-
48	28.029	9472806	41.44	13-Docosenamida, (Z)-
49	33.508	405226	1.77	Tetrakis(2,3-ditert-butylphenyl)-4,4'-biphenylene diphosphonate
50	35.831	472822	2.07	Benzenepropanoic acid, 3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxy-, octadecyl
51	35.987	727925	3.18	2-tert-Butyl-4,6-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)phenol
52	36.460	105580	0.46	1-(2-Methoxypropyl)-6-bromo-6-deoxy-3,4-O-isopropylidene-alpha-D-g
53	38.150	103284	0.45	tert-Butyl (Z)-3-(trifluoromethyl)-2-decanoate
54	38.191	113991	0.50	Cyclobuta[1.2:3.4]dicycloctene, hexadecahydro-, (6a.alpha.,6b.alpha.,12
		22839077	100.00	

# EK 8: 500°C-300°C/DK-%15 KOŞULU GC-MS ANALİZ SONUCU



Peak#	R.Time	Area	Area%	Name
1	4.181	671157	0.90	Pyridine, 2-methyl-
2	4.267	4036082	5.41	Pyrazine, methyl-
3	4.482	199125	0.27	2-Cyclopenten-1-one (CAS) Cyclopentanone
4	4.770	926519	1.24	Butanoic acid, 3-methyl-
5	4.880	6692599	8.97	2-Furamethanol
6	4.995	939524	1.26	Pyridine, 3-methyl-
7	5.077	4461667	5.98	2-Propanone, 1-(acetyloxy)-
8	5.390	326495	0.44	Pyridine, 2,6-dimethyl-
9	5.650	344761	0.46	Pyrimidine, 4,6-dimethyl-
10	5.785	706889	0.95	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-
11	5.868	4684426	6.28	Pyrazine, 2,5-dimethyl- (CAS) 2,5-Dimethylpyrazine
12	5.943	932665	1.25	Pyrazine, ethyl-
13	6.013	938281	1.26	Pyrazine, 2,3-dimethyl-
14	6.257	519831	0.70	Pyridine, 2,4-dimethyl-
15	6.655	401509	0.54	Pentanoic acid, 3-methyl- (CAS) 3-Methylvaleric acid
16	6.727	581916	0.78	Pentanoic acid, 4-methyl- (CAS) 4-Methylvaleric acid
17	6.818	385953	0.52	1-Acetoxy-2-propionocyethane
18	6.868	2556497	3.43	2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl- (CAS) 3-Methyl-2-cyclopentenone
19	7.292	3699102	4.96	Phenol
20	7.379	1387770	1.86	3,4-DIETHYL-CYCLOPENT-2-ENONE
21	7.476	734943	0.98	Pyrazine, 2-ethyl-6-methyl- (CAS) 2-Ethyl-6-methylpyrazine
22	7.547	2880708	3.86	2,3,5-trimethyl pyrazine
23	7.621	939993	1.26	2-Furamethanol, tetrahydro-
24	7.926	205276	0.28	2,3-Methyl-2,3-dimethylloxirane
25	8.015	1414786	1.90	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-
26	8.125	237319	0.32	Ethanone, 1-(2-pyridinyl)- (CAS) 2-Acetylpyridine
27	8.214	1038077	1.39	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-
28	8.345	443449	0.59	Cyclobutanecarboxaldehyde, 3,3-dimethyl-5-oxo-
29	8.602	453540	0.61	Phenol, 2-methyl- (CAS) o-Cresol
30	8.646	952278	1.28	Ethanone, 1-(1H-pyrrrol-2-yl)-
31	8.740	405447	0.54	Benzenamine, N,N-diethyl- (CAS) NN-diethylamine
32	8.871	515195	0.69	3-ETHYLCYCLOPENT-2-EN-1-ONE
33	8.915	204708	0.27	Pyrazine, 2-ethyl-3,5-dimethyl- (CAS) 2-Ethyl-3,5-dimethylpyrazine
34	8.965	944646	1.27	Phenol, 4-methyl-
35	9.010	685672	0.92	Pyrazine, 2-ethyl-3,5-dimethyl- (CAS) 2-Ethyl-3,5-dimethylpyrazine
36	9.052	1196222	1.60	Pyrazine, 3-ethyl-2,5-dimethyl- (CAS) 3-Ethyl-2,5-dimethylpyrazine
37	9.123	5464569	7.32	Phenol, 2-methoxy-

# EK 9: 600°C-200°C/DK-%10 KOŞULU GC-MS ANALİZ SONUCU



Peak#	R.Time	Area	Area% Name				
1	4.210	160709	0.37 Pyridine, 2-methyl-	40	15.117	207617	0.48 2,6-DI-T-BUTYL-4-METHYLENE-2,5-CYCLOHEXADIENE-1-ONE
2	4.281	1761809	4.06 Pyrazine, methyl-	41	15.713	123201	0.28 Ethanonc, 1-(2,6-dihydroxy-4-methoxyphenyl)- (CAS) 2,6-Dihydroxy-4-meth
3	4.720	261215	0.60 Butanoic acid, 3-methyl-	42	15.842	200166	0.46 Hexadecane, 1-iodo-
4	4.881	5784468	13.32 2-Furancarbalcohol	43	16.575	123228	0.28 di-tert-butylphthalate
5	5.097	1503452	3.46 2-Propanoic acid, 1-(acetyloxy)-	44	16.702	119770	0.28 Octadecane, 1-chloro-
6	5.663	204756	0.47 Pyrimidine, 4,6-dimethyl-	45	17.781	132024	0.30 Heptadecane
7	5.793	389718	0.67 2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-	46	17.950	272250	0.63 Hexadecane, 1-iodo-
8	5.872	2812128	6.47 Pyrazine, 2,5-dimethyl- (CAS) 2,5-Dimethylpyrazine	47	22.535	223800	0.52 Tetracosane, 2,6,10,15,19,23-hexamethyl- (CAS) Squalane
9	6.015	548215	1.26 Pyrazine, 2,3-dimethyl- (CAS) 2,3-Dimethylpyrazine	48	25.721	123822	0.29 Tridecanoic acid, 3-hydroxy-, ethyl ester
10	6.685	162127	0.37 Pentanoic acid, 4-methyl- (CAS) 4-Methylvaleric acid	49	27.343	190650	0.44 Nonadecanoic acid, 3-oxo-, methyl ester (CAS) METHYL 3-OXONONANDEC
11	6.874	1407321	3.24 2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl- (CAS) 3-Methyl-2-cyclopentenone	50	27.460	173633	0.40 1H-Indene, 1-benzodicyl-2,3-dihydro-
12	7.153	120799	0.28 2(5H)-Furanone, 3-methyl-	51	27.537	117399	0.27 Hexadecanoic acid, 2-hydroxy-1-(hydroxymethyl)ethyl ester
13	7.301	3581660	8.25 Phenol	52	28.028	3699235	8.52 13-Docosanamide, (Z)-
14	7.479	389374	0.90 Pyrazine, 2-ethyl-6-methyl-	53	28.205	218938	0.50 Cyclobut[1,2:3,4]dicyclooctene, hexadecahydro-, (6a.alpha.,6b.alpha.,12a.alpha
15	7.549	1562528	3.60 2,3,5-trimethyl pyrazine	54	29.470	116550	0.27 1,4-Benzenediol, 2,5-bis(1,1-dimethylethyl)-
16	7.620	572075	1.32 (2-Tetrahydrofuryl)-[13C]-methanol	55	30.580	113757	0.26 Merchlorophaeic Acid
17	7.925	118501	0.27 2-Methyl-2,3-dimethyloxirane	56	31.154	142324	0.33 2,4,6-Cycloheptatrien-1-one, 3,5-bis-trimethylsilyl-
18	8.016	1145782	2.64 2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl- (CAS) Corylon	57	31.820	147309	0.34 2-methoxybenz[bl]indeno[2,1-d]furan-10-one
19	8.215	716527	1.65 2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-	58	31.975	146661	0.34 Arabinitol, pentaacetate
20	8.549	326978	0.75 1-Octanol, 2-ethyl-	59	33.508	292897	0.67 Tetrakis(2,3-ditert-butylphenyl)-4,4'-biphenylene diphosphonate
21	8.655	904192	2.08 Ethanonc, 1-(1H-pyrol-2-yl)- (CAS) 2-Acetylpyrrole	60	35.831	376331	0.87 Benzenepropanoic acid, 3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxy-, octadecyl ester
22	8.755	198636	0.46 1,2-Benzenedicarbonylaldehyde (CAS) 1,2-benzenedicarbonylaldehyde	61	35.976	649583	1.50 2-tert-Butyl-4,6-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)phenol
23	8.877	300917	0.69 1-ETHYLCYCLOPENT-2-EN-1-ONE				
24	8.940	168989	0.39 Pyrazine, 2-ethyl-3,5-dimethyl-				
25	9.050	1560251	3.59 Benzene, 1-ethoxy-4-methyl-			43439837	100.00
26	9.127	3786500	8.72 Phenol, 2-methoxy-				
27	9.368	640167	1.47 2-Amino-5,6-dihydro-4,4,6-trimethyl-4H-1,3-oxazine				
28	9.420	529903	1.22 Pyrazine, (1-methylethoxy)-				
29	9.545	207933	0.48 4H-Pyran-4-one, 2-hydroxy-3-methyl- (CAS) 2-Hydroxy-3-methyl-4-pyrone				
30	9.642	669585	1.54 2-Cyclopenten-1-one, 3-ethyl-2-hydroxy-				
31	9.853	120851	0.28 2,5-Pyrroliidinedione, 1-ethyl-				
32	10.880	862222	1.98 Phenol, 2-methoxy-4-methyl-				
33	11.153	132051	0.30 1-Decene, 3,4-dimethyl-				
34	12.187	138776	0.32 Tetradecane (CAS) n-Tetradecane				
35	12.237	220061	0.51 Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-				
36	13.289	1176235	2.71 Phenol, 2,6-dimethoxy- (CAS) 2,6-Dimethoxyphenol				
37	13.405	112260	0.26 Decane, 2,3,5-trimethyl-				
38	14.650	209815	0.48 2-Cyclohexen-1-one, 2-hydroxy-6-methyl-3-(1-methylethyl)- (CAS) Isodiosph				
39	14.780	159076	0.37 Pentadecane				

## ÖZGEÇMİŞ

Sabriye SARIOĞLU 1996 yılında İstanbul'da doğdu. İlk, orta, lise öğrenimini İstanbul'da tamamladı. 2015 yılında Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi Ziraat Fakültesi Biyosistem Mühendisliği bölümünü kazandı ve 2019 yılında mezun oldu. 2019 Eylül ayında Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi Ziraat Fakültesi Biyosistem Mühendisliği, Tarımsal Enerji Sistemleri Anabilim Dalında Yüksek Lisans eğitimine başladı.

