

Ayçiçeği Küspesinin Katalizörlü ve Katalizörsüz Koşullarda Hızlı Pirolizinin Ürün Verimleri ve Özelliklerine Etkisi

The Effect of Fast Pyrolysis of Sunflower Oil Cake on Product Yields and Properties under Catalyst and Non-Catalyst Conditions


Sabriye SARIOĞLU¹, Türkan AKTAŞ^{2*}

Öz

Bu çalışma kapsamında ayçiçeği küspesinin hızlı pirolizinin katalizörsüz koşulda ve klinoptilolit katalizörü kullanılarak yapılmasının, elde edilen ürün verimleri ve ürün özellikleri üzerine etkileri araştırılmıştır. Araştırma kapsamında hammadde olarak kullanılan ayçiçeği küspesinin nem içeriği %5.92, kül içeriği %6.08, uçucu madde yüzdesi %71.30 ve sabit karbon yüzdesi %16.70 olarak belirlenmiştir. Elemental analiz sonuçlarına göre C, H, N ve S yüzdeleri sırasıyla %42.06, %6.26, %6.93, %0.00 olarak saptanmıştır. Isıl değeri ise 17.13 MJ/kg olarak hesaplanmıştır. Araştırma kapsamında ilk olarak, ısıtma hızı (100, 200, 300 °C/dk), piroliz sıcaklığı (400, 500, 600°C) ve katalizör yüzdelerinin (%5, %10, %15) ürün verimleri (biyokömür, biyoyağ ve piroliz gazı) üzerine etkileri incelenmiştir. Ayçiçeği küspesinin hızlı piroliz işleminde klinoptilolit katalizörü eklenmesiyle yapılan denemelerde, katalizörün katı ürün verimini önemli düzeyde 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 (SEM analizi) hammaddeye göre gözenekliliğin arttığı anlaşılmıştır. Katalizörsüz koşulda elde edilmiş olan piroliz gazı örneklerinin alt ısıl değerlerinin katalizörlü koşulda elde edilen örneklerinkine göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Elde edilen gaz örneklerinde en yüksek alt ısıl değer 400 °C sıcaklıkta, 100 °C/dk ısınma hızında 29.05 MJ/Nm³ olarak elde edilmiştir. Ayçiçeği küspesinin farklı sıcaklıklarda, farklı ısıtma hızlarında 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: Ayçiçeği küspesi, Piroliz, Biyokömür, Biyoyağ, Piroliz gazı, Katalizörlü piroliz

¹Sabriye Sarioğlu, Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Tekirdağ/Türkiye. E-mail: sbrysg96@gmail.com  OrcID: 0000-0002-0840-3643

^{2*}Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Türkan Aktaş, Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Biyosistem Mühendisliği Bölümü, Tekirdağ/Türkiye. E-mail: taktas@nku.edu.tr  OrcID: 0000-0001-9977-859X

Atıf: Sarioğlu, S., Aktaş, T. (2024). Ayçiçeği küspesinin katalizörlü ve katalizörsüz koşullarda hızlı pirolizinin ürün verimleri ve özelliklerine etkisi. *Tekirdağ Ziraat Fakültesi Dergisi*, 21(1): 1-14.

Citation: Sarioğlu, S., Aktaş, T. (2024). The effect of fast pyrolysis of sunflower oil cake on product yields and properties under catalyst and non-catalyst conditions. *Journal of Tekirdag Agricultural Faculty*, 21(1): 1-14.

*Bu Çalışma Sabriye Sarioğlu'nun Yüksek Lisans tezinden özetlenmiştir.

©Bu çalışma Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi tarafından Creative Commons Lisansı (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>) kapsamında yayınlanmıştır. Tekirdağ 2024

Abstract

Within the scope of this study, 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. The percentages of moisture, ash, volatile matter and fixed carbon content of sunflower oil cake used as raw material within the scope of the research were determined as 5.92%, 6.08%, 71.30% and 16.70%, respectively. According to the its elemental analysis results, the percentages of C, H, N and S were determined as 42.06%, 6.26%, 6.93%, 0.00%, respectively. The heating value was calculated as 17.13 MJ/kg. For this aim 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 (biochar, biooil and pyrolysis gas) 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 (SEM analysis) 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 pyrolysis 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 for obtained gas samples was obtained as 29.05 MJ/Nm³ at 400°C temperature and 100°C/min heating rate conditions Bio oil samples obtained by pyrolysis of sunflower oil cake at different temperatures and different heating rate 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.

Keywords: Sunflower oil cake, Pyrolysis, Biochar, Biooil, Pyrolysis gas, Catalyzed Pyrolysis

1. Giriş

Dünya genelinde artan nüfus ve gelişen teknoloji enerji tüketimindeki artışı tetiklemekte ve 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 büyük önem kazanmaktadır. Piroliz yöntemi biyokütlenin dönüştürülmesi için kullanılan en uygun yöntemlerden birisidir. Oksijensiz ortamda ve yüksek sıcaklıklarda organik maddenin termokimyasal bozunması olarak da tanımlanabilecek piroliz işlemi sırasında kimyasal kompozisyon ve fiziksel faz aynı anda ve geri dönülmez şekilde değişmektedir. Diken ve Kayışoğlu (2020) çeşitli biyokütle örnekleri için piroliz sıcaklığının 250-350 °C sıcaklık aralığında olduğunu bildirmişlerdir. Piroliz yöntemi, biyokütle hammaddelerinden çok çeşitli yakıtlar, çözücüler, kimyasallar ve diğer ürünlerin ticari üretimi için kullanılmaktadır (Yaman, 2004).

Hızlı piroliz işlemi ile elde edilen ürünler, katalizör kullanılarak ikincil ürünlere daha rahat dönüştürülebilmektedir. Katkı maddeleri veya doğal kül içeriği olan inorganik maddelerin varlığı biyokütlenin pirolizini oldukça etkilemektedir; alkali bileşikler ve asitli reaktifler ile etkisi daha fazladır (Öztürk 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, klinoptilolit, 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).

Ayçiçeği küspesi farklı pres yöntemleri ile (hidrolik pres, devamlı pres vs.) veya solvent ekstraksiyon yöntemiyle bütün ayçiçeği tohumlarından yağ çıkarılmasından sonra geriye kalan ürünün öğütülmesiyle elde edilen yağ fabrikası artığıdır. Günümüzde yem sanayinin en önemli ürününü ayçiçeği küspesi oluşturmaktadır. 2018 Yılı Ayçiçeği Raporu’na göre, bitkisel yağ üretimimizin %69’u, toplam sıvı yağ tüketimimizin yaklaşık %84’ü, toplam yağ kullanımının ise %32’si ayçiçeğinden karşılanmaktadır (Anonim, 2022a). Özellikle Trakya Bölgesi’ni oluşturan beş il (Edirne, Kırklareli, Tekirdağ, Çanakkale ve İstanbul illeri) Türkiye’de ayçiçeği ekim alanlarının %59,51’ini, üretim miktarının ise %62,04’ünü oluşturmaktadır (Semerci, 2012). Ayçiçeğinin yağ işlenmesi sonucunda yaklaşık %40-45 oranında küspe elde edilmesi bu fabrika artığının oldukça büyük bir potansiyele sahip olduğunu ve yem sanayinde kullanımının yanı sıra sürdürülebilir bir enerji kaynağı olarak değerlendirilebileceğini de göstermektedir.

Bu çalışmanın 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; elde edilen hızlı piroliz ürünlerinin bazı kalite özelliklerinin belirlenmesi ve karşılaştırılması yapılmıştır. Bu kapsamda; kullanılan ayçiçeği posasının özelliklerinin yanı sıra piroliz işlemleri sonucunda elde edilen biyokömür örneklerinin kısa analizleri (proksimit) ve elemental analizleri gerçekleştirilerek, ısıl değerleri, kimyasal bileşenleri ve mikroskopik yapıları incelenmiştir. Biyoyağ örneklerinin ise kimyasal bileşenleri belirlenerek karşılaştırılmıştır. Piroliz gazı örneklerinin bileşimleri analiz edilerek ısıl değerleri hesaplanmıştır.

2. Materyal ve Metot

Piroliz denemelerinde biyokütle materyali olarak Trakya bölgesinde yetiştirilen ayçiçeğinin yağ işlenmesi sonucu elde edilmiş olan yağ fabrikası artığı olan ayçiçeği posası (küspesi) kullanılmıştır. Katalizör olarak, doğal zeolit olan klinoptilolit kullanılmıştır.

Katalizörlü ve katalizörsüz koşullarda piroliz denemelerinin yapılması için kullanılan ince borusal sabit yataklı hızlı piroliz sisteminin şematik görünümü ve sistemi oluşturan parçalar *Şekil 1*’de görülmektedir. Hızlı piroliz reaktörü, 800 °C sıcaklıkta ve 50 bar maksimum çalışma basıncında çalışabilmektedir. Ünitelerde ısıtma hızı

dakikada 800 °C sıcaklık artışı düzeyine kadar ayarlanabilmektedir. Süpürücü gaz olarak azot gazı kullanılmıştır ve kullanılan gazın debisi azot tüpüne bağlanan bir akış ölçer kullanılarak ayarlanmıştır.

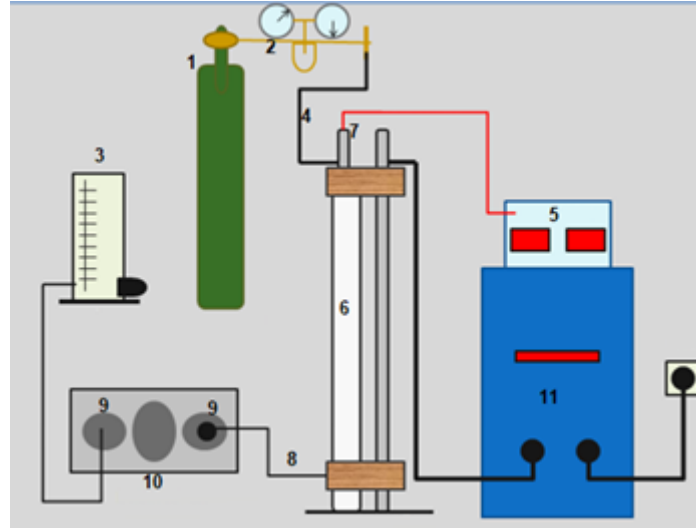


Figure 1. Fast pyrolysis system and its components (1: Nitrogen tube, 2 and 4: Nitrogen gas flow line, 3: Flowmeter, 5: Control unit, 6: Reactor, 7: Termocouple, 8: Pyrolysis gas flow line, 9: Liquid collection containers, 10: Condensing (cooling) unit, 11: Power supply)

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

Piroliz denemeleri hem katalizörlü hemde katalizörsüz olarak 3 farklı piroliz sıcaklığında (400, 500 ve 600 °C) ve 3 farklı ısıtma hızında (200, 400 ve 600°C/dk) gerçekleştirilmiştir (Tablo 1). Katalizör kullanılan piroliz denemelerinde 3 farklı katalizör yüzdesi denenmiştir (%5, %10 ve %15). Sürükleyici gaz olarak azot gazının debisi tüm deneme koşullarında 100 cm³/dk olarak ayarlanmıştır. Yapılan ön denemelerde gaz çıkış süresinin 10 dakika süresince devam ettiği gözlenmiş ve bu sebeple piroliz sıcaklığında bekleme süresi 10 dakika olarak belirlenmiştir.

Tablo 1. Piroliz denemelerinde uygulanan değişkenler

Table 1. Variables applied in pyrolysis experiments.

Sıcaklık (°C)- Isınma Hızı (°C/dk)	Deneme Kodları	Katalizör oranı (%)	
Katalizörsüz Koşul	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
Katalizörlü Koşul	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

Piroliz deneylerinde katı, sıvı ve gaz ürün verimleri aşağıda verilmiş olan eşitlikler (Eş. 1, 2 ve 3) kullanılarak hesaplanmıştır (Erdoğan, 2018).

$$\text{Kati Ürün Verimi} = \frac{\text{Kati Ürün Miktarı (g)}}{\text{Beslenen Biyokütle (g)}} \times 100 \quad (\text{Eş.1})$$

$$\text{Sıvı Ürün Verimi (\%)} = \frac{\text{Sıvı Ürün Miktarı (g)}}{\text{Beslenen Biyokütle (g)}} \times 100 \quad (\text{Eş.2})$$

$$\text{Pirroliz Gazı Verimi(\%)} = 100 - (\text{Kati ürün Verimi} + \text{Sıvı ürün Verimi}) \quad (\text{Eş.3})$$

Kısa analizler kapsamında hammadde ve biyokömür örneklerinin nem, kül, sabit karbon ve uçucu madde yüzdeleri belirlenmiştir. Nem içeriğinin saptanması için yaklaşık 5g örnek 3 tekerrürlü olarak tartılmıştır. Örnek kapları tartılarak, 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 eşitlik 4 yardımı ile örneklerin nem içerikleri (% y.b.) hesaplanmıştır. Nem içeriği kurutmadan önceki ve kurutmadan sonraki örnek ağırlığına bağlı olarak aşağıdaki bağıntı ile hesaplanmıştır (Öztop ve Aktaş, 2012).

$$N_i = \frac{M_{\text{top}} - M_{\text{kuru}}}{M_{\text{top}}} \times 100 \quad (\text{Eş.4})$$

Burada; N_i : Posa örneğinin nem içeriği (% y.b.), M_{top} : Posa örneğinin başlangıçtaki kütlesi (su+kuru madde, g), M_{kuru} : Posa örneğinin kuru kütlesidir (g).

Kül içerikleri, EN14775 standardına uygun şekilde belirlenmiştir. Porselen krozeler 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 ulaşıncaya 0,5-2 g örnek (etüvde kurutulmuş) tartılmış ve fırına yerleştirilmiştir. Fırın sıcaklığı standarda uygun şekilde aşağıda belirtilen artış aralığı ile yükseltilmiştir ve eşitlik 5 yardımıyla kül içeriği hesaplanmıştır.

$$\%Kül = \frac{\text{Ağırlık}_{\text{Kroze+Kül}} - \text{Ağırlık}_{\text{Kroze}}}{\text{Ağırlık}_{\text{Kuru örnek}}} \times 100 \quad (\text{Eş.5})$$

Posa ve biyokömür örneklerinin uçucu madde ve sabit karbon yüzdelerini saptamak amacıyla örnekler 24 saat 100 °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 aşağıda verilen eşitlik 6 ile hesaplanmıştır (Akçay ve Aktaş, 2014).

$$\%SK = 100 - (\%K + \%UM) \quad (\text{Eş.6})$$

Oksijen içeriği ise karbon, hidrojen, azot, sülfür ve kül yüzdelerine bağlı olarak aşağıdaki eşitlik 7'den yararlanılarak hesaplanmıştır.

$$\%O = 100 - \%C - \%H - \%N - \%S - \%K \quad (\text{Eş.7})$$

Burada; O: Oksijen içeriği (%), C: Karbon içeriği (%), H: Hidrojen içeriği (%), N: Azot içeriği (%), S: Sülfür içeriği (%), K: Kül içeriğidir (%).

Biyokütle kaynağı olarak kullanılan ayçiçeği posasının ve elde edilen biyokömürlerin üst ısıl değerleri (ÜİD) elemental içeriklerine bağlı olarak aşağıda belirtilen eşitlik 8 kullanılarak, modifiye edilmiş Dulong formülüne göre hesaplanmıştır (Mohanty ve ark., 2013).

$$\text{Üst Isıl Değer (MJ/kg}^{-1}\text{)} = (0,335 * \%C) + (1,423 * \%H) - (0,154 * \%O) \quad (\text{Eş.8})$$

Her denemede pirroliz 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. Pirroliz gazının bileşiminde bulunan CO, H₂, CH₄, CO₂ ve N₂ gazlarının hacimsel yüzdeleri AGILANT 7890B marka gaz kromatografi cihazı (GC) kullanılarak analiz edilmiştir.

Elde edilen gazın alt ısıl değeri (LHV_g) üretilen gazın birim kütlesindeki H₂, CO ve CH₄ bileşenlerinin oranları ve enerji içerikleri dikkate alınarak aşağıda verilen eşitlik 9 ile hesaplanmıştır (Waldheim ve Nilsson 2001).

$$\text{LHVg} = 10,8 \cdot \% \text{H}_2 + 12,63 \cdot \% \text{CO} + 35,8 \cdot \% \text{CH}_4 \quad (\text{Eş.9})$$

Burada; LHVg (MJ.Nm⁻³) sentez gazın alt ısı değeridir. Bileşenlerin enerji değerleri 1 atm basınç ve 0°C sıcaklık için aşağıda verilmiştir (Waldheim ve Nilsson 2001).

$$\text{H}_2: 10,8 \text{ MJ} \cdot \text{Nm}^{-3}, \text{CH}_4: 35,8 \text{ MJ} \cdot \text{Nm}^{-3}, \text{CO}: 12,63 \text{ MJ} \cdot \text{Nm}^{-3}$$

3. Araştırma Sonuçları ve Tartışma

3.1. Ürün verimlerine ilişkin sonuçlar

Piroliz sıcaklığının ve ısıtma hızının ürün verimine etkisini incelemek amacıyla hazırlanan posa örneklerinin 400, 500, 600 °C piroliz sıcaklığı ve 100, 200, 300 °C/dk ısıtma hızı koşullarında hızlı pirolizleri gerçekleştirilmiştir. Katalizör kullanılmadan yapılan piroliz işlemlerinden sonra elde edilmiş olan ortalama ürün verimleri Şekil 2’de verilmiştir. %5, %10 ve %15 oranlarında katalizör kullanılarak yapılan piroliz işlemlerinden sonra elde edilmiş olan ortalama ürün verimleri de Şekil 3’te verilmiştir.

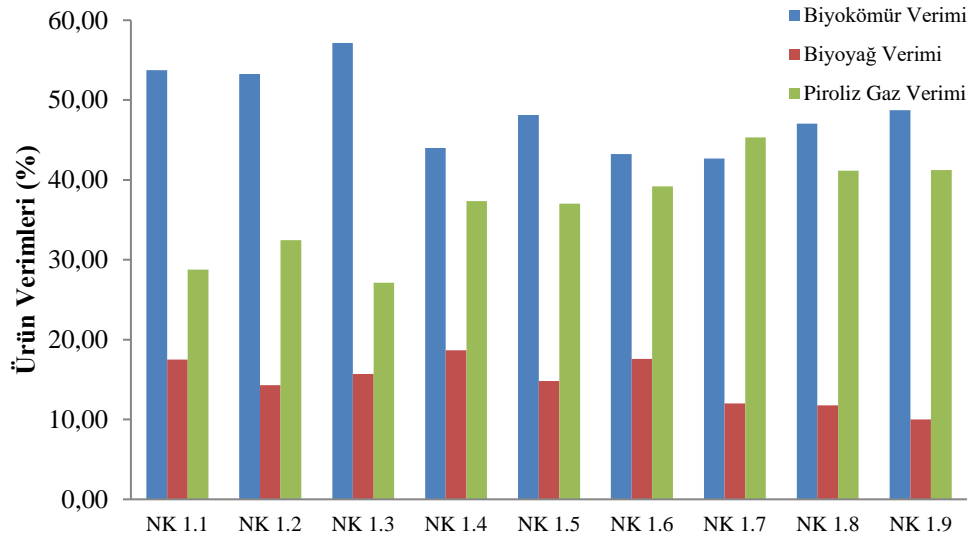


Figure 2. Pyrolysis product yields obtained in the non-catalyst condition

Şekil 2. Katalizörsüz koşulda elde edilen piroliz ürün verimleri

Şekil 2 incelendiğinde piroliz ürün verimlerinin piroliz sıcaklığından önemli ölçüde etkilendiği ve genel olarak, belli bir sıcaklığa kadar sıcaklık artışıyla sıvı verimlerinin arttığı fakat belli bir sıcaklıktan sonra sıvı veriminin düştüğü anlaşılmaktadır. Yorgun ve ark. (2001), farklı piroliz sıcaklıklarında azot atmosferi altında boru tip bir reaktör kullanarak ayçiçeği pres yağı posasının flaş piroliz deneylerini gerçekleştirmişler ve benzer sonuçlar elde etmişlerdir. Katalizörlü 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 3’te verilmiştir.

Katalizörlü ve katalizörsüz piroliz işlemleri sonucunda elde edilen ürün verimleri karşılaştırıldığında elde edilen katı ürün yüzdelerinin her iki koşulda da sıcaklık artışı ile azaldığı fakat katalizör kullanımının az da 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 denemeler sonucunda 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. Pütün (2010) tarafından pamuk tohumunun pirolizine ilişkin çalışmada da farklı

piroliz sıcaklıklarında ve boru şeklindeki sabit yataklı bir reaktörde yapılan çalışmada katalizör ilavesinin biyoyağ miktarının azalttığı ve katalizör miktarının artırılması ile gaz ve kömür verimlerinin artırdığı saptanmıştır.

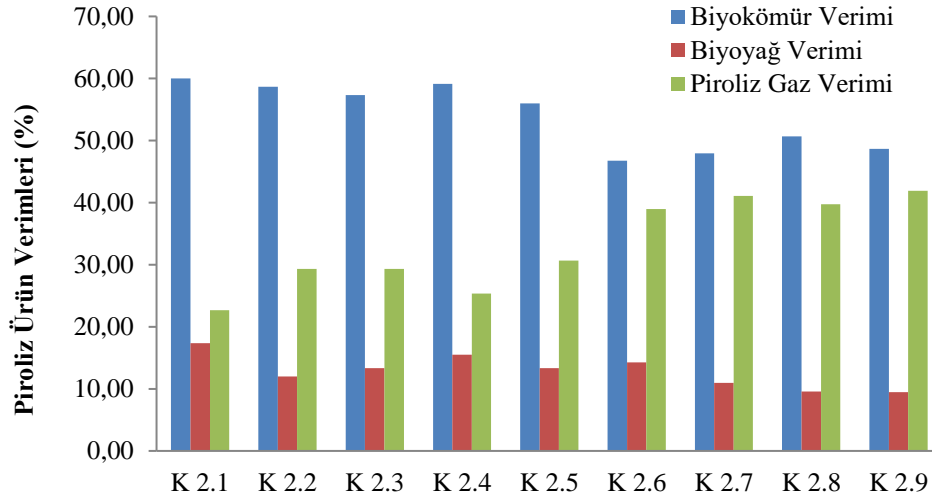


Figure 3. Pyrolysis product yields obtained under the catalyst condition

Şekil 3. Katalizörlü koşulda elde edilen piroliz ürün verimleri

3.2. Biyokömür örneklerinin kısa analizlerine ilişkin sonuçlar

Biyokömür örneklerinin nem değerleri incelendiğinde genel olarak piroliz edilmiş olan örneklerin yani biyokömürlerin (%1-2.5), hammaddede nemine (%5.9) kıyasla çok daha düşük bir nem içeriğine sahip olduğu anlaşılmaktadır. 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), biyokütlerin bileşenlerinden birisi olan ligninin hidrofobik bir polisiklik aromatik hidrokarbona (PAH) dönüşmemesi ve biyokömürün daha hidrofilik (suyu seven moleküler özellik) hale gelmesi ile açıklanabilir (Ghani ve ark., 2013). Öte yandan yüksek sıcaklıklarda elde edilen biyokömürler termal olarak daha kararlıdır ve daha hidrofobik (sudan kaçan 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.

Uçucu madde içeriği, yanma sürecini önemli ölçüde etkileyen önemli bir parametredir. Literatür verileri, biyokütlerin 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 ve ark., 2019). Posanın ve farklı şartlarda piroliz işlemleri sonucunda elde edilmiş olan biyokömürlerin uçucu madde içerikleri, 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. Angın (2013), Palniandy ve ark. (2019) ve diğer pekçok araştırmacının sonuçlarına benzer şekilde, piroliz sıcaklığının 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 yüzdelilerinin ise biraz daha yüksek olduğu ve sıcaklık artışı ile çok değişmediği saptanmıştır.

Sabit karbon içeriği yanma sırasında kok oluşturacak madde miktarını göstermektedir. Sadiku ve ark. (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, %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 ve ark. (2019)'da çalışmalarında benzer yönelimi

saptamışlardır. Sabit karbon içeriğinin genel olarak piroliz sıcaklığının ve ısıtma hızının artışıyla arttığı ve katalizör kullanımının sabit karbon içeriğinde nispeten düşüşe sebep olduğu görülmektedir.

3.3. Posa ve biyokömür örneklerinin ısı değerlerine ilişkin sonuçlar

Ayçiçeği posasının ısı değeri 17.13 MJ/kg iken ikincil ürün olarak elde edilmiş olan ürünlerden, katalizörsüz koşullarda elde edilmiş olan örnekler için bu değer 21.12-22.95 MJ/kg arasında değişmiştir. Bu sebeple elde edilen bu biyokömürlerin katı yakıt olarak kullanım potansiyellerinin de olduğu sonucuna varılabilir. Mohanty ve ark. (2013)' de biyokömürlerin ısı değerinin kullanılan hammaddelerin ısı değerlerinden yüksek olduğunu belirtmişlerdir. Öte yandan katalizör kullanımının ve kullanılan katalizör yüzdesinin artmasının biyokömürlerin ısı değerleri üzerinde olumsuz etki yaptığı anlaşılmıştır. %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).

3.4. Posa ve biyokömür örneklerinin elemental analizlerine ilişkin sonuçlar

Örneklerin elemental bileşimleri 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 (European Biochar Foundation (EBC)) Avrupa Biyokömür Sertifikasyonu, Sürdürülebilir Biyokömür Üretimi için Rehber başlıklı yayında, piroliz sonucunda elde edilecek biyokömürün karbon içeriğinin kuru kütlenin %50' sinden yüksek olmasının gerekliliği belirtilmiştir (European Biochar Certificate [EBC], 2012). Çalışmamız sonucunda katalizörsüz koşullarda elde edilen bütün biyokömür örneklerinin, karbon içeriği açısından bu gerekliliğe uygun olduğu görülmektedir.

Örneklerin oksijen içerikleri incelendiğinde piroliz işlemi ile elde edilen tüm biyokömür örneklerinde oksijen içeriğinin düştüğü belirlenmiştir. 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 ısı 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. Katalizör kullanılarak elde edilmiş olan örneklerin ısı 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. Yakıtların yanması sırasında azot, N₂ ve NO_x gazlarına dönüşmekte ve çevreye zararlı olmaktadır. Çok az düzeyde azot küle dönüşmektedir. Sülfür içeriği de aynı şekilde SO₂ formuna dönüşmekte ve ısı değiştirici yüzeylerinde yoğunlaşmakta veya kül oluşturmaktadır. Bundan dolayı yakıtlarda düşük sülfür ve azot içeriği istenmektedir. Gerek katalizörsüz koşulda 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.

3.5. Posa ve Biyokömür Örneklerinin SEM Görüntülerine İlişkin Sonuçlar

Şekil 4 ve 5' de ayçiçeği posasına ve katalizörsüz/ katalizörlü koşullarda farklı sıcaklık ve ısınma hızlarında elde edilmiş olan biyokömür örneklerine ait 4.000 kez büyütme oranında elde edilmiş taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri verilmiştir. Şekillerden de anlaşılacağı üzere 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 ve ark. (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 kırılğan bir hal aldığı belirtmiştir. Genel olarak sıcaklığın artışı karbon yoğunluğunu artırmış, oksijen ise dehidrasyon ve buharlaşma yoluyla uzaklaştırılmıştır. Piroliz sıcaklığının artışı ile elemental analiz sonuçlarından olan karbon yüzdesinin de artması bu sonucu desteklemektedir. 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.

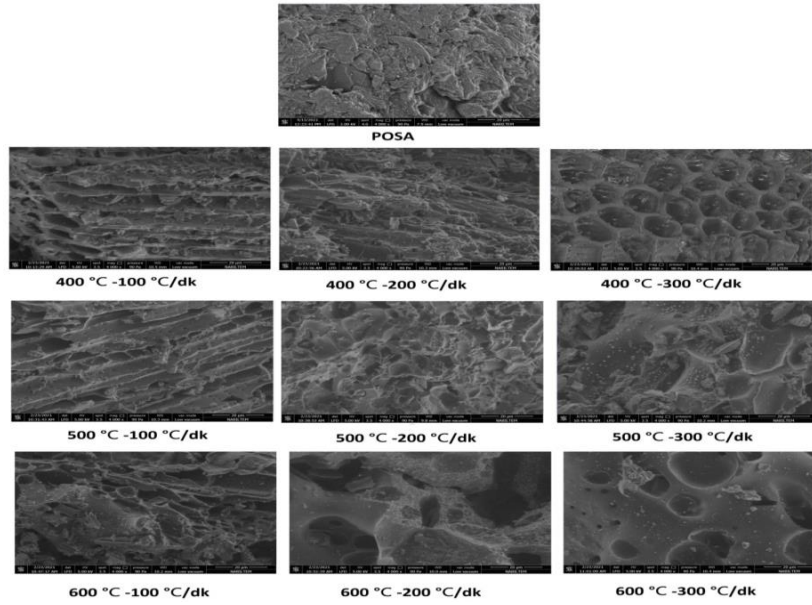


Figure 4. SEM images of biochars obtained at different temperatures and heating rates under catalyst-free pyrolysis conditions

Şekil 4. Katalizörsüz piroliz koşullarında farklı sıcaklık ve ısınma hızlarında elde edilen biyokömürlerin SEM görüntüleri

3.6. 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 incelenmiştir. 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 Tablo 2’de sunulmuştur. Tablo 2 incelendiğinde ayçiçeği posasının hızlı piroliz yöntemiyle pirolizi sonucunda elde edilmiş olan biyoyağ örneklerinde kıymetli kimyasallardan olan 2-Furanmetanolün (Furfural 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-Furanmetanol yani Furfural alkol) yüksek oranda olduğu görülmektedir. Fenol ve furfural bileşikleri önemli bileşiklerdir ve yüksek ticari değere sahiptirler. Furfural, yenilenebilir, petrol esaslı olmayan önemli bir kimyasal hammadDEDİR. Bir dizi katalitik indirgeme ile çeşitli çözücülere, polimerlere, yakıtlara ve diğer yararlı kimyasallara dönüştürülebilir (Anonim, 2021a). 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 Tophancioğlu 2009).

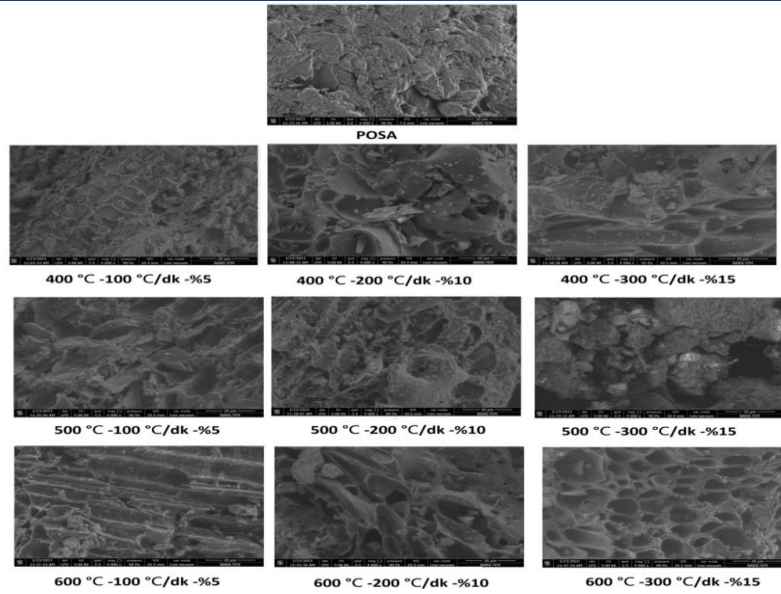


Figure 5. SEM images of biochars obtained at different temperatures, heating rates and catalyst ratios under catalyst pyrolysis conditions

Şekil 5. Katalizörlü piroliz koşullarında farklı sıcaklık, ısınma hızı ve katalizör oranlarında elde edilen biyokömürlerin SEM görüntüleri

Tablo 2. Ayçiçeği küspesinden farklı sıcaklıklarda elde edilen sıvı ürünlerde en fazla görülen (%) bileşenlerin piroliz koşullarına göre değişimi

Table 2. Variation of the most common (%) components in liquid products obtained from sunflower meal at different temperatures according to pyrolysis conditions.

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) Furfurylalcohol	-	-	-	-	-	8.35	-	9.54	-	-
2-Propanone, 1- (acetyloxy)-	-	-	-	-	-	-	-	4.86	5.98	-
cis-11-Eicosenamide	8.41	8.05	-	9.45	-	-	8.01	-	-	-

3.7. Piroliz gaz örneklerinin bileşimi ve ısı değerlerine ilişkin sonuçlar

Şekil 6' da katalizörlü ve katalizörsüz koşulda hızlı piroliz işlemi sonucunda elde edilmiş olan piroliz gaz örneklerinin bileşimlerinin ve ısı değerlerinin piroliz sıcaklığı ve ısınma hızına bağlı olarak değişimleri verilmiştir. Gaz bileşimleri incelendiğinde ısı değeri artıran CH₄ ve CO gazının yüzdelerinin oldukça yüksek olduğu anlaşılmıştır. Yine ısı değeri üzerine etkili olan H₂ gazı içeriği ise yüksek sıcaklıklarda yapılan piroliz işlemlerinde daha yüksek olmuştur. Sonuçlar incelendiğinde piroliz sıcaklığının ve ısınma oranının artışıyla genel olarak gazın ısı değerinde düşüş olduğu belirlenmiştir. Gerek katalizör kullanarak gerekse katalizörsüz olarak 600°C piroliz sıcaklığında elde edilen piroliz gaz örneklerinin ısı değerinin genel olarak düşük olduğu saptanmıştır. Yine 600°C piroliz sıcaklığında %15 oranında katalizör kullanımı elde edilen gazın ısı değerini oldukça düşürmüştür (6.9 MJ/Nm³). Biyokütlerden elde edilen piroliz gazının ısı değerinin ortalama 17.10 MJ/Nm³ olduğu ve gaz bileşenleri açısından en fazla bulunan gazların CO ve CH₄ olduğu bilinmektedir (Anonim, 2021 b). Elde edilen piroliz gaz örneklerinin ısı değerinin genelde bu ortalama değerden daha yüksek olduğu ve bu yüksek ısı değerinin yüksek CH₄ içeriğinden kaynaklandığı söylenebilir.

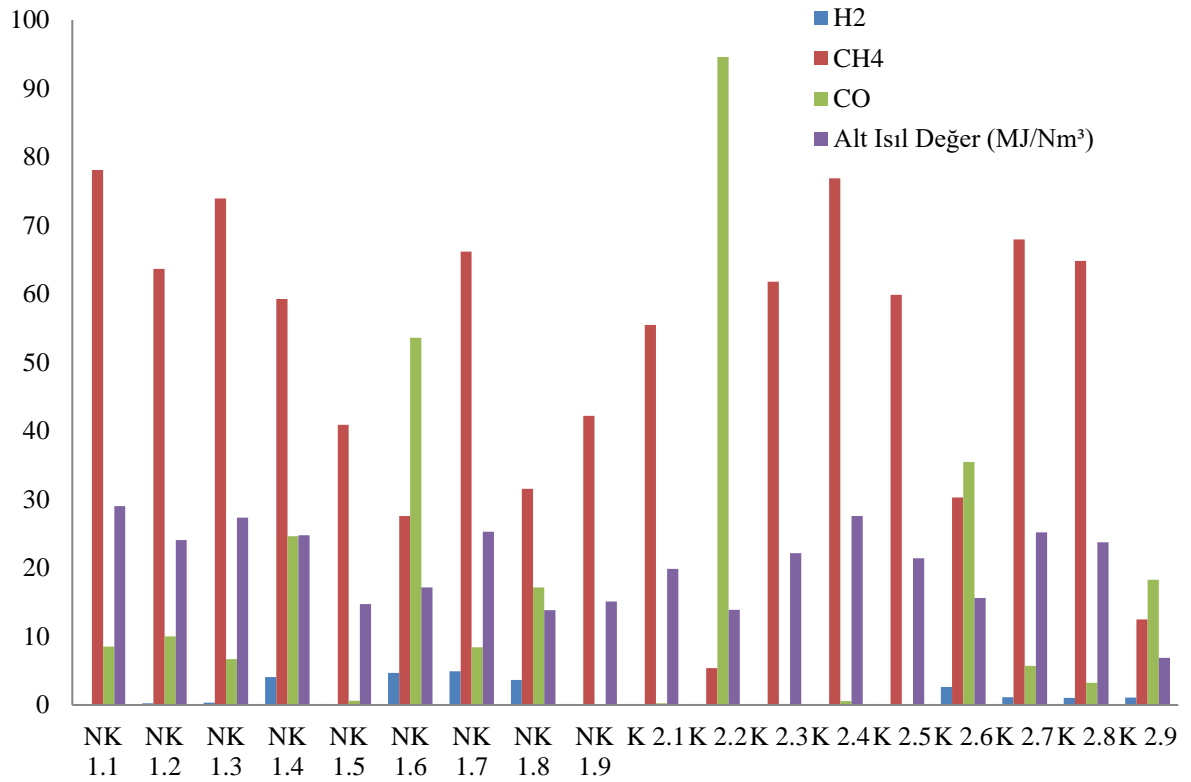


Figure 6. Gas components and calorific values that affect the calorific values of the pyrolysis gas

Şekil 6. Piroliz gazının ısı değerlerini etkileyen gaz bileşenleri ve ısı değerleri

4. Sonuç

Gerçekleştirilen bu çalışmada da biyokütleden alınan verimin artırılması hedeflenmiştir. Ayçiçeği küspesi hammadde olarak seçilmiş ve katalizörsüz koşullarda ve klinoptilolit katalizörü kullanılarak yapılan piroliz işlemleri sonucunda elde edilen ürün verimleri incelenmiştir. Ayçiçeği küspesi %5.92 nem, %6.08 kül, %71.30 uçucu madde ve %16.70 sabit karbon içeriğine sahip olup elemental analiz sonuçları ise %42.06 C, %6.26 H, %6.93 N, %0.00 S olarak belirlenmiştir. Ayçiçeği küspesinin ısı değeri de 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 piroliz işlemine tabi tutulmuştur. Sıcaklık artışı sıvı verimini önce artırmış, sonra düşürmüştür. Katı verimi, sıcaklık artışı ile bir miktar düşmüş 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 bu verim azalmıştır. 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 değiştirmedığı 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 karşılaştırıldığında amaç en yüksek ürün verimi elde etmek olarak belirlenirse, katalizörsüz koşullarda yapılan piroliz işlemlerinin daha olumlu sonuçlar verdiğini söylemek mümkündür.

Elde edilen biyokömürlerin kül analizleri incelendiğinde %5-10 arasında değerler almış ve düşük kaliteli kömür sınıfına girmektedir (Anonim, 2022b). 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 değerinin arttığı 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/Nm³ olarak elde edilmiştir. Sonuçlar doğalgazın alt ısıl değerinin (34.54 MJ/Nm³) altında kalmıştır (Anonim, 2021b).

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.

Araştırmaya ilişkin tüm sonuçlar değerlendirildiğinde, ayçiçeği küspesinin farklı koşullarda pirolizi sonucunda elde edilen biyokömürün katı yakıt potansiyelinin olduğu, biyoyağın ise sentetik sıvı yakıt olarak veya kimyasal hammadde olarak değerlendirilebilme potansiyeli olduğu belirlenmiştir. Bu sebeple ayçiçeği küspesinin pirolizi sonucu elde edilecek ürünlerin kullanılabilirliği üzerine daha ileri çalışmalar yapılması gerekli ve önemlidir.

Etik Kurul Onayı

Bu çalışma için etik kuruldan izin alınmasına gerek yoktur.

Çıkar Çatışması Beyanı

Makale yazarları olarak aramızda herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederiz.

Yazarlık Katkı Beyanı

Çalışma bir yüksek lisans tezi kapsamında gerçekleştirilmiş olup planlanması, yürütülmesi ve sonuçlandırılması aşamaları 2. yazar olan Prof. Dr. Türkan Aktaş tarafından gerçekleştirilmiştir. Literatür taraması, deneylerin gerçekleştirilerek verilerin toplanması ve işlenmesi, istatistiksel analizlerin ve değerlendirmelerin yapılması 1. yazar olan Sabriye Sarıoğlu tarafından gerçekleştirilmiştir. Makalenin yazımı her iki yazar tarafından ortak bir şekilde gerçekleştirilerek makalenin incelenmesi ve son düzeltmeler Prof. Dr. Türkan Aktaş tarafından tamamlanmıştır.

Kaynakça

- Akçay T. and Aktas T. (2014). Estimation of Biomass Potential, Energy Values, and Characterization of Field Wastes: Example of Paddy Wastes in Tekirdag City. *Proceedings of 12th International Congress on Mechanization and Energy in Agriculture*. p. 149-154. Nevsehir, Türkiye.
- Angın, D. (2013). Effect of pyrolysis temperature and heating rate on biochar obtained from pyrolysis of safflower seed press cake. *Bioresource Technology*, 128: 593- 597.
- Anonim (2021a). Wikipedia, Furfural. 13 June 2021, Erişim adresi: <https://en.wikipedia.org/wiki/Furfural>. (Erişim Tarihi: 13.06.2021).
- Anonim (2021b). Syngas: energy-rich gas for power applications. Erişim adresi: <https://www.biogreen-energy.com/syngas>. (Erişim Tarihi: 11.07.2021).
- Anonim (2022a). https://www.zmo.org.tr/genel/bizden_detay.php?kod=30602&tipi=17&sube. (Erişim tarihi: 20-04-2022).
- Anonim (2022b). Türkiye Kömür İşletmeleri Kurumu [TKİK]. Kömürün kimyasal özellikleri. Erişim adresi: <https://www.tki.gov.tr/TR/enerji-ve-komur> (Erişim Tarihi: 16.04.2022).
- Ateş, F. and Işıkdag, M. A. (2008). Evaluation of the role of the pyrolysis temperature in straw biomass samples and characterization of the oils by GC/MS. *Energy Fuels*, 22(3): 1936-1943.
- Diken, B. and Kayışoğlu, B. (2020). A research on the determination of the gasification performance of grass pellets. *Journal of Tekirdag Agricultural Faculty*, 17(1): 24-36.
- Erdoğan, 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. Erişim adresi: <http://www.european-biochar.org/en/download>. (Erişim Tarihi: 6.11.2020).
- Ghani, W., Mohd, A., de Silva, G., Bachmann, R.T., TaufiqYap, Y.H., Rashid, U. and Al-Muhtaseb, A.H. (2013). Biochar production from waste rubber-wood-sawdust and its potential use in C sequestration: chemical and physical characterization. *Industrial Crops and Products*. 44: 18-24.
- Güzelçiftçi, B. (2016). *Katalitik hızlı pirolizin biyoyağ verim ve kalitesine etkilerinin incelenmesi*. (Yüksek Lisans Tezi) Akdeniz Üniversitesi-Fen Bilimleri Enstitüsü, Antalya.
- Kapluhan, E. (2014). Enerji coğrafyası açısından bir inceleme: Biyokütle enerjisinin Dünyadaki ve Türkiye'deki kullanım durumu. *Marmara Coğrafya Dergisi*, 30: 97-125.
- Mierzwa-Hersztek, M., Gondek, K., Jewiarz M. and Dzedzic, 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.
- Mohanty, P., Nanda, S., Pant, K. K., Naik, S., Kozinski, J. A. and 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.
- Özçiftçi, A. ve Özbay, G. (2013). Mobilya endüstrisi atıklarından katalitik piroliz yöntemi ile biyoyakıt üretimi. *Gazi Üniversitesi Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 28(3): 473-479.
- Özçimen, D. and 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. ve Aktaş, T. (2012). Üzüm Posası ve Bileşenlerinin Bazı Termokimyasal Özellikleri ve İzotermal Olmayan Şartlarda Piroliz Kinetikleri. 27. *Tarımsal Mekanizasyon Ulusal Kongresi*, s: 509-517, 5-7 Eylül, Samsun, Türkiye.
- 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. and 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: 1-15.
- Pütün, E. (2010). Catalytic pyrolysis of biomass: Effects of pyrolysis temperature, sweeping gas flow rate and MgO catalyst. *Energy*, 35: 2761-2766.
- Sadiku, N. A., Oluyeye, A. O. and 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.
- Semerçi, A. (2012). Evaluation of the changes in the cost factors of sunflower production in Turkey. *Journal of Tekirdag Agricultural Faculty*, 9(3): 54-61.

- Shaaban, A., Se, S., Mitan, N. M. M. and 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.
- Waldheim, L. and 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.
- Yaman, S. (2004). Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks. *Energy Conversion and Management*, 45:651-671.
- Yorgun, S., Sensoz, S. and Kockar, O. M. (2001). Flash pyrolysis of sunflower oil cake for production of liquid fuels. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 60: 1-12.