



**T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



**ONOPORDUM BİTKİSİNDEN PİROLİZ
YÖNTEMİ ile BİYOKÖMÜR ve BİYOYAĞ
ÜRETİMİ ve YAKIT ÖZELLİKLERİNİN
BELİRLENMESİ
Doruk ARSLAN**

YÜKSEK LİSANS

Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

**HAZİRAN-2022
KONYA
Her Hakkı Saklıdır**

TEZ KABUL VE ONAYI

Doruk ARSLAN tarafından hazırlanan “**Onopordum spp'den Piroлиз ile Biyokömür ve Biyoyağ Üretimi ve Yakıt Özelliklerinin Belirlenmesi**” adlı tez çalışması 17/06/2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından **oy birliği** ile Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Makine Mühendisliği Anabilim Dalı**’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Başkan

Prof. Dr. Mustafa ACAROĞLU

.....

Danışman

Prof. Dr. Mustafa ACAROĞLU

.....

Üye

Prof. Dr. Dilek ERDİRENÇELEBİ

.....

Üye

Dr. Öğr. Üyesi Havva DEMİRPOLAT

.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Sait Gezgin
FBE Müdürü

Bu tez çalışması Selçuk Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar koordinatörlüğü (BAP) tarafından 21201047 nolu proje ile desteklenmiştir.

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

İmza

Öğrencinin adı: Doruk ARSLAN
Tarih:

ÖZET

YÜKSEK LİSANS

Onopordum spp'den Piroliz ile Biyokömür ve Biyoyağ Üretimi ve Yakıt Özelliklerinin Belirlenmesi

Doruk ARSLAN

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Mustafa ACAROĞLU

2022, 113 Sayfa

Jüri

Prof. Dr. Mustafa ACAROĞLU
Prof. Dr. Dilek ERDİRENÇELEBİ
Dr. Öğr. Üyesi Havva DEMİRPOLAT

Bu çalışmada, onopordum spp. biyokütle kaynağı olarak seçilmiş ve piroliz sabit yataklı bir piroliz reaktöründe gerçekleştirilmiştir. Bu piroliz deneylerinden sonra elde edilen katı ve sıvı ürünler incelenmiştir.

16 ila 18 mm çapında pelet haline getirilen biyokütle numunesinin ilk olarak termogravimetrik ve elementel analizleri yapılmış ve yapılarındaki nem, kül, uçucu madde, kükürt, karbon oksijen miktarları belirlenmiştir.

Termokimyasal yöntemlerden biri olan piroliz yöntemi kullanılarak Onopordum spp. bitkinin pirolizi gerçekleştirilmiştir. Bu piroliz işleminde, biyokütlenin pirolizi, bir biyokütle sabit yataklı piroliz reaktöründe 300, 350, 400 ve 450°C/dk ısıtma hızlarında ve 380, 400, 420 ve 450°C'ye kadar sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir.

Deneyler sonucunda elde edilen sıvı ve katı ürünlerin verimleri değerlendirilmiş, sıvı ürünlerin GC-MS analizleri ve viskoziteleri incelenmiştir. Ayrıca katı ürünlerin elementel analizleri yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Biyokütle, temiz enerji, onopordum spp., pelet yakıt pirolizi,

ABSTRACT

MS THESIS

Production of Biochar and Biooil from Onopordum spp. by Pyrolysis and Determination of Fuel Properties

Doruk ARSLAN

**THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF
SELÇUK UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE / DOCTOR OF PHILOSOPHY
IN MECHANICAL ENGINEERING**

Advisor: Prof. Dr. Mustafa ACAROĞLU

2022, 113 Pages

Jury

**Advisor Prof. Dr. Mustafa ACAROĞLU
Prof. Dr. Dilek ERDİRENÇELEBİ
Dr. Havva DEMİRPOLAT**

In this study, onopordum spp. was selected as the biomass source and pyrolysis was carried out in a fixed bed pyrolysis reactor. The solid and liquid products obtained after these pyrolysis experiments were examined.

Firstly, thermogravimetric and elemental analyzes of the biomass sample, which was made into pellets with 16 to 18 mm diameters, were made and the moisture, ash, volatile matter, sulfur, carbon oxygen amounts in their structures were determined.

Using the pyrolysis method, which is one of the thermochemical methods, Onopordum spp. pyrolysis of the plant was carried out. In this pyrolysis process, the pyrolysis of biomass was carried out in a biomass fixed bed pyrolysis reactor at heating rates of 300, 350, 400 and 450°C/min and temperatures up to 380, 400, 420 and 450°C.

As a result of the experiments, the yields of the liquid and solid products obtained were evaluated, and the GC-MS analyzes and viscosities of the liquid products were examined. In addition, elemental analyzes of solid products were carried out.

Keywords: Biomass, clean energy, onopordum spp., pellet fuel pyrolysis,

ÖNSÖZ

Bu yüksek lisans tez çalışmasının hazırlanması için, bana her zaman destek olan, tavsiyeleri ve deneyimleriyle yol gösteren danışman hocam Sayın Prof. Dr. Mustafa ACAROĞLU'na ve çalışmamda desteklerini hiçbir zaman eksik etmeyen aileme teşekkür ederim.

Doruk ARSLAN
KONYA-2022

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xi
1 GİRİŞ.....	1
2 BİYOKÜTLE ve BİYOKÜTLE ENERJİSİ.....	3
2.1 Bitkisel Biyokütle	4
2.1.1 Selüloz	5
2.1.2 Hemiselüloz	6
2.1.3 Lignin.....	7
2.2 Bitkisel Biyokütlenin Ön İşlemi	8
2.2.1 Fiziksel ön işlem	9
2.2.2 Kimyasal ön işlemler	11
2.2.3 Biyolojik ön işlemler	16
2.3 Biyokütle Dönüşüm yöntemleri.....	17
2.3.1 Biyokimyasal dönüşüm yöntemleri	17
2.3.2 Termokimyasal dönüşüm yöntemleri	18
3 PİROLİZ.....	20
3.1 Piroliz Teknolojisinin Tarihçesi.....	20
3.2 Piroliz Tanımı	21
3.3 Piroliz Teknolojileri.....	22
3.3.1 Yavaş Piroliz.....	22
3.3.2 Hızlı Piroliz.....	22
3.3.3 Flaş Piroliz	23
3.4 Pirolizi etkileyen etkenler	23
3.4.1 Sıcaklık	24
3.4.2 Isıtma hızı	25
3.4.3 Basınç.....	25
3.4.4 Kalış süresi.....	25
3.4.5 Taşıyıcı gaz	26
3.4.6 Katalizör.....	26
3.4.7 Parçacık boyutu.....	26
3.4.8 Reaktör tipi	27
3.4.9 Hammaddenin etkileri.....	35
3.5 Piroliz Mekanizması	36
3.6 Reaksiyon ısısı	37

3.7	Biyokütle pirolizi	38
3.7.1	Selüloz pirolizi	38
3.7.2	Hemiselüloz Pirolizi	39
3.7.3	Lignin pirolizi	40
3.8	piroliz sonucu elde edilen ürünler	41
3.8.1	Biyo-yağ	42
3.8.2	Biyo-Kömür	44
3.8.3	Biyo-gaz	46
4	KAYNAK ÖZETLERİ	47
5	MATERYAL VE METOD	59
5.1	Materyal (Onopordum spp.)	59
5.2	Metod (Deneyisel çalışmalar)	64
6	ARAŞTIRMA SONUÇLARI	67
	KAYNAKÇA	76
	EKLER	93

Şekil Dizini

Şekil 2.1 Ligninkarbonhidrat kompleksi (LCC) olarak da adlandırılan lignin ve hemiselüloz arasındaki kovalent bağı gösteren lignoselüloz bileşenlerinin hiyerarşik yapısının şematik modeli.(Vassilev, Baxter et al. 2010)	5
Şekil 2.2 Uzun bir homopolimer oluşturan en küçük tekrarlayan birim olan selobiyoz 1,4-β-D-glukopiranozdan oluşan selülozun moleküler yapısı.(Eyley and Thielemans 2014)	6
Şekil 2.3 Hemiselülozlar(Saisu, Sato et al. 2003).....	7
Şekil 2.4 Yumuşak ağaç ligninindeki tipik bağlantılar(Laurichesse and Avérous 2014).	8
Şekil 2.5 Ön işlem sırasında lignoselülozik yapının modifikasyonu (Das and Sarmah 2015).....	9
Şekil 2.6 AFEX reaktör kurulumunu ve ısıtma sistemini gösteren resim (Balan, Bals et al. 2009)	14
Şekil 2.7 Buhar patlama ekipmanının şeması(Wang, Srinivasan et al. 2011).	15
Şekil 2.8 Biyokütle dönüşüm yöntemleri	17
Şekil 2.9 Entegre gazlaştırma kombine çevrimi(MANÇUHAN 2006).	20
Şekil 3.1 Biyokütlenin pirolizi için sabit yataklı bir reaktörün işlem akış diyagramı (Chen, Liu et al. 2014).....	28
Şekil 3.2 Biyokütlenin pirolizi için akışkan yataklı reaktörün işlem akış diyagramı(Heidari, Stahl et al. 2014).....	29
Şekil 3.3 Plazma piroliz reaktörü (Jenista, Takana et al. 2008).....	30
Şekil 3.4 Farklı piroliz ortamlarının biyokömürün gelişimi üzerindeki etkileri. (Liew, Nam et al. 2018).....	31
Şekil 3.5 Güneş pirolizi şematik gösterimi(Zeng, Gauthier et al. 2017).	32
Şekil 3.6 Mikrodalga kaynaklı pirolizin resimli diyagramı(Idris, Chong et al. 2021) ...	33
Şekil 3.7 Döner koni reaktörü((Dijk, Janse et al. 2001)	34
Şekil 3.8 Biyokütlenin pirolizi için bir serbest düşüş reaktörünün işlem akış diyagramı (Ellens and Brown 2012).	35
Şekil 3.9 Piroliz mekanizması(Garcia-Perez and Metcalf 2008).....	37
Şekil 3.10 Selülozun kimyasal yapısı.	38
Şekil 3.11 Selüloz pirolizinin şematik gösterimi(Abdulkhani, Marvast et al. 2013).....	39
Şekil 3.12 hemiselüloz pirolizini şematik gösterimi(Wang, Guo et al. 2012).....	40
Şekil 3.13 lignin pirolizinin şematik gösterimi(Chen, Che et al. 2019)	41
Şekil 3.14 biyo-yağ genel görünümü.....	43
Şekil 3.15 Biyokömür genel görünümü.....	44
Şekil 3.16 Biyo-gaz genel görünümü	46
Şekil 5.1 Onopordum spp. (Tip-1).....	63
Şekil 5.2 Onopordum spp. (tip-2)	63
Şekil 6.1 Şahit pelet (Kod-1) yakıtı	67
Şekil 6.2 380°C (Kod-2) pelet yakıtı	67
Şekil 6.3 450°C (Kod-3) pelet yakıtı	68
Şekil 6.4 400°C (Kod-4) pelet yakıtı	68
Şekil 6.5 420°C (Kod-5) pelet yakıtı	69
Şekil 6.6 Tüm yakıtlar	69
Şekil 6.7 Yakıtların Isıl Değerleri.....	70
Şekil 6.8 Yakıtların Karbon içerikleri.....	71
Şekil 6.9 Yakıtların H içerikleri (%).....	71
Şekil 6.10 Yakıtların N içerikleri (%).....	72
Şekil 6.11 Yakıtların nem içerikleri (%).....	72

Şekil 6.12 Yakıtların kül içerikleri (%)	73
Şekil 6.13 Onopordum piroliz numuneleri Isıl Değer değişimleri	73
Şekil 6.14 Onopordum piroliz numuneleri S içeriği (m/m).....	74
Şekil 6.15 Onopordum piroliz numuneleri distilasyonla su içerikleri (%vol).....	74

Çizelge Dizini

Çizelge 3.1 Piroliz teknolojileri sınıflandırılması (Zeng, Gauthier et al. 2017)	22
Çizelge 5.1 Yabani enginar ve Onopordum spp.'nin sistematikteki yeri(anonymous)...	60
Çizelge 5.2 Pelet yakıtlar ve kodları	64
Çizelge 5.3 Piroliz Sistemi.....	65
Çizelge 6.1 Onopordum piroliz katı yakıtları analizi	70
Çizelge 6.2 Onopordum Piroliz sıvısı analizi	73



SİMGELER VE KISALTMALAR

GHG	:Temel sera gazları (Greenhouse Gas)
RDF	:Çöpten türetilmiş yakıt
DP	:Polimerizasyon derecesi
DT	:Kuru torrefaksiyon
AFE	:Amonyak lifi genişlemesinin
SE	:Buhar patlaması
KPa	:KiloPaskal
MPa	:MegaPaskal
WT	:Islak torrefaksiyon
LDA	:lignin parçalayan yardımcı
LME	:Enzimler ve lignin değiştirici enzimler
MÖ	:Milattan önce
τ	:İşlem süresi,
GHz	:Gigahertz
PAH	:Polisiklik Aromatik Hidrokarbon
HDO	:Hidrideoksijenasyon
TGA	:Termogravimetrik Analiz
DAEM	:Dağıtılmış aktivasyon enerjisi modeli
DEM	:Ayrık eleman yöntemi
GC-MS	:Gaz Kromatografi- Kütle Spektrometresi
FTIR	:Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
Ho	:Üst ısı değeri

1 GİRİŞ

Toplumun artan talebinin yanı sıra, özellikle ekonomik kalkınmada önemli rol oynayan fosil yakıt rezervlerinin tükenmesi ve küresel iklim değişikliği ile ilgili endişelerin artmasıyla yenilenebilir enerji kaynaklarına (güneş enerjisi, biyokütle enerjisi, jeotermal enerji, rüzgâr enerjisi, dalga enerjisi, hidrojen enerjisi vb.) olan talep gittikçe artmaktadır (Bouraoui, Jeguirim et al. 2015) (Xu, Zhang et al. 2016). Biyokütle, dünya çapında bolluğu ve karbon nötrlüğü nedeniyle yenilenebilir enerji kaynakları için önemli bir kaynak olarak kabul edilmektedir (Sanna 2014, Sharma, Xu et al. 2019).

Biyokütle ısı üretmek için doğrudan yakılabilir veya daha değerli gaz ve sıvı ürünlere dönüştürülebilir. Bu nedenle biyokütle enerjisi, yakıt ikmali, endüstriyel tesisler için proses ısısı ve ev sektöründe elektrik ve ısı üretimi de dahil olmak üzere farklı türde enerji ihtiyaçlarını karşılayabilir (Sürmen 2003).

Biyokütle, esas olarak termokimyasal ve biyolojik süreçler olarak sınıflandırılan bazı tekniklerle katma değeri yüksek yakıtlara ve kimyasallara dönüştürülebilir (Motasemi and Afzal 2013, Dai, Fan et al. 2017). Mantar, bakteri ve enzimatik yöntemler dâhil olmak üzere biyolojik süreç, biyokütlenin ek enerji veya kimyasal madde gerektirmeden yakıtlara, kimyasallara veya enerjiye dönüştürülmesi için çevre dostu bir yaklaşımdır (Liguori and Faraco 2016). Termokimyasal süreçler karbonlu biyokütleyi hızlı bir şekilde ayrıştırabilir ve ısı, sıvı, gaz ve katı kalıntıların oluşumunu içerir (Chen, Lin et al. 2015). Termokimyasal işlemler sırasında, çatlama, yeniden şekillendirme, hidrojenoliz ve oksijensizleştirme gibi birçok karmaşık kimyasal reaksiyon meydana gelir. İstenen ürünlerin üretimi, biyokütle tipi, sıcaklık, reaktör ve çalışma modu gibi bir dizi faktörden etkilenir. Yüksek verimli ürünler elde etmek için optimum çalışma koşulları araştırılmış ve bazı dahiyane teknolojiler durmaksızın geliştirilmiştir. Zaman alan biyolojik işlemlerle karşılaştırıldığında, reaksiyonlar termokimyasal işlemler kısa bir sürede, genellikle dakikalar veya saniyeler içinde tamamlanır (Singh, Krishna et al. 2016).

Termokimyasal dönüşüm teknolojileri sayesinde biyokütle yakıtlara ve kimyasallara dönüştürülebilir. Bu teknolojiler arasında piroliz, gazlaştırma, yanma ve sıvılaştırma bulunmaktadır (Wang, Dai et al. 2017). Biyokütle piroliz ürünleri, biyoyağ, biyokömür ve yoğunlaştırılmaz gazlar içermektedir. Biyokütle pirolizinden üretilen biyokömür, gübre, karbon tutma, ikincil yakıt vb. olarak kullanılabilir. Biyo-yag, dizel motorlarda ağır akaryakıt olarak ve değerli kimyasalların kaynağı olarak kullanılabilir.

Biyokütle pirolizinden üretilen gaz, piroliz işlemi için ısı sağlamak üzere yakılabilir (Anca-Couce 2016, Kan, Strezov et al. 2016).

Biyokütle pirolizi genellikle inert bir atmosferde yaklaşık 500 ° C sıcaklıkta gerçekleşir. Bitkisel biyokütle, selüloz (ağırlıkça% 40-50), hemiselüloz (ağırlıkça% 20-40) ve lignin (ağırlıkça% 10-40) içeren üç ana bileşen içerir (McKendry 2002). Bu bileşenlerin oranı, sert ağaçlar, ortalama yumuşak ağaçlardan daha yüksek selüloz ve hemiselüloz içeriği gibi biyokütle tipine bağlıdır. Bununla birlikte, piroliz ürünlerinin dağılımı sadece biyokütle tiplerine değil, aynı zamanda reaksiyon sıcaklıklarına, kalma süresine ve ısıtma hızına da bağlıdır (Williams and Besler 1996). Yüksek sıcaklık ve kısa kalma süreleri gaz oluşumunu kolaylaştırırken, düşük sıcaklıklar ve uzun kalma süreleri kömürün oluşumunu destekler. Biyo-y yağlar genellikle orta sıcaklıklarda ve kısa kalma sürelerinde üretilir (Van de Velden, Baeyens et al. 2010).

Bu çalışmada termokimyasal yöntemlerden biri olan piroliz yöntemi kullanılarak *Onopordum spp.* bitkisinin pirolizi gerçekleştirilmiştir. Bu piroliz işleminde, biyokütle sabit yataklı bir piroliz reaktöründe, 300, 350, 400 ve 450°C/dk ısıtma hızlarında ve 380, 400, 420 ve 450°C sıcaklıklara kadar biyokütlenin pirolizi gerçekleştirilmiştir. Yapılan deneyler sonucunda, elde edilen sıvı ve katı ürünlerin verimleri değerlendirilmiş, sıvı ürünlerin GC-MS analizleri ve viskoziteleri incelenmiştir. Katı ürünlerin ise, elemental analizleri gerçekleştirilmiştir.

2 BİYOKÜTLE ve BİYOKÜTLE ENERJİSİ

Biyokütle biyolojik kökenli fosil olmayan organik madde kütesidir. Ana bileşenleri karbonhidrat bileşikleri olan bitkisel veya hayvansal kökenli tüm doğal maddeler biyokütle enerji kaynağı, bu kaynaklardan elde edilen enerji ise biyokütle enerjisi olarak tanımlanır. Biyokütle, 100 yıllık periyottan daha kısa sürede yenilenebilen, karada ve suda yetişen bitkiler, hayvan atıkları, besin endüstrisi ve orman ürünleri ile kentsel atıkları içeren tüm organik maddeler olarak da tanımlanan yenilenebilir bir enerji kaynağıdır (Acaroğlu 2003).

Sürdürülebilir ve yenilenebilir bir enerji kaynağı olan biyokütle, CO₂, hava, su, toprak ve güneş ışığının bitkiler ve hayvanlarla etkileşimi ile sürekli olarak oluşmaktadır. Bir organizma öldükten sonra, mikroorganizmalar biyokütleyi H₂O, CO₂ ve onun potansiyel enerjisi gibi temel bileşen parçalara ayırır. Biyokütle içerisinde bulunan karbondioksit, mikroorganizmaların etkisiyle veya yakın geçmişte yanma sonucu açığa çıktığı için, biyokütle yanması Dünya'nın toplam CO₂ emisyonunu artırmaz. Bu nedenle sera gazı nötr veya GHG nötr olarak ifade edilebilir. Biyokütle, yalnızca yakıt olarak veya kimyasal üretimde kullanılabilen yaşayan ve yakın zamanda ölmüş biyolojik türleri içerir. Milyonlarca yıldır jeolojik süreçlerle kömür veya petrol gibi maddelere dönüştürülmüş organik malzemeleri içermez. Biyokütle, botanik (bitki türleri) veya biyolojik (hayvan atığı veya karkas) kaynaklardan veya bunların bir kombinasyonundan gelir (Basu 2010). biyokütle kaynakları şunlardır:

Tarımsal: gıda tahılı, küspe (ezilmiş şeker kamışı), mısır sapları, saman, tohum kabukları, kabuklu yemişler ve sığır, kümes hayvanları ve domuzlardan elde edilen gübre

Orman: ağaçlar, odun atıkları, odun veya ağaç kabuğu, talaş, kereste

Belediye: kanalizasyon çamuru, çöpten üretilmiş yakıt (RDF), gıda atığı, atık kâğıt ve bahçe kırıntıları

Enerji: kavak, söğüt, salkım çimi, yonca, çayır mavis, mısır ve soya fasulyesi, kanola ve diğer bitki yağları

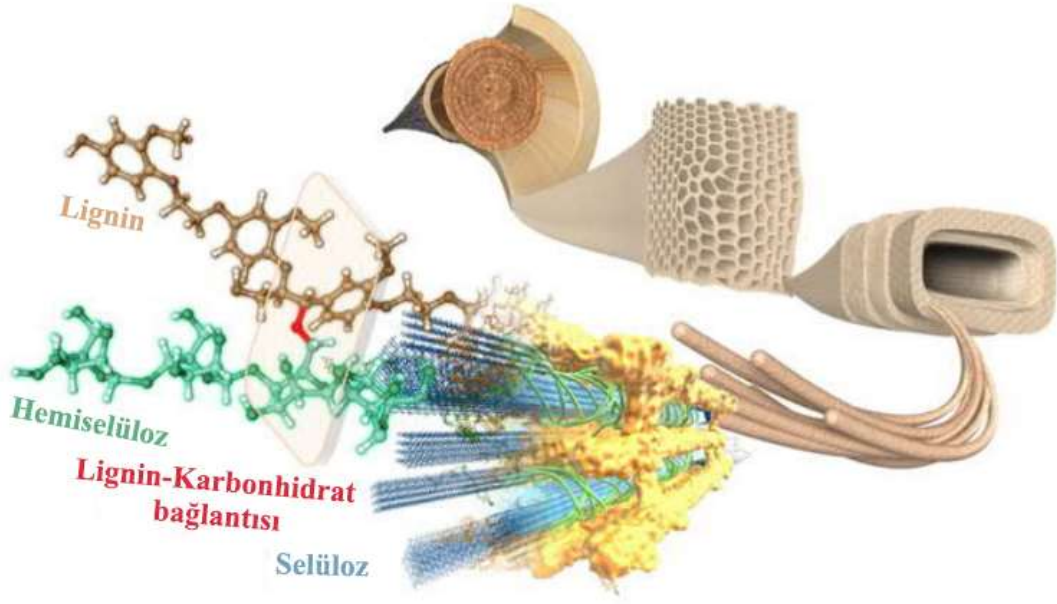
Biyolojik: hayvan atıkları, su türleri, biyolojik atık

Biyokütle; her yerde yetiştirebilmesi, çevre korunmasına katkısı, elektrik üretimi, kimyasal madde ve özellikle taşıtlar için yakıt olabilmesi nedeni ile stratejik bir enerji kaynağı olarak kabul edilmektedir. Biyolojik kökenli yakıtlardan enerji üretimi için en etkin yöntemlerden birisi, kombine ısı ve güç üretimidir. Kombine ısı ve güç üretiminden, endüstriyel uygulamalar için işlem ısısı ve buhar üretimi amacıyla da yararlanılabilir.

Endüstri sektöründe kurutma gibi birçok işlem için ısı üretimine gereksinim vardır. Bu gereksinim, bölgesel ısıtma sistemi olmaksızın kombine ısı ve güç üretimi ile karşılanabilir. Ayrıca küçük ölçekli kombine ısı ve güç tesislerinden elde edilen ısı enerjisi, kamusal ve endüstriyel binaların ısıtılmasında kullanılabilir (**MUTLU, TOLAY et al.**).

2.1 Bitkisel Biyokütle

Bitkisel veya lignoselülozik biyokütle, aynı zamanda fitomas (bitkisel kaynaklı biyokütle) olarak da bilinir, temel olarak selüloz, hemiselüloz ve lignin ile birlikte daha az miktarda özütleyici (örneğin, terpenler, tanenler, yağ asitleri, yağlar ve reçineler), nem ve mineral maddeden oluşur. (Orfão, Antunes et al. 1999). Lignoselülozik biyokütle tarımsal ürünlerden, ormanlardan ve endüstriyel atık maddelerden (Yaman 2004) kaynaklanabilir ve bunlar çoğunlukla bu hammaddelerin düşük maliyeti nedeniyle caziptir. Selüloz, yüksek biyokütle yüzdesi nedeniyle biyokütlenin en önemli bileşenidir ve uzun doğrusal β -(1, 4)-glikozidik bağlı D-glikoz birimleri zincirleri içerir (Khan, Saud et al. 2019). Hemiselüloz, hücre duvarında selüloz ile birlikte yer alan ve selüloz ve lignin arasında bir bağlantı elemanı olarak ortaya çıkan karmaşık bir polisakkarittir (Collard and Blin 2014). Lignin, bitki hücre duvarı boyunca meydana gelen ve esas olarak orta lamelde ve birincil hücre duvarında biriken lignoselüloz biyokütlesinin üçüncü bileşenidir. Biyokütlenin kimyasal yapısı ve bileşimleri büyük ölçüde biyokütle malzemelerinin kökenine ve türüne bağlıdır (Vassilev, Baxter et al. 2010).

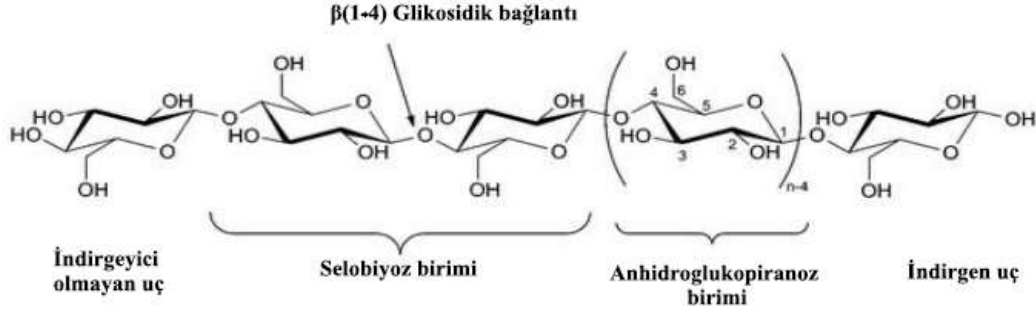


Şekil 2.1 Ligninkarbonhidrat kompleksi (LCC) olarak da adlandırılan lignin ve hemiselüloz arasındaki kovalent bağı gösteren lignoselüloz bileşenlerinin hiyerarşik yapısının şematik modeli.(Vassilev, Baxter et al. 2010)

2.1.1 Selüloz

Selüloz ilk olarak 1838'de Anselme Payen adlı bir Fransız kimyager tarafından keşfedildi (Rai and Da Silva 2017). Aynı zamanda dünyadaki en bol doğal polisakkarit olan, lignoselülozik biyokütlenin bitki hücre duvarlarının temel yapısal bileşenidir (Pandey, Larroche et al. 2019). Selüloz, β - (1, 4) glikosidik bağlarla kovalent olarak bağlanan D-anhidroglukopiranoz birimlerinden oluşan doğrusal bir polimerdir (Şekil 2.2) (George and Sabapathi 2015, Sharma, Xu et al. 2019). Diğer glukon polimerlerinden farklı olarak, disakkarit sellobiyoz temel tekrar eden birimlerdir. Genel olarak, doğrusal selüloz zincirleri 500-1400 birimden oluşur (Robak and Balcerek 2018). Selülozun polimerizasyon derecesi, kaynağa göre değişir. Pamuktan türetilmiş selüloz için DP, ağaçtan türetilmiş selülozdan yaklaşık 15.000 kat daha yüksektir (Sjostrom 1993). Selülozda, her D-anhidroglukopiranoz ünitesinin üç hidroksil grubu vardır, bunlar oldukça reaktiftir ve bu nedenle selüloza hidrofiliklik ve biyolojik olarak parçalanabilirlik gibi çeşitli karakteristik özellikler kazandırır (Klemm, Heublein et al. 2005). Ek olarak, hidroksil gruplarının etkileşimleri ayrıca, selüloz zincirlerini sıkıca bağlayan ve çok ölçekli mikrofibrile ve kristal yapıya yol açan moleküller arası ve moleküller arası tipler (Şekil 2.2) dahil olmak üzere kapsamlı hidrojen bağlama ağı oluşturur. Selülozun kristal ve amorf olmak üzere iki yapı şekli vardır: Kristal yapı ile karşılaştırıldığında,

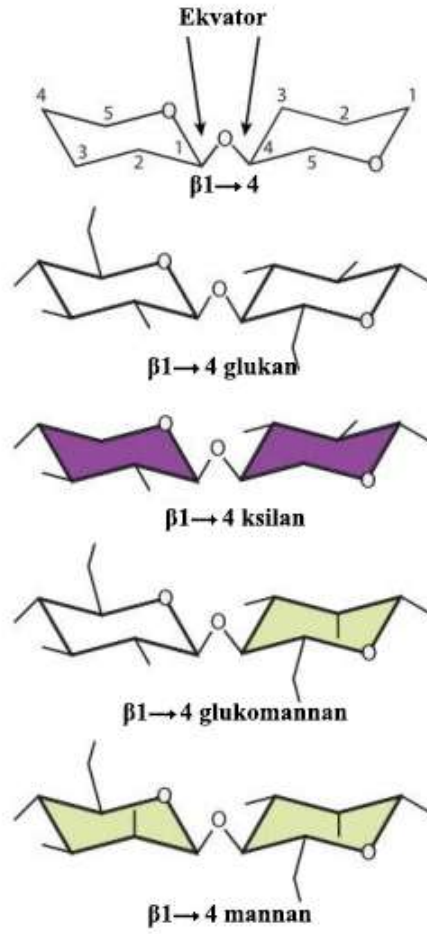
amorf yapının kimyasal reaktifler ve enzimler tarafından parçalanması daha kolaydır çünkü hidrojen bağlarının zayıftır (Pandey, Larroche et al. 2019) (Lavoine, Desloges et al. 2012).



Şekil 2.2 Uzun bir homopolimer oluşturan en küçük tekrarlayan birim olan selobiyoz 1,4-β-D-glukopiranozdan oluşan selülozun moleküler yapısı.(Eyley and Thielemans 2014)

2.1.2 Hemiselüloz

Hemiselülozlar (Şekil 2.3), rastgele ve amorf bir yapıya sahip, lignoselülozik biyokütlenin ikinci bol karbonhidratıdır (Isikgor and Becer 2015). Hemiselülozlar, düz ve dallanmamış polimerler olan selülozdan farklı olarak dallıdır. Selüloza kıyasla hemiselüloz, çok az mukavemete sahip oldukça amorf bir yapıya sahiptir (Peterson, Vogel et al. 2008). Seyreltik bir baz veya asit kullanımıyla kolay hidroliz gerçekleşebilir ve bu nedenle kolayca ayrıştırılabilir (Bobleter 1994). Selüloza kıyasla hemiselüloz daha düşük polimerizasyon derecesine sahiptir (Qi and Xiuyang 2008). Hemiselüloz, sırasıyla hidrojen bağlarını selüloz ve kovalent bağlarını lignin ile oluşturur. Bu, sert bir bitki hücre duvarı desteği ile sonuçlanır. Belli bir sıcaklıkta hemiselüloz monomerlere dönüşmektedir. Hemiselüloz, β-D-glukoronik asit, α-D-galakturonik asit deoksiheksozlardan (α-L-fruktoz gibi) oluşan ksilan, glukomanan ve heksuronik asitlerden oluşur. Bozulmaya karşı savunmasız olmalarının nedenleri bunlardır(Titirici, Antonietti et al. 2008). Bu yapılar termal olarak kararsızdır. Hemiselüloz ayrıca 180 ° C'de ve bu sıcaklıkta çözünür, elde edilen monomerler ekzotermik reaksiyona girer. Ksiloz, ksilandan depolimerizasyon sırasında oluşan ana parçalardan biridir. Furfural ve formik asit en önemli türevleridir. Retro-aldol yoğunlaştırma ürünleri kritik altı bölgede büyüktür. Süper kritik bölgede furfural hakimdir. Sıcaklık artışı ile birlikte kömürün rengi koyulaşmaya başlar. Bu aynı zamanda karbon-b olarak bilinen küresel parçacıklar üretir (Kang, Li et al. 2012).



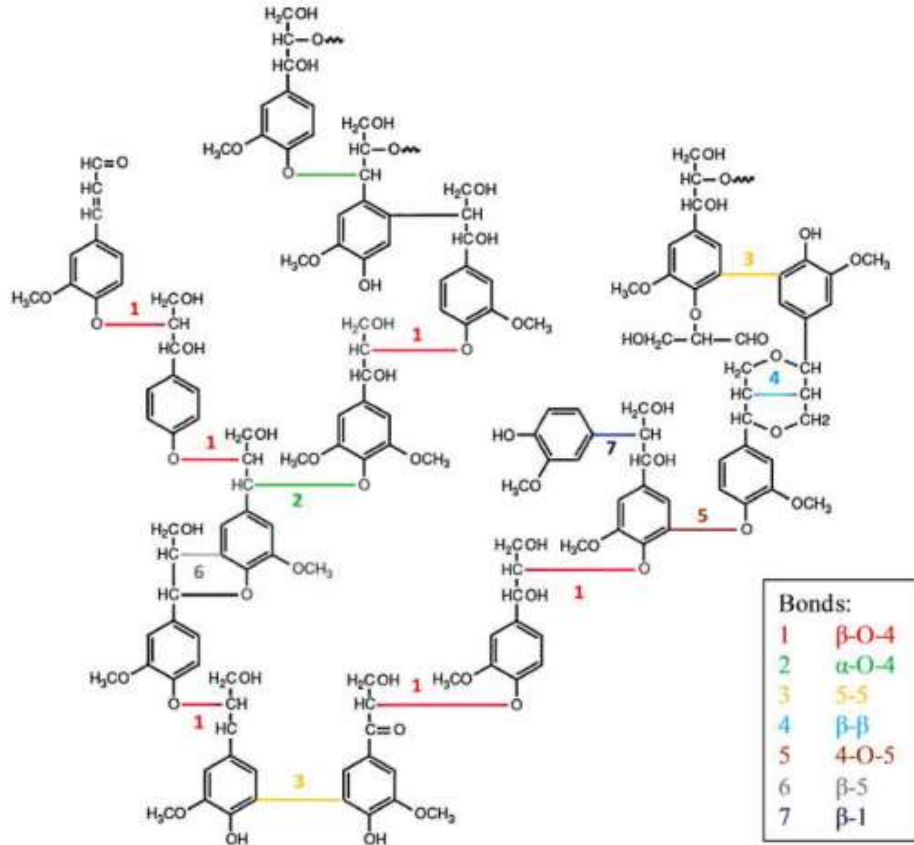
Şekil 2.3 Hemiselülozlar(Saisu, Sato et al. 2003)

2.1.3 Lignin

Ligninler, çapraz bağlı fenolik polimerlerdir (Scheller and Ulvskov 2010) ve ağaç kabuklarında bulunur (Martone, Estevez et al. 2009). Hücre duvarı oluşumunda esastır, aynı zamanda sertlik ve çürümeme yeteneği sağlama eğilimindedir. Bunlar, vasküler bitkiler ve alglerdeki destek dokularında bulunur (Osada, Sato et al. 2006).

Esas olarak siringil (S), guaiacyl (G) ve phydroxyphenyl (H) birimleri olmak üzere üç ana birimden oluşan ve düzensiz üç boyutlu bir yapıya sahip karmaşık bir polimerdir. Her bir birimin lignin içindeki bileşimi ve dağılımı, kaynağa göre büyük ölçüde değişir. Örneğin, sert ağacın lignini genellikle hem G hem de S birimlerine sahipken, yumuşak ağacın lignini esas olarak G birimlerinden oluşur ve odunsu olmayan biyokütlenin lignini üç birimin tamamına sahiptir (Li, Zhao et al. 2015). Ligninde iki ana bağlantı vardır: eter bağları (örnek α -O-4 ve β -O-4) ve karbon-karbon bağları (ör. β - β , β -5, 5-5, β -1) (Şekil 2.4) (Ralph, Lundquist et al. 2004, Schutyser, Kruger et al. 2018).

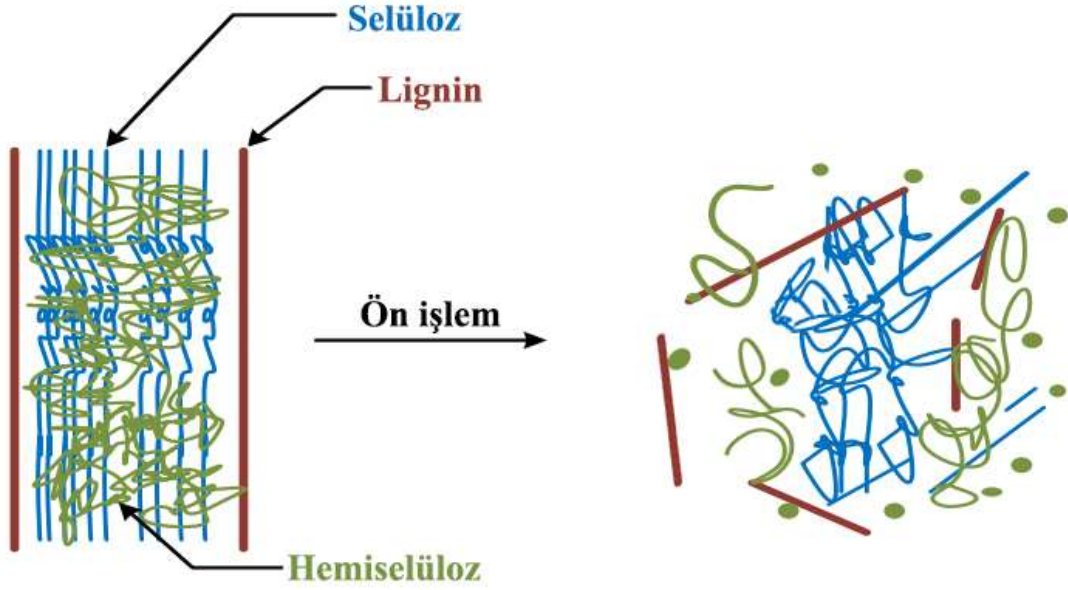
Birçok yapısal çalışma, β - β (% 5-% 12), β -5 (% 1-% 12) gibi diğer bağlantılarla birlikte toplam bağlantıların yaklaşık% 50'sini oluşturan doğal ligninde β -O-4'ün baskın bağlantı olduğunu ortaya koymuştur(Pu, Zhang et al. 2008, Pu, Cao et al. 2011, Li, Zhao et al. 2015). Bu arada, β -O-4 eter bağlantısı, depolimerizasyon işlemi sırasında en reaktif bağlantıdır, bu nedenle β -O-4 eter bağlantısının ayrılması, lignini kimyasallar, yakıtlar veya malzemeler üretmek için hammadde olarak kullanmak için lignin depolimerizasyonunun kritik adımı olarak kabul edilmektedir(Reiter, Strittmatter et al. 2013).



Şekil 2.4 Yumuşak ağaç ligninindeki tipik bağlantılar(Laurichesse and Avérous 2014)

2.2 Bitkisel Biyokütlenin Ön İşlemi

Biyokütleye uygulanan ön işlemler, biyokütlenin değerli ürünlere dönüştürülme yollarını kolaylaştıran yöntemlerdir (Suttibak, Sriprateep et al. 2012). Biyokütle ön işlemleri, lignin, hemiselüloz, selüloz ve inorganik bileşiklerin ileri işlem ve değerlendirme için ayrılmasını amaçlayan fiziksel, kimyasal veya biyolojik adımlardır. (Badieli, Asim et al. 2014) Şekil 2.5’de ön işlem süreci için basit bir şematik gösterilmektedir.



Şekil 2.5 Ön işlem sırasında lignoselülozik yapının modifikasyonu (Das and Sarmah 2015)

2.2.1 Fiziksel ön işlem

Hammadde partikül boyutu, piroliz sonucu üretilen ürünlerin verimini ve özelliklerini etkilediği için piroliz sürecinde önemli bir parametredir. Piroliz işleminde, parçacıklar içindeki tekdüze ısı transferi nedeniyle küçük parçacık boyutları tercih edilirken, daha büyük parçacıklarda zayıf ısı aktarımı, düşük ortalama parçacık sıcaklığına ve bunun sonucunda sıvı veriminde beklenen bir azalmaya yol açar (Mosier, Wyman et al. 2005, Lu, Ip et al. 2010). Daha büyük partikül boyutu, partikül yüzeyinden merkezine kadar olan ısı direncini artırır ve bu da biyokütle ısı transferini yavaşlatarak piroliz reaksiyonunun tamamlanmasını engeller (Chang, Gao et al. 2018).

- 1-Öğütme
- 2-Densifikasyon
- 3-Kuru yırtılma

2.2.1.1 Öğütme

Biyokütle hammaddesinin öğütülmesi, yüksek kalitede piroliz ürünleri elde etmek için önemli bir süreçtir, ancak boyut küçültme, önemli miktarda maliyet ve kaynak gerektiren bir işlemdir. Hammadde boyutunu azaltmanın amacı, substratlar arasındaki ısı

akışını iyileştirmek ve piroliz işlemi sırasında biyokütle bileşenlerinin polimerizasyon derecesini ve kristalinitesini azaltmak ve bu da biyo-yag bileşiklerinin verimini ve bileşimini etkilemektir (Alvira, Tomás-Pejó et al. 2010). Biyokütle parçacık büyüklüğünün biyo-yag bileşiklerinin kalitesi ve verimi üzerindeki etkisi, daha büyük parçacık boyutları için daha önemlidir (Kersten, Wang et al. 2005). Artan partikül boyutu (0.3-1.5 mm) ile biyo-yag verimlerindeki değişiklik, partikül içi reaksiyonlara veya partikül içi reaksiyonları etkileyen piroliz faktörlerine bağlanabilir. Ek olarak, ısıtma oranı daha büyük partiküllere kıyasla daha küçük partiküllerde aynı kalır, bu da sonuçta biyokütle bileşenlerinin termal bozulmasını ve daha sonra pirolitik ürünlerin bileşiminin verimlerini etkiler (Shen, Wang et al. 2009).

2.2.1.2 Densifikasyon

Düşük yoğunluk biyokütlenin depolanmasını, taşınmasını biraz zorlaştırabilir ve piroliz sırasında partiküllerden yavaş ısı transferine yol açabilir. Yoğunluğu 10 kata kadar artırmak ve biyokütleyi piroliz için daha uygun hale getirmek amaçlanır. Biyokütle yoğunlaştırma genel olarak düzgün boyutta katı peletler (veya briketler) üretmek için mekanik kuvvet uygulanarak biyokütlenin sıkıştırma işlemiyle yapılmaktadır. Sıkıştırma mekanizması, besleme stoğunun türüne ve yoğunlaştırma için kullanılan makineye bağlı olarak değişebilir. Yoğunlaşma, piroliz ürün dağılımını, piroliz işleminin ısıtma ve kütle aktarım verimliliğini de etkileyebilen biyokütlenin kütle yoğunluğunu (genellikle artar), nem içeriğini, dayanıklılık endeksini ve enerji içeriğini değiştirir (Karkania, Fanara et al. 2012). Bununla birlikte, yoğunlaştırılmış biyokütlenin kalitesi büyük ölçüde biyokütlenin ön ısıtması, pelet yapmak için kullanılan kalıbın çapı, basınç ve bağlayıcılar gibi çeşitli işlem parametrelerine bağlıdır. Ayrıca, yoğunlaştırma işlemi için gerekli olan enerji ayrıca nem içeriği, parçacık boyutu ve dağılımı, biyokütle bileşimi (selüloz, hemiselüloz, lignin, protein, yağ içeriği) ve işlem parametreleri gibi biyokütle özelliklerine de bağlıdır. Tüm bu faktörler, yoğunlaştırılmış biyokütlenin kalitesinde önemli bir rol oynamaktadır. Yoğunlaştırma, biyokütleden nem içeriğini azaltmak, biyokütlenin dayanıklılık endeksini ve enerji içeriğini artırmak için oldukça avantajlı olabilir, bu da piroliz kinetiklerini etkileyebilir, ancak biyo-yag bileşiminde önemli bir değişiklik göstermez. Bununla birlikte, yoğunlaştırma tekniği sıkıştırma işlemi için pahalı aletler kullanır ve bunların daha fazla bakımı, biyo-yag yükseltme için toplam maliyeti artırabilir (Kumar, Strezov et al. 2020).

2.2.1.3 Kuru torrefaksiyon

Kuru torrefaksiyon (DT), 200-300 ° C'de gerçekleştirilen biyokütlenin termal ön-muamele işlemidir ve inert atmosferik koşullar altında düşük ısıtma hızlarında gerçekleşir, bu da biyokütle yapısını daha kaliteli biyoyakıtlar üretmek ve piroliz işleminin ekonomik fizibilitesini geliştirmek için kullanılabilir. Torrefaksiyon işlemi sırasında, biyokütlenin lifli yapısı ve dayanıklılığı değiştirilir, bu da piroliz işlemi için aktivasyon enerjisinin azaltılmasına yardımcı olabilir (Chen, Zheng et al. 2015). Biyokütle ön işlem prosesi için sıcaklık seçimine dayanarak, DT sırasıyla hafif, orta ve şiddetli torfasifikasyon olmak üzere üç kategoriye ayrılabilir (Meng, Park et al. 2012, Bert, Allemon et al. 2017). Hafif torrefaksiyon (200-235°C) esas olarak biyokütle içindeki yarı selüloz bileşeninin parçalanmasını etkiler, bu da bir dizi reaksiyon oluşturabilir. Orta torrefaksiyon (235-275°C), hemiselülozu büyük ölçüde depolimerize ederken selüloz yapısının çeşitli bağları da bozar. Selülozun düzeltilmesi esas olarak hidrojen bağlarını kırar ve selüloz yapısının glikoz halkası üzerindeki serbest hidroksil gruplarını depolimerize eder (Wang, Dai et al. 2017, Chen, Gao et al. 2018). Öte yandan, şiddetli torrefaksiyon (275-300°C) hemiselülozu neredeyse tamamen bozar ve selülozu büyük ölçüde azaltırken, lignin kısmı bu sıcaklıkta bozulmaya başlar. Ligninin yırtılması genellikle eter bağlarının (β -O-4 tipi) parçalanmasıyla sonuçlanır (Chen, Gao et al. 2018) (Zheng, Jiang et al. 2015).

2.2.2 Kimyasal ön işlemler

Lignoselülozik biyokütlenin ön işleme tabi tutulması için kimyasal yöntemlerde, fiziksel yapı öğütülmez ve yöntemler genellikle basınç olmadan, kimyasal yapıya saldırabilecek asidik veya alkali bazlı bir ortamın varlığında bir dizi sıcaklıkta gerçekleştirilir. Biyokütle atık malzemesinin, genellikle hidroliz veya delignifikasyon reaksiyonlarını kolaylaştırır. Burada bağlanma (kovalent) ve moleküller arası etkileşimler (hidrojen bağı) zayıflar ve polimerik yapının bozulmasına neden olur. Bu, lignin ve hemiselüloz bileşenlerinin selülozik üst yapıdan ayrılmasına neden olur. (Li, Knierim et al. 2010).

- **Asit ve alkali ön işlemleri**
- **Amonyak lifi genleşmesi**

- **Buhar patlaması**
- **Sıcak su çıkarma**

2.2.2.1 Asit ön işlemi

Piroliz işleminde hammadde olarak kullanılan lignoselüloz biyokütlesi genellikle fosfatlar, karbonatlar, sülfatlar veya klorürler şeklinde mevcut olabilen inorganik mineraller içerir. Bu mineraller bir miktar katalitik aktivite sergiler ve bu nedenle biyokütlenin piroliz davranışını etkileyebilir ve sonuç olarak pirolitik ürünlerde belirli bir değişiklik gözlemlenebilir. Ek olarak, üretilen biyolojik yağda, biyolojik yağın fiziksel özellikleri üzerinde olumsuz etkisi olacak bazı çözünür inorganik türler muhafaza edilebilir. Örneğin, biyo-yag içinde mevcutsa, inorganikler, biyo-yag stabilitesi, yaşlanma ve viskozite için son derece elverişsiz olan polimerizasyon veya yoğunlaşma reaksiyonlarını başlatabilir ve ayrıca bir taşıma yakıtı olarak uygulanmasını sınırlandırabilecek korozyon aktivitesini artırabilir. Bu nedenle, piroliz davranışı ve biyo-yag kalitesi üzerinde daha fazla etkilerini önlemek için inorganik minerallerin ortadan kaldırılması önemlidir. Bu bağlamda, seyreltik asidik kimyasallarla biyokütlenin ön-muamelesinin, inorganik türleri ortadan kaldırmak ve aynı zamanda biyo-yag kalitesini arttırmak için avantajlı bir yaklaşım olduğu düşünülmektedir. Ek olarak, biyokütlenin asidik ön işlemi de yapısında önemli değişikliklere neden olur ve ortalama gözenek çapını artırır. Genel olarak H_2SO_4 ile asit işlemi, selüloz, hemiselüloz ve lignin ve lignin içindeki alkil-aril eter bağlarının kopması arasındaki tüm bağlantılarda bulunan biyokütle yapısındaki C – O bağlarının ayrılmasına yardımcı olur (Kumagai, Matsuno et al. 2015).

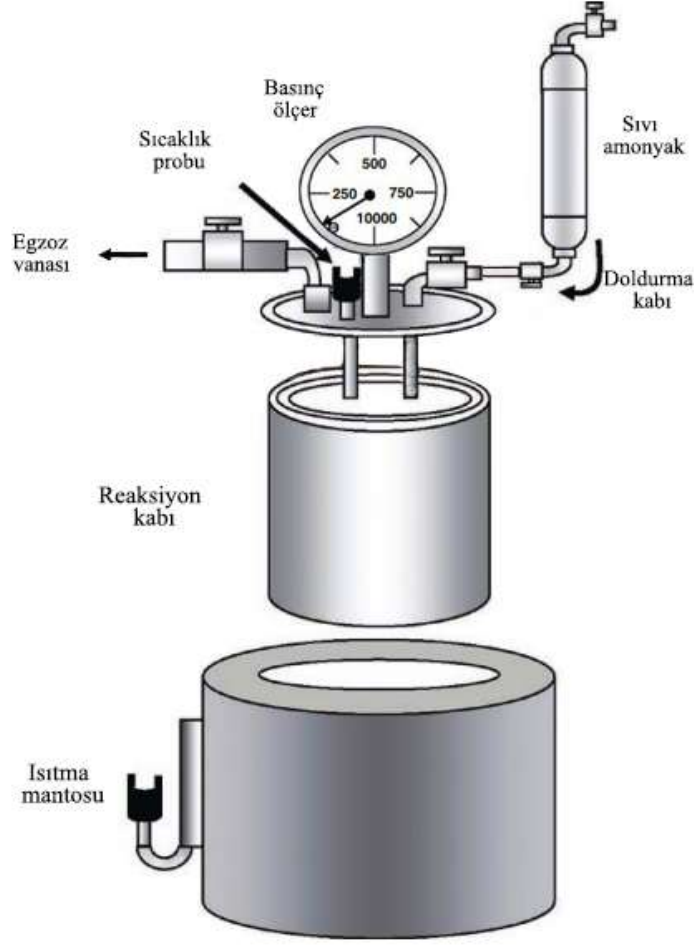
2.2.2.2 Alkali tedavisi

Asit ön işlemlerine benzer şekilde, biyokütlenin alkalın ön işlemleri (örneğin, NaOH, $Ca(OH)_2$, NH_4OH), özellikle lignin bileşenini çıkarmak ve selüloz sindirilebilirliğini ve biyokütle yapısını geliştirmek için gerçekleştirilir. Asit ön işlemlerinden farklı olarak, alkali ön işlem sırasında bazı alkalilerin tuzlara dönüştürebildiği ya da tuzlar olarak biyokütleyle katılabildiği ve bu da biyo-yag üretimini engelleyebileceği ve kömür oluşumunu artırmaktadır. Ek olarak, alkalın işlemlerinin, daha yüksek miktarda ligninin çıkarılmasına atfedilen, işlenmiş biyokütlenin kütle verimini ve enerji yoğunluğunu azalttığı, kül içeriğindeki artışın biyokütlenin ısıtma

değerini düşürmektedir. Sonuç olarak, alkalın ön işlemi, biyo-yag verimini ve ayrıca biyo-yagdaki anhidrosugarların konsantrasyonunu azaltır; burada asit ön-muamelesi genellikle biyo-yag verimini artırır ve anhidrosugarların oluşumunu teşvik etmektedir (Carpenter, Westover et al. 2014, Mohammed, Abakr et al. 2017).

2.2.2.3 Amonyak lifi genişmesi

Amonyak lifi genişlemesinin (AFE), biyokütlenin yüksek sıcaklıkta (80-150 °C) ve basınçta (1379- 2758 kPa) amonyağa maruz kaldığı biyokütle yapısını iyileştirmek için etkili bir ön işlem tekniklerinden biridir (Elliott, Wang et al. 2014). AFE, yüksek sıcaklık ve basınç kontrolörü ile donatılmış belirli bir reaktörde ve sıvı amonyak akışında gerçekleştirilen fiziksel (basınç ve sıcaklık) ve kimyasal (NH_3) bir işlemdir. 1:1 veya 1:2 amonyak / biyokütle oranı kapalı bir reaktörde 10-60 dakika birlikte karıştırılır ve gerekli sıcaklık ve basınca kadar ısıtılır (Sundaram, Muthukumarappan et al. 2017). Daha sonra havalandırma valfi açılarak basınç hızla düşürülür. Bu hızlı basınç düşüşü amonyak buharlaşmasına neden olur ve sistemin sıcaklığı düşmeye başlar. Bu yaklaşım çeşitli teknikler kullanılarak (örneğin: Şekil 2.6) biyoyakıt üretimi için yaygın olarak kullanılır. AFE ön-muamelesi, hemiselüloz üzerindeki asetil gruplarının çıkarılmasını, lignindeki C–O–C bağlarının bölünmesini, lignin-karbonhidrat kompleks bağlantılarını ve lignoselüloz biyokütlesindeki selüloz moleküllerinin kristalleşmesini teşvik eder. Çok etkili bir ön işlem süreci olduğu kanıtlanmış olmasına rağmen, amonyak reaktifi için büyük bir başlangıç genel maliyeti vardır; bu, kimyasalın geri dönüştürülebilmesi ile aşılabılır (Brodeur, Yau et al. 2011).

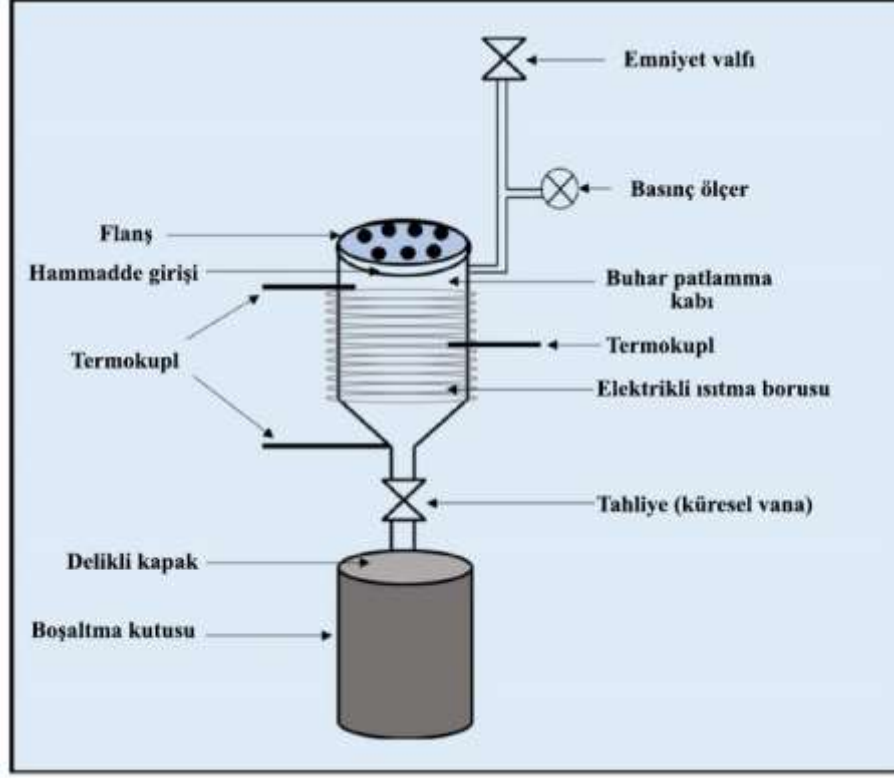


Şekil 2.6 AFEX reaktör kurulumunu ve ısıtma sistemini gösteren resim (Balan, Bals et al. 2009)

2.2.2.4 Buhar patlaması

Buhar patlaması (SE), biyokütle yapısını iyileştirmek için kullanılan bir biyokütle ön işlem yöntemidir. Bu yöntem, düşük enerji tüketimi nedeniyle AFE'ye göre tercih edilebilir ve herhangi bir kimyasal katkı gerektirmediği için daha uygun maliyetli veya ekonomik olabilir. Buhar patlaması işleminin ilk adımında, biyokütle ve su bir buhar patlama kabına eklenir. Kap daha sonra neredeyse 160-260°C aralığında bir sıcaklık ve 70-4800 kPa) aralığında bir basınç elde etmek için ısıtılır. Biyokütle ve buhar karışımı, biyokütlenin hemiselüloz bileşeninin hidrolizini uyarmak için belirli bir süre tutulur, ardından karışımın patlayıcı bir dekompresyona girmesine izin veren basınçta azalma olur. Nihai biyokütle veya SE ile işleme tabi tutulmuş biyokütle daha sonra tahliye valfi yoluyla toplanır ve 10-12 saat boyunca yaklaşık 105-110°C'de fırında kurutulur; bu, biyo-yağ üretimi için piroliz işleminde daha da kullanılabilir (Kumar, Barrett et al. 2009). Şekil

2.7, bir buhar patlayıcı kabının şematik diyagramını göstermektedir. Bu teknik ayrıca WT ve AFE'ye benzer şekilde çalışır, bu da oligosakkaritlerde ester bağlarının çatlamasını daha da arttıran asetik asitler üreten asetil grubun hemiselüloz üzerindeki çıkarılmasını teşvik ederek biyokütlenin esas olarak hemiselüloz ve lignin bileşenlerinin bozulmasına neden olur(Inagaki, Siesler et al. 2010, Zhang, Wang et al. 2019)



Şekil 2.7 Buhar patlama ekipmanının şeması (Wang, Srinivasan et al. 2011).

2.2.2.5 Sıcak su çıkarma

Sıcak su ekstraksiyonu, biyokütle ön işlemesi için en basit ve en uygun maliyetli yollardan biridir. Tipik olarak, sıcak su ön işlemi buhar patlamasına çok benzer. Ancak proses, 160–250°C gibi yüksek bir sıcaklık aralığında sıvı fazda gerçekleştirilir. Ayrıca, çok daha düşük bir basınçta (~ 500 KPa) çalışır (Agbor, Cicek et al. 2011, Kim, Dien et al. 2016, Zhuang, Wang et al. 2016, Kumar and Sharma 2017). Bu ön-muamele, hemiselülozun hidrolizine neden olur ve aynı zamanda lignin içeriğini azaltırken, selülozun sadece ağırlıkça % 4–22'sini çıkarmaktadır (Mosier, Wyman et al. 2005, Mood, Golfeshan et al. 2013, Kumar and Sharma 2017). Bu, sıcak su ön işleme sürecinin iki ucu keskin bir kılıç görevi göreceği ve hafif asit hidrolizinin de gerçekleşebileceği anlamına gelir. Bu ön işlem, reaktörün hızlı bir şekilde açılması gerekmeden tamamlanır, bunun

yerine selülozik içeriği daha iyi optimize etmek için kalış süresi (15-70 dakika) kontrol edilir (Zhuang, Wang et al. 2016, Li, Cao et al. 2017).

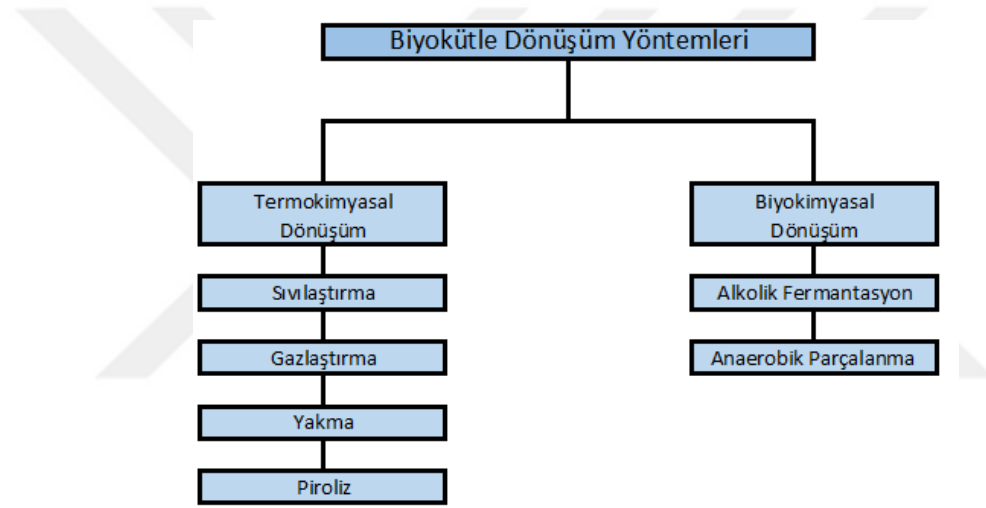
2.2.3 Biyolojik ön işlemler

Biyolojik ön işlem yöntemleri enzimatik ön işleme dayanmaktadır. Lignoselüloz parçalayan bakteri ve mantarlar, lignini çıkarmak için lignin peroksidaz, lakkazlar, selobiyoz dehidrojenaz ve mangan peroksidaz salgırlar. Lignin parçalayıcı enzimler, lignin parçalayan yardımcı (LDA) enzimler ve lignin değıştirici enzimler (LME) olarak ikiye ayrılır. Selobiyoz dehidrojenaz gibi LDA enzimleri, tek başına lignini parçalayamaz ve bozunma sürecini tamamlamak için ek enzimler gerektirir. Selobiyoz dehidrojenaz, selülozun parçalanmasında rol oynayan beyaz çürüklük mantarları tarafından salgılanan ilk hidrolitik olmayan enzim olarak tanımlanır. Selobiyozu, β -1,4-bağılı disakkaritleri ve oligosakkaritleri elektron alıcıları kullanarak karşılık gelen laktonlarına oksitleyebilir. LME veya ligninolitik enzimler, lakkaz ve hem içeren peroksidazlar olarak kategorize edilir. Lakkaz, fenolik ve fenolik olmayan bileşikler üzerinde bakır içeren bir enzim etkisine sahiptir ve lignin ve türevlerinin delignifikasyon için depolimerizasyonunda çok önemli bir rol oynar. Lignin peroksidaz, fenolik bileşikleri, lignini ve türevlerini bir oksidasyon işlemi yoluyla bozan heme içeren bir enzimdir. Mangan peroksidaz, bir oksidan olarak H_2O_2 varlığında lignin ve türev bileşiklerinin, fenol olmayan bileşiklerin oksidasyonunu katalize eden oksidoredüktaz ailesine aittir (Jönsson and Martín 2016, Janusz, Pawlik et al. 2017, Bhatia, Jagtap et al. 2020).

Biyokütlenin biyolojik arıtımının, tüm biyokütle bileşenlerinin piroliz işlemini ve kinetiğini geliştirdiğini belirtir. Selüloz, hemiselüloz ve ligninden türetilen pirolitik ürünlerin arttırılmış üretimi, biyolojik arıtmanın tüm bu bileşenler üzerindeki etkisini gösterir. Bu nedenle, artan sayıda organik bileşiklerin ve sonuç olarak, muamele edilmiş biyokütle ile uygun piroliz değışkenleri altında daha yüksek bir sıvı veriminin elde edilebilmektedir. Bununla birlikte, mikroorganizmaların biyokütlenin ayrıştırılması daha uzun sürdüğü için işlem zamanı alabilir. Bu yaklaşımın diğeri bir zorluğu, pilot ölçekli uygulamada mikrobiyal ön tedavinin gerçekleştirilmesi için büyük miktarda alan gerekliliğidir. Karbonhidratın bir kısmı büyümeleri için mikroorganizmalar tarafından da tüketilebilir, bu da tedavi edilen biyokütlenin kütle veriminde azalmaya yol açabilir (Agbor, Cicek et al. 2011).

2.3 Biyokütle Dönüşüm yöntemleri

Biyokütle dönüşüm teknolojileri, termokimyasal ve biyokimyasal yöntemler olarak sınıflandırılır (Şekil 2.8). Anaerobik sindirim ve fermantasyonu içeren biyokimyasal yöntem, selüloz ve yarı selülozun enzimatik hidroliz (Zhang, Rajagopalan et al. 2017) ve fermantasyon (Sikarwar, Zhao et al. 2016) yoluyla biyoyakıt haline dönüştürülmesiyle sınırlıdır. Lignin, genellikle sindirilmemiş yan ürün olarak üretilen biyokimyasal yolla biyokütlenin kullanılamayan bir bileşenidir. Buna karşılık, yanma, piroliz, sıvılaştırma ve gazlaştırma gibi termokimyasal yaklaşımlar çeşitli ürünlere dönüştürülebildiğinden oldukça verimli teknolojilerdir (Ro, Kim et al. 2018) biyokütlede uygulanacak dönüşüm yöntemleri biyokütlenin özelliklerine ve istenilen ürünlere göre seçilmelidir.



Şekil 2.8 Biyokütle dönüşüm yöntemleri

2.3.1 Biyokimyasal dönüşüm yöntemleri

Biyokütlenin biyokimyasal dönüşümü, anaerobik sindirim ve fermantasyon gibi işlemleri içermektedir (Gautam, Kumar et al. 2019). Bu süreçler, biyokütlenin uzun ve karmaşık zincirlerini daha küçük dallara indirgemek ve sıvı yakıtlar, kimyasallar ve sentez gazı üretmek için mikroorganizmaları ve enzimler kullanılmaktadır (Cadham, Van Dyk et al. 2016). Anaerobik sindirim işlemi esas olarak metandan oluşan biyogaz üretir. Fermantasyon işlemi biyokütle türetilmiş şeker ve nişastaları etanole dönüştürür (Basu 2010).

Fermantasyon işlemi, selüloz ve hemiselülozu fermantasyondan önce şekerlere dönüştürmek için hidroliz yoluyla biyokütlenin ön işleminden geçirilmesini gerektirir (Demirbas 2008). Genellikle, biyokimyasal dönüşüm işlemleri çok yavaştır. Ek olarak, fermantasyon işlemi pahalı ön işleme işlemi nedeniyle maliyetlidir ve spesifik selülozik enzimler ve mikroorganizma gerektirir. Ayrıca biyokütlenin lignin içeriği dönüştürme işleminde kullanılmadığından biyoyakıt verimi düşüktür (Hoekman 2009).

2.3.2 Termokimyasal dönüşüm yöntemleri

Termokimyasal dönüşüm, biyokütlenin enerji ve yakıtlara dönüşümü için en önemli yöntemlerden biridir. Termokimyasal dönüşüm, enerji ürünleri ve / veya ısı üretmek için hammaddelerin kontrollü ısıtılması veya oksidasyonu olarak tanımlanabilir. Termokimyasal dönüşüm yöntemleri piroliz, sıvılaştırma, gazlaştırma ve yanma dâhil olmak üzere birkaç farklı tekniği kapsamaktadır. Bu teknikler, hem oksidasyon hem de ısıtmanın kontrol derecelerine göre farklılık göstermektedir (DeFoort and Leach 2014).

2.3.2.1 Yanma

Yanma işlemi, biyokütlenin proses ısısına doğrudan dönüştürülmesidir. Yanma işlemi nispeten basit olmasına rağmen, yanma verimliliği düşüktür. Biyokütlenin doğrudan yakılmasında birçok operasyonel ve çevresel zorluk ortaya çıkmaktadır. Bunlar arasında tarımsal atıkların düşük yığın yoğunluğu (kömürden ~5–10 kat daha düşük), yüksek nem içeriği, külün düşük erime noktası ve uçucu madde içeriği yüksekliğidir. Düşük yoğunluk, depolama için gereken yüksek hacim, hacim bazında düşük enerji çıkışı ve yüksek nakliye maliyetleri gibi sorunlara yol açar. Yoğunlaştırma genellikle bu sorunları ortadan kaldırmak için kullanılır. Benzer şekilde, külün düşük erime sıcaklığı, akışkanlaştırılmış bir yatakta yatak birikmesi ve ısı transfer yüzeylerinin kirlenmesi, kireçlenmesi ve korozyonu gibi sorunlara yol açar. Daha yüksek uçucu madde içeriği tarım biyokütlesinin ve fosil yakıtların yanma ve emisyon özellikleri arasında önemli farklılıklar ortaya çıkarmaktadır. Örneğin, uçucu maddenin mevcudiyeti biyokütlenin tutuşabilirliğini ve reaktivitesini artırır, fakat yanma işleminin kontrol edilmesi zorlaşır. Bu, mevcut yakma cihazlarında tarım biyokütlesinin kullanılmasında zorluklar sunmaktadır. Ayrıca, kükürt, azot, klor vb. Varlığı nedeniyle biyokütle yanması, SO_x , NO_x , N_2O ve HCl gibi gaz halindeki kirleticilerin oluşumuna yol açmaktadır (Dahlquist 2013).

2.3.2.2 Sıvılaştırma

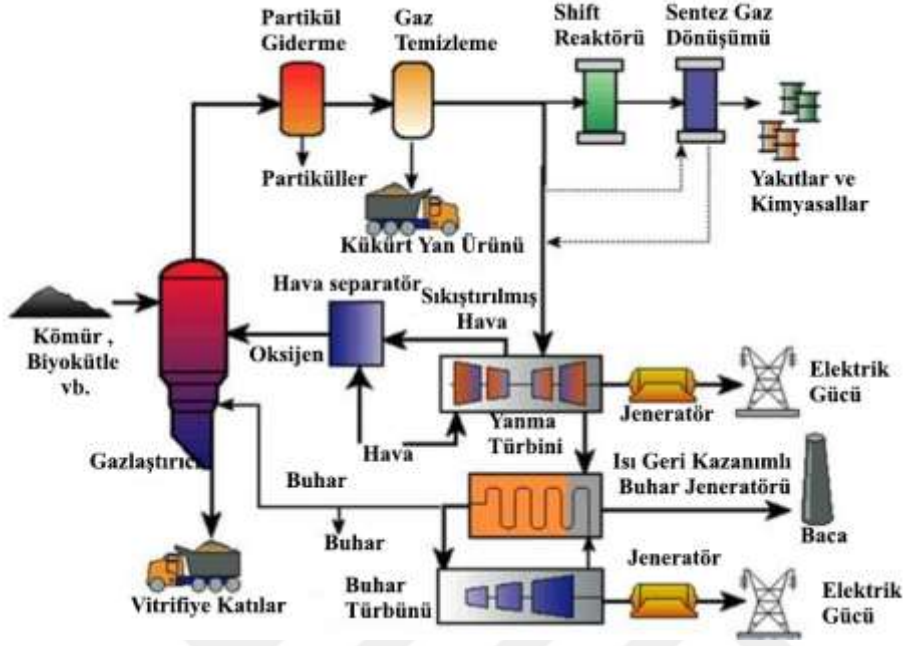
Sıvılaştırma, biyokütlenin katı, sıvı ve gaz yakıtlara ve kimyasallara dönüştürme işlemi olarak tanımlanır. İşlem 250 ile 380°C arasında ve 40 ile 2300 KPa arasında gerçekleşir. Sıvılaştırma tepkime verimliliği, reaksiyon sıcaklığı, zaman, basınç ve katalizör gibi parametrelere bağlıdır. Sıvılaştırmadan elde edilen ana ürün, yüksek oksijenli bileşikler karışımına sahip ham petrole benzeyen biyo-yagdır.(Cahyanti, Doddapaneni et al. 2020).

Genel olarak sıvılaştırma, flaş pirolize kıyasla sıvı ürünler için daha az çekici bir yol olarak kabul edilir. Sadece yüksek basınçlı gazların kullanımı daha pahalı ve operasyonel olarak zor olmakla kalmaz, sıvı ürünler daha az elverişli özelliklere sahip olma eğilimindedir ve daha düşük verimle üretilir. Biyokütlenin sıvılaştırılması, biyo-yag üretmek için katalizör olmadan gerçekleştirildiyse, bu, doğrudan sıvılaştırma olarak adlandırılır. Dolaylı sıvılaştırma ise değerli biyo-yag, katı kalıntı ve gazlı ürünlerin üretimi için katalizörlerin kullanımını içerir (Arun, Gopinath et al. 2020).

2.3.2.3 Gazlaştırma

Farklı termokimyasal yollar arasında biyokütle gazlaştırma, diğer dönüşüm yollarına kıyasla avantajları nedeniyle sürekli dikkat çekmektedir. Bir gazlaştırma işlemi, çoğunlukla gazlı ürünler (karbondioksit, hidrojen, karbon monoksit, su buharı, metan ve diğer gaz halindeki hidrokarbonlar) ve az miktarda kömür, kül ve yoğunlaşabilir bileşikler-katranlarla sonuçlanan kısmi bir termal oksidasyondur (Puig-Arnavat, Bruno et al. 2012). Üretici gaz olarak adlandırılan gazlaştırmadan üretilen gazın kalitesi, gazlaştırma ortamının (hava, oksijen, buhar, karbondioksit veya bunların bir karışımı) ve çalışma koşullarının bir fonksiyonu olarak değişir. Küçük, düşük maliyetli ve verimli gazlaştırıcı-motor sistemlerinin kurulumu, ulaşılabilir elektrik verimliliği ve biyokütle yakıtların depolanması ve taşınması ile ilgili maliyetler göz önüne alındığında, doğrudan yanmaya çekici bir alternatif olabilir(Puig Arnavat 2011). Gazlaştırma reaksiyonları, yüksek verimli yakıt gazları üretmek üzere tasarlandığından, parçalama ve yeniden biçimlendirme reaksiyonları tercih edilir; piroliz süreçleri bu aynı reaksiyonlardan kaçınmayı amaçlamaktadır(Rapagnà, Jand et al. 2000). Hava yerine oksijenle gerçekleştirilen gazlaştırma reaksiyonları, nitrojen seyrelmesini önleyerek daha yüksek enerji içerikli gazlar üretir (Hava bazlı işlemler,% 60'a varan nitrojen içerikli ürünler

üretebilir). Bununla birlikte, bir oksijen kaynağının kullanılması, maliyet ve güvenlik sorunları ortaya çıkarmaktadır (Reed 1980, Bridgwater 1994). Şekil 2.9' da örnek bir gazlaştırma sistemi verilmiştir.



Şekil 2.9 Entegre gazlaştırma kombine çevrimi(MANÇUHAN 2006).

3 PİROLİZ

3.1 Piroliz Teknolojisinin Tarihçesi

Piroliz kullanımına yaklaşık 38.000 yıl önce duvar çizimi amacıyla odun kömürü üretilmesiyle başlanmıştır. Tunç Çağı'ndan başlayarak, pirolizden elde edilen odun kömürü metallerin eritilmesinde ve pişirme sırasında yakıt olarak kullanılmıştır. MÖ 3750'de Mısırlılar ve Sümerler, Ahşap teknelerin suda çürümeye karşı mühürlenmesinde, katran üretimi, bronz üretimi ve tıbbi amaç (gıda zehirlenmesi için detoksifikasyon maddesi) için biyokömür kullanmışlardır. MÖ 1500 yılına gelindiğinde, hoş olmayan kokuları ve bağırsak toksinlerini adsorbe etmek için aktive edilmiş biyo-Kömür kullanıldılar (Foong, Liew et al. 2020).

İlk Japon çiftçileri, pirinç kabuğu biyokömürüne insan atığı ekleyerek ve ekinleri ekmeden bir süre önce tarlalara uygulayarak hazırlanan "haigoe" adlı benzersiz gübre kullandılar(Shakya and Agarwal 2017). Kolomb öncesi Amazonlar, yakıtları biyokütleyi toprakla kaplayarak biyokömür ürettiler, böylece toprak verimliliğini artırmak için kullanılabilecek kara bir toprak (terra preta de índio) oluşturdular(Wang, Ok et al. 2020). Kuzey Avrupa ve Amerika'da, odundan elde edilen katran ekonomiye büyük ölçüde katkıda bulundu (Rennie and Law 2016). Viktorya döneminde(Büyük

Britanya'nın Victoria devri Britanya sanayi devriminin yükselişi ve Britanya İmparatorluğu'nun zirvesi olarak kabul edilmektedir.), sıvı ve gaz ürünlerini yakıt olarak çıkarmak için kömürün pirolizini yaptılar (Foong, Liew et al. 2020).

1920 yılına gelindiğinde, Michigan, ABD'de Ford Motor Şirketi'nin sürekli odun damıtma tesisinde odun kömürü ve çeşitli diğer ürünlerin üretmişlerdir (Riegel 1942). Bu tesis, otomobil gövdesi fabrikasından günlük 400 ton hurda odun kullanmıştır. Ford fabrikası, sadece asetik asit (mangal kömürü ve diğer ürünler arasında) üretmekle kalmamış, aynı zamanda şirketin lak ve suni deri departmanlarında ihtiyaç duyduğu etil asetat (biyoetanol ile esterleştirme yoluyla) üretmişlerdir. 1960'larda Rus işçiler, biyokütleyi katma değerli kimyasallara dönüştürmek için termokimyasal işlemlerin hibrit kombinasyonuna yönelik bir teknolojinin temellerini attılar (Golova 1975). 1980'lerde, levoglukozan için biyokütlenin hızlı pirolizinden önce hemiselülozun hafif bir sülfürik asit hidrolizi yoluyla uzaklaştırıldığı bir hibrit proses geliştirildi. Waterloo Üniversitesi, geleneksel etanol üretimi için ilginç bir alternatif olduğunu gösterdi. 1999'da, selülozik biyokütleden etanol üretiminin maliyetini, hibrit termokimyasal biyorefineri yaklaşımı, asit hidroliz ve enzimatik hidroliz teknolojileri sonuçları, hızlı pirolize dayalı konsept yoluyla etanolün üretim maliyetinin, geleneksel yaklaşımlar yoluyla üretim maliyetiyle rekabet ettiğini göstermektedir. Bridgwater ve arkadaşları tarafından 11 Şubat 2009'da daha gelişmiş bir biyokütle piroliz prototipini patentledi. Şimdiye kadar, piroliz süreci geniş uygulamalara sahip çoklu ürünler üretme kabiliyeti nedeniyle hala popüler bir araştırma konusu olmaya devam etmektedir (Lam, Liew et al. 2016).

3.2 Piroliz Tanımı

Piroliz, biyokütlenin oksijensiz bir ortamda ve yüksek ısıtma hızlarında kimyasal bağların parçalanması işlemidir. Biyokütle ve diğer organik materyallerin sıvı, katı ve gaz ürünlere dönüştürebilen bir termokimyasal dönüşüm yöntemidir.

Piroliz işleminde ilk oluşan ürünler yoğunlaşabilir gazlar ve katı kömürdür. Yoğunlaşabilir gaz daha da yoğunlaşamayan gazlara (CO , CO_2 , H_2 ve CH_4), sıvıya ve kömüre dönüşebilir. Bu ayrışma kısmen gaz fazında homojen reaksiyonlar yoluyla ve kısmen de gaz-katı fazda heterojen termal reaksiyonlar yoluyla meydana gelir. Gaz fazlı reaksiyonlarda, yoğunlaşabilir buhar CO ve CO_2 gibi daha küçük yoğunlaşamayan kalıcı gaz molekülleri halinde parçalanır. Oluşan bu ürünler, piroliz işlemi sırasında sıcaklık ve ısıtma hızı gibi faktörlere bağlı olarak değişir. Bu faktörler göz önüne alınarak piroliz

işlemi sonucunda istenilen ürüne göre farklı tiplerde piroliz teknolojileri geliştirilmiştir (Wampler 2006, Basu 2010).

3.3 Piroliz Teknolojileri

Piroliz işlemi temel olarak yavaş, hızlı ve flaş piroliz olarak sınıflandırılabilir. Bu sınıflandırmalar temel olarak farklı ısıtma oranlarına ve nihai proses sıcaklıklarında elde edilen ürün verimine dayanmaktadır (Zeng, Gauthier et al. 2017). Çizelge 3.1’ de işlem parametreleri ve tahmini ürün verimleri ile birlikte ana piroliz teknolojilerinin özelliklerini göstermektedir.

Çizelge 3.1 Piroliz teknolojileri sınıflandırılması (Zeng, Gauthier et al. 2017)						
Piroliz tipi	İşlem koşulları			Ürün verimleri		
	Isıtma hızı, β	İşlem süresi, τ	Sıcaklık, T	Katı	Sıvı	Gaz
Yavaş	<50 K/dak	5-30 dak	400-600 °C	<%35	<%30	<%40
Hızlı	10-200 K /s	<5 s	400-600 °C	<%25	<%75	<%20
Flaş	~1000 K/s	<0.1 s	600-900 °C	<%20	<%20	<%70

3.3.1 Yavaş Piroliz

Yavaş piroliz, biyokütle pirolizinden ana ürün olarak katı biyokömür ürettiği için karbonizasyon olarak da bilinir (Liew, Nam et al. 2018) (Lam, Liew et al. 2017). Yavaş piroliz, birkaç güne ulaşabilen nispeten uzun bir süre boyunca gerçekleştirilir. Genellikle 600 ° C'yi geçmeyen nispeten düşük sıcaklıklarda ve 50 K/dk gibi yavaş ısıtma hızlarında gerçekleştirilir. Kömür ve katran, yavaş pirolizde ana ürünleri temsil eder, çünkü pirolitik dönüştürücüde gazların ve diğer piroliz ürünlerinin uzun süre kalması ve düşük bir ısıtma hızı, daha zayıf kimyasal bağların parçalanmasını kolaylaştırır, ancak daha güçlü kimyasal bağlara zarar vermez. Yeniden polimerizasyon/rekombinasyon reaksiyonlarının gerçekleşmesine izin verir. Bununla birlikte, biyokütle türü de üretilen kömür, katran ve gaz oranlarının belirlenmesinde önemli bir faktördür (Lam, Liew et al. 2017).

3.3.2 Hızlı Piroliz

Biyokütlenin hızlı pirolizi, oksijen yokluğunda, katı biyokütlenin esas olarak sıvıya dönüştürülmesi için daha yüksek bir ısıtma hızında ve daha kısa kalma süresinde ortaya çıkan bir termal ayrışma işlemidir (Lu, Ip et al. 2010).

Hızlı piroliz işleminin çalışma koşulları, gaz, sıvı ve katının nispi oranlarını etkileyerek, biyokütlenin oksijen yokluğunda hızla ısıtıldığı yüksek bir sıcaklıkta elde edilebilir. Hızlı piroliz süreci, biyokütlenin reaksiyona inert bir gaz kattığı yüksek bir sıcaklıkta ve 400-600°C gibi yüksek bir sıcaklıkta gerçekleştirilebilir; hammadde, oksijenin yokluğunda reaksiyona inert bir gaz katarak ve ayrışma süreci gerçekleşmeden önce yüksek bir tepe sıcaklığında hızla ısıtılır. Bu işlem, 400–600°C'lik bir sıcaklık gerektirir; hızlı bir kömür uzaklaştırma tasarımı için bozunma besleme stoğu küçük partikül boyutları olarak hazırlanmadan önce hammadde tepe sıcaklığa ulaşır. Bu işlem, besleme stoğunun, biyokütle gibi katı malzemelerin mikron cinsinden ortalama çapına sahip küçük parçacık boyutları olarak hazırlanmasını gerektirir. Biyokütlenin hızlı pirolizi, hızlı reaksiyon hızı ve daha yüksek sıvı ürün verimi nedeniyle yaygın olarak tercih edilen yöntemdir (Doumer, Arízaga et al. 2015).

3.3.3 Flaş Piroliz

Flaş pirolizi, son derece yüksek ısıtma hızları ($> 1000 \text{ K / s}$) ve kısa buhar kalma süresi ($<0,5 \text{ s}$) ile tanımlanır. Flaş piroliz, biyo-yag veya yoğunlaştırılamayan sentez gazı olarak geri kazanılabilen uçucuların üretimini teşvik etmek için kısa sürede yüksek sıcaklığa ulaşılmasını sağlar. Hammadde ısıtıldıkça, kimyasal bağlarının çoğu daha fazla uçucu salmak için kırılır; ayrıca, kimyasal olarak kararsız bazı uçucular ikincil çatlama nedeniyle yoğunlaşamayan singazlara dönüşür. Nispeten daha kısa bir işlem süresi (<1 dakika) ile, flaş piroliz uçucuların biochar ile yeniden yoğunlaşma ve rekombinasyon olasılıklarını ortadan kaldırır. Flaş pirolizinin işlem sıcaklığı hızla 1200°C'ye yükselebilir, böylece az miktarda biyokömürü olan ana ürünler olarak biyo-yag ve yoğunlaştırılamaz syngas üretir. Teorik olarak, $\geq 600^\circ \text{C}$ 'de meydana gelen uçucuların ikincil çatlaması nedeniyle biyo-petrolde daha fazla sentez gazı elde edilecektir. Bununla birlikte, biyo-yag ve sentez gazlarının gerçek verimleri, hammadde türlerinden ve piroliz reaktörünün tasarımından etkilenir (Kumar and Kumar 2017).

3.4 Pirolizi etkileyen etkenler

Isı, sıcaklık, basınç, hammadde özellikleri, kalış süresi, reaktör tipi gibi etkenler piroliz sonucu oluşan ürünlerin verimlerini, özelliklerini, kimyasal bileşimleri etkilemektedir (Lu, Gao et al. 2020). Piroliz sonucu elde edilmek istenen ürünlere göre

değişik tiplerde ve özelliklerde piroliz türleri ve mekanizmaları geliştirilmiştir(Dai, Wang et al. 2019).

3.4.1 Sıcaklık

Sıcaklık piroliz sonucu oluşan ürünlerin bileşimini ve oranlarını belirlemede en önemli etkenlerden biridir. Piroliz sıcaklığı nispeten düşük olduğunda, baskın olarak dehidrasyon reaksiyon aşaması görülür ve biyokütle materyallerinin (yani, amorf lignin, amorf hemiselüloz ve kristalin selüloz) iç yapısı korunur (Keiluweit, Nico et al. 2010, Liu and Han 2015). Piroliz sıcaklığının artmasıyla biyokütle hem depolimerizasyon hem de dehidrasyon işlemlerine tabi tutulurken, selüloz ve ligninin depolimerizasyon ürünleri (yani aldehit, karboksil ve ketonlar) gözlemlenebilir. Yüksek piroliz sıcaklığında sıvı ve gaz ürünler elde edilir. Bu aşamada selüloz tamamen depolimerize olur ve aromatik lignin kalıntılarının oranı artar (Keiluweit, Nico et al. 2010, Collard and Blin 2014).

Piroliz işleminin ideal çalışma sıcaklığı büyük ölçüde biyokütle bileşimine bağlıdır. Biyokütle selüloz (% 40-50), hemiselüloz (% 20-40), lignin (% 16-33), ekstraktlar (ağırlıkça% 0-15) ve eser miktarda inorganik mineral madde içerir (McKendry 2002, Sharma, Pareek et al. 2015). Selüloz, bitki hücre duvarlarının ve bitkisel liflerin ana bileşenidir (% 40-50). Glikozidik bağlarla birbirine bağlanmış uzun monosakkarit birimleri zincirlerinden oluşan polimerik karbonhidrat moleküllerinden oluşan bir polisakkarittir. Hemiselüloz (polioz), bitki hücre duvarlarında bulunan doğal bir polimerdir. Selüloz liflerinin ve ligninin bağlanmasından sorumludur. Ksilan gibi çeşitli heterojen biyopolimerlere sahiptir ve selülozdan sonra en bol bulunan ikinci organik polimerdir. Lignin, çapraz bağlı bir fenolik polimer ve bitkilerin sertliğinden sorumlu karmaşık üç boyutlu bir ağıdır. Üç boyutlu fenolik yapı, fenil-propan adı verilen üç karbon zinciriyle birbirine bağlıdır (Sharma, Pareek et al. 2015). Lignoselülozik biyokütlenin bileşimi, optimum piroliz sıcaklığını belirler. Örneğin, lignin ayrışması yaklaşık 370-400 °C'de gerçekleşirken, en yüksek ağırlık kaybı selüloz ve hemiselülozun sırasıyla yaklaşık 330-370 °C ve 200-350 °C'de gerçekleşir (Collard and Blin 2014, Fan, Zhang et al. 2017).

3.4.2 Isıtma hızı

Hızlı veya yavaş ısıtma hızlarında piroliz, farklı ürün profilleri ile sonuçlanmaktadır (Pandey, Daverey et al. 2020). Yavaş ısıtma oranları, birim zaman başına düşük enerji girişi nedeniyle biyokütle çatlamasının olmamasına neden olur ve bu da yüksek biyo-kömür ve kok oluşumuna katkıda bulunur (Sharma, Pareek et al. 2015). Buna karşılık, yüksek bir ısıtma hızı, biyokütlenin yüksek sıcaklığa maruz kalma süresini azaltır ve birincil ve ikincil çatlama reaksiyonları arasındaki etkileşimi sınırlar. Ayrıca, hızlı ısıtma hızı ve buharların yoğunlaşması, ikincil ayrışma reaksiyonlarını en aza indirir ve hafif bileşikler ve aromatik verimi artırır (Shafizadeh and Chin 1977, Xiong, Wang et al. 2018). Birincil çatlamada, biyoküttelede yoğunlaşamayan gazlar (CO , CO_2 , H_2O ve H_2), hafif hidrokarbonlara (C1-C3 alkan aralığı), biyo-yag ve biyo-char olarak ayrıştırılır. Öte yandan, reaksiyon daha uzun kalma süresine ve daha yüksek sıcaklıklara maruz kaldığında ikincil çatlama meydana gelir. Bu nedenle, ikincil reaksiyonlar biyo-yag verimini azaltır ve gaz ve biyo-char verimini artırır. Ayrıca ikincil reaksiyonlar biyo-yagın kalitesini etkiler (Safdari, Rahmati et al. 2018).

3.4.3 Basınç

Basınç, piroliz ürün dağılımı üzerinde önemli etkisi olan bir başka önemli parametredir. Tipik olarak, piroliz atmosferik basınçtan daha yüksek bir basınçta gerçekleştirildiğinde biyo-kömür ve sentez gazı verimleri artar (Zhang, Sun et al. 2016). Atmosferik basınç altında, sentez gazının ana bileşeni CO 'dur. Basınç 1 MPa'ya yükseldiğinde CO içeriğinin azalırken CH_4 , H_2 ve CO_2 içeriğinin arttığı bildirilmektedir (Xu and Li 2017). Bu fenomen, yüksek basıncın, ikincil çatlamayı teşvik eden ve gaz ve biyo-kömür verimine yol açan reaktörde buhar kalma süresini arttırdığı gerçeğiyle açıklanmaktadır. Yüksek basınç oksijen ve hidrojen içeriğini azaltır ve dekarboksilasyon yoluyla daha fazla CO_2 üretir. Yüksek basınç biyo-yag verimini azaltmasına rağmen, biyo-yagın oksijen içeriğini azaltır ve atmosferik basınç altında elde edilen ürünlere kıyasla ikincisinin kalorifik değerini artırır (Qian, Zhang et al. 2014).

3.4.4 Kalış süresi

Kalma süresi, piroliz yaklaşımlarını birbirinden ayıran başka bir kriterdir. Biyokömürün hem karbonizasyon oranını hem de verimini etkiler. Daha uzun kalış süresi, genellikle daha düşük kararsız karbon içeriğine (daha düşük mikrobiyal biyoyararlanıma

sahip) yol açan gelişmiş biyokömür karbonizasyonuna neden olur (Zornoza, Moreno-Barriga et al. 2016). Kalma süresi ayrıca biyokömür'ün fiziksel özelliklerini de etkiler. Daha uzun tutma süresi, hem mikro hem de makro gözeneklerin oluşumunda artışa neden olur ve böylece spesifik yüzey alanını arttırır. Piroliz işleminde, farklı biyokütle / biyokömür parçacıkları farklı kalma süreleri yaşanacaktır ve bu nedenle kalma süresi dağılımı dikkate alınması gereken önemli bir parametredir (Mašek, Buss et al. 2018). Sonuç olarak, kalış süresinin biyokömür özellikleri üzerindeki rolü hakkında açık bir sonuca varmak genellikle zordur.

3.4.5 Taşıyıcı gaz

Taşıyıcı gaz ve akış hızı, reaktörde piroliz sürecini ilerletmek için daha iyi bir ortam sağlar. Reaktif olmayan yapısı nedeniyle taşıyıcı gaz olarak N_2 , He veya Ar gibi inert gazlar kullanılır. Gaz akış hızı, kullanılan piroliz tiplerine bağlıdır. Taşıyıcı gazın varlığı, reaksiyona dâhil olmadan işlemin performansını önemli ölçüde geliştirir. He ve Ar gibi diğer inert gazlar üzerinde yapılan birkaç girişim, kolay olmaları nedeniyle taşıyıcı gazlar olarak uygulanmaktadır. Kullanılabilirlik, düşük maliyet ve ayrıca işlem sırasında inert bir atmosfer sağlarlar (Zhang, Li et al. 2016) (Foong, Liew et al. 2020).

3.4.6 Katalizör

Piroliz işleminde en büyük zorluklarından biri, elde edilen biyo-yagda bulunan oksijenli ürünlerin ve karboksilik asitlerin verimini sınırlamak ve hidrokarbon verimini artırarak biyolojik yağın kalitesini artırmaktır. Katalizörlerin varlığı ürün verimini etkilediğinden, piroliz işlemi sırasında biyokütle için katalizör seçerken özel dikkat gösterilmelidir. Katalizörler kullanılarak işlemde gerekli hidrokarbonun tam miktarını üretmek için çok az girişimde bulunulmuştur. Metal iyonlu ZSM-5 zeolitleri, biyo-yag verimini ve hidrokarbon bileşimini geliştirebilir. Katalitik işlem sırasında kullanılan başlıca katalizörler Na_2CO_3 ve ZSM-5 zeolitleridir (Pan, Hu et al. 2010, Babich, Van der Hulst et al. 2011, Campanella and Harold 2012).

3.4.7 Parçacık boyutu

Parçacık boyutu, biyo-yagın özelliklerini ve ürün verimini etkiler. Partikül boyutunun artması ile biyo-yag veriminin azalmasına ve bio-kömür veriminin artmasına neden olduğu gözlemlenmiştir. Daha büyük parçacık boyutu, küçük parçacık boyutlu biyokütleyle kıyasla aktivasyon için daha fazla ısı ve enerjisine ihtiyaç duymaktadır.

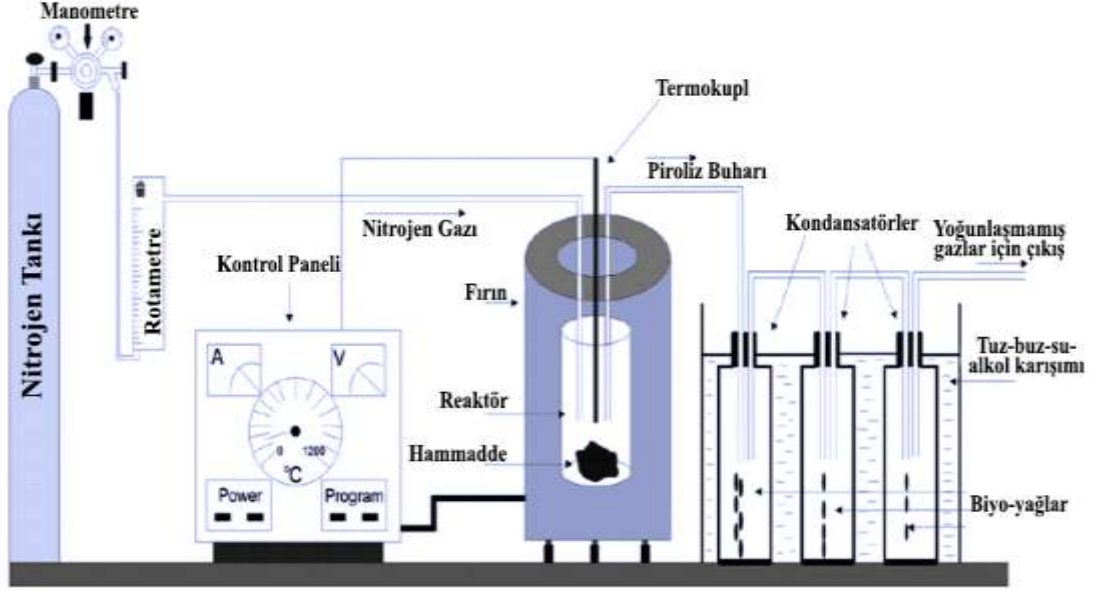
Ancak daha küçük partikül boyutlu biyokütle, işlem sırasında işleme maliyetinde bir artış yaratır, bu nedenle işlem süresi de artar. Ürün verimini iyileştirmek için gerekli olan biyokütle partikül boyutunun optimizasyonuna gidilmesi önerilmektedir. Yağ verimi için 1 mm veya daha küçük partikül boyutu tercih edilirken, yavaş piroliz işlemi sırasında biyokömür üretimi için 2 mm'den fazladır. Partikül boyutu arttıkça, partikülün yüzeyi ile merkez arasındaki mesafe artar ve bu da ısı transfer kapasitesinin azalmasına neden olur(Kocer, Inan et al. 2018).

3.4.8 Reaktör tipi

Reaktör tipi ısı aktarım hızını etkiler. Piroliz reaktörleri, istenilen ürünlerin verimi ve kalitesi için gerekli ısı transferini ve kalış süresini karşılayacak şekilde tasarlanmalıdır. Piroliz işleminde kullanılan en yaygın reaktör tipleri sabit yatak, akışkan yatak, plazma, vakum, güneş ve mikrodalgadır.

3.4.8.1 Sabit Yataklı Reaktör

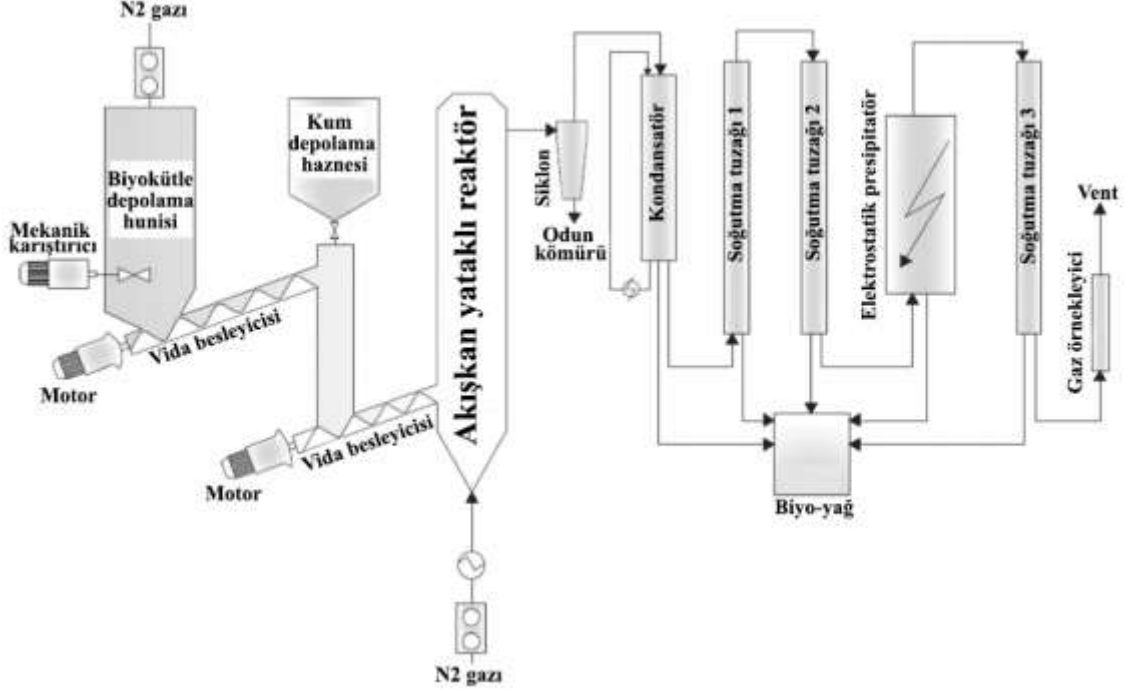
Sabit yataklı piroliz reaktörleri genellikle kömür üretmek için yavaş piroliz için kullanılır (Heidari, Stahl et al. 2014). Teknoloji basittir, ancak proses değişiklikleri açısından esnek değildir (örneğin, hızlı piroliz için nadiren kullanılır). Şekil 3.1'de gösterildiği gibi, bir taşıyıcı gaz dağıtıcıya girer ve hem yoğunlaşabilir hem de yoğunlaşmayan gazları yoğunlaştırıcıya taşımak için yataktan geçer. Sabit yataklı reaktör, basit yapısı nedeniyle genellikle laboratuvar veya tezgâh ölçeğinde kullanılır (Bridgwater 2012).



Şekil 3.1 Biyokütlenin pirolizi için sabit yataklı bir reaktörün işlem akış diyagramı (Chen, Liu et al. 2014).

3.4.8.2 Akışkan yataklı reaktör

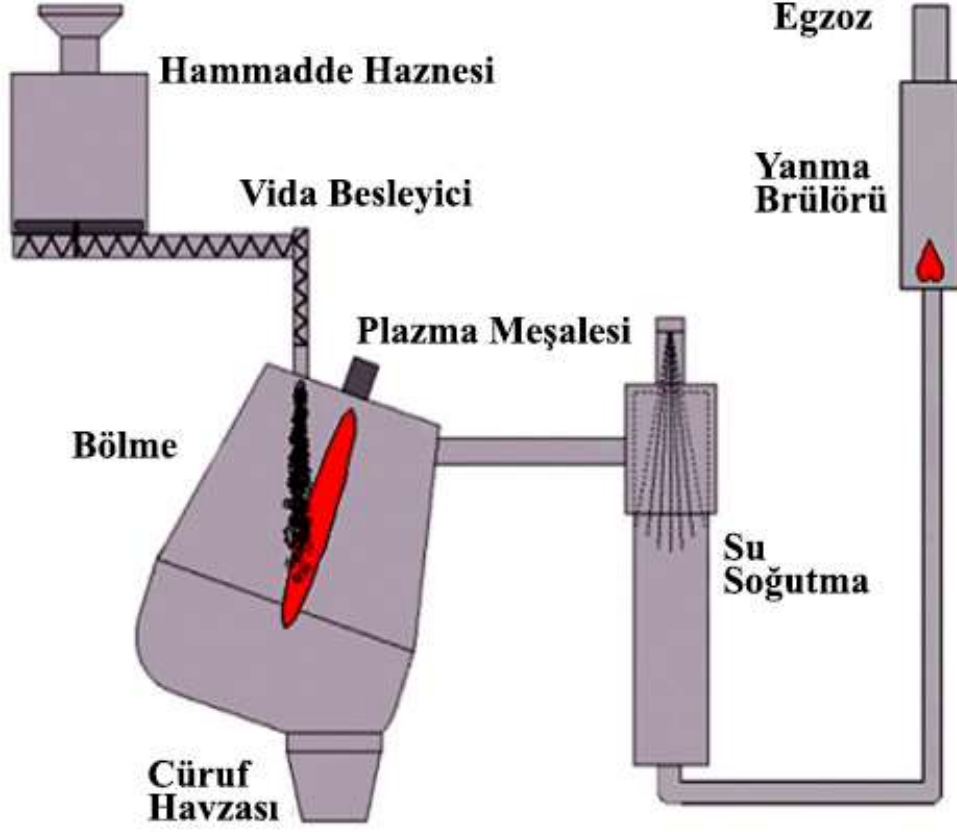
Akışkan yataklı reaktörler, petrokimya endüstrisinde iyi bilinen reaktörlerdir ve çeşitli uygulamalara sahiptir. Bu tür bir reaktörde, bir gaz akışı bir katı malzeme yatağını akışkanlaştırır (Şekil 3.2). Biyokütlenin pirolizinde hammadde parçacıkları ve sıcak kum, ürün gazı sirküle edilerek akışkanlaştırılır. Ardından hammadde partiküllerinin hızlı bir şekilde ısıtılması gerçekleşir. Katalizörler, akışkan yataklı bir reaktöre kolaylıkla eklenebilir (Bahng, Mukarakate et al. 2009). İyi bir sıcaklık kontrolü ve verimli ısı / kütle transferine sahip olmalarına rağmen, bu tip piroliz için işletme maliyeti yüksektir (Saddler and Gregg 1996). Reaktör bir siklon ile donatılmıştır ve işlevi katı parçacıkları (biochar) buhardan ayırmaktır. Biyokömür toplandıktan sonra, bölmede yoğunlaşabilir gazlar soğutulur, biyo-yag toplanır ve yoğunlaşmayan gazlar dışarı atılır. Bu akışkan yataklı reaktörün en büyük avantajı, sıcaklık kontrolü ve kullanım kolaylığıdır. Bu reaktör yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu reaktör, endüstriyel uygulamalar veya büyük ölçekli üretimler için uygundur (Aravind, Kumar et al. 2020).



Şekil 3.2 Biyokütle pirolizi için akışkan yataklı reaktörün işlem akış diyagramı(Heidari, Stahl et al. 2014)

3.4.8.3 Plazma reaktörler

Bu tip bir reaktörde harici ısıtma kaynağı plazma ile beslenir. Plazma iyonize bir gazdır. Pozitif iyonlardan ve neredeyse eşit miktarlarda negatif elektronlardan oluşur. Plazma genellikle maddenin dördüncü hali olarak adlandırılır. Özellikleri nötr gazlardan farklıdır. Plazmalar, sıcak plazma ve soğuk plazma olmak üzere iki kategoriye ayrılır. Yapay olarak gazları ısıtarak veya gazlara güçlü elektromanyetik alan uygulanarak üretilir (Piel 2017). Piroliz için sıcak plazma kullanılır. Sıcak plazma ile biyokütle pirolizinin birçok avantajı vardır. Plazmanın yüksek enerjisi ve sıcaklıkları hızlı piroliz reaksiyonlarını teşvik eder, böylece gaz üretimini artırır ve ağır katran üretimini azaltır (piroliz ürünlerinin reaktörde piroliz süresini ve kalma süresini artırarak meydana gelebilecek yeniden polimerizasyon veya yeniden yoğunlaşmasını önleyerek)(Baumann, Bittner et al. 1988, Zhao, Huang et al. 2001, Huang, Cheng et al. 2016). Plazma piroliz reaktörü yöntemi sentez gazı ve kömür üretimi için önerilmiş olsa da, teknolojinin çok yüksek enerji gereksinimleri vardır (termal plazmada başlatılan sıcaklık 2500-9500 °C'dir) (Zhao, Huang et al. 2001, Tang and Huang 2005).



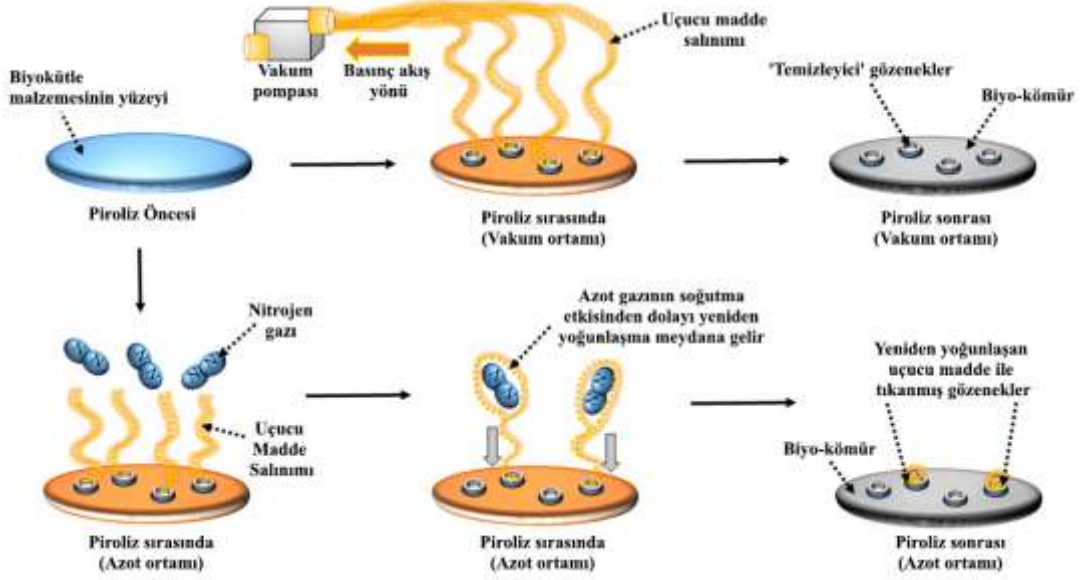
Şekil 3.3 Plazma piroliz reaktörü (Jenista, Takana et al. 2008)

3.4.8.4 Vakum piroliz reaktörü

Vakum pirolizi, geleneksel pirolizin modifiye edilmiş bir versiyonudur, burada piroliz, reaktif olmayan gazların (örn. Azot, argon) dağılması olmadan inert bir ortamı taklit etmek için vakum altında gerçekleştirilir. "Vakum" ifadesi, reaktör içindeki basıncın atmosfer basıncından daha düşük olduğunu gösterir. Tipik olarak vakum pirolizi, düşük vakum basıncında (0.5-50 kPa) ve orta sıcaklıkta (400-600 °C) çalıştırılır (Roy, Pakdel et al. 1990, De Jongh, Carrier et al. 2011, Nam, Phang et al. 2018)

Pirolizden önce, inert bir ortam oluşturmak için reaktör içindeki havayı boşaltmak için bir vakum pompası kullanılır. Piroliz sırasında salınan uçucular, reaktör ve vakum pompası arasındaki basınç gradyanı nedeniyle vakum pompasının yönüne doğru hemen yayılır. Geleneksel pirolizle karşılaştırıldığında, inert gazın ısıtılması olmadan vakum pirolizin enerji tüketimi nispeten düşüktür. Bunun yanı sıra, reaktördeki biyokütlenin düşük buhar basıncı, biyokütle materyalinin ayrışma sıcaklığını muhtemelen düşürür, böylece pirolizin daha düşük bir sıcaklıkta meydana gelmesine izin verir. Vakum pirolizin üretim maliyeti, nispeten inert gaz temizleme gereksiniminden kurtulduğundan nispeten

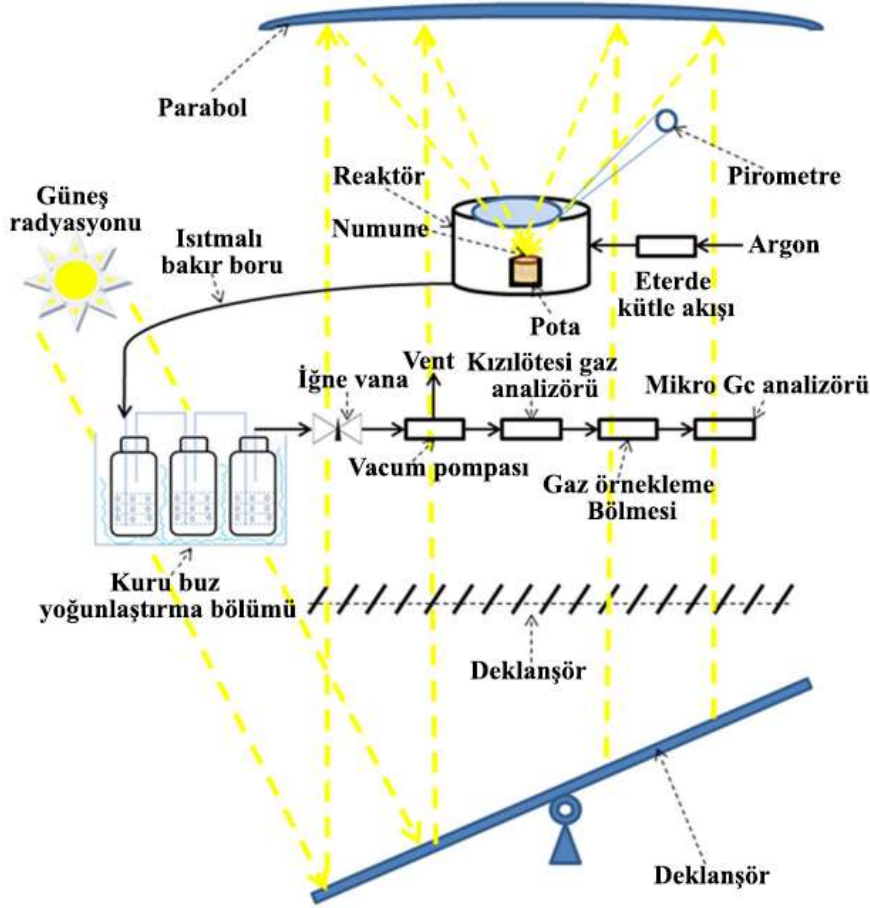
düşüktür. Ayrıca, vakum pirolizi, yanma (oksijensiz) ve uçucuların biyokömür yüzeyindeki yeniden yoğunlaşma olasılığını da ortadan kaldırır. böylece daha yüksek yüzey alanına ve daha temiz gözeneklere sahip kaliteli biyokömür elde edilebilir (Chen, Zhang et al. 2017, Chen, Niu et al. 2018) (Liew, Nam et al. 2018); Şekil 3.4, farklı piroliz ortamlarının biyokömürün gelişimi üzerindeki etkilerini göstermektedir.



Şekil 3.4 Farklı piroliz ortamlarının biyokömürün gelişimi üzerindeki etkileri. (Liew, Nam et al. 2018)

3.4.8.5 Güneş piroliz reaktörleri

Isıtma kaynağı olarak konsantre güneş enerjisi kullanarak, güneş pirolizi genellikle geniş bir sıcaklık aralığında (150–2000 °C) (Yek, Liew et al. 2017), ısıtma oranı (5–450 °C/s) gerçekleştirilen bir tür “yeşil” pirolizdir. Diğer piroliz yöntemlerine göre, güneş pirolizi, piroliz reaksiyonunu yönetmek için güneş enerjisini yakalamak, yansıtmak ve konsantre etmek için nispeten karmaşık bir düzene sahiptir. Heliostat Güneş'ten alınan güneş enerjisini parabolaya yansıtır, bu da güneş enerjisini şeffaf reaktörde bulunan numuneye yoğunlaştırır. Güneş'ten gelen güneş enerjisi, biyokütle pirolizi için kullanılabilen yenilenebilir, sıfır maliyetli ve sürdürülebilir bir ısıtma kaynağıdır. Bu zorluklar arasında maliyetli güneş reaktörü ve heliostat, ısı ve kütle transferi olayları hakkında anlayış eksikliği, az gelişmiş reaksiyon kinetiği, sürekli çalışma zorlukları ve güneş radyasyonunun en iyi şekilde nüfuz etmesine izin veren reaktör malzemesi seçenekleri sayılabilir. (Abubakar and Ani 2013, Morales, Miranda et al. 2014, Zeng, Gauthier et al. 2017).

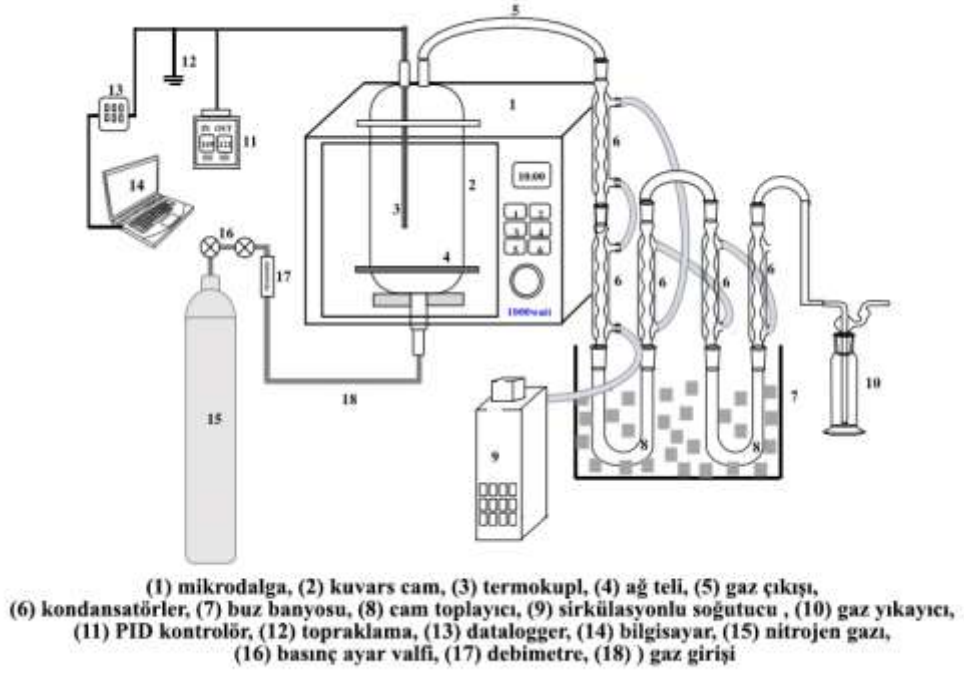


Şekil 3.5 Güneş pirolizi şematik gösterimi(Zeng, Gauthier et al. 2017).

3.4.8.6 Mikrodalga piroliz reaktörü

Mikrodalga pirolizi, biyokütleyi piroliz etmek için ısı kaynağı olarak mikrodalga uygulayan yeni bir piroliz yöntemidir. 0,001 ila 1 m arasında değişen dalga boylarına sahip mikrodalga, belirli frekanslarda (tipik olarak 2.45 GHz) bir dielektrik ısıtma yöntemi olarak kullanılabilen bir elektromanyetik radyasyon biçimidir (Li, Dai et al. 2016). Mikrodalga radyasyonu, elektromanyetik enerjiyi, ısı kaynağı ile ısıtılmış malzeme arasında doğrudan fiziksel temas olmaksızın ısı aktarılabilir ve piroliz işlemleri sırasında nispeten yüksek bir ısıtma oranını mümkün kılar. Mikrodalga ısıtma mekanizmaları iyonik iletim, çift kutuplu depolarizasyon ve arayüzey polarizasyonu içerir(Nam, Phang et al. 2018). Mikrodalga destekli piroliz işlemleri sırasında, besleme stoğunun mikrodalgaları etkili bir şekilde absorbe ederek polarizasyon etkilerine neden olması çok önemlidir. Mikrodalga radyasyonu hem biyokömür morfolojisini hem de kimyasal özellikleri etkilemektedir. Parçacık boyutu, mikrodalga pirolizi sırasında performans ve biyo-yakıt verimini fazla etkilemez. Genel olarak, bu işlem enerji

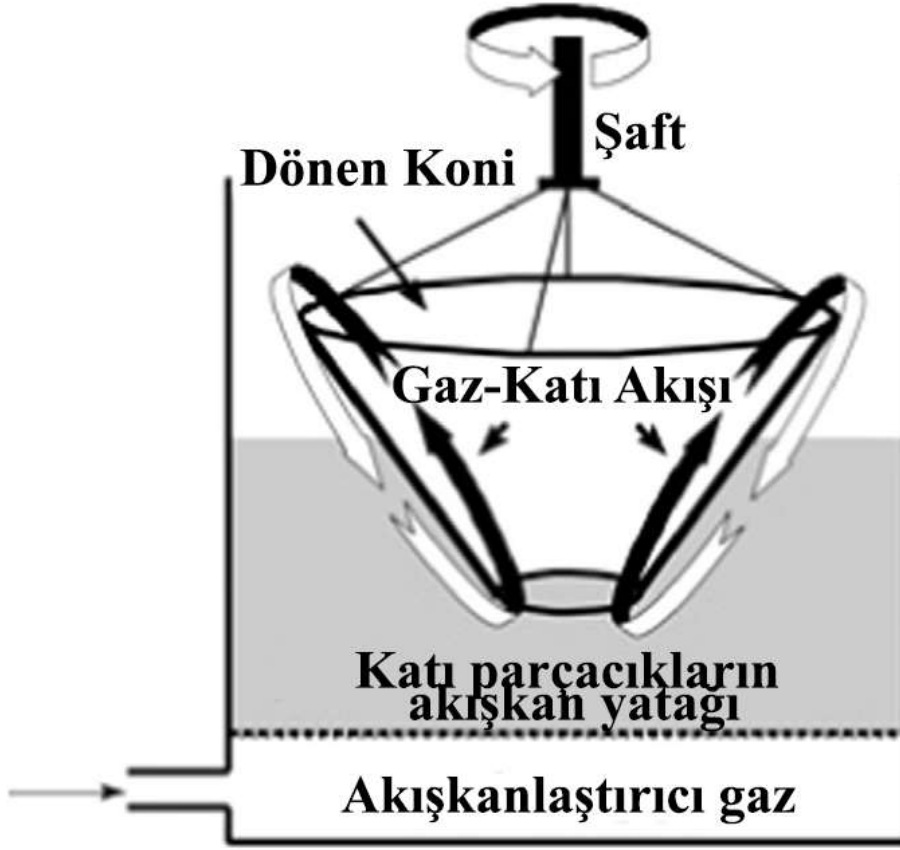
açısından verimlidir, işlem sırasında ısıtma ve soğutmanın mikrodalga ışımasını kontrol ederek yapılabildiği durumlarda kullanımı kolaydır. Diğer geleneksel piroliz yöntemlerine kıyasla daha az enerji girişi gerekir ve daha az kül üretimi diğer avantajlarıdır. Ayrıca, gelişmiş ısıtma oranı nedeniyle kalma veya bekletme süresini de azaltır. Bu, sentez gazı verimini önemli ölçüde artırır, ancak aynı zamanda biyokütlenin biyo-gaz bileşimine de bağlıdır.(Das, Chandramohan et al. 2021)



Şekil 3.6 Mikrodalga kaynaklı pirolizin resimli diyagramı(Işık, Chong et al. 2021)

3.4.8.7 Döner koni reaktörü.

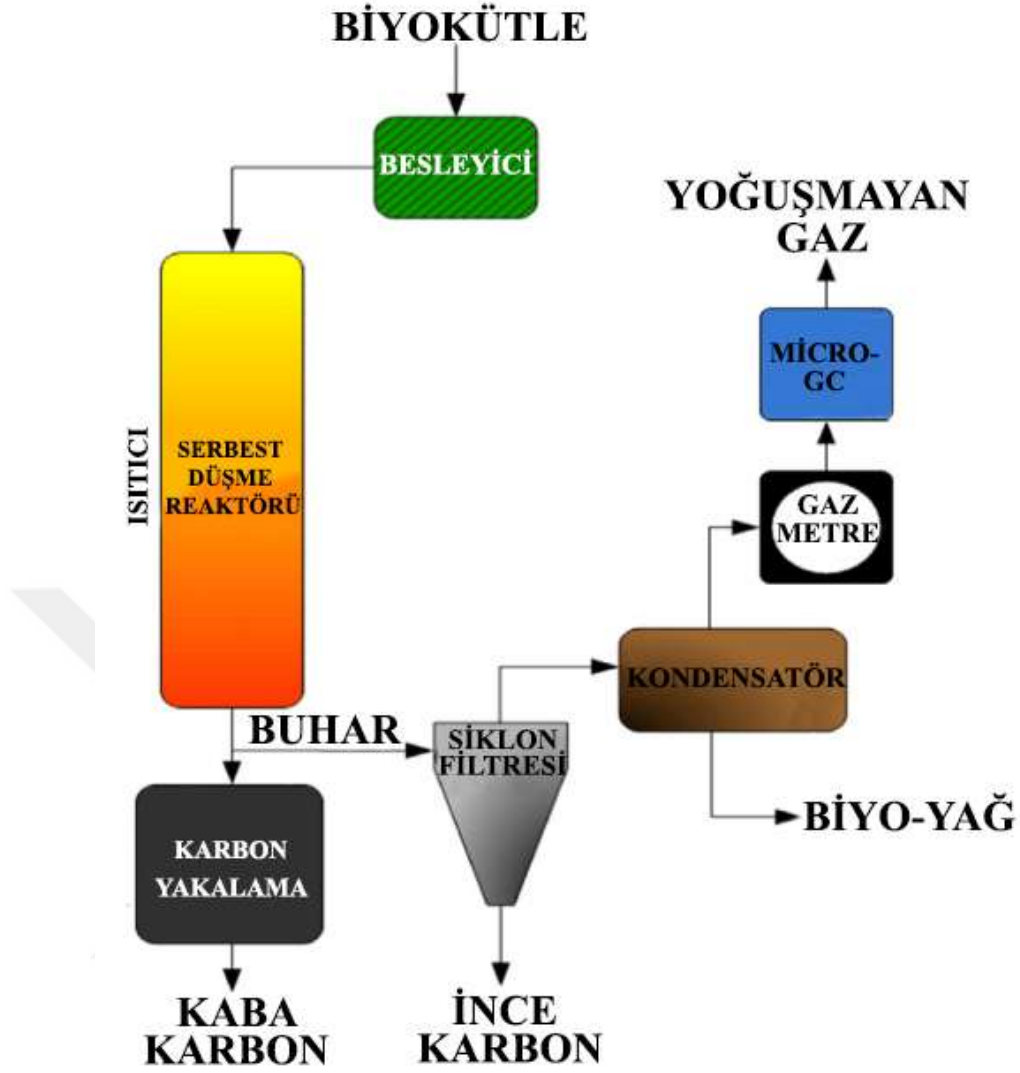
Döner koni reaktörü (Şekil 3.7), biyo-yağ üretimini en üst düzeye çıkaran yeni bir tür biyokütle flaş piroliz reaktörüdür. Biyokütle, önceden ısıtılmış inert ısı taşıyıcı ile birlikte yüksek sıcaklık koni duvarı boyunca spiral olarak yükselir. Yükselme sırasında sıcak kum, ısınıp biyokütleyle aktarır ve biyokütlenin yüksek sıcaklıklarda çatlamasına neden olur (Wagenaar, Prins et al. 1994). Döner koni reaktör, kısa katı ve gaz kalış süresi gözlemlenir. Yaklaşık% 60-70 oranında biyo-yağ elde edilir. Bu reaktör taşıyıcı gaz olmadan çalışır. Biyokütle merkezkaç kuvveti ile tahrik edilir ve reaktör kömürün yakılmasıyla ısıtılır (Basu 2010).



Şekil 3.7 Döner koni reaktörü(Dijk, Janse et al. 2001)

3.4.8.8 Serbest düşüş reaktörü

Serbest düşüş veya düşme tüplü reaktörler prensipte basit bir teknolojidir. Parçacıklar, reaktörün uzunluğu boyunca düşer. Biyokütlenin reaktörün tepesinden beslenmesi nedeniyle süpürme gazı akışı diğer reaktör türlerine kıyasla daha düşüktür. Şekil 3.8' de gösterdiği gibi, kömür bir toplayıcıda yakalanır ve uçucu gaz, bir kondansatöre girmeden önce katı partikülleri çıkarmak için bir siklondan geçer. Bio-yağ, uçucu gazların yoğunlaştırılmasıyla elde edilir. Bu reaktörler yüksek ısıtma hızlarında çalışır ve tutma süresi milisaniyeden birkaç saniyeye kadar değişebilir(Bahng, Mukarakate et al. 2009).



Şekil 3.8 Biyokütlenin pirolizi için bir serbest düşüş reaktörünün işlem akış diyagramı (Ellens and Brown 2012).

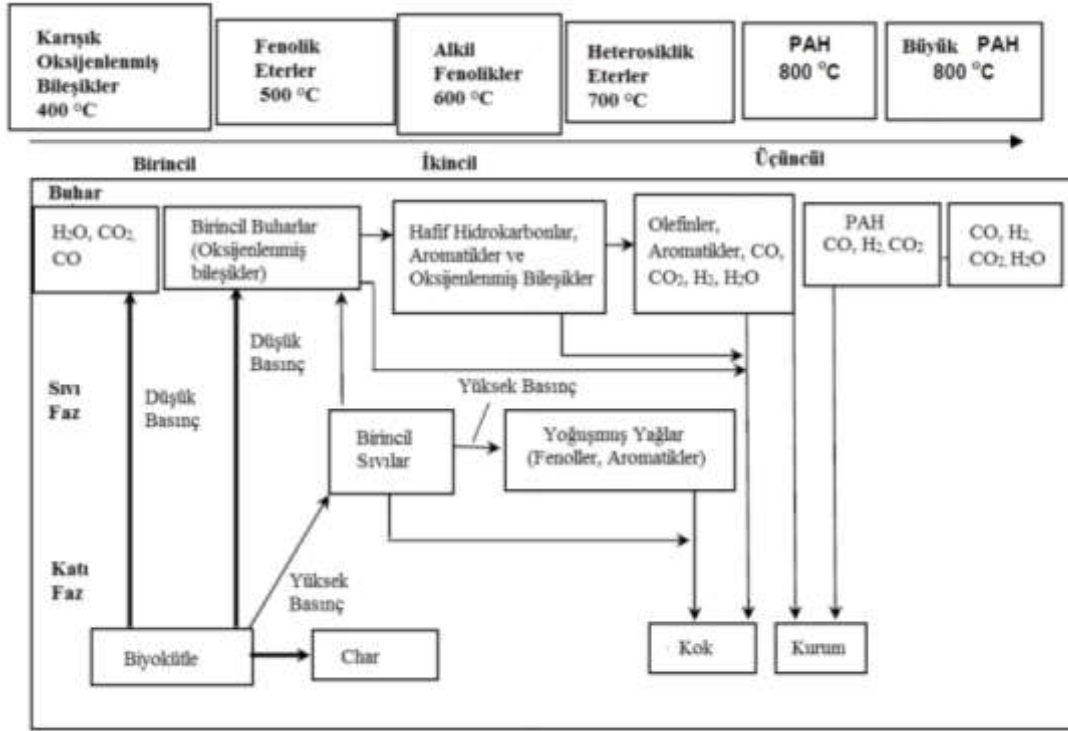
3.4.9 Hammaddenin etkileri

Hammadde bileşimi, piroliz sürecindeki nihai ürünlerin kalitesini ve yapısını etkileyen parametrelerden biridir. Biyokütle, odunsu ve odunsu olmayan biyokütle olarak kategorize edilebilir. Odunsu biyokütle, öncelikle ormancılık ve ağaçların kalıntılarından oluşur. Odunsu biyokütlenin özellikleri düşük nem, düşük kül, yüksek kalorifik değer, yüksek yığın yoğunluğu ve daha az boşluklu yapıdadır. Odunsu olmayan biyokütle, tarımsal ürünler ve kalıntılar, hayvan atıkları, kentsel ve endüstriyel katı atıklardan oluşur. Yüksek nem ve yüksek kül içeriğine, daha düşük kalorifik değere, düşük yığın yoğunluğuna ve daha yüksek boşluğa sahip olduğu düşünülmektedir (Jafri, Wong et al. 2018).

Nem içeriğinin biyokömür oluşumu üzerinde etkisi vardır (Kloss, Zehetner et al. 2012, Sun, Gao et al. 2014). Biyokütlenin içerdiği nem, yalnızca piroliz sıcaklığına ulaşmak için gereken enerjiyi arttırmakla kalmaz, aynı zamanda kömür oluşumunu da engeller (Tripathi, Sahu et al. 2016). Biyokütle her zaman bir miktar su / nem içeriği bulundurur. Bir biyokütlenin içinde bulunan su, su buharı, kimyasal olarak bağlı su (biyokütlenin gözenekleri içinde adsorbe edilir) ve serbest sıvı su olarak var olabilir (Vassilev, Baxter et al. 2013). Yüksek nem içeriğine sahip biyokütleyi içeren pirolize kıyasla piroliz için gereken ısı enerjisi ve sürenin önemli ölçüde azaltılması nedeniyle, biyokömür üretimi için düşük nem önerilir. Biyokütledeki geniş nem içeriği aralığı, farklı fizikokimyasal özelliklere sahip biyokömür üretimini teşvik eder (Tripathi, Sahu et al. 2016).

3.5 Piroliz Mekanizması

Biyokütle piroliz işleminin reaksiyon mekanizmalarını anlamak, süreç geliştirme ve reaktör tasarımının ilk araştırmadan ticari aşamaya geçmesini sağlayacaktır. Biyokütlenin her bileşeninin pirolizi çok karmaşık bir reaksiyon ağını içerir (Ma, Troussard et al. 2012). Bu bileşenler veya bunların pirolizden elde edilen türevleri birbirleriyle etkileşime girerek piroliz sürecini daha karmaşık hale getirir (Nimmanwudipong, Runnebaum et al. 2011, Slopicka, Bartocci et al. 2012). Bu nedenle piroliz davranışı çoğunlukla biyokütlenin üç ana bileşenine, yani selüloz, hemiselüloz ve lignine dayalı olarak incelenir. Piroliz işlemi sırasında çok sayıda reaksiyon, yani dehidrasyon, depolimerizasyon, dekarboksilasyon ve izomerizasyon meydana gelir. Birincil reaksiyonlar kömür oluşumu, depolimerizasyon ve parçalanmayı içerir (Echresh, Abdulkhani et al. 2019). Piroliz işlemi sırasında benzen halkasının yoğunlaşmasıyla kömür oluşumu meydana gelirken, depolimerizasyon reaksiyonu monomerler arasındaki bağların kırılmasıyla meydana gelir (Kissinger 1957). Ayrıca, kütle ve ısı transferi sınırlamaları da piroliz işleminin termodinamik yapısını etkileyebilir. Aşırı durumlarda, yoğun toplu taşıma dirençleri, yüksek düzeyde ekzotermik ikincil reaksiyonların oluşmasına neden olabilir (Yan, Liu et al. 2020).



Şekil 3.9 Piroliz mekanizması(Garcia-Perez and Metcalf 2008).

3.6 Reaksiyon ısısı

Piroliz ısısının değerlendirilmesi, piroliz işlemini gerçekleştirmek için gerekli olan ısısının kabaca tahmin edilmesine izin verir, bu da çeşitli şekillerde tahmin edilebilir. İlk yöntem, piroliz ürünlerinin toplam entalpileri ile besleme stoku arasındaki fark dikkate alınarak piroliz reaksiyonunun bir enerji dengesini içerir(Rath, Wolfinger et al. 2003, Yang, Kudo et al. 2013). adyabatik bir piroliz reaksiyon bölgesi için basit bir ısı dengesi sunar. Sadece bir termodinamik enerji dengesi göz önüne alındığında, pirolizin endotermik karakteri, hammadde ve piroliz ürünleri arasındaki basitleştirilmiş enerji kapasitesi olan Q reaksiyonu ısısı ile açıklanabilir. Piroliz mekanizması çok karmaşıktır ve çoğu tamamen bilinmeyen birçok paralel reaksiyon içerir, bu nedenle basit bir enerji dengesi tüm sürecin doğasını doğru bir şekilde yansıtmamaktadır (White, Catallo et al. 2011, Vyazovkin 2015).

3.7 Biyokütle pirolizi

Biyokütle pirolizi, biyokütlenin oksijensiz ortamda termal olarak parçalandığı ve sonuçta üç bileşen sıvı biyo-yağ, yanıcı gaz ve katı biyokütle kömürünün üretildiği prosesi ifade eder. Biyokütle, selüloz, hemiselüloz ve ligninin yanında piroliz esnasında bozunmaya uğrayan bazı ekstraktifler de içerir ve bu ekstraktifler, piroliz ürünlerini daha da komplike hale getirir. Fakat, biyokütlenin pirolizi, içeriğindeki temel bileşenlerinin pirolizlerinin toplamıdır.

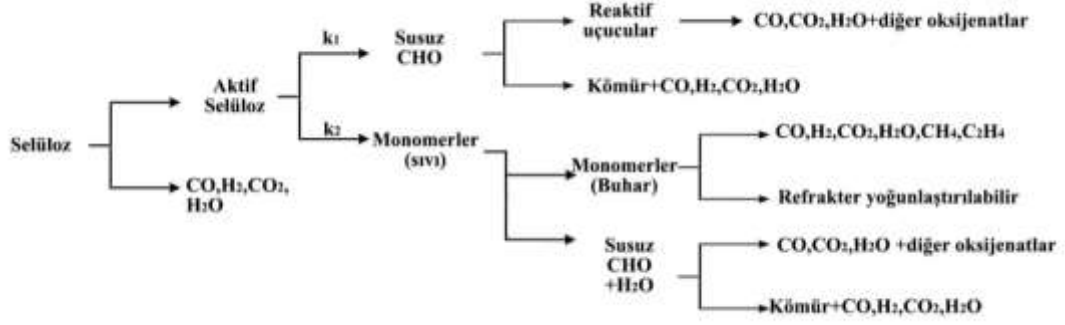
3.7.1 Selüloz pirolizi

Selüloz, β 1,4-glikosidik bağlarla bağlanan uzun bir glikoz birimleri zincirinden oluşan doğrusal bir makromoleküler polisakkarit olan en bol biyopolimerdir (Şekil 3.8) ve birkaç molekül arası hidrojeni içerir. Selülozdaki glikoz birimlerini birbirine bağlayan glikozidik bağlar, güçlü değildir ve piroliz işlemi gibi yüksek sıcaklık altında parçalanırlar (Dai, Wang et al. 2019). Selüloz pirolizinin ana ürünleri asitler, alkoller, susuz şekerler, kömür ve gazlardır. Bununla birlikte, β -1,4-glikosidik bağların bölünmesi, büyük ölçüde furan ve laevoglukoz oluşumuna katkıda bulunur (Pippo, Luengo et al. 2011).



Şekil 3.10 Selülozun kimyasal yapısı.

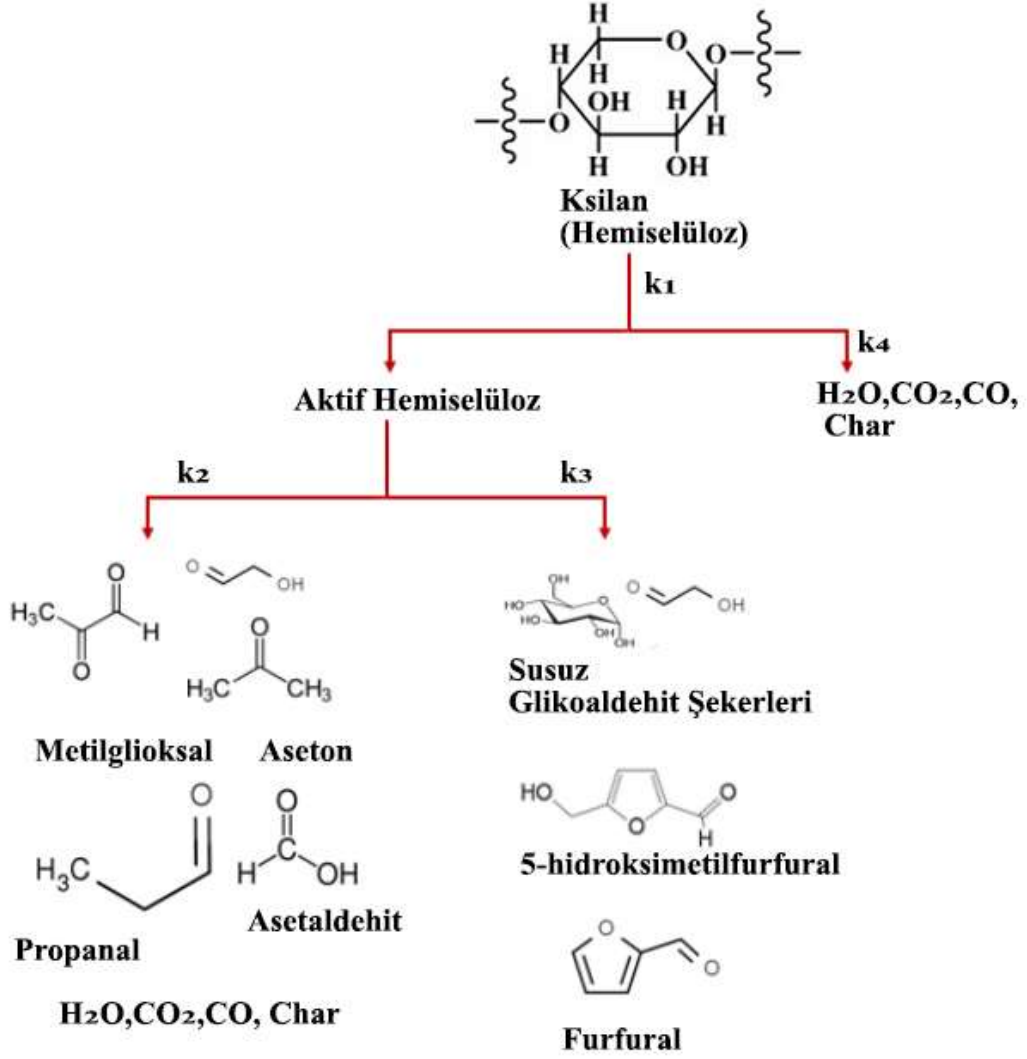
Selülozun pirolitik ayrışması, Şekil 3.10'da sunulduğu gibi iki yolla açıklanabilir. Birinci yol, k_1 , düşük bir sıcaklıkta ve ısıtma hızında gerçekleştirilir ve selülozun dehidrasyonunun bir "anhidroselüloz" veya ("aktif selüloz "); ikinci yol, k_2 , daha yüksek bir sıcaklıkta ve ısıtma hızında gerçekleştirilir ve selülozun depolimerizasyonu ile sonuçlanır ve az miktarda diğer anhidromonosakkaridler ile esas olarak laevoglukoz elde edilir. Düşük sıcaklığın ilk süreci etkilediği tespit edilmiştir. ayrışma ve polimerizasyon derecesinde bir azalmaya ve "anhidroselüloz" veya "aktif selüloz" oluşumuna neden olur. Bununla birlikte, yüksek sıcaklıkta ve yüksek ısıtma oranlarında, selülozun ayrışması iki farklı bozunma reaksiyonu ile ifade edilir; gaz ve ikincisi esasen katran. Bu nedenle, selülozun yüksek sıcaklıkta ve yüksek ısıtma hızlarında ayrışması selülozun ana ayrışma yolu haline gelmiştir (Greenhalf, Nowakowski et al. 2012, Abdulkhani, Marvast et al. 2013).



Şekil 3.11 Selüloz pirolizinin şematik gösterimi(Abdulkhani, Marvast et al. 2013)

3.7.2 Hemiselüloz Pirolizi

Hemiselüloz, çoğu lignoselülozik biyokütlenin ağırlığının yaklaşık %10-35'ini oluşturur ve yapısı, omurgaya bağlı bol yan zincirler nedeniyle selülozunkinden daha karmaşıktır (Dumitriu 2004). Hemiselüloz, çeşitli sakaritlerden (glukoz ksiloz, manoz, arabinoz ve galaktoz) oluşur. Hemiselülozun termal pirolize katkısı selülozdan farklıdır çünkü selülozun kristal yapısının belirli bir sıcaklıkta karboksil gruplarını serbest bırakmak için termal olarak bozulması gerekirken, hemiselüloz zincirleri amorf tur ve daha düşük bir sıcaklıkta bozulur (Huang, Cheng et al. 2016, Wang, Dai et al. 2017). Hemiselülozun bozunması esas olarak düşük bir sıcaklıkta gerçekleşir ve büyük ağırlık kaybı daha yüksek CO₂ ve kömür verimi ile 220-315°C'de gerçekleşir(Lv and Wu 2012, Westmoreland 2019). Hemiselülozun mekanizması üzerine yapılan bir çalışma, ana ürünlerin oluşumunun hemiselülozdaki üç tip yapısal birimin ayrışmasıyla oluşmaktadır(Couhert, Commandre et al. 2009).

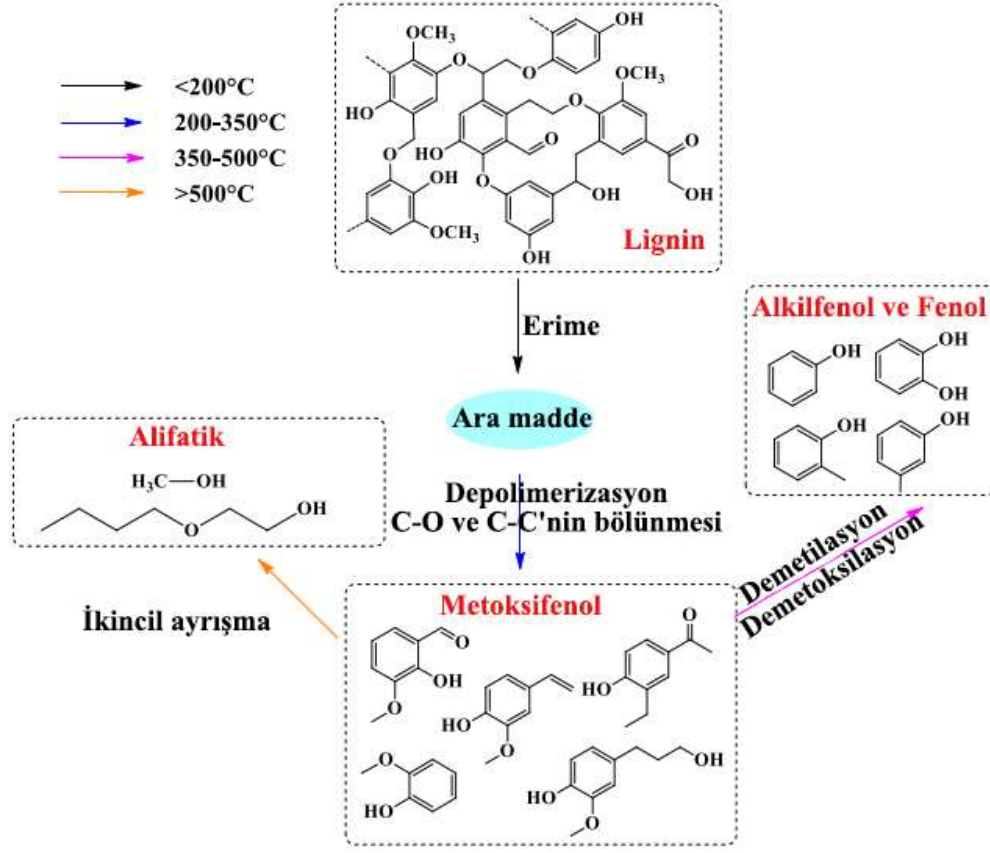


Şekil 3.12 hemiselüloz pirolizini şematik gösterimi(Wang, Guo et al. 2012)

3.7.3 Lignin pirolizi

Lignin bileşeninin en yüksek hidrojen, karbon ve en düşük oksijen içeriğine sahip doğal bir polimeridir ve odun içeriğinin ağırlıkça yaklaşık% 20-30'unu temsil eder (Wang, Ouyang et al. 2021). Lignin içerisindeki nispeten yüksek H / C_{eff} oranı, onu yüksek kalitede biyoyakıt elde etmek için potansiyel bir kaynaktır (Jiang and Hu 2016). Lignin, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin yapısı ve fonksiyonel gruplarından etkilendiği oldukça dallanmış doğal bir polimer olarak bilinir. Lignin ve hücre duvarının diğer polisakkaritleri arasındaki güçlü kimyasal ve fiziksel bağlar nedeniyle, yapısına herhangi bir zarar vermeden lignin termal bozunmaya çok dirençlidir (Tomczyk, Sokołowska et al. 2020). Lignin, biyokömüre ve fenolik bileşiklerle (tipik olarak tüm yağın ağırlıkça%

60'ına kadar) zenginleştirilmiş bir biyolojik yağa (kuru lignin besleme stoğunun ağırlıkça% 50-60'ı) pirolize edilebilir(de Wild 2015).

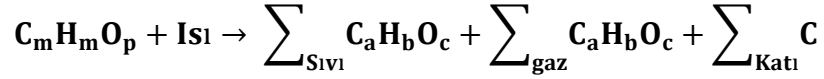


Şekil 3.13 lignin pirolizinin şematik gösterimi(Chen, Che et al. 2019)

3.8 piroliz sonucu elde edilen ürünler

Biyokütle piroliz ürünleri, biyo-yag, biyokömür ve yoğunlaştırılmaz gaz içerir. piroliz ürünlerinin dağılımı sadece biyokütle tipine değil, aynı zamanda reaksiyon sıcaklıklarına, kalma süresine ve ısıtma hızı gibi parametrelere bağlıdır. Yüksek sıcaklık ve kısa kalma süreleri gaz oluşumunu kolaylaştırırken, düşük sıcaklıklar ve uzun kalma süreleri kömürün oluşumunu destekler. Biyo-yaglar genellikle orta sıcaklıklarda ve kısa kalış sürelerinde üretilir(Wang, Shen et al. 2019, Zhao, Memon et al. 2020).

Karbon monoksit ve hidrojen (endüstriyel olarak sentez gazı olarak bilinir), metan, kısa hidrokarbon zincir gazları ve karbon dioksit dahil olmak üzere gazlı ürünler üretilir. Aynı zamanda alifatik ve aromatik bileşikler, fenoller, aldehytlar ve levoglukoza, hidroksiasetaldehit, hidrokarbon zincirleri ve su dahil olmak üzere sıvı ürünler (endüstriyel ve ekonomik olarak biyo-yag ve katran olarak bilinir) üretilir. Katranın siyah veya koyu kahverengi viskoz bir sıvı olduğundan bahsetmeye değer. Hidrokarbonlar ve serbest karbondan oluşmaktadır(Kiel, Van Paasen et al. 2004).



3.8.1 Biyo-yag

Biyo-yaglar, piroliz adı verilen oksijen yokluğunda biyokütle hammaddelerinin termal ayrışmasından üretilir. Fiziksel görünüşte biyo-yag, bazı katı parçacıklar içeren koyu kahverengi renkli, keskin kokulu oldukça viskoz bir sıvıdır. Biyo-yagın içerisinde yaklaşık% 30-40'ını su bulunmaktadır. Suyun varlığı, esas olarak biyokütlenin dahili nem içeriğinden veya piroliz sırasında meydana gelen dehidrasyon reaksiyonundan kaynaklanır. Biyo-yagın yakıt olarak kullanılması üzerinde suyun hem olumlu hem de olumsuz etkileri vardır. Su varlığı bio-yagın viskozitesini düşürür ve akış özelliklerini iyileştirir. Ancak biyo-yagdaki oksijen içeriğini artırarak ısınma değerini düşürür ve biyo-yagın tutuşması sıcaklığını artırır. Bio-yag viskozitesi de çok yüksektir. Yüksek viskozite ve düşük ısıtma değerinden sorumlu olan pirolitik buharların yoğunlaşmasıyla Aromatikler, ketonlar, fenolikler, şekerler, eterler, alkoller, esterler, furanlar vb. dâhil olmak üzere biyo-yagdan 300'den fazla oksijenli organik bileşik oluşmaktadır. Bu nedenle, biyo-yagın özelliklerinin hidrokarbon yakıtlara ulaşması için önemli ölçüde iyileştirilmesi gerekir. Biyo-yagın özellikleri ve bileşimi büyük ölçüde hammadde bileşimine ve sıcaklık, ısıtma hızı, vb. gibi işlem koşullarına bağlıdır. Genel olarak, yüksek sıcaklık, karbonunda artış, oksijen ve su içeriğinde azalma ile biyo-yag oluşumunu kolaylaştırır (Lu, Yang et al. 2008, Yin, Dolan et al. 2010) .

Ham biyo-yag, düşük ısınma değeri, su içeriği ve asitliği nedeniyle, brülörlerde, kazanlarda ve fırınlarda, ayrıca gaz türbini ve sıkıştırılmalı ateşlemeli motorlarda kullanılma potansiyeline sahiptir (Lehto, Oasmaa et al. 2014) (Chiaromonti, Oasmaa et al. 2007).



Şekil 3.14 biyo-yağ genel görünümü

3.8.1.1 Biyo-Yağ iyileştirme yöntemleri

Biyo-yağda bulunan su, asitler ve aldehitler, düşük ısıtma değeri, dengesizlik ve yüksek biyo-yağ aşındırıcılığı ile sonuçlanan düşük biyo-yağ kalitesinin ana nedenleridir. Biyo-yağın kalitesi su, asit ve kararsız bileşenlerin ortadan kaldırılmasıyla iyileştirilebilir (Fateh, Rogaume et al. 2013). Buna göre, biyo-yağın iyileştirilmesi için çeşitli fiziksel ve kimyasal teknolojiler geliştirilmiştir. Genel olarak piroliz biyo-yağının yükseltilmesi fiziksel, kimyasal ve katalitik yöntemler dahil olmak üzere üç farklı yöntemle gerçekleştirilebilir. Süper kritik sıvılar (sıcak buhar filtrasyonu), çözücü ekstraksiyonu ve emülsiyonlaştırma, fiziksel yükseltme yöntemlerinin üç şeklidir. Katalitik yükseltme yolları, zeolit kırma, hidrodeoksijenasyon (HDO) ve buharla yeniden biçimlendirmeyi içerirken, kimyasal yükseltme esas olarak esterleştirme yöntemini içermektedir (Zhang, Zhang et al. 2016).

3.8.2 Biyo-Kömür

Piroliz işleminin katı ürünü biyokömürdür, yüksek oranda karbonlu materyaldir ve karbon içeriği% 65-90 arasındadır. Biyokömürün karakterizasyonu, biyokütlenin türü ve biyokömürün karbon içeriğini etkileyen piroliz işleminin çalışma koşulları ile tanımlanır. Piroliz yoluyla elde edilen biyokömür, toprak özelliklerini (diğerleri arasında yığın yoğunluğu, gözeneklilik ve pH) değiştirme kapasitesine sahip olduğu için potansiyel agronomik kullanımları gösterir. Biyokömürün potansiyel uygulamalarından biri, toprağın verimliliğini artırmak ve tarımsal üretimi artırmak için toprak ıslahında bir C ve N kaynağı olarak kullanılmasıdır (Demirbaş 1997, Lee, Ryu et al. 2013, Qambrani, Rahman et al. 2017). Biochar ayrıca kirletici maddelerin topraktan ve sudan ve hatta gazlı akımlardan uzaklaştırılması için uygun maliyetli bir adsorban olarak kullanılabilir (Atienza-Martínez, Ábrego et al. 2020).



Şekil 3.15 Biyokömür genel görünümü

Bu malzeme hem organik (pestisitler) hem de inorganik (ağır metaller, N- ve P içeren inorganik bileşikler) maddeleri tutma kapasitesine sahiptir. Özellikle ıslak gübre olmak üzere gübreden biyokömür üretiminin ana dezavantajlarından biri kurutma ve pirolizden kaynaklanan yüksek enerji tüketimidir. Pirolizden önce hammaddenin susuzlaştırılması, bu enerji tüketiminin azaltılmasına yardımcı olur (Atienza-Martínez, Ábrego et al. 2020).

Ayrıca, yavaş piroliz biyokömür üretimi için daha çok tercih edilir. Biochar, mikrobiyal bozunmaya karşı yüksek direnç sahiptir. Bu nedenle uzun süreler boyunca (1000 ila 10.000 yıl) yüksek stabiliteye sahiptir ve bu da karbon sekestrasyonuna yardımcı olur (Demirbas 2006, Lehmann 2009). Dahası, biyokömürün son yıllarda önemli ölçüde ilgi çeken yeni bir gelişmiş uygulaması, süper kapasitör elektrotları için yeni malzemelerdir (Ghani, Mohd et al. 2013). Piller ve kapasitörler enerji depolama sistemleri olarak bilinir. Süper kapasitörlerin yüksek güç, çevre dostu (organik elektrotlar) ve uzun çevrim ömrü gibi benzersiz özellikleri, son birkaç yılda süper kapasitörlerin performansını iyileştirmek için araştırmacıların önemli ilgisini çekmiştir (Najib and Erdem 2019).

3.8.2.1 Biyokömür iyileştirme yöntemleri

Biyokömür, uzun bir geçmişi olan atıktan türetilmiş bir toprak değişikliği olarak, toprak verimliliğini / sağlığını iyileştirme kapasitesi nedeniyle büyük ilgi görmektedir. Bununla birlikte, ortaya çıkan biyokömürün belirli özelliklerini (örneğin, spesifik yüzey alanı, oksijen içeren fonksiyonel gruplar) iyileştirmek veya çevresel uygulamalarda kontamine biyokütlenin kullanımıyla ilişkili riskleri azaltmak için bazı iyileştirme yöntemleri bulunmaktadır. Bu yöntemler, mükemmel performanslara sahip tasarlanmış biyokömür üretmek amacıyla kullanılma potansiyeline sahiptir (Wang, Ok et al. 2020). Bunlar;

- Manyetik modifikasyon
- Mineral modifikasyonu
- Asit ve alkalin aktivasyonu
- Oksidan modifikasyonu
- Fotokatalitik modifikasyon
- Elektrokimyasal modifikasyon
- Karbonlu nanomateryal modifikasyonu

- Metanol modifikasyonu

3.8.3 Biyo-gaz

Biyokütlenin pirolizinde üretilen ana gazlar H_2 , hidrokarbon gazları ($C_1 - C_4$), CO_2 , CO ve H_2S karışımıdır. Pirolitik gazlar yanmaz gazlar (H_2O ve CO_2), yanıcı gazlar (CO ve CH_4) ve N içeren gazlar (NH_3 ve HCN) dahil olmak üzere üç kategoriye ayrılabilir. CO_2 oluşumu esas olarak karbonil ve karboksil gruplarının biyokütle piroliz reaksiyonundaki ayrışma reaksiyonlarından kaynaklanırken, CO oluşumu esas olarak C-O-C ve C=O bağlarının kırılmasından kaynaklanmaktadır. H_2 esas olarak C-H gruplarının ve aromatiklerin kırılmasıyla meydana gelir. Bununla birlikte, CO ve CO_2 düşük sıcaklıklarda baskın gaz halindeki ürünlerdir ve CH_4 , lignin depolarizasyon reaksiyonları nedeniyle yüksek sıcaklıklarda baskın bir üründür (Lee, Kwon et al. 2019, Lewandowski, Januszewicz et al. 2019, Zhan, Zhuang et al. 2019).

Biyogaz, yüksek hidrojen, karbon monoksit ve düşük moleküler hidrokarbon içeriği nedeniyle doğrudan güç teknolojisinde kullanılabilir (Tan, Abdullah et al. 2017).



Şekil 3.16 Biyo-gaz genel görünümü

4 KAYNAK ÖZETLERİ

(Foong, Liew et al. 2020), Biyokütlenin değerlendirilmesi için mevcut piroliz uygulamaları, temel kavramları, piroliz modunu, çalışma parametrelerini ve ürünleri kapsayacak şekilde gözden geçirmişlerdir. Bugüne kadar kullanılan piroliz türleri arasında yeni lanse edilen mikrodalga pirolizi inceleyerek, biyokütlenin mikrodalga pirolizinin ana ürün olarak biyokömür oluştuğunu gözlemlemişlerdir. Bu biyokömürün büyük piyasa talebini karşılamak için, katı kömürün, kirlilik kontrolü, kataliz ve enerji depolamada geniş uygulama için arzu edilen özelliklere sahip tasarlanmış aktive edilmiş biyokömüre yükseltilebileceği önermişlerdir.

(Kumar, Strezov et al. 2020), işlenmiş biyokütlenin pirolizinden üretilen biyo-yagların fizyokimyasal özelliklerini iyileştirmek için kullanılan farklı fizikokimyasal biyokütle ön işlem yöntemlerini incelemişlerdir. Bu ön işlem yöntemleri temel prensiplerinin, biyokütle özelliklerini etkileyen önemli parametrelerini inceleyerek, her bir arıtma yöntemiyle ilgili temel zorlukları vurgulamışlardır. Ön arıtma yöntemlerini biyokütlenin pirolizi sonucu oluşan biyo-yagları olumlu yönde etkilediği ve iyileştirdiğini gözlemlemişlerdir.

(Li, Chen et al. 2019), beş pirolusit-biyokütle karışımının mikrodalga dielektrik özellikleri, rezonant kavite perturbasyon tekniği ile ölçülmüş ve piroliz azaltma özellikleri, kavak, çam, ageratina adenophora, kolza kabuğu ve ceviz kabuğu dahil olmak üzere sistematik olarak araştırmışlardır. Beş karışımın dielektrik özelliklerinin sıcaklık ile ilk olarak artması, yoğun bir şekilde düşmesi ve son olarak hafifçe yükselmesi, mikrodalgalara karşı mükemmel tepki göstermesi ile temsil edilen sıcaklıklarla ortak özelliklerinin olduğunu göstermişlerdir; bu değişim eğilimi esas olarak amorf MnO_2 'nin kristal dönüşümü ve biyokütle pirolizi ile pirolusit indirgeme reaksiyonlarına bağlamışlardır.

(Liu, Ahmad et al. 2020), piroliz reaktörlerinin tasarımını ve proses optimizasyonunu kolaylaştırmak için yeni bir hibrit kinetik ve optimizasyon yaklaşımı önermişlerdir. Hibrit yaklaşımda, eş dönüşümlü yöntemler, biyokütlenin termal ayrışması hakkında daha ayrıntılı açıklama sağlamak için paralel reaksiyon mekanizmasıyla entegre etmişlerdir. Su mercimeği örnekleri bir TGA analizöründe üç ısıtma hızında (10, 20 ve 30 ° C / dakika) analiz etmişlerdir. Veriler incelendiler ve önerdikleri hibrit model ile

karşılaştırmışlardır. Hibrit modellerin model hesaplamalarının tümü, biyokütle pirolizinin ayrıntılı açıklamasını sağlamak için önerdikleri hibrit şemamının büyük potansiyellerini sergileyen deneysel verilerle uyumlu olduğu sonucuna varmışlardır.

(Ding, Huang et al. 2020), piroliz ürünlerine odaklanan önceki araştırmalardan farklı olarak, yaptıkları çalışmada hemiselüloz ve selüloz etkileşimlerinin göz ardı edilip edilemeyeceğini araştırmak için yapay zeka optimizasyon algoritması ile birlikte kinetik parametrelere dikkat etmişlerdir. İzole edilmiş hemiselüloz, selüloz ve bunların çeşitli ısıtma oranlarında karışımlarına dayalı olarak bir dizi termogravimetrik deney gerçekleştirdiler. Deneysel sonuçlar, karışım pirolizinin tepe noktalarının, izole edilmiş hemiselüloz ve selülozun tepe noktalarına tam olarak karşılık geldiğinin sonucuna varmışlardır. Ayrıca, izole edilmiş hemiselüloz ve selülozdan elde edilen kinetik parametreler, karışımın piroliz davranışlarını tahmin etmek için uygulamışlardır ve tahmin edilen sonuçlar deneysel verilerle uyumlu olduğu sonucuna varmışlardır.

(Zhong, Xiong et al. 2020), biyokütle hızlı piroliz reaktörü için tasarım ve optimizasyonun hesaplama çabasını azaltmak için, biyokütlenin çoklu akışkan modeli (MFM) simülasyonundan elde edilen CFD verilerine dayalı azaltılmış sıralı modellerin (ROM'lar) geliştirilmesi için indirgenmiş sıralı modelleme teknolojisi uygulamışlardır. Kabarcıklı akışkan yataklı reaktörde hızlı piroliz dokuz farklı piroliz sıcaklığında CFD simülasyonları gerçekleştirdiler ve ürün verimleri ve sıcaklığın ürün verimleri üzerindeki etkisi, CFD yaklaşımını tam olarak onaylayan deneylerle iyi bir uyum içinde olduğunun sonucuna varmışlardır. Geliştirilen ROM'ların hem eğitim hem de test sıcaklığında tür dağılımlarını tahmin etme yeteneği araştırmışlar ve örnek yöntem ve çıktı sayısının etkisi de incelenmişlerdir.

(Shen, Zhang et al. 2020), biyoyakıtların ve gözenekli karbonların ortak üretimi için pirinç kabuğunun (RH) farklı K-bileşikleriyle (yani KOH, K_2CO_3 ve $K_2C_2O_4$) katalitik pirolizini incelemişlerdir. Biyokütlenin ayrışması, $KOH > K_2CO_3 > K_2C_2O_4$ sırasını takiben K-bileşiklerinin katalitik performansına bağlı olarak daha düşük sıcaklık aralıklarında meydana gelmiştir. RH'nin K-bileşikleriyle hızlı piroliziyle, organik bileşiklerin sayısı önemli ölçüde azaltılmışlardır. Biyo-yagın yerinde katalitik yükseltmesi (örneğin, oksijensizleştirme) nedeniyle daha fazla hidrokarbon (örneğin benzen, uzun zincirli alkanlar) üretmişlerdir. Biyokütlenin K-bileşikleriyle pirolizi, doymamış alifatik hidrokarbonların oluşumunu da hızlandırmıştır. Özellikle, RH'nin $K_2C_2O_4$ ile pirolizi,

yüksek hidrokarbon içerikli ve düşük oksijenli bileşik içerikli (örneğin asitler, fenoller) biyo-yag ile sonuçlanabileceği ve saf biyokömürün nispeten düşük bir adsorpsiyon süresi ve kapasitesi olabileceği gözlemişlerdir.

(Bhoi, Ouedraogo et al. 2020), biyokütlenin katalitik pirolizinden elde edilen biyo-yagdaki hidrokarbon bileşiklerini geliştirmek için katalizörlerin ilerlemesini incelemişlerdir. Ayrıca sıcaklık, biyokütle türü, ısıtma hızı, buhar kalış süresi, taşıyıcı gaz ve hidrojen vericisi gibi diğer çalışma koşullarının biyo-yagın verimi ve özellikleri üzerindeki etkilerini kısaca incelemişlerdir. Sıcaklık ve katalizör tipinin biyo-yag verimi ve kalitesi üzerinde büyük etkiye sahip olduğunu buldular. Biyokütlenin TGA-DTA analizi, yüksek biyo-yag verimi için ana biyokütlelerin piroliz bölgesinin 400-600°C aralığında olduğunu ortaya çıkarmışlardır. Zeolit bazlı katalizörler, destekli geçiş ve asil metal katalizörleri ve metal oksit katalizörleri gibi gelişmiş katalizörlerin geliştirilmesi, istenmeyen bileşikleri uzaklaştırmak ve biyo-yagda hidrokarbon verimini artırmak için tasarlanmışlardır. Soy metal destekli katalizörler, asil olmayan metal katalizörlere kıyasla düşük oksijenli bileşik içeriğine sahip biyo-yag üretti; bununla birlikte, maliyetleri ve erişilebilirlikleri, asil olmayan metal destekli katalizörlerin kullanımını desteklediği sonucuna varmışlardır.

(Qi and Wright 2020), partikül hidrodinamiği ve partiküller arası ısı transferi süreçlerinin dahil olduğu ve katı partiküllerdeki kimyasal reaksiyonlarla birleştirildiği çift burgulu bir reaktörde granüler akışları reaksiyona sokan biyokütle hızlı piroliz simülasyonu için genişletilmiş bir ayrık eleman yöntemi (DEM) önermişlerdir. Sıradan diferansiyel denklemlerin ve DEM çözücünün entegrasyonu arasında kararlı bir bağlantı elde etmek için uyarlanabilir bir zaman adımı algoritması önerilmişlerdir ve algoritmanın hesaplama açısından verimli olduğu kanıtlamışlardır. Çok bileşenli hızlı piroliz kinetiği benimsenmiş ve modelleme doğruluğu, karşılaştırmalı biyokütle piroliz deneylerinin simülasyonları yapılarak ve tahmin sonuçları deneysel verilerle karşılaştırılarak değerlendirmişlerdir.

(Cao, Xia et al. 2020), H₂SO₄ yüklemesinin daha yüksek platform kimyasalları verimi ile biyokütlenin piroliz sıcaklığını 500'den 300 ° C'ye düşürebileceğini göstermişlerdir. H₂SO₄ yüklü biyokütlenin 300 ° C'de pirolizi, polisakkaritlerdeki C-O bağlarını seçici olarak kırabilir ve hafif oksijenli organik bileşikler, kalıcı gazlar ve kömür oluşumunu

etkili bir şekilde bastırabilmişlerdir. Ağırlıkça yaklaşık% 50-60 biyokütle hammaddeleri, esas olarak susuz şekerlere (esas olarak levoglukozan ve ksilosan) ve bunların dehidre ürünlerine (esas olarak levoglukoksenon ve furfural) dönüştürülür. Ham biyokütlerdeki doğal alkali ve alkali toprak metalleri (AAEM) ile birleştirilen H_2SO_4 'ün, düşük sıcaklıkta hemiselüloz ve selülozun yönlendirilmiş dönüşümünü elde etmek için AAEM ve H_2SO_4 'ün katalitik fonksiyonlarını aynı anda inhibe edebileceği sonucuna varılmışlardır.

(Zhang, Yi et al. 2019), siklon reaktördeki piroliz buharlarının katalitik olarak yükseltilmesi deneysel yöntemle birleştirilerek CFD simülasyonu ile akışkan dinamiği, kalma süresi dağılımı ve katalitik reaksiyon yönünden incelemişlerdir. Sonuçlar, siklon reaktörünün reaksiyon odasında, katalizörlerin konsantrasyon gradyanının aşağıya doğru akarken kademeli olarak azaldığını göstermişlerdir. Reaktörün orta kısmındaki kılavuzlu kanatlar nedeniyle siklonik akış yoğunlaştırılır ve ayırma etkisi önemli ölçüde iyileştirdiğini gözlemlemişlerdir.

(Casazza, Spennati et al. 2020), arthrospira platensis biyokütlesinin termal pirolizi, ekstraksiyon kalıntısını değerlendirmek amacıyla lipid veya protein ekstraksiyonlarından önce ve sonra 450 ° C'de araştırmışlardır. Pirolizden önce biyokütle bileşimleri ve reaksiyon ürünleri FT-IR, GC-MS, TG ve SEM analizleri ile analiz etmişlerdir. Biyokütlenin herhangi bir ön işleme tabi tutulmadan termal pirolizi, enerji potansiyeli açısından oldukça umut verici reaksiyon ürünlerinin üretilmesine yol açtığını ve en iyi sonuçları protein geri kazanımından sonra biyokütle ile elde etmişlerdir. Aslında, azotlu ve oksijenli bileşiklerin içerikleri hem sıvı hem de gaz halindeki reaksiyon ürünlerinde önemli ölçüde azaldığını ve esas olarak karbondan oluşan piroliz sonrası katı kalıntı, karbon bazlı biyoyakıtlar üretmek için faydalı bir şekilde kullanılabileceğini bildirmişlerdir.

(Yang, Ji et al. 2019), üç tip biyokütlenin (selüloz, talaş ve saman) piroliz davranışları üç durumda (katalizör yok, Ni-CaO- Ca_2SiO_4 ve Ni- Ca_2SiO_4) izotermal olmayan termogravimetrik analiz ile araştırmışlardır. İzotermal olmayan piroliz dört farklı ısıtma hızıyla (20, 30, 40 ve 50 ° C / dak) uygulanmış ve üretilen gazların verim oranları TG-MS ile ölçmüşlerdir. Kinetik analiz için, aktivasyon enerjisi, dört eş dönüşümlü analiz yöntemi (Flynn-Wall-Ozawa (FWO) yöntemi, Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) yöntemi, Starink yöntemi ve Miura dağıtılmış aktivasyon enerjisi modeli (DAEM))

kullanılarak elde etmişlerdir. Ni-CaO-Ca₂SiO₄ ve Ni-Ca₂SiO₄'ün daha fazla H₂ ve CO üretmek için biyokütlenin ayrışmasını yoğunlaştırdığı bulmuşlardır. Ni-CaO-Ca₂SiO₄, hafif organik moleküllerin kırılmasından ek H₂ ve CO üretmek için biyokütle pirolizinin aktivasyon enerjisinin azalmasında bariz katalitik etkileri bildirmişlerdir.

(He, Strezov et al. 2019), ağır metalle kirlenmiş ve kirlenmemiş biyokütlenin piroliz özelliklerini ve 300 ile 800°C arasında değişen bir sıcaklık aralığında pirolitik gaz gibi pirolitik ürünler üretme potansiyelini karşılaştırmak için *Avicennia marina* biyokütlesinin yavaş pirolizi gerçekleştirmişlerdir. Sonuç olarak, biyokütlenin ve türevlerinin özelliklerinin hem piroliz sıcaklığından hem de ağır metal (loid) varlığından önemli ölçüde etkilendiğini bildirmişlerdir. Biyokütlerdeki ağır metal (loid), biyo-yağ pahasına daha yüksek biyokömür ve pirolitik gaz verimine katkıda bulunduğunu gözlemlemişlerdir. Piroliz sıcaklığının artması, biyokömür örneklerinde ağır metallerin (loid) buharlaşmasına neden olmuştur. Aynı piroliz sıcaklığında, kirleticiler kül içeriğini önemli ölçüde artırırken biyokömürlerde sabit karbon içeriğini düşürmüştür ($p < 0.05$). Ayrıca, kirlenmiş biyokütlenin pirolizi, daha az oksijenli bileşik içeren biyo-yağ numunelerinde, kirlenmemiş maddelere kıyasla %8-11 hidrokarbon ürettiğinden, metallerin (loid) varlığıyla biyo-yağların kalitesinin arttığı fark etmişlerdir. biyo-yağda sadece %4-5,8 hidrokarbon üreten biyokütle, eser metallerle (loid) bol miktarda bulunan biyokütle, kirlenmemiş biyokütleye kıyasla piroliz sırasında daha fazla H₂ ve CO₂ üretmişlerdir.

(Chernova, Kiseleva et al. 2020), mikroalglerin yakıt üretimi için hammadde olarak avantajlarını değerlendirmişlerdir. Biyokimyasal ve termokimyasal dönüşüm, işlemleri için teknolojiler olarak önermişlerdir. Piroliz işleminde üretilen yoğunlaşmayan piroliz gazlarının bileşimi ve özgül hacimsel veriminin sıcaklığa bağlı olarak analizi yapılmışlardır. Gaz karışımının yüksek kalorili bileşenlerinin (hidrojen, metan ve karbon monoksit) oranının sıcaklık artışı ile arttığı gözlemlemişlerdir.

(Magdziarz, Wilk et al. 2020), üç tür biyokütle (odun biyokütlesi (çam), enerji mahsulü (*Sida hermaphrodita*) ve tarımsal biyokütle (saman)) hidrotermal karbonizasyon işlemi (HTC) kullanılarak incelemişlerdir. HTC işlemi, aşağıdaki koşullar altında özel olarak tasarlanmış bir reaktörde 220°C sıcaklık ve 4 saat kalma süresinde gerçekleştirmişlerdir. Hidrotermal dönüşümün katı (hidro-kömür) ve sıvı ürünleri kimyasal ve fiziksel

özellikleri açısından belirlemişlerdir. Ayrıca, elde edilen hidrokömürlerin temel parametreleri oluşturmuşlardır. Sıvı ürünler, asidik ve polar karakterlerini doğrulayan pH ve iletkenlik ölçülerek analiz etmişlerdir ve Kimyasal Oksijen İhtiyacı (COD), sıvı fazın yüksek konsantrasyonda organik madde ve besin içerdiğini gösterdiğini bildirmişlerdir. Ek olarak, yanma ve piroliz sürecini simüle etmek için hidrokömürlerin TGA'sı bir hava ve inert atmosferde gerçekleştirmişlerdir. İşlem, hidrokarbonlardan elde edilen piroliz ürünlerinin bileşimini analiz etmek için gerçekleştirmişlerdir. Örnekler, hızlı ısıtma ve kısa bir ikamet süresiyle sırayla 400, 500 ve 600 ° C'de pirolize edildi. Hidrokömürlerin pirolizi, piroliz sıcaklığına ve kimyasal bileşimine bağlı olarak çeşitli organik bileşiklerle sonuçlandığını bildirmişlerdir.

(Wang, Ma et al. 2019), biyokütle ve poliüretan ko-pirolizinin kömürün verimi, reaktivitesi ve ısıtma değeri üzerindeki sinerjik etkileri sabit yataklı bir reaktörde araştırmışlardır. Piroliz sıcaklığının, karışım oranının ve biyokütle türünün etkileri incelenmişlerdir. Bireysel piroliz için, biyokütle kömürü gözenekli yapılar sunarken, plastik kömür engelleme yapıları gözlemlenmiştir. Plastik kömürün parçalanma ve öğütme yetenekleri daha yüksek sıcaklıklarda arttığı bildirilmiştir. Ayrıca piroliz sıcaklığı 1100°C'den 1250°C'ye çıkarken biyokütlerdeki klor kaybolduğu ve kopyalama sırasında, erimiş plastiğin biyokütle partikül yüzeylerine sarılması nedeniyle, biyokütle kömürünün gözenekli yapıları bloke edilir, böylece uçucu salınım engellendiği gözlemlenmiştir. Sonuç olarak, teorik olarak beklenenden daha yüksek kömür verimleri ve ısıtma değerleri elde etmişlerdir. Plastik odun ko-pirolizinden elde edilen kömür verimi üzerindeki bu sinerjistik etki, daha düşük piroliz sıcaklıklarında ve ağırlıkça % 25-50 biyokütle oranı aralığında plastik saman ko-pirolizinden daha güçlü olduğunu bildirmişlerdir. Biyokütlerdeki KCl katalizi ve plastik kömürün yoğunlaştırılmış parçalanması nedeniyle, kömür oksidasyonunu teşvik etmede sinerjik etkiler gözlemlenmiştir.

(Ding, Zhang et al. 2019), biyokütle pirolizinin reaksiyon kinetik parametrelerinin tahmini, piroliz modelinin karmaşıklığından dolayı nispeten zor bir optimizasyon problemidir. Geniş ısıtma hızlarında termogravimetrik deneye dayalı üç bileşenli paralel reaksiyon mekanizmasının kinetik parametrelerini tahmin etmek için iki ortak sezgisel algoritma, Genetik Algoritma (GA) ve Parçacık Sürüsü Optimizasyonu (PSO) uygulanmıştır. GA ve PSO algoritmalarının doğruluğu ve verimliliği, aynı optimizasyon koşulları altında birbirleriyle karşılaştırmışlardır. Sonuçlar olarak,

biyokütle pirolizinin üç bileşenli paralel reaksiyon mekanizmasına dayanan GA'ya göre global optimuma daha yakın yakınsama çözümüne ve çözüme daha hızlı yakınsamaya sahip PSO'nun daha iyi optimizasyon yeteneklerini gözlemlemişlerdir. Özellikle, PSO'nun en uygun değerinin iyileştirilmesi, GA'ninkine kıyasla% 30'a kadar ulaşmışlardır. Ayrıca, en uygun değere sahip 14 tahmini kinetik parametre elde etmişler ve üç ayrı bileşen (hemiselüloz, selüloz ve lignin) içeren kütle kaybı oranı tahmin edilen sonuçlar deneysel verilerle karşılaştırmışlardır.

(Persson and Yang 2019), biyoyakıt üretmek için katalitik pirolizden önce odunsu selülozik biyokütlenin kül uzaklaştırma ön işleminin etkisi araştırmışlardır. Yatak içi ve yatak üstü iyileştirmenin performansını incelemek için Py-GC / MS ve tezgâh ölçekli deneylerde demineralize ve ham biyokütlenin katalitik olmayan ve katalitik pirolizi gerçekleştirmişlerdir. Ön işleme tabi tutulmuş biyokütle, 600 ° C'de gerçekleştirilen deneylerde organik sıvı veriminde önemli bir artış gözlemlemişlerdir: ham biyokütleye kıyasla ağırlıkça% 31'den% 42'ye ve ayrıca kömür veriminde önemli bir azalma ve HZSM-5'e göre önceden işlenmiş biyokütlenin dâhili katalitik pirolizinin performansı, karşılık gelen hammaddeye kıyasla sınırlı olduğunu bildirmişlerdir. Bununla birlikte, 600 ° C'de önceden işlenmiş biyokütlenin yataktan önce katalitik pirolizi, BTX bileşiklerinin genel veriminde artışa neden olduğunu ve Ön işleme tabi tutulmuş biyokütleden elde edilen piroliz buharları, ikincil buhar fazı reaksiyonlarından sonra katalitik yükseltme için uygun bir bileşim sunduğunu bildirmişlerdir.

(Park and Choi 2019), püskürtülmüş yataklı bir reaktörde biyokütlenin gaz-katı çok fazlı akışını ve piroliz reaksiyonunu modellemeye odaklanmışlardır. Püskürtülmüş bir yataktaki biyokütle pirolizinin kinetiği, mikro emzikli yataklı termogravimetrik analizör (MSB-TGA) ile ölçüldüğü ve hesaplamalı partikül akışkan dinamiği (CPFD) analizi sırasında hızlı piroliz reaksiyonuna uygulamışlardır. Reaksiyon sıcaklığının ve gaz hızının hidrodinamik, ısı transferi ve ardından gelen piroliz reaksiyonu üzerindeki etkileri de araştırmışlardır. Gaz hızını artırarak yatak malzemeleri ile biyokütle partikülleri arasında artan karıştırma ve ısı transferi sonucunda piroliz ürün veriminde önemli bir değişiklik gözlemlemişlerdir. Gaz hızı 6 m / s'ye çıkarıldığında katran verimi ağırlıkça% 64,8'e yükselmiş, ardından gaz hızı 6 m / s'yi aştığında azaldığını bildirmişlerdir. Artan reaksiyon sıcaklığıyla, katran verimi önce arttı ve ardından 450 ° C'de yaklaşık ağırlıkça%

58.7'lik bir maksimum değerle azaldığı ve 450 ° C'den 550 ° C'ye, katran verimi sırasıyla ağırlıkça% 58.7'den% 50.9'a düştüğü gözlemlenmiştir.

(Yu, Hu et al. 2020), rafine soya fasulyesi yağı atık suyunun fermentasyonundan elde edilen bir tür yağlı maya olan *Trichosporon fermentans* biyokütlesinin pirolizi incelemişlerdir. TG / DTG eğrilerine göre, *Trichosporon fermentans* biyokütlesinin termal ayrışması için aktivasyon enerjisi değerleri sırasıyla KAS yöntemi (111.69 kJ / mol) ve FWO yöntemi (116.93 kJ / mol) ile değerlendirmişlerdir. Piroliz davranışı, dört bileşenin, yani karbonhidratların, proteinlerin, lipidlerin ve diğerlerinin paralel bozunması dikkate alınarak temsil edildiği ve simüle edilmiş eğrinin uyum derecesi 0,99'un üzerinde olduğu gözlemlenmiştir. Biyo-yağdaki hidrokarbon verimi, piroliz sıcaklığı 500 ° C'den yüksek olduğunda% 28'in üzerinde, nitrojen bileşiklerinin içeriği ise% 18'den az olarak belirlenirler. Son ürünlerin farklı piroliz sıcaklıklarındaki fraksiyonel verim dağılımları karşılaştırılmış ve 500 C'de maksimum biyo-yağ verimi yaklaşık% 42 olarak gözlemlenmiştir.

(da Silva, de Albuquerque et al. 2020), pirolizin kinetik parametrelerini doğru bir şekilde tanımlamak için basit bir yol sunmayı amaçlamışlardır. Piroliz, oda sıcaklığı ile 1073 K aralığında, 5, 10, 20 ve 30 K dakika⁻¹'lik ısıtma hızları altında geręekleřtirmiřlerdir. Tek adımlı mekanizmanın incelenmesi için, şeker kamışı küspesi atığı ve kaju fıstığı kabuğu atığı için sırasıyla 408–723 K ve 398–873 K sıcaklık aralığı kullanmışlardır. Çok adımlı mekanizma çalışmasının incelenmesi için, ters evrişim algoritma süreci basit bir yol olarak kullanmışlardır. Tek aşamalı mekanizma için elde edilen sonuçlar, kinetik parametrelerin yalnızca tek bir ayrıştırma aşamasına sahip ayrıştırma süreçleri için uygulandığını gözlemlenmiştir.

(Zhao, Memon et al. 2020), talaşın pirolizini artırmak için Li₂ZrO₃, Li₄SiO₄ ve Na₂ZrO₃, katalizör-sorbent çift işlevli malzemeler olarak belirlemişlerdir. Alkali metal iki işlevli malzemeler arasındaki pirolitik koşullar altında sinerjiyi araştırmışlardır. 200 ila 800 ° C arasındaki ağırlık kaybı verileri ve gaz verimi eğilimleri, birleşik bir katalitik işlem ve gaz-katı reaksiyonu gözlemlenmiştir. CO₂ yakalama reaksiyonundan sonra bir metal karbonat fazı oluştuğu bildirmişlerdir. CO₂ yakalama, Le Chatelier prensibi ve karbonat fazı destekli katran çatlama reaksiyonlarının oluşumu nedeniyle H₂ üretimini teşvik etmektedir. H₂ üretimi, sırasıyla, Li₂ZrO₃, Li₄SiO₄ ve Na₂ZrO₃ varlığında 5,73 mmol g⁻¹

¹'den 8,87 mmol g⁻¹, 15,85 mmol g⁻¹ ve 13,67 mmol g⁻¹'e yükselmiştir. 700°C civarındaki sıcaklıklarda, ikincil çatlama reaksiyonu ve sorbentlerden salınan CO₂'nin Boudouard reaksiyonu nedeniyle CO salındığı ve H₂ üretiminin arttığı gözlemlenmiştir.

(Zhang, Li et al. 2019), fenol, düşük hidrojen içerikli bir atmosferde geri dönüştürülebilir bir manyetik katı baz katalizör (K₃PO₄ / Fe₃O₄, MSB) kullanılarak biyokütlenin hızlı pirolizinden seçici olarak hazırladılar. Piroliz atmosferinin, piroliz sıcaklığını, katalizör içeriğini ve biyokütle türünün ürün dağılımı üzerindeki etkisinin yanı sıra MSB'nin ardışık piroliz deneylerinde geri dönüşüm performansına odaklanılmışlardır. MSB katalizörünün ve hidrojen atmosferinin sinerjik etkisinin fenol oluşumunu önemli ölçüde iyileştirdiği gözlemlenmiştir. MSB / biyokütle oranı 1 olan bir hidrojen atmosferinde, 550 ° C'de kavak odunu pirolizinden % 17,6 seçicilik ile ağırlıkça % 4.3 maksimum fenol verimi elde etmişlerdir. Farklı biyokütle malzemeleriyle yapılan piroliz deneyleri, fenol oluşumunun biyokütle lignin içeriği ile pozitif korelasyon gösterdiğini ortaya koymuşlardır. Üç ardışık çalıştırma deneyi, MSB katalizörünün geri kazanım ve geri dönüşüm konusunda mükemmel performansa sahip olduğunu gözlemlenmiştir.

(Tabakaev, Astafev et al. 2019), biyokütlenin sabit yataklı bir reaktördeki uygulamasıyla ilişkili olarak yavaş ve düşük sıcaklıkta piroliz sürecinde termal dönüşümünü incelemişlerdir. Çalışmada fiziksel deney yöntemleri, diferansiyel termal analiz ve elektron taramalı mikroskop kullanmışlardır. Çalışma sonucunda, saman ve turba düşük sıcaklıkta piroliz işleminde (ısıtma hızı 10 ° C / dak), reaktör 500 ° C'ye ısıtıldığında termal bir ekzotermik ayrışma etkisi gözlemlenmiştir. Bu etki, biyokütle yatağının ısınma oranında bir artışa neden olmuştur. 170-600 ° C sıcaklık aralığında saman ve turba pirolizinin ekzotermik etkisinin toplam değerleri sırasıyla 1,475 kJ / kg ve 862 kJ / kg olduğu bildirilmiştir.

(Wang, Jin et al. 2019), biyokütle ve poliüretan ko-pirolizinin yüksek sıcaklıklarda (1100–1250 ° C) kurum oluşumu üzerindeki sinerjik etkisini incelemişlerdir. Sıcaklığın, biyokütle türlerinin ve ko-piroliz oranının kurum partiküllerinin verimi, morfolojisi, bileşimi ve reaktivitesi üzerindeki etkileri araştırmışlardır. Sonuç olarak, kontrollü ko-piroliz koşulları altında, biyokütle ve poliüretanın birlikte pirolizinden ölçülen kurum veriminin, ağırlık ortalamasına göre teorik değerden daha düşük olduğunu, ancak parçacık boyutu dağılımının daha küçük bir çap aralığında yoğunlaşma eğiliminde

olduğunu gözlemlemişlerdir. Sinerjistik etki derecesi, artan biyokütle oranı (ağırlıkça% 0-50) ve azalan piroliz sıcaklığı ile artmıştır. Ko-pirolizdeki odun, is verimi üzerinde saman ko-pirolizinden daha güçlü bir sinerjistik etki sunduğu gözlemlemişlerdir. Ağırlıkça% 10 saman ekleme oranında, ko-piroliz kurum oksidasyon reaktivitesi üzerinde negatif bir sinerjistik etki uygularken, saman ekleme oranı ağırlıkça% 50'ye çıktığında sinerjik etki önemli ölçüde pozitif hale geldiğini gözlemlemişlerdir.

(Zhu, Yi et al. 2021), Kömür ve potasyumun çeşitli ısıtma hızlarında (5°C / s, 20°C / s, 100°C / s) ve piroliz sıcaklığında (350°C, 425°C, 500°C) numune materyallerini tamamen karıştırıp ekstrüde ederek hızlı piroliz ürünleri dağılımına etkilerini tartışmışlardır. Sonuç olarak, yüksek sıcaklığın uçucu maddelerin salınmasına elverişli olduğunu ve daha yüksek ısıtma hızının, biyo-y yağların gazlı ürünlere ayrışmasını teşvik ettiğini gözlemlemişlerdir. Daha yüksek ısıtma hızı, O elementinin salınmasına ve bir dereceye kadar biyo-kömürde C elementinin birikmesine katkıda bulunduğu ve kömür, ikincil piroliz reaksiyonunu geliştirerek küçük moleküler asitlerin daha fazla ayrışmasına ve guaiasil içeren yapının demetilasyon ve demetilleme reaksiyonu ile basit fenollere ve CH₄'e dönüştürülmesine neden bildirmişlerdir.

(Tabakaev, Kanipa et al. 2019), ana araştırma yöntemleri olarak fiziksel deney ve diferansiyel termal analiz kullanmışlardır. Elde edilen verilerin sistematikleştirilmesi ve diğer araştırmalara dayanılarak, katı organik hammaddeler için düşük sıcaklıkta piroliz ürünleri veriminin, hidrojenin karbon atomuna oranına bağımlılıkları tespit etmişlerdir. H / C oranının artması ile karbonlu tortunun verimi azalırken, sıvı ürün ve gaz verimi artar. Biyokütle pirolizinin, +262 ile +1809 kJ / kg arasında değişen pozitif bir ısı etkisi sağlayan ekzotermik reaksiyonların baskınlığı ile ilerlediği ve hammaddelerdeki H / C oranının artması, pirolizin ekzotermik etkisinin arttığı gözlemlemişlerdir.

(Gancedo, Faba et al. 2021), tipik bir piroliz katalizörü (ZSM-5) üzerinden dönüşümü bu makalede incelemişlerdir. Bu bileşik tek başına işlendiğinde çok yüksek bir reaktivite sunar. Düşük sıcaklıkta, büyük miktarda kok öncülerinin oluşumu hızlı bir katalizör deaktivasyonuna yol açtığı bildirmişlerdir. Sıcaklık arttıkça, yeni poliaromatik karbon türleri tespit edilmesine rağmen, kraking reaksiyonlarının ağırlığı (benzenleri veya naftalenleri veren) daha önemli hale gelir ve katalizörün stabilitesini arttığını gözlemlemişlerdir. Birlikte beslenen propilen içeren bu bileşiğin neden olduğu

deaktivasyonu en aza indirmek için yeni bir strateji önermişlerdir. Farklı sıcaklıklar ve alken / BZF oranları test edilmiş ve alken konsantrasyonunun ve reaksiyon sıcaklığının artmasının, BZF varlığında katalizörün stabilitesini monoton bir şekilde artırdığı sonucuna varılmışlardır.

(Makkawi, Yu et al. 2019), çift akışkan yataklı bir sistemin parçası olarak bir downer reaktörde biyokütle hızlı pirolizin teorik bir parametrik analizini sunmuşlardır. Model çerçevesi, bir Euler-Eulerian CFD yaklaşımı kullanılmış ve biyokütlenin termokimyasal dönüşümü için kullanıcı tanımlı bir işlevi (UDF) içermektedir. Düşürücü reaktör, reaktör içinde gaz kalış süresini kontrol etmek için kullanılan yeni bir gaz-katı ayırıcıdan oluşturmuşlardır. Ürün veriminin büyük ölçüde reaktör sıcaklığına (ısı taşıyıcı akış oranını değiştirerek değişti), süpürme gazı (N_2) akış hızına ve kum partikül boyutuna orta derecede bağlı ve biyokütle partikül boyutuna çok daha az bağlı olduğu bildirmişlerdir (1 mm çap aralığında). Geliştirdikleri model ve sonuçlar, karmaşık çok fazlı akış reaktif sistemi ile uğraşırken modelin parametre optimizasyonu ve hassasiyet araştırması için kullanılmasının avantajını ve sağlamlığını göstermişlerdir. Bu sonuç, biyokütle hızlı piroliz için düşürücü reaktörlerin gelecekteki geliştirme ve ölçek büyütme çalışmalarına fayda sağlayacağını bildirmişlerdir.

(Xu, Argyle et al. 2020), yüksek değerli kimyasallar ve yakıtlar üretmek için entegre metan kuru dönüştürme çam odunu piroliz teknolojisi geliştirmek için bir ön destek ve araştırma temeli sağlamışlardır. Geleneksel N_2 , H_2 , CO_2 , CH_4 atmosferleri ve CH_4 ve CO_2 karışımları altında çam odunu piroliziyle üretilen biyo-yagın kimyasal özellikleri araştırmışlardır. Sonuç olarak, metan ve CO_2 karışımları altında çam odunu pirolizinin, geleneksel pirolize (N_2 altında) kıyasla biyo-yag üretimini (% 0.98 artış) destekleyebileceğini gözlemlemişlerdir. GC-MS sonuçları, biyo-yagdaki fenol ve şeker içeriklerinin azaldığını, alkol, aldehit, keton ve furan miktarının arttığını ve CH_4 altında çam odunu pirolizinden elde edilen gaz ürünlerinde ve CH_4 ve CO_2 karışımlarında yüksek oranlarda CO gözlemlemişlerdir.

(Atienza-Martínez, Ábrego et al. 2020), 250-600 ° C aralığında artan sıcaklıkta hem tek aşamalı hem de çok aşamalı piroliz yoluyla sindirilmiş süt sığırı gübresinin (DM) yavaş pirolizini incelemişlerdir. Sonuç olarak, hem ürün dağılımının hem de kömürün özelliklerinin piroliz sıcaklığına bağlı olduğunu gözlemlemişlerdir. Çok aşamalı pirolizin son aşamasından sonra elde edilen kömür, tek aşamalı pirolizde elde edilene benzer

özelliklere sahip olduğunu bildirmişlerdir. Bu nedenle, katının aşamalar arasında soğutulması ve yeniden ısıtılması, piroliz yolu üzerinde önemli bir etkiye sahip olmadığı gözlemlenmiştir.

(Moogi, Jae et al. 2020), sarı kavak piroliz buharlarının katalitik yükseltilmesinde piroliz ortamının BTEX (benzen, toluen, etilbenzen ve ksilenler) üretimi üzerindeki etkileri incelemişlerdir. H_2 (% 55.62) ve CH_4 karışımı olan üç farklı gaz ortamı, N_2 , CH_4 ve önceden ayrıştırılmış CH_4 akışı (ağırlıkça% 10 -Ni / ağırlıkça% 5 - La_2O_3 ağırlıkça% 5 $CeO_2-Al_2O_3$), iki tür zeolit katalizörü, HZSM-5 ve ağırlıkça% 1 Ga / HZSM-5 kullanarak çalışmışlardır. En yüksek BTEX verimi ağırlıkça% 9.58 ile CH_4 ex-situ ayrışma ortamında ağırlıkça% 1 Ga / HZSM-5 üzerinde olduğunu gözlemlenmiştir.

(Hopa and YILMAZ 2019), biyokütle olarak seçtikleri haşhaş küspesinden piroliz yöntemi ile biyoyağ eldesinde katalizörün biyoyağ ürün verimine etkisi araştırmışlardır. Piroliz işlemleri sabit yataklı piroliz reaktöründe $500^\circ C$ sıcaklıkta, $10^\circ C/dk$ ısıtma hızında, $1L/dk$ azot akış hızında ve farklı oranlarda Na_2CO_3 katalizörü kullanılarak gerçekleştirmişlerdir. Yaptıkları piroliz çalışmalarında %20 katalizör oranında en yüksek % 9,8 biyo-yag verimi elde edilmişler ayrıca, katalizör kullanımı biyoyağın ısıl değerini artırmış ve $30,57 MJ/kg$ olarak tespit etmişlerdir.

(DEMIRAL and KUL 2015), kestane kabuğu biyokütle kaynağı olarak seçilmiş ve sabit yataklı reaktörde pirolizi gerçekleştirmişlerdir. Deneylerde piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı ve sürükleyici gaz akış hızının piroliz ürün verimleri üzerindeki etkileri incelemişlerdir. Yaptıkları deneyler sonucunda en yüksek katran verimine $50^\circ Cdk^{-1}$ ısıtma hızı, $400^\circ C$ piroliz sıcaklığı ve $150 cm^3dk^{-1}$ sürükleyici gaz akış hızında %18,70 ile ulaştırmışlardır. Yaptıkları çalışmalar sonucunda elde edilen katranın FTIR spektrumu alınmış, elementel analizi gerçekleştirilmiş ve ısıl değeri belirlemişlerdir. Katran sütun kromatografisinde hidrokarbon ve polar bileşiklerine ayrıldığını gözlemlenmiştir.

5 MATERYAL VE METOD

5.1 Materyal (*Onopordum spp.*)

Eşek dikenini bitkisi (*Onopordum*) Latince adı, onos (eşek), perdo (yemek), ve acanthus (diken) kelimelerinden gelmekte olup, eşek tarafından yenilen diken anlamında Türkçe eşek dikenini, kangal dikenini ve deve dikenini gibi değişik adlarla isimlendirilmiştir. Dünya’da ise Scotch thistle (İskoç dikenini), cotton thistle (pamuklu diken), heraldic thistle (hanedan dikenini), wooly thistle (yünlü diken), taurian thistle (boğa dikenini), giant thistle (dev diken) gibi değişik isimlerle adlandırılmaktadır(Pinar 2013). İngilizce adı olan “Cotton thistle” ise bitkinin yaprakları üzerinde bulunan pamuk benzeri tüycükler nedeniyle bu ad verilmiştir. Eşek dikenine, İskoçya’nın milli amblemi olması nedeniyle ‘Scotch thistle’ denilmektedir. İskoç dikenini çiçeklerinin, III. James tarafından 1470 yılında gümüş paralar üzerine sembol olarak konulmasından sonra bitki İskoçya’nın milli sembolü haline gelmiştir.

Eşek dikenini, evcil ve yabani hayvanlar tarafından yem olarak severek tüketilmesi yanında çevre peyzaj düzenlemeleri ve su kaynaklarının korunması çalışmalarında da kullanılmaktadır(Hooper, Young et al. 1970). İskoç dikenini, İskandinav ve Sibirya gibi soğuk ülkelerin doğusundan batısına; Kuzey Afrika, İtalya, Yunanistan, İspanya, Portekiz, Avustralya, ABD (Kaliforniya ve Teksas eyaletleri) gibi sıcak ülkelerin çeşitli bölgelerine kadar yayılmış yabani bir bitkidir (Qaderi and Cavers 2000). Bitki, Avrupa, Asya ve Kuzey Afrika’nın yerli bitkilerindendir. Ülkemiz coğrafyasında ise Orta Anadolu ve Geçit bölgelerinde doğada yaygın görülmektedir.

Bitki, Akdeniz iklimi gibi yazları sıcak ve kurak olan iklimlerde, amonyum tuzları ile zengin kalkerli topraklar ile kumlu, kumlu-tınlı topraklarda, marjinal araziler, kurak meralar ve ham toprak işlenmemiş alanlarda daha iyi yetişmektedir. Ayrıca, sürüm yapılmayan alanlar, tarım dışı marjinal alanlar, yol kenarları, tarlalar mera ve otlaklar, çay ve ırmak kenarları, çalılık alanlar ve su yollarında yaygındır.

Eşek dikenini sadece tohum ile üreyebilir. Tohumların çoğu, sonbaharda ilk yağmurların arkasından çimlenir, fakat bazı tohumlar uygun nem ve sıcaklık bulunduğu şartlarda yıl boyunca da çimlenebilirler. Toprakta gömülü kalan tohumlar en az 7 yıl olmak üzere 20 yıl ve daha sürede canlılığını muhafaza edebilmektedir. Yıllık tohum verimi ve tohum dormansisi (durgunluk) çevresel şartlara bağlı olarak çok değişkendir. Gayet düzgün

yapıda ve yaklaşık 3 mm uzunluğunda olan tohumların üzerinde kahverengi –gri tohuma has enine çizgiler bulunur.

Türkiye'nin İç Anadolu Bölgesinde yabani formda yaygın olarak görülmektedir. Fizyolojik özellikleri itibarıyla kuraklığa dayanıklılık özelliğine ilave olarak -20 °C soğuklara da dayanabilmektedir.

Eşek dikenini (onopordum spp.) bitkisi ile yabani enginar (Cynara cardunculus) benzer morfolojik özelliklerle aynı familyaya ait bitkilerdir. Yabani enginar bitkisi üzerinde İtalya ve İspanya gibi ülkelerde çalışılmış, yenilenebilir enerji üretiminde kullanılabilir bir enerji bitkisi olarak bilimsel çalışmalar yapılmıştır. Eşek dikenini daha iyi tanımlamak ve ekonomik değeri ve familya özelliklerini ortaya koyabilmek için eşek dikenini ile yabani enginar bitkisinin sistematigi aşağıda verilmiştir (Çizelge 5.1). Bu iki bitki sistematik olarak aynı sınıf, takım ve familyaya ait olup, sadece cins ve türleri farklıdır.

SİSTEMATİK	Yabani Enginar	Onopordum spp.
Kingdom	<i>Plantae</i> – Plants	<i>Plantae</i> – Plants
Subkingdom	<i>Tracheobionta</i> – Vascular plants	<i>Tracheobionta</i> – Vascular plants
Superdivision	<i>Spermatophyta</i> – Seed plants	<i>Spermatophyta</i> – Seed plants
Division	<i>Magnoliophyta</i> – Flowering plants	<i>Magnoliophyta</i> – Flowering plants
Class (Sınıf)	<i>Magnoliopsida</i> – Dicotyledons	<i>Magnoliopsida</i> – Dicotyledons
Subclass (Alt Sınıf)	<i>Asteridae</i>	Asteridae
Order (Takım)	<i>Asterales</i>	Asterales
Family (Familya)	<i>Asteraceae</i> – Aster family	Asteraceae – Aster family
Genus (Cins)	<i>Cynara</i> L. – cynara	Onopordum L. – cottonthistle
Species (Tür)	<i>Cynara cardunculus</i> L. – cardoon	Onopordum acanthium L. – Scotch cottonthistle

Çizelge 5.1 Yabani enginar ve Onopordum spp.'nin sistematikteki yeri(anonymous).

Potansiyel bir biyokütle üretim bitkisi olarak yabani enginar üzerinde (Foti, Mauromicale et al. 1999)'nın İtalya'da 3 yıl süren yaptıkları çalışmaları sonucunda 2 ton/hektar dane

verimi; 30 ton/hektar kuru biyokütle ile birlikte danede %21,1 ham protein, %24,4 yağ, %18,5 ham selüloz ve %4,1 kül tespit etmişlerdir.(Benjelloun-Mlayah, de Lopez et al. 1997), hekzan kullanılarak yapılan sokselet ekstraksiyon yöntemi ile yabani enginar tohumlarından kuru maddede %25 yağ tespit etmiştir. Yağ sahip olduğu fizikokimyasal özellikleri bakımından ayçiçeği yağı ile benzer olduğu içeriğinde %60,9 linoleik, %23,6 oleik, %12,1 palmitik ve %3,4 stearik asit bulunduğu bildirilmiştir .

(Curt, Sánchez et al. 2002), İspanya’da 3 yıl süren, potansiyel bir yağ bitkisi olarak 18 yabani enginar üzerinde yürüttüğü çalışmada, yağ içeriğini (KM) %20-32 olarak ve yağ kompozisyonunu da ayçiçeği yağı ile benzer bulmuştur. Elde edilen verilere göre bir hektardan 400-650 kg/yıl yağ üretilebileceğini bildirmiştir. Yabani enginar yağ veriminin sırasıyla ayçiçeği ve soya yağ verimi (800 ve 375) ile kıyaslanabilir özellikte olduğunu bildirmiştir (Mittelbach and Remschmidt 2004). Yabani enginar yetiştiriciliğinin en büyük avantajı yüksek verimliliği yanında kurak şartlara adapte olmuş olması ve çok yönlü kullanım alanının olmasıdır. Türkiye’de yapılan gerek yabani enginar (*Cynara cardunculus*) ve gerekse eşek dikenini bitkisinin (*Onopordum spp.*) yetiştirilmesi ve yenilenebilir enerji ile birlikte muhtemel diğer kullanım alanlarının tespiti ve üretimi ile ilgili herhangi bir çalışma bulunmamaktadır.

Eşek dikeninin bitkisel özellikleri

Eşek dikenini, Papatyagiller familyasındandır. 50-180 cm boylanabilen, dikenli, dik ve güçlü gövdeli, tüylü ve açık mavimsi yaprakları olan tek yıllık otsu bir bitkidir. Dik gövdenin ve yan dalların üzerinde dikenli yapraklar bulunur. Bitkinin yaprakları 10-50 cm uzunlukta, kenarları yırtıklı ve dikenli olup, genellikle yaprak yüzeyinin dibe yakın kısımları, uç kısımlarından daha yoğun olmak üzere beyaz tüylerle kaplıdır. Yapraklar kenarları derinlemesine iyi tutunmuş, uzun ve battığı zaman acı veren sert dikenlere sahiptir. Kanat görüntüsü veren yapraklar, gövde üzerinde dipten tepe uçlarına doğru yerleşmişlerdir.

Yapraklar üzerindeki iyi gelişmiş tüycükler bitkiye gri bir renk verirler. Oldukça yoğun yapıya sahip gövde, köke yakın kısımlarda 10 cm genişlikte ve üst kısımlarda ise dallanmış bir yapıdadır. Her bir gövde üzerinde dikey, geniş sıra aralıklarında, dikenli kanatsız bir yapı ve üzerinde çiçek tablaları ile sona eren 2-3 cm genişliğinde yan dallar mevcuttur. Çiçekler küre şeklinde, 3-5 cm çapında, koyu pembeden lavanta rengine kadar

renklere sahip olup, yaz mevsiminde Temmuz'dan Eylül'e kadar çiçek açarlar.

Çiçek tomurcukları ilk olarak gövde sapı ucundan, daha sonra da oluşan yan dalların üzerinde gelişirler. Çiçek tablası dalların ucunda gelişir ve tek olarak bulunduğu gibi 2 veya 3'erli gruplar halinde de bulunabilir. Bitkinin çiçek tablası üzerinde erkek ve dişi organlar aynı anda bulundurmakla beraber dişi görünüşlü bir bitki olup, dipten çiçek tablasına bağlı dip tarafları geniş, uçlara doğru, incelen, uzun, sert ve sivri dikenler ile çevrelenmişlerdir. Çiçeklenme başladıktan sonra, çiçek tablasında yumurtalık kabarmaya ve şekillenmeye başlar. Her bir bitki yaklaşık 8,400 ile 40,000 tohum verebilir.

Eşek dikenli bitkisi Konya yöresi şartlarında temmuz ayının sonuna kadar tohumları olgunlaşarak dökülmektedir. Toprakla buluşan tohumlar takip eden Eylül, Ekim ayları içerisinde ilk yağmurlardan sonra topraktaki uygun nem ve sıcaklık etkisiyle çimlenmektedir. Tipik olarak sonbaharda çimlenen bitkinin dikenli yaprakları büyük bir rozet oluşturur ve kış mevsimini rozet halinde geçirir. İlkbaharda gövde şekillenmeye ve gelişmeye başlarken etli kök yapısı da toprağın derinliklerine doğru 30 cm ve daha fazla uzar ve besin depolamaya başlar. Bitki ilkbaharda 0,5 ile 2 m arasında boylanır ve dalları ile birlikte yaklaşık 1-1,5 m genişlikte bir alanı kaplar.



Şekil 5.1 Onopordum spp. (Tip-1)



Şekil 5.2 Onopordum spp. (tip-2)

5.2 Metod (Deneysel çalışmalar)

Yapılan bu çalışmada biyokütle kaynağı olarak onopordum spp. seçilmiş ve sabit yataklı piroliz reaktöründe pirolizi gerçekleştirilmiştir. Bu piroliz deneylerinden sonra elde edilen katı ve sıvı ürünler incelenmiştir.

Daha önceden sapından elde edilen ve talaş haline getirilen biyokütle, pelet makinesi yardımıyla 16 ve 18mm çaplarda pelet haline getirilmiştir. Hammadde olarak kullanılacak biyokütle için termogravimetrik ve elementel analizleri yapılarak, yapılarındaki nem kül, uçucu madde, kükürt, karbon oksijen miktarları belirlenmiştir.

Onopordum spp. bitkisi sabit yataklı bir piroliz reaktöründe, 300, 350, 400 ve 450°C/dk ısıtma hızlarında ve 380, 400, 420 ve 450°C sıcaklıklara kadar biyokütlenin pirolizi gerçekleştirilmiştir. Uygulanan deneyler 1 saat (60 dakika) sürmüş olup istenilen sıcaklığa ulaşıldığında süre dolana kadar kontrol ünitesi yardımıyla sıcaklık sabit tutulmuştur. Analizlerin daha kolay takibi için yakıtlara sayısal kod verilmiştir.

Çizelge 5.2 Pelet yakıtlar, kodları ve ısıtma hızları

KODU	ÖZELLİK
1	Şahit pelet
2	380°C / 300°C/dk
3	450° C / 450°C/dk
4	400° C / 350°C/dk
5	420° C / 400°C/dk

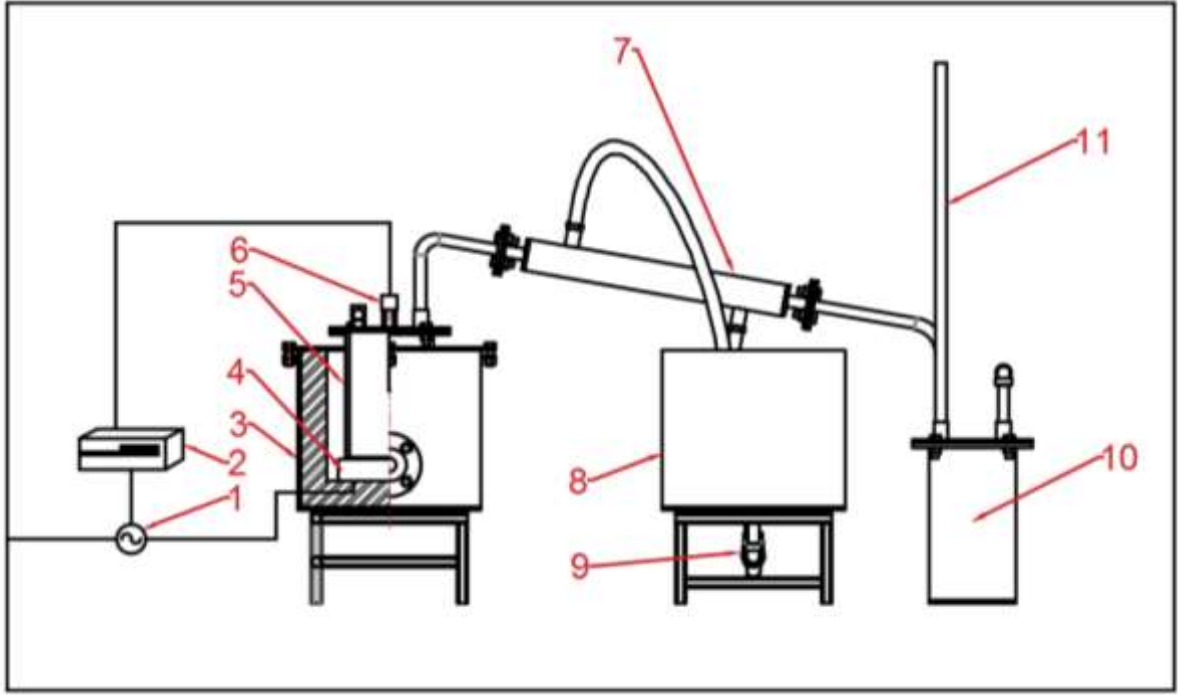
Yapılan deneyler sonucunda, elde edilen sıvı ve katı ürünlerin verimleri değerlendirilmiş, sıvı ürünlerin GC-MS analizleri ve viskoziteleri incelenmiştir. Katı ürünlerin ise, elemental analizleri gerçekleştirilmiştir.

Biyokütlenin Sabit yataklı Reaktörde Pirolizi

Biyokütlenin piroliz deneylerinde sabit yataklı bir piroliz sistemi kullanılmıştır. Sistemde kullanılan reaktör 15,4cm çapında ve 24cm boyunda paslanmaz çelikten oluşmaktadır. Reaktör içine konulacak biyokütle daha önceden talaş haline getirilmiş daha sonra pelet makinesi yardımıyla 16 ile 18mm çapında peletler haline getirilerek ön işleminden geçirilmiştir. Yapılan deneyler 380, 400, 420 ve 450°C sıcaklıklarında ve 300, 350, 400 ve 450°C/dk ısıtma hızlarında yapılarak elde edilen katı ve sıvı ürünler incelenmiştir. Deney için kullanılan sabit yataklı piroliz sistemi çizelge belirtilmiştir.

Deney boyunca reaktördeki sıcaklığın kontrolü için K tipi bir termokupl kullanılarak sıcaklık ölçümleri yapılmıştır. Termokupl yardımıyla ölçülen sıcaklıklar kontrol ünitesi yardımıyla gözlemlenmiştir.

Deneyde devedikeni bitkisinin sapı kullanılmış olup ilk önce öğütülen biyokütle pelet makinesi yardımıyla 16 ile 18mm çapında ve 10 ile 12 cm uzunluğunda peletler haline getirilerek ön işleminden geçirilmiş daha sonra 1 kiloluk numuneler halinde reaktör içine yerleştirilmiştir. Biyokütle reaktör içine yerleştirildikten sonra reaktör kapatılarak fırın bölümünün içine yerleştirilmiştir.



(1)Güç kaynağı, (2)Kontrol ünitesi, (3)Fırın bölümü, (4)Isıtıcı, (5)Reaktör bölümü, (6)Termokupl, (7)Isı değıştirici, (8)Su deposu, (9)Pompa grubu, (10)Depo Bölümü, (11)Baca

Çizelge 5.3 Piroliz Sistemi

Fırın bölümüne yerleştirildikten sonra diğer soğutma bölümü ve depo bölümlerinin bağlantıları yapılarak kontrol edilmiştir. Fırın bölümün sıcaklığı ve ısıtma hızı kontrol ünitesine girilerek deneyler başlatılmış ve deney boyunca sistem sıcaklığı kontrol edilmiştir. İstenilen sıcaklığa ulaşıldıktan sonra belirlenen süre (60 dakika) bitinceye kadar beklenilerek reaktör kısmında oluşan tepkimelerin tamamlanması beklenmiş ve daha sonra deneye son verilmiştir.

Piroliz işlemi boyunca oluşan uçucular ters akışlı bir ısı değıştirici kullanılarak soğutulmuştur, soğutucu akışkan olarak su kullanılmıştır. Bir pompa yardımıyla depodan

bulunan su ısı değiştiriciye aktarılarak suyun akışı sağlanmıştır. Isı değiştiricide yoğunlaştırılan sıvı fazdaki ürünler tank bölümde depolanırken yoğunlaştırılmayan uçucular baca kısmında yakılarak atmosfere salınmıştır.



6 ARAŞTIRMA SONUÇLARI

Piroliz reaktöründe, 300, 350, 400 ve 450°C/dk ısıtma hızlarında ve 380, 400, 420 ve 450°C sıcaklıklara kadar biyokütlenin pirolizi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen piroliz yakıtlarının katı son halleri aşağıda verilmiştir (Şekil 6.1 – Şekil 6.6)



Şekil 6.1 Şahit pelet (Kod-1) yakıtı



Şekil 6.2 380°C (Kod-2) pelet yakıtı



Şekil 6.3 450°C (Kod-3) pelet yakıtı



Şekil 6.4 400°C (Kod-4) pelet yakıtı



Şekil 6.5 420°C (Kod-5) pelet yakıtı



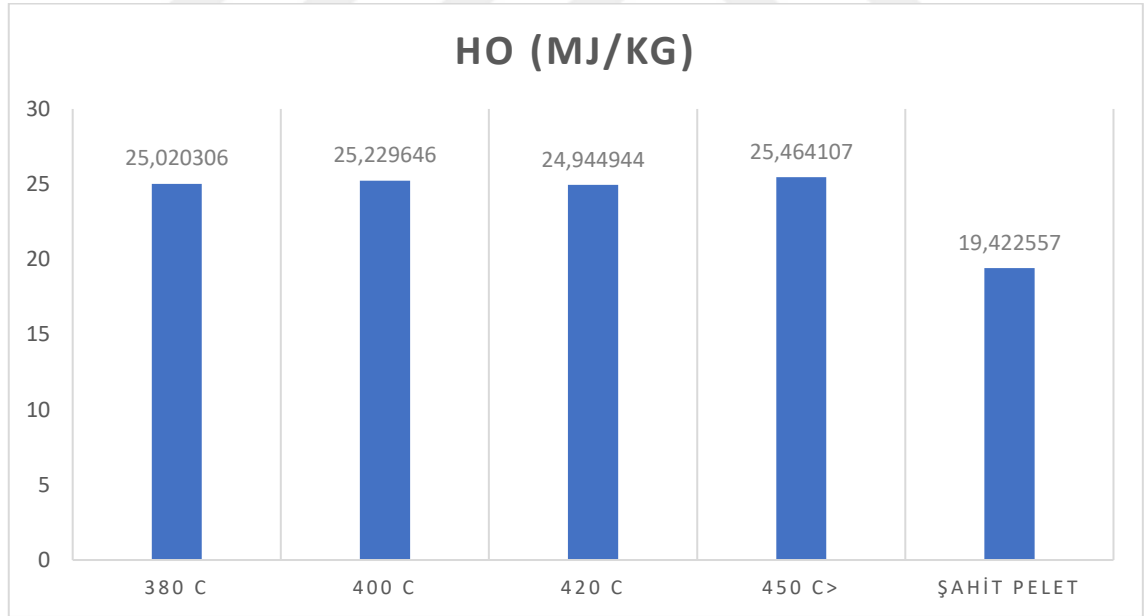
Şekil 6.6 Tüm yakıtlar

Piroliz işlemi sonucu katı yakıtlardan elde edilen yakıt özellikleri Çizelge 6.1’de verilmiştir.

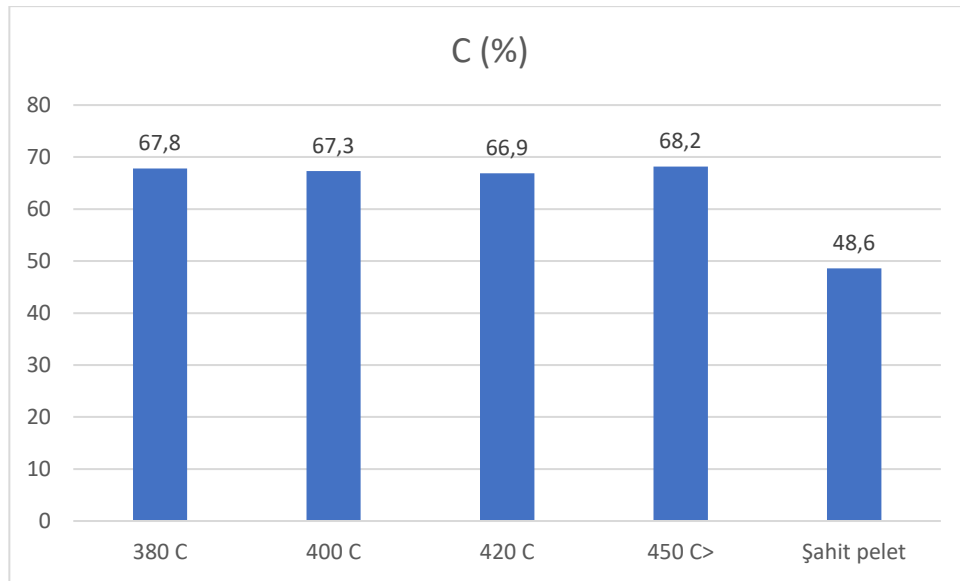
Çizelge 6.1 Onopordum piroliz katı yakıtları analizi

Kodu	Özellik	Isıtma Hızı	Nem	Ho (cal/g)	Ho (MJ/kg)	N (%)	C (%)	H (%)	S (%)	Kül (%)	Enerji Faydası
1	Şahit pelet	-	6.1	4639	19.423	4.7	48.6	5.9	0	8.3	5.40
2	380°C	300°C/dk	4.0	5976	25.020	4.2	67.8	2.0	0	21.0	6.95
3	450°C>	450°C/dk	2.7	6082	25.464	4.0	68.2	1.5	0	21.5	7.07
4	400°C	350°C/dk	2.1	6026	25.230	4.9	67.3	2.5	0	19.5	7.00
5	420°C	400°C/dk	2.6	5958	24.945	4.2	66.9	1.8	0	21.8	6.93

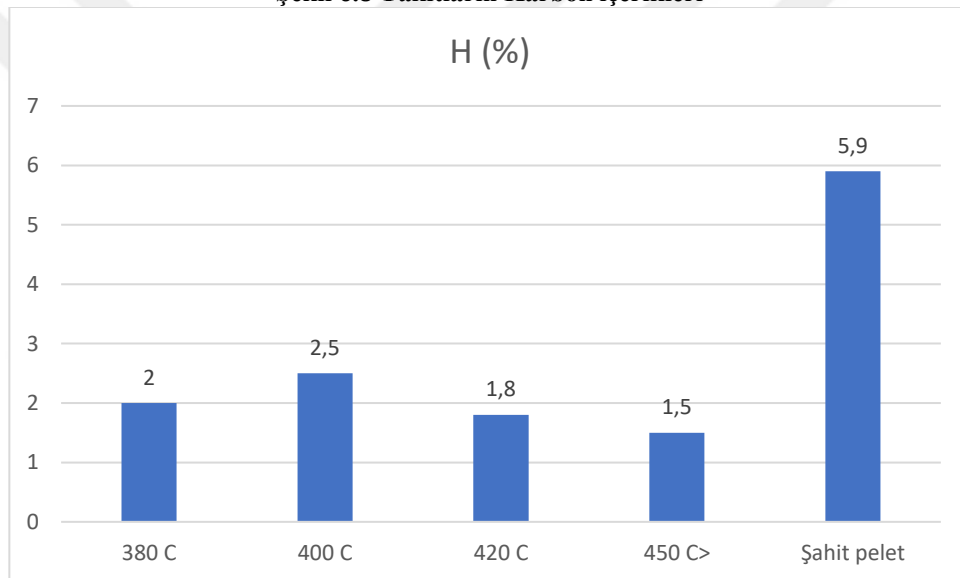
Reaktör için işlemlerde 1 saat için 3.6 MJ enerji harcanmıştır. Elde edilen kalori değerlerine göre katı yakıtların Enerji Çıktı/girdi oranı (Enerji Faydası) 5.4-7 arasında değişmektedir. Soma linyitine göre karşılaştırma yapıldığında ise (Soma Linyiti (Ho=15.80 MJ/kg) değerler yüksektir. Yine Kükürt değerlerine bakıldığında linyitin kükürt değeri % 0.25 iken deney sonucu elde edilen biyokömürlerin kükürtü yoktur.



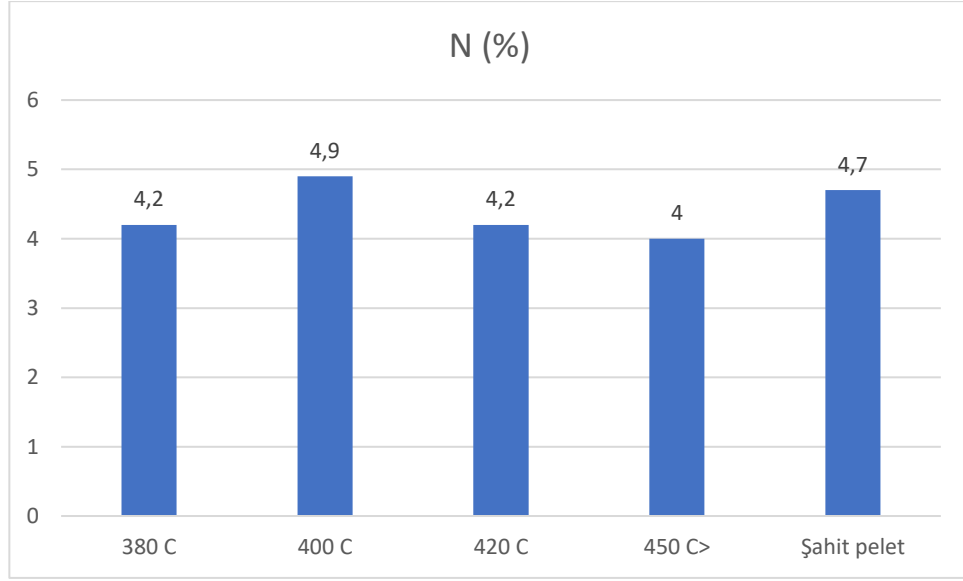
Şekil 6.7 Yakıtların Isıl Değerleri



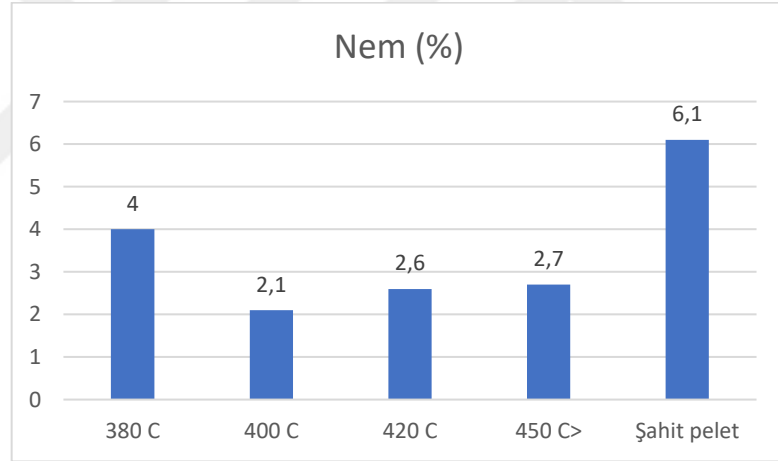
Şekil 6.8 Yakıtların Karbon içerikleri



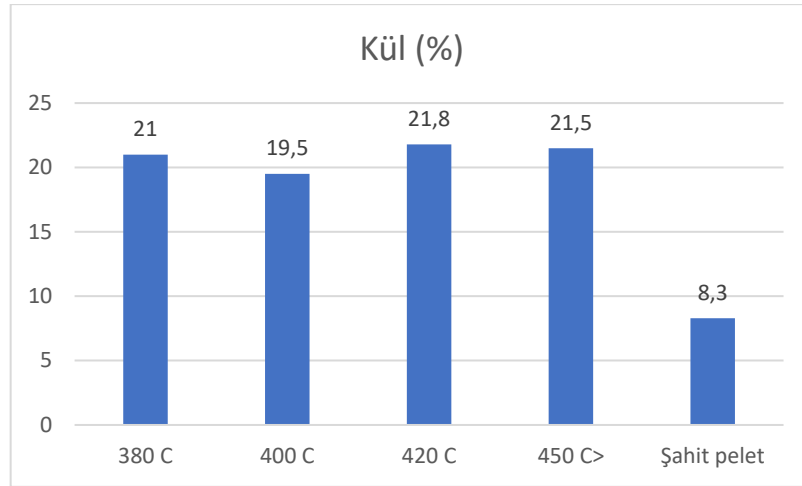
Şekil 6.9 Yakıtların H içerikleri (%)



Şekil 6.10 Yakıtların N içerikleri (%)



Şekil 6.11 Yakıtların nem içerikleri (%)

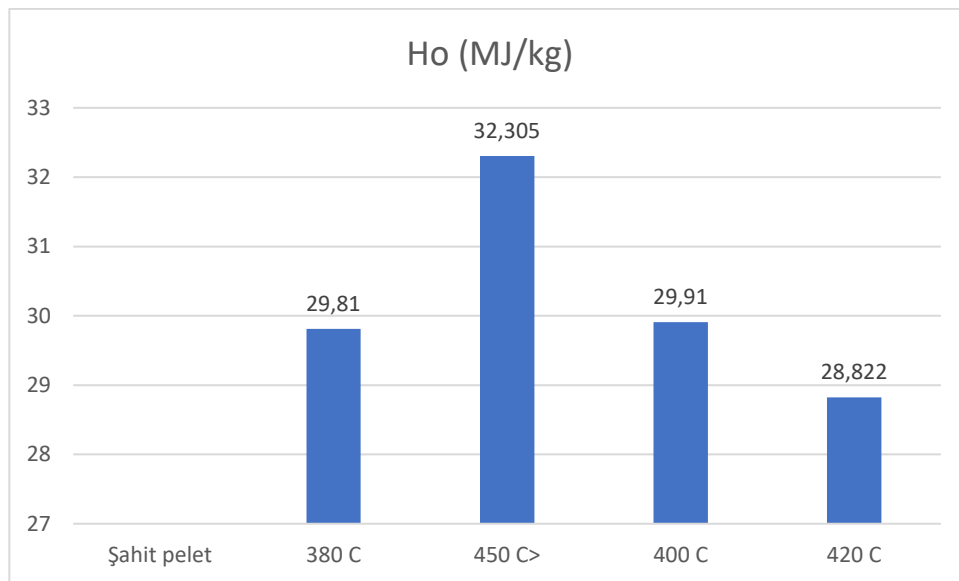


Şekil 6.12 Yakıtların kül içerikleri (%)

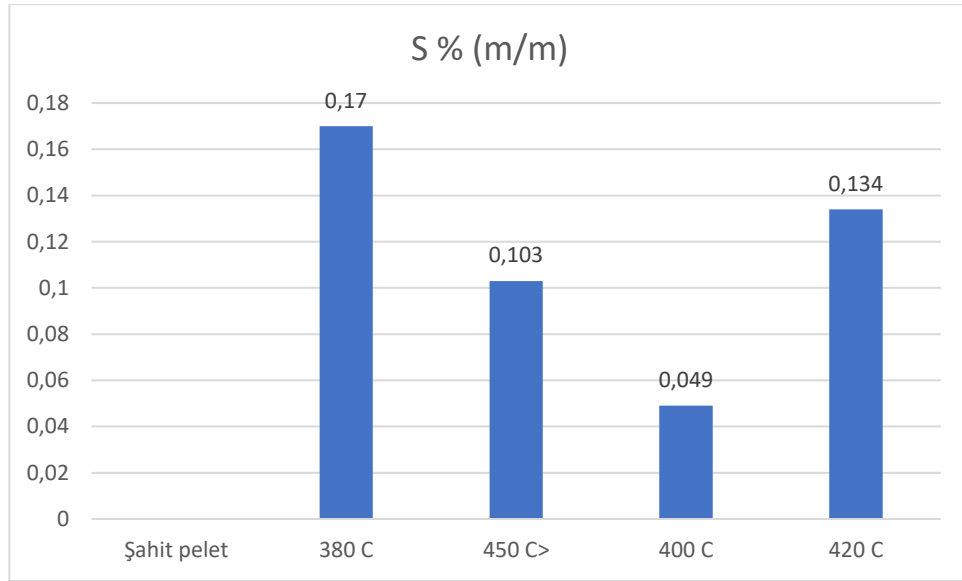
Piroliz sonucu elde edilen sıvı analizleri ise Çizelge 6.2’de verilmiştir.

Çizelge 6.2 Onopordum Piroliz sıvısı analizi

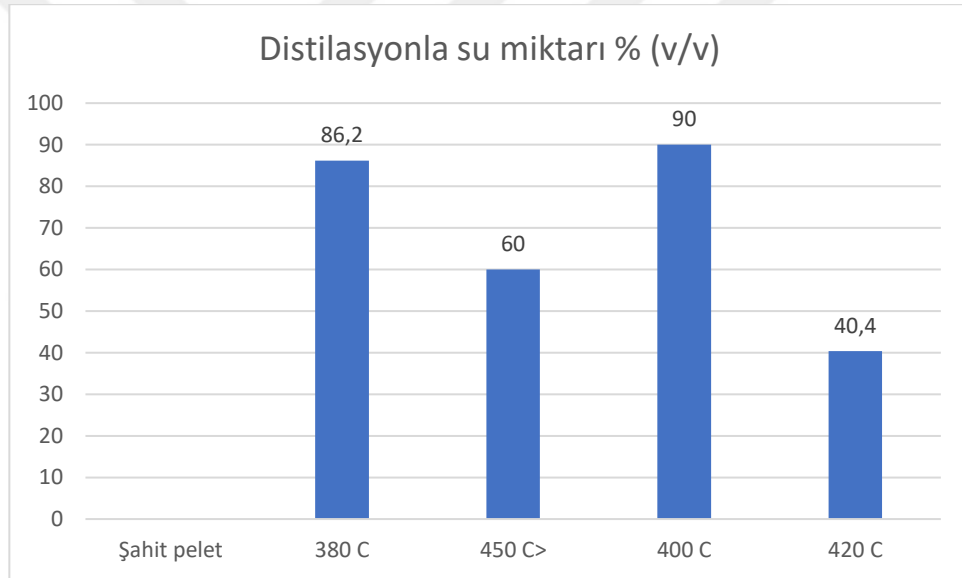
KODU	ÖZELLİK	Isıtma Hızı	Ho (cal/gr)	Ho (MJ/kg)	S % (m/m)	Distilasyonla su miktarı % (v/v)	GC
1	Şahit pelet	-					
2	380 C	300°C/dk	7120	29.810	0.170	86.2	Ek-1
3	450 C>	450°C/dk	7716	32.305	0.103	60.0	Ek-2
4	400 C	350°C/dk	7144	29.910	0.049	90.0	Ek-3
5	420 C	400°C/dk	6884	28.822	0.134	40.4	Ek-4



Şekil 6.13 Onopordum piroliz numuneleri Isıl Değer değişimleri



Şekil 6.14 Onopordum piroliz numuneleri S içeriği (m/m)



Şekil 6.15 Onopordum piroliz numuneleri distilasyonla su içerikleri (%vol)

Yapılan çalışmada elde edilen sonuçlar incelendiğinde, onopordum bitkisinin sabit yataklı reaktörde pirolizinden elde edilen biyo-yagın belirli ön işlemlerden geçirilerek yakıt ve kimyasal madde olarak kullanılabilceği saptanmıştır. Buna ek olarak, elde edilen katı ürünlerin hammaddeye oranla C oranının arttığı ve H oranının azaldığı gözlemlenmiştir. Ayrıca N değerlerinde önemli bir değişiklik göstermezken içerisindeki kül miktarı ve yakıtın ısı değeri artışı gözlemlenmiştir.

Elde edilen biyokömürleri incelediğimizde H/C_{eff} oranının $400^{\circ}C$ 'de maksimum seviyeye ulaştığı ve buda ekzotermik tepkilerin olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca $420^{\circ}C$ itibaren H/C_{eff} değerindeki azalma sistem içinde oluşan endotermik tepkimelerin sonucudur.

Endotermik tepkimeler sonucunda tekrar biyo-kömürün üst ısı değeri artışı gözlemlenmiştir. Elde edilen biyoyağın, biyokömüre göre üst ısı değerlerinin daha yüksekte olduğu gözlemlenmiştir.

Son olarak, bu makalede kullanılan biyokütle gibi doğada besin değeri olmayan ama yetiştirilmesi ve bakımı kolay olan bitkilerin enerji üretimi için kullanılmasına öncülük edeceği ve Onopordum bitkisinden elde edilecek ürünlerin iyileştirmesi ve optimizasyonu için farklı çalışmalara öncülük edeceği öngörülmektedir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Selçuk Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Koordinatörlüğü (BAP) 21201047 nolu projesi ile desteklenmiştir.

KAYNAKÇA

Abdulkhani, A., et al. (2013). "Effects of dissolution of some lignocellulosic materials with ionic liquids as green solvents on mechanical and physical properties of composite films." Carbohydrate polymers **95**(1): 57-63.

Abubakar, Z. and F. N. Ani (2013). "Microwave-assisted pyrolysis of oil palm shell biomass." Jurnal Mekanikal **36**(1).

Acaroğlu, M. (2003). Alternatif Enerji Kaynaklar, Atlas Yayın & Dağıtım İstanbul.

Agbor, V. B., et al. (2011). "Biomass pretreatment: fundamentals toward application." Biotechnology advances **29**(6): 675-685.

Alvira, P., et al. (2010). "Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: a review." Bioresource technology **101**(13): 4851-4861.

Anca-Couce, A. (2016). "Reaction mechanisms and multi-scale modelling of lignocellulosic biomass pyrolysis." Progress in Energy and Combustion Science **53**: 41-79.

anonymous. from <https://plants.usda.gov/core/profile?symbol=ONAC>.

Aravind, S., et al. (2020). "Conversion of green algal biomass into bioenergy by pyrolysis. A review." Environmental Chemistry Letters **18**(3): 829-849.

Arun, J., et al. (2020). "Technical insights into the production of green fuel from CO₂ sequestered algal biomass: A conceptual review on green energy." Science of the Total Environment: 142636.

Atienza-Martínez, M., et al. (2020). "Pyrolysis of dairy cattle manure: evolution of char characteristics." Journal of Analytical and Applied Pyrolysis **145**: 104724.

Babich, I., et al. (2011). "Catalytic pyrolysis of microalgae to high-quality liquid bio-fuels." Biomass and bioenergy **35**(7): 3199-3207.

Badiei, M., et al. (2014). "Comparison of chemical pretreatment methods for cellulosic biomass." APCBEE procedia **9**: 170-174.

Bahng, M.-K., et al. (2009). "Current technologies for analysis of biomass thermochemical processing: A review." Analytica chimica acta **651**(2): 117-138.

Balan, V., et al. (2009). "Lignocellulosic biomass pretreatment using AFEX." Biofuels: 61-77.

Basu, P. (2010). Biomass gasification and pyrolysis: practical design and theory, Academic press.

Baumann, H., et al. (1988). "Pyrolysis of coal in hydrogen and helium plasmas." Fuel **67**(8): 1120-1123.

Benjelloun-Mlayah, B., et al. (1997). "Oil and paper pulp from *Cynara cardunculus*: preliminary results." Industrial Crops and Products **6**(3-4): 233-236.

Bert, V., et al. (2017). "Torrefaction and pyrolysis of metal-enriched poplars from phytotechnologies: Effect of temperature and biomass chlorine content on metal distribution in end-products and valorization options." Biomass and bioenergy **96**: 1-11.

Bhatia, S. K., et al. (2020). "Renewable biohydrogen production from lignocellulosic biomass using fermentation and integration of systems with other energy generation technologies." Science of the Total Environment: 144429.

Bhoi, P., et al. (2020). "Recent advances on catalysts for improving hydrocarbon compounds in bio-oil of biomass catalytic pyrolysis." Renewable and sustainable energy reviews **121**: 109676.

Bobleter, O. (1994). "Hydrothermal degradation of polymers derived from plants." Progress in polymer science **19**(5): 797-841.

Bouraoui, Z., et al. (2015). "Thermogravimetric study on the influence of structural, textural and chemical properties of biomass chars on CO₂ gasification reactivity." Energy **88**: 703-710.

Bridgwater, A. (1994). "Catalysis in thermal biomass conversion." Applied Catalysis A: General **116**(1-2): 5-47.

Bridgwater, A. V. (2012). "Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading." Biomass and bioenergy **38**: 68-94.

Brodeur, G., et al. (2011). "Chemical and physicochemical pretreatment of lignocellulosic biomass: a review." Enzyme research **2011**.

Cadham, W., et al. (2016). Challenges and opportunities for the conversion technologies used to make forest bioenergy. Mobilisation of Forest Bioenergy in the Boreal and Temperate Biomes, Elsevier: 102-126.

Cahyanti, M. N., et al. (2020). "Biomass torrefaction: An overview on process parameters, economic and environmental aspects and recent advancements." Bioresource technology **301**: 122737.

Campanella, A. and M. P. Harold (2012). "Fast pyrolysis of microalgae in a falling solids reactor: effects of process variables and zeolite catalysts." Biomass and bioenergy **46**: 218-232.

Cao, F., et al. (2020). "Lowering the pyrolysis temperature of lignocellulosic biomass by H₂SO₄ loading for enhancing the production of platform chemicals." Chemical Engineering Journal **385**: 123809.

Carpenter, D., et al. (2014). "Biomass feedstocks for renewable fuel production: a review of the impacts of feedstock and pretreatment on the yield and product distribution of fast pyrolysis bio-oils and vapors." Green Chemistry **16**(2): 384-406.

Casazza, A. A., et al. (2020). "Production of carbon-based biofuels by pyrolysis of exhausted *Arthrospira platensis* biomass after protein or lipid recovery." Fuel Processing Technology **201**: 106336.

Chang, Q., et al. (2018). "Understanding of formation mechanisms of fine particles formed during rapid pyrolysis of biomass." Fuel **216**: 538-547.

Chen, D., et al. (2018). "Investigation of biomass torrefaction based on three major components: Hemicellulose, cellulose, and lignin." Energy conversion and management **169**: 228-237.

Chen, D., et al. (2015). "Torrefaction of biomass stalk and its effect on the yield and quality of pyrolysis products." Fuel **159**: 27-32.

Chen, G., et al. (2014). "Co-pyrolysis of corn cob and waste cooking oil in a fixed bed." Bioresource technology **166**: 500-507.

Chen, W.-H., et al. (2015). "Thermochemical conversion of microalgal biomass into biofuels: a review." Bioresource technology **184**: 314-327.

Chen, X., et al. (2019). "Recent developments in lignocellulosic biomass catalytic fast pyrolysis: Strategies for the optimization of bio-oil quality and yield." Fuel Processing Technology **196**: 106180.

Chen, Y., et al. (2017). "Vacuum pyrolysis characteristics and kinetic analysis of liquid crystal from scrap liquid crystal display panels." Journal of hazardous materials **327**: 55-63.

Chen, Z., et al. (2018). "Vacuum pyrolysis characteristics and parameter optimization of recycling organic materials from waste tantalum capacitors." Journal of hazardous materials **342**: 192-200.

Chernova, N., et al. (2020). "Manufacturing gaseous products by pyrolysis of microalgal biomass." International Journal of Hydrogen Energy **45**(3): 1569-1577.

Chiaramonti, D., et al. (2007). "Power generation using fast pyrolysis liquids from biomass." Renewable and sustainable energy reviews **11**(6): 1056-1086.

Collard, F.-X. and J. Blin (2014). "A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin." Renewable and sustainable energy reviews **38**: 594-608.

Couhert, C., et al. (2009). "Is it possible to predict gas yields of any biomass after rapid pyrolysis at high temperature from its composition in cellulose, hemicellulose and lignin?" Fuel **88**(3): 408-417.

- Curt, M., et al. (2002). "The potential of *Cynara cardunculus* L. for seed oil production in a perennial cultivation system." Biomass and bioenergy **23**(1): 33-46.
- da Silva, J. C. G., et al. (2020). "Single-step and multi-step thermokinetic study–deconvolution method as a simple pathway for describe properly the biomass pyrolysis for energy conversion." Energy conversion and management **209**: 112653.
- Dahlquist, E. (2013). Technologies for converting biomass to useful energy: combustion, gasification, pyrolysis, torrefaction and fermentation, CRC Press.
- Dai, L., et al. (2017). "Production of bio-oil and biochar from soapstock via microwave-assisted co-catalytic fast pyrolysis." Bioresource technology **225**: 1-8.
- Dai, L., et al. (2019). "Integrated process of lignocellulosic biomass torrefaction and pyrolysis for upgrading bio-oil production: A state-of-the-art review." Renewable and sustainable energy reviews **107**: 20-36.
- Das, O. and A. K. Sarmah (2015). "Mechanism of waste biomass pyrolysis: Effect of physical and chemical pre-treatments." Science of the Total Environment **537**: 323-334.
- Das, P., et al. (2021). "Recent advances in thermochemical methods for the conversion of algal biomass to energy." Science of the Total Environment **766**: 144608.
- De Jongh, W. A., et al. (2011). "Vacuum pyrolysis of intruder plant biomasses." Journal of Analytical and Applied Pyrolysis **92**(1): 184-193.
- de Wild, P. J. (2015). Biomass pyrolysis for hybrid biorefineries. Industrial Biorefineries & White Biotechnology, Elsevier: 341-368.
- DeFoort, W. and J. E. Leach (2014). "Biomass for thermochemical conversion: targets and challenges." VARIATION IN CELL WALL COMPOSITION AND BIOENERGY POTENTIAL OF RICE STRAW: 12.
- DEMIRAL, İ. and Ş. Ç. KUL (2015). "Kestane kabuğunun pirolizi ve elde edilen ürünlerin karakterizasyonu." Anadolu Üniversitesi Bilim Ve Teknoloji Dergisi A-Uygulamalı Bilimler ve Mühendislik **16**(2): 125-134.
- Demirbas, A. (2006). "Production and characterization of bio-chars from biomass via pyrolysis." Energy Sources, Part A **28**(5): 413-422.
- Demirbas, A. (2008). "The importance of bioethanol and biodiesel from biomass." Energy Sources, Part B **3**(2): 177-185.
- Demirbaş, A. (1997). "Calculation of higher heating values of biomass fuels." Fuel **76**(5): 431-434.
- Dijk, P., et al. (2001). "Hydrodynamics of liquid flow in a rotating cone." International journal of numerical methods for heat & fluid flow.

Ding, Y., et al. (2020). "Thermal interaction analysis of isolated hemicellulose and cellulose by kinetic parameters during biomass pyrolysis." Energy **195**: 117010.

Ding, Y., et al. (2019). "The accuracy and efficiency of GA and PSO optimization schemes on estimating reaction kinetic parameters of biomass pyrolysis." Energy **176**: 582-588.

Doumer, M. E., et al. (2015). "Slow pyrolysis of different Brazilian waste biomasses as sources of soil conditioners and energy, and for environmental protection." Journal of Analytical and Applied Pyrolysis **113**: 434-443.

Dumitriu, S. (2004). Polysaccharides: structural diversity and functional versatility, CRC press.

Echresh, Z., et al. (2019). Analytical pyrolysis study of different lignin biomass. EUBCE 2019–27th European Biomass Conference and Exhibition.

Ellens, C. and R. Brown (2012). "Optimization of a free-fall reactor for the production of fast pyrolysis bio-oil." Bioresource technology **103**(1): 374-380.

Elliott, D. C., et al. (2014). "Hydrocarbon liquid production from biomass via hot-vapor-filtered fast pyrolysis and catalytic hydroprocessing of the bio-oil." Energy & Fuels **28**(9): 5909-5917.

Eyley, S. and W. Thielemans (2014). "Surface modification of cellulose nanocrystals." Nanoscale **6**(14): 7764-7779.

Fan, L., et al. (2017). "Bio-oil from fast pyrolysis of lignin: Effects of process and upgrading parameters." Bioresource technology **241**: 1118-1126.

Fateh, T., et al. (2013). "Modeling of the thermal decomposition of a treated plywood from thermo-gravimetry and Fourier-transformed infrared spectroscopy experimental analysis." Journal of Analytical and Applied Pyrolysis **101**: 35-44.

Foong, S. Y., et al. (2020). "Valorization of biomass waste to engineered activated biochar by microwave pyrolysis: Progress, challenges, and future directions." Chemical Engineering Journal **389**: 124401.

Foti, S., et al. (1999). "Possible alternative utilization of Cynara spp.: I. Biomass, grain yield and chemical composition of grain." Industrial Crops and Products **10**(3): 219-228.

Gancedo, J., et al. (2021). "Benzofuran as deactivation precursor molecule: Improving the stability of acid zeolites in biomass pyrolysis by co-feeding propylene." Applied Catalysis A: General **611**: 117980.

Garcia-Perez, M. and J. Metcalf (2008). "The formation of polyaromatic hydrocarbons and dioxins during pyrolysis: A review of the literature with descriptions of biomass composition, fast pyrolysis technologies and thermochemical reactions."

Gautam, P., et al. (2019). Energy-aware intelligence in megacities. Current Developments in Biotechnology and Bioengineering, Elsevier: 211-238.

George, J. and S. Sabapathi (2015). Cellulose nanocrystals: synthesis, functional properties, and applications. Nanotechnol Sci Appl 8: 45–54.

Ghani, W. A. W. A. K., et al. (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.

Golova, O. g. P. (1975). "Chemical effects of heat on cellulose." Russian Chemical Reviews **44**(8): 687.

Greenhalf, C., et al. (2012). "Sequential pyrolysis of willow SRC at low and high heating rates—Implications for selective pyrolysis." Fuel **93**: 692-702.

He, J., et al. (2019). "Pyrolysis of heavy metal contaminated *Avicennia marina* biomass from phytoremediation: Characterisation of biomass and pyrolysis products." Journal of Cleaner Production **234**: 1235-1245.

Heidari, A., et al. (2014). "Effect of process conditions on product yield and composition of fast pyrolysis of *Eucalyptus grandis* in fluidized bed reactor." Journal of Industrial and Engineering Chemistry **20**(4): 2594-2602.

Hoekman, S. K. (2009). "Biofuels in the US—challenges and opportunities." Renewable Energy **34**(1): 14-22.

Hooper, J. F., et al. (1970). "Economic evaluation of Scotch thistle suppression." Weed Science **18**(5): 583-586.

Hopa, D. Y. and N. YILMAZ (2019). "Haşhaş Kapsülü Küspesinin Sabit Yataklı Reaktörde Katalitik Pirolyzi." Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi(17): 581-588.

Huang, X., et al. (2016). "Reaction pathways of hemicellulose and mechanism of biomass pyrolysis in hydrogen plasma: A density functional theory study." Renewable Energy **96**: 490-497.

Idris, R., et al. (2021). "Phenol-rich bio-oil derivation via microwave-induced fast pyrolysis of oil palm empty fruit bunch with activated carbon." Environmental Technology & Innovation **21**: 101291.

Inagaki, T., et al. (2010). "Difference of the crystal structure of cellulose in wood after hydrothermal and aging degradation: a NIR spectroscopy and XRD study." Biomacromolecules **11**(9): 2300-2305.

Isikgor, F. H. and C. R. Becer (2015). "Lignocellulosic biomass: a sustainable platform for the production of bio-based chemicals and polymers." Polymer Chemistry **6**(25): 4497-4559.

Jafri, N., et al. (2018). "A review on production and characterization of biochars for application in direct carbon fuel cells." Process Safety and Environmental Protection **118**: 152-166.

Janusz, G., et al. (2017). "Lignin degradation: microorganisms, enzymes involved, genomes analysis and evolution." FEMS microbiology reviews **41**(6): 941-962.

Jenista, J., et al. (2008). "Numerical Investigation of Supersonic Hybrid Argon–Water-Stabilized Arc for Biomass Gasification." IEEE Transactions on Plasma Science **36**(4): 1060-1061.

Jiang, Z. and C. Hu (2016). "Selective extraction and conversion of lignin in actual biomass to monophenols: A review." Journal of Energy Chemistry **25**(6): 947-956.

Jönsson, L. J. and C. Martín (2016). "Pretreatment of lignocellulose: formation of inhibitory by-products and strategies for minimizing their effects." Bioresource technology **199**: 103-112.

Kan, T., et al. (2016). "Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters." Renewable and sustainable energy reviews **57**: 1126-1140.

Kang, S., et al. (2012). "Characterization of hydrochars produced by hydrothermal carbonization of lignin, cellulose, D-xylose, and wood meal." Industrial & engineering chemistry research **51**(26): 9023-9031.

Karkania, V., et al. (2012). "Review of sustainable biomass pellets production—A study for agricultural residues pellets' market in Greece." Renewable and sustainable energy reviews **16**(3): 1426-1436.

Keiluweit, M., et al. (2010). "Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon (biochar)." Environmental science & technology **44**(4): 1247-1253.

Kersten, S. R., et al. (2005). "Biomass pyrolysis in a fluidized bed reactor. Part 1: Literature review and model simulations." Industrial & engineering chemistry research **44**(23): 8773-8785.

Khan, T. A., et al. (2019). "Hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass for carbon rich material preparation: A review." Biomass and bioenergy **130**: 105384.

Kiel, J., et al. (2004). "Primary measures to reduce tar formation in fluidised-bed biomass gasifiers." ECN, ECN-C-04-014.

Kim, S. M., et al. (2016). "Promise of combined hydrothermal/chemical and mechanical refining for pretreatment of woody and herbaceous biomass." Biotechnology for biofuels **9**(1): 1-15.

Kissinger, H. E. (1957). "Reaction kinetics in differential thermal analysis." Analytical chemistry **29**(11): 1702-1706.

- Klemm, D., et al. (2005). "Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material." Angewandte chemie international edition **44**(22): 3358-3393.
- Kloss, S., et al. (2012). "Characterization of slow pyrolysis biochars: effects of feedstocks and pyrolysis temperature on biochar properties." Journal of environmental quality **41**(4): 990-1000.
- Kocer, A. T., et al. (2018). "A comparison of bioethanol and biochar production from various algal biomass samples and sweet sorghum energy crop." Environmental Research and Technology **1**(1): 43-50.
- Kumagai, S., et al. (2015). "Enhancement of bio-oil production via pyrolysis of wood biomass by pretreatment with H₂SO₄." Bioresource technology **178**: 76-82.
- Kumar, A. K. and S. Sharma (2017). "Recent updates on different methods of pretreatment of lignocellulosic feedstocks: a review." Bioresources and bioprocessing **4**(1): 1-19.
- Kumar, P., et al. (2009). "Methods for pretreatment of lignocellulosic biomass for efficient hydrolysis and biofuel production." Industrial & engineering chemistry research **48**(8): 3713-3729.
- Kumar, R. and P. Kumar (2017). "Future microbial applications for bioenergy production: a perspective." Frontiers in microbiology **8**: 450.
- Kumar, R., et al. (2020). "Lignocellulose biomass pyrolysis for bio-oil production: A review of biomass pre-treatment methods for production of drop-in fuels." Renewable and sustainable energy reviews **123**: 109763.
- Lam, S. S., et al. (2016). "Fruit waste as feedstock for recovery by pyrolysis technique." International Biodeterioration & Biodegradation **113**: 325-333.
- Lam, S. S., et al. (2017). "Microwave-assisted pyrolysis with chemical activation, an innovative method to convert orange peel into activated carbon with improved properties as dye adsorbent." Journal of Cleaner Production **162**: 1376-1387.
- Laurichesse, S. and L. Avérous (2014). "Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers." Progress in polymer science **39**(7): 1266-1290.
- Lavoine, N., et al. (2012). "Microfibrillated cellulose—Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review." Carbohydrate polymers **90**(2): 735-764.
- Lee, J., et al. (2019). "Recent advances in the catalytic pyrolysis of microalgae." Catalysis Today.
- Lee, Y., et al. (2013). "Characteristics of biochar produced from slow pyrolysis of Geodae-Uksae 1." Bioresource technology **130**: 345-350.
- Lehmann, J. (2009). "Biological carbon sequestration must and can be a win-win approach." Climatic Change **97**(3): 459-463.

Lehto, J., et al. (2014). "Review of fuel oil quality and combustion of fast pyrolysis bio-oils from lignocellulosic biomass." Applied Energy **116**: 178-190.

Lewandowski, W. M., et al. (2019). "Efficiency and proportions of waste tyre pyrolysis products depending on the reactor type—A review." Journal of Analytical and Applied Pyrolysis **140**: 25-53.

Li, C., et al. (2010). "Comparison of dilute acid and ionic liquid pretreatment of switchgrass: biomass recalcitrance, delignification and enzymatic saccharification." Bioresource technology **101**(13): 4900-4906.

Li, C., et al. (2015). "Catalytic transformation of lignin for the production of chemicals and fuels." Chemical reviews **115**(21): 11559-11624.

Li, J., et al. (2016). "Biochar from microwave pyrolysis of biomass: A review." Biomass and bioenergy **94**: 228-244.

Li, K., et al. (2019). "High-temperature dielectric properties and pyrolysis reduction characteristics of different biomass-pyrolusite mixtures in microwave field." Bioresource technology **294**: 122217.

Li, M., et al. (2017). "The effect of liquid hot water pretreatment on the chemical-structural alteration and the reduced recalcitrance in poplar." Biotechnology for biofuels **10**(1): 1-13.

Liew, R. K., et al. (2018). "Oil palm waste: An abundant and promising feedstock for microwave pyrolysis conversion into good quality biochar with potential multi-applications." Process Safety and Environmental Protection **115**: 57-69.

Liguori, R. and V. Faraco (2016). "Biological processes for advancing lignocellulosic waste biorefinery by advocating circular economy." Bioresource technology **215**: 13-20.

Liu, H., et al. (2020). "A hybrid kinetic and optimization approach for biomass pyrolysis: The hybrid scheme of the isoconversional methods, DAEM, and a parallel-reaction mechanism." Energy conversion and management **208**: 112531.

Liu, Z. and G. Han (2015). "Production of solid fuel biochar from waste biomass by low temperature pyrolysis." Fuel **158**: 159-165.

Lu, H., et al. (2010). "Effects of particle shape and size on devolatilization of biomass particle." Fuel **89**(5): 1156-1168.

Lu, L., et al. (2020). "Bridging particle and reactor scales in the simulation of biomass fast pyrolysis by coupling particle resolved simulation and coarse grained CFD-DEM." Chemical Engineering Science **216**: 115471.

Lu, Q., et al. (2008). "Analysis on chemical and physical properties of bio-oil pyrolyzed from rice husk." Journal of Analytical and Applied Pyrolysis **82**(2): 191-198.

- Lv, G. and S. Wu (2012). "Analytical pyrolysis studies of corn stalk and its three main components by TG-MS and Py-GC/MS." Journal of Analytical and Applied Pyrolysis **97**: 11-18.
- Ma, Z., et al. (2012). "Controlling the selectivity to chemicals from lignin via catalytic fast pyrolysis." Applied Catalysis A: General **423**: 130-136.
- Magdziarz, A., et al. (2020). "Pyrolysis of hydrochar derived from biomass–Experimental investigation." Fuel **267**: 117246.
- Makkawi, Y., et al. (2019). "Parametric analysis of biomass fast pyrolysis in a downer fluidized bed reactor." Renewable Energy **143**: 1225-1234.
- MANÇUHAN, C. (2006). "Yakma Yerine Neden Gazlaştırma?". from <https://www.suvecevre.com/yayin/525/yakma-yerine-neden-gazlastirma-15603.html#.YkmS7FVBztQ>.
- Martone, P. T., et al. (2009). "Discovery of lignin in seaweed reveals convergent evolution of cell-wall architecture." Current biology **19**(2): 169-175.
- Mašek, O., et al. (2018). "Consistency of biochar properties over time and production scales: A characterisation of standard materials." Journal of Analytical and Applied Pyrolysis **132**: 200-210.
- McKendry, P. (2002). "Energy production from biomass (part 1): overview of biomass." Bioresource technology **83**(1): 37-46.
- Meng, J., et al. (2012). "The effect of torrefaction on the chemistry of fast-pyrolysis bio-oil." Bioresource technology **111**: 439-446.
- Mittelbach, M. and C. Remschmidt (2004). "Biodiesel the comprehensive handbook." M. Mittelbach (Publisher), Gratz, Austria.
- Mohammed, I. Y., et al. (2017). "Effects of pretreatments of napier grass with deionized water, sulfuric acid and sodium hydroxide on pyrolysis oil characteristics." Waste and Biomass Valorization **8**(3): 755-773.
- Mood, S. H., et al. (2013). "Lignocellulosic biomass to bioethanol, a comprehensive review with a focus on pretreatment." Renewable and sustainable energy reviews **27**: 77-93.
- Moogi, S., et al. (2020). "Enhancement of aromatics from catalytic pyrolysis of yellow poplar: Role of hydrogen and methane decomposition." Bioresource technology **315**: 123835.
- Morales, S., et al. (2014). "Solar biomass pyrolysis for the production of bio-fuels and chemical commodities." Journal of Analytical and Applied Pyrolysis **109**: 65-78.
- Mosier, N., et al. (2005). "Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass." Bioresource technology **96**(6): 673-686.

Motasemi, F. and M. T. Afzal (2013). "A review on the microwave-assisted pyrolysis technique." Renewable and sustainable energy reviews **28**: 317-330.

MUTLU, N., et al. "Biyokütle Gazlaştırma Teknolojisindeki Gelişmeler." Tarım Makinaları Bilimi Dergisi **15**(2): 53-59.

Najib, S. and E. Erdem (2019). "Current progress achieved in novel materials for supercapacitor electrodes: mini review." Nanoscale Advances **1**(8): 2817-2827.

Nam, W. L., et al. (2018). "Production of bio-fertilizer from microwave vacuum pyrolysis of palm kernel shell for cultivation of Oyster mushroom (*Pleurotus ostreatus*)."
Science of the Total Environment **624**: 9-16.

Nimmanwudipong, T., et al. (2011). "Catalytic conversion of guaiacol catalyzed by platinum supported on alumina: Reaction network including hydrodeoxygenation reactions." Energy & Fuels **25**(8): 3417-3427.

Orfão, J. J., et al. (1999). "Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials—three independent reactions model." Fuel **78**(3): 349-358.

Osada, M., et al. (2006). "Catalytic gasification of wood biomass in subcritical and supercritical water." Combustion Science and Technology **178**(1-3): 537-552.

Pan, P., et al. (2010). "The direct pyrolysis and catalytic pyrolysis of *Nannochloropsis* sp. residue for renewable bio-oils." Bioresource technology **101**(12): 4593-4599.

Pandey, A., et al. (2019). Biomass, biofuels, biochemicals: biofuels: alternative feedstocks and conversion processes for the production of liquid and gaseous biofuels, Academic press.

Pandey, D., et al. (2020). "Biochar: Production, properties and emerging role as a support for enzyme immobilization." Journal of Cleaner Production **255**: 120267.

Park, H. C. and H. S. Choi (2019). "Fast pyrolysis of biomass in a spouted bed reactor: Hydrodynamics, heat transfer and chemical reaction." Renewable Energy **143**: 1268-1284.

Persson, H. and W. Yang (2019). "Catalytic pyrolysis of demineralized lignocellulosic biomass." Fuel **252**: 200-209.

Peterson, A. A., et al. (2008). "Thermochemical biofuel production in hydrothermal media: a review of sub-and supercritical water technologies." Energy & Environmental Science **1**(1): 32-65.

Piel, A. (2017). Plasma physics: an introduction to laboratory, space, and fusion plasmas, Springer.

Pinar, S. M. (2013). "Türkiyede yayılış gösteren Onopordum L.(Asteraceae) cinsi taksonları üzerine morfolojik, palinolojik, karyolojik, moleküler ve ekolojik araştırmalar."

Pippo, W. A., et al. (2011). "Energy recovery from sugarcane-trash in the light of 2nd generation biofuels. Part 1: current situation and environmental aspects." Waste and Biomass Valorization **2**(1): 1-16.

Pu, Y., et al. (2011). "Application of quantitative ³¹P NMR in biomass lignin and biofuel precursors characterization." Energy & Environmental Science **4**(9): 3154-3166.

Pu, Y., et al. (2008). "The new forestry biofuels sector." Biofuels, Bioproducts and Biorefining: Innovation for a sustainable economy **2**(1): 58-73.

Puig-Arnabat, M., et al. (2012). "Modified thermodynamic equilibrium model for biomass gasification: a study of the influence of operating conditions." Energy & Fuels **26**(2): 1385-1394.

Puig Arnabat, M. (2011). Performance modelling and validation of biomass gasifiers for trigeneration plants, Universitat Rovira i Virgili.

Qaderi, M. M. and P. B. Cavers (2000). "Variation in germination response within Scotch thistle, *Onopordum acanthium* L., populations matured under greenhouse and field conditions." écoscience **7**(1): 57-65.

Qambrani, N. A., et al. (2017). "Biochar properties and eco-friendly applications for climate change mitigation, waste management, and wastewater treatment: A review." Renewable and sustainable energy reviews **79**: 255-273.

Qi, F. and M. M. Wright (2020). "A DEM modeling of biomass fast pyrolysis in a double auger reactor." International Journal of Heat and Mass Transfer **150**: 119308.

Qi, J. and L. Xiuyang (2008). "Kinetics of non-catalyzed decomposition of glucose in high-temperature liquid water." Chinese Journal of Chemical Engineering **16**(6): 890-894.

Qian, Y., et al. (2014). "Pressurized pyrolysis of rice husk in an inert gas sweeping fixed-bed reactor with a focus on bio-oil deoxygenation." Bioresource technology **174**: 95-102.

Rai, M. and S. S. Da Silva (2017). Nanotechnology for bioenergy and biofuel production, Springer.

Ralph, J., et al. (2004). "Lignins: natural polymers from oxidative coupling of 4-hydroxyphenyl-propanoids." Phytochemistry reviews **3**(1): 29-60.

Rapagnà, S., et al. (2000). "Steam-gasification of biomass in a fluidised-bed of olivine particles." Biomass and bioenergy **19**(3): 187-197.

Rath, J., et al. (2003). "Heat of wood pyrolysis." Fuel **82**(1): 81-91.

Reed, T. B. (1980). Combustion, Pyrolysis, Gasification, and Liquefaction of Biomass, National Renewable Energy Lab.(NREL), Golden, CO (United States).

Reiter, J., et al. (2013). "Enzymatic cleavage of lignin β -O-4 aryl ether bonds via net internal hydrogen transfer." Green Chemistry **15**(5): 1373-1381.

Rennie, R. and J. Law (2016). A Dictionary of Chemistry, Oxford University Press.

Riegel, E. (1942). "The distillation of hardwood for charcoal and by-products." Industrial Chemistry: 253-264.

Ro, D., et al. (2018). "Bench scale catalytic fast pyrolysis of empty fruit bunches over low cost catalysts and HZSM-5 using a fixed bed reactor." Journal of Cleaner Production **176**: 298-303.

Robak, K. and M. Balcerek (2018). "Review of second generation bioethanol production from residual biomass." Food technology and biotechnology **56**(2): 174-187.

Roy, C., et al. (1990). "The role of extractives during vacuum pyrolysis of wood." Journal of Applied Polymer Science **41**(1-2): 337-348.

Saddler, J. and D. Gregg (1996). Biomass for Energy and the Environment. Proc. Ninth European Bioenergy Conference.

Safdari, M.-S., et al. (2018). "Characterization of pyrolysis products from fast pyrolysis of live and dead vegetation native to the Southern United States." Fuel **229**: 151-166.

Saisu, M., et al. (2003). "Conversion of lignin with supercritical water– phenol mixtures." Energy & Fuels **17**(4): 922-928.

Sanna, A. (2014). "Advanced biofuels from thermochemical processing of sustainable biomass in Europe." BioEnergy Research **7**(1): 36-47.

Scheller, H. V. and P. Ulvskov (2010). "Hemicelluloses." Annual review of plant biology **61**.

Schutyser, W., et al. (2018). "Revisiting alkaline aerobic lignin oxidation." Green Chemistry **20**(16): 3828-3844.

Shafizadeh, F. and P. P. Chin (1977). Thermal deterioration of wood, ACS Publications.

Shakya, A. and T. Agarwal (2017). "Poultry litter biochar: an approach towards poultry litter management—a review." Int J Curr Microbiol App Sci **6**(10): 2657-2668.

Sharma, A., et al. (2015). "Biomass pyrolysis—A review of modelling, process parameters and catalytic studies." Renewable and sustainable energy reviews **50**: 1081-1096.

Sharma, H. K., et al. (2019). "Biological pretreatment of lignocellulosic biomass for biofuels and bioproducts: an overview." Waste and Biomass Valorization **10**(2): 235-251.

Shen, J., et al. (2009). "Effects of particle size on the fast pyrolysis of oil mallee woody biomass." Fuel **88**(10): 1810-1817.

Shen, Y., et al. (2020). "Catalytic pyrolysis of biomass with potassium compounds for Co-production of high-quality biofuels and porous carbons." Energy **190**: 116431.

Sikarwar, V. S., et al. (2016). "An overview of advances in biomass gasification." Energy & Environmental Science **9**(10): 2939-2977.

Singh, R., et al. (2016). "Strategies for selection of thermo-chemical processes for the valorisation of biomass." Renewable Energy **98**: 226-237.

Sjostrom, E. (1993). Wood chemistry: fundamentals and applications, Gulf professional publishing.

Slopiecka, K., et al. (2012). "Thermogravimetric analysis and kinetic study of poplar wood pyrolysis." Applied Energy **97**: 491-497.

Sun, Y., et al. (2014). "Effects of feedstock type, production method, and pyrolysis temperature on biochar and hydrochar properties." Chemical Engineering Journal **240**: 574-578.

Sundaram, V., et al. (2017). "Understanding the impacts of AFEX™ pretreatment and densification on the fast pyrolysis of corn stover, prairie cord grass, and switchgrass." Applied biochemistry and biotechnology **181**(3): 1060-1079.

Suttibak, S., et al. (2012). "Production of bio-oil via fast pyrolysis of cassava rhizome in a fluidised-bed reactor." Energy Procedia **14**: 668-673.

Sürmen, Y. (2003). "The necessity of biomass energy for the Turkish economy." Energy Sources **25**(2): 83-92.

Tabakaev, R., et al. (2019). "Thermal effects investigation during biomass slow pyrolysis in a fixed bed reactor." Biomass and bioenergy **126**: 26-33.

Tabakaev, R., et al. (2019). "Thermal enrichment of different types of biomass by low-temperature pyrolysis." Fuel **245**: 29-38.

Tan, Y., et al. (2017). "Fast pyrolysis of durian (*Durio zibethinus* L) shell in a drop-type fixed bed reactor: Pyrolysis behavior and product analyses." Bioresource technology **243**: 85-92.

Tang, L. and H. Huang (2005). "Plasma pyrolysis of biomass for production of syngas and carbon adsorbent." Energy & Fuels **19**(3): 1174-1178.

Titirici, M.-M., et al. (2008). "Hydrothermal carbon from biomass: a comparison of the local structure from poly-to monosaccharides and pentoses/hexoses." Green Chemistry **10**(11): 1204-1212.

Tomczyk, A., et al. (2020). "Biochar physicochemical properties: pyrolysis temperature and feedstock kind effects." Reviews in Environmental Science and Bio/Technology **19**(1): 191-215.

Tripathi, M., et al. (2016). "Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: A review." Renewable and sustainable energy reviews **55**: 467-481.

Van de Velden, M., et al. (2010). "Fundamentals, kinetics and endothermicity of the biomass pyrolysis reaction." Renewable Energy **35**(1): 232-242.

Vassilev, S. V., et al. (2010). "An overview of the chemical composition of biomass." Fuel **89**(5): 913-933.

Vassilev, S. V., et al. (2013). "An overview of the composition and application of biomass ash. Part 1. Phase–mineral and chemical composition and classification." Fuel **105**: 40-76.

Vyazovkin, S. (2015). Isoconversional kinetics of thermally stimulated processes, Springer.

Wagenaar, B., et al. (1994). "Pyrolysis of biomass in the rotating cone reactor: modelling and experimental justification." Chemical Engineering Science **49**(24): 5109-5126.

Wampler, T. P. (2006). Applied pyrolysis handbook, CRC press.

Wang, F., et al. (2021). "Lignocellulosic biomass as sustainable feedstock and materials for power generation and energy storage." Journal of Energy Chemistry **57**: 247-280.

Wang, H., et al. (2011). "Effect of acid, alkali, and steam explosion pretreatments on characteristics of bio-oil produced from pinewood." Energy & Fuels **25**(8): 3758-3764.

Wang, J., et al. (2019). "Investigate the interactions between biomass components during pyrolysis using in-situ DRIFTS and TGA." Chemical Engineering Science **195**: 767-776.

Wang, L., et al. (2020). "New trends in biochar pyrolysis and modification strategies: feedstock, pyrolysis conditions, sustainability concerns and implications for soil amendment." Soil Use and Management **36**(3): 358-386.

Wang, S., et al. (2017). "Influence of torrefaction on the characteristics and pyrolysis behavior of cellulose." Energy **120**: 864-871.

Wang, S., et al. (2017). "Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: a state-of-the-art review." Progress in Energy and Combustion Science **62**: 33-86.

Wang, S., et al. (2012). "Mechanism research on cellulose pyrolysis by Py-GC/MS and subsequent density functional theory studies." Bioresource technology **104**: 722-728.

Wang, X., et al. (2019). "Synergistic effect of biomass and polyurethane waste co-pyrolysis on soot formation at high temperatures." Journal of environmental management **239**: 306-315.

Wang, X., et al. (2019). "Synergistic effects of biomass and polyurethane co-pyrolysis on the yield, reactivity, and heating value of biochar at high temperatures." Fuel Processing Technology **194**: 106127.

Westmoreland, P. R. (2019). "Pyrolysis kinetics for lignocellulosic biomass-to-oil from molecular modeling." Current Opinion in Chemical Engineering **23**: 123-129.

White, J. E., et al. (2011). "Biomass pyrolysis kinetics: a comparative critical review with relevant agricultural residue case studies." Journal of Analytical and Applied Pyrolysis **91**(1): 1-33.

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

Xiong, Z., et al. (2018). "Effects of heating rate on the evolution of bio-oil during its pyrolysis." Energy conversion and management **163**: 420-427.

Xu, B., et al. (2020). "Effects of mixture of CO₂/CH₄ as pyrolysis atmosphere on pine wood pyrolysis products." Renewable Energy **162**: 1243-1254.

Xu, B. and A. Li (2017). Effect of high-pressure on pine sawdust pyrolysis: products distribution and characteristics. AIP Conference Proceedings, AIP Publishing LLC.

Xu, R.-s., et al. (2016). "Gasification behaviors and kinetic study on biomass chars in CO₂ condition." Chemical Engineering Research and Design **107**: 34-42.

Yaman, S. (2004). "Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks." Energy conversion and management **45**(5): 651-671.

Yan, J., et al. (2020). "Study on the pyrolysis kinetics of low-medium rank coals with distributed activation energy model." Fuel **261**: 116359.

Yang, H., et al. (2019). "Kinetics of catalytic biomass pyrolysis using Ni-based functional materials." Fuel Processing Technology **195**: 106145.

Yang, H., et al. (2013). "Estimation of enthalpy of bio-oil vapor and heat required for pyrolysis of biomass." Energy & Fuels **27**(5): 2675-2686.

Yek, P. N. Y., et al. (2017). Microwave pyrolysis using self-generated pyrolysis gas as activating agent: an innovative single-step approach to convert waste palm shell into activated carbon. E3S Web of Conferences, EDP Sciences.

Yin, S., et al. (2010). "Subcritical hydrothermal liquefaction of cattle manure to bio-oil: Effects of conversion parameters on bio-oil yield and characterization of bio-oil." Bioresource technology **101**(10): 3657-3664.

Yu, D., et al. (2020). "Pyrolysis of oleaginous yeast biomass from wastewater treatment: Kinetics analysis and biocrude characterization." Renewable Energy **150**: 831-839.

Zeng, K., et al. (2017). "Solar pyrolysis of carbonaceous feedstocks: A review." Solar Energy **156**: 73-92.

Zhan, H., et al. (2019). "A review on evolution of nitrogen-containing species during selective pyrolysis of waste wood-based panels." Fuel **253**: 1214-1228.

Zhang, D., et al. (2019). "Effect of pretreatment on chemical characteristic and thermal degradation behavior of corn stalk digestate: comparison of dry and wet torrefaction." Bioresource technology **275**: 239-246.

Zhang, G., et al. (2016). "Characteristic and kinetics of corn stalk pyrolysis in a high pressure reactor and steam gasification of its char." Journal of Analytical and Applied Pyrolysis **122**: 249-257.

Zhang, R., et al. (2016). "Microwave-enhanced pyrolysis of natural algae from water blooms." Bioresource technology **212**: 311-317.

Zhang, X., et al. (2017). "An overview of a novel concept in biomass pyrolysis: microwave irradiation." Sustainable Energy & Fuels **1**(8): 1664-1699.

Zhang, X., et al. (2016). "Efficient upgrading process for production of low quality fuel from bio-oil." Fuel **179**: 312-321.

Zhang, Y., et al. (2019). "Flow and reaction characteristics on catalytic upgrading of biomass pyrolysis vapors in novel cyclone reactors." Energy **189**: 116052.

Zhang, Z.-x., et al. (2019). "Fast pyrolysis of biomass catalyzed by magnetic solid base catalyst in a hydrogen atmosphere for selective production of phenol." Industrial Crops and Products **137**: 495-500.

Zhao, M., et al. (2020). "Alkali metal bifunctional catalyst-sorbents enabled biomass pyrolysis for enhanced hydrogen production." Renewable Energy **148**: 168-175.

Zhao, Z., et al. (2001). "Biomass pyrolysis in an argon/hydrogen plasma reactor." Engineering in life sciences **1**(5): 197-199.

Zheng, A., et al. (2015). "Impact of torrefaction on the chemical structure and catalytic fast pyrolysis behavior of hemicellulose, lignin, and cellulose." Energy & Fuels **29**(12): 8027-8034.

Zhong, H., et al. (2020). "CFD-based reduced-order modeling of fluidized-bed biomass fast pyrolysis using artificial neural network." Renewable Energy **152**: 613-626.

Zhu, H., et al. (2021). "The effects of char and potassium on the fast pyrolysis behaviors of biomass in an infrared-heating condition." Energy **214**: 119065.

Zhuang, X., et al. (2016). "Liquid hot water pretreatment of lignocellulosic biomass for bioethanol production accompanying with high valuable products." Bioresource technology **199**: 68-75.

Zornoza, R., et al. (2016). "Stability, nutrient availability and hydrophobicity of biochars derived from manure, crop residues, and municipal solid waste for their use as soil amendments." Chemosphere **144**: 122-130.

EKLER

EK-1 (2 NOLU NUMUNE)

 ODTÜ Petrol Araştırma Merkezi (Türkiye Petrol İşleri A.Ş. - TPAŞ) No: 1 06000 Çankaya/Ankara Tel: 0312 2102897 / Faks: 0312 2105668 e-posta: petrol@petrol.oda.tr		
DENEY RAPORU <i>Testing Report</i>		
21-643-19417 06.33		
Müşterinin Adı / Adresi <i>Customer name / address</i>	Prof. Dr. Mustafa Azoğlu/Konya	
İstek Numarası <i>Order No.</i>	PAL Referans No 19437	ODTÜ Döner Sermaye No 21-16-25-3-00-643
Numunenin Adı ve Tanımı <i>Name and identity of test item</i>	Sıvı Fiyolu	
Numunenin Kabul Tarihi <i>The date of receipt of test item</i>	12.01.2022	
Açıklamalar <i>Remarks</i>		
Deneyin Yapıldığı Tarih <i>Date of Test</i>	18.01.2022	
*		
Raporun Sayfa Sayısı <i>Number of pages of report</i>	3	
Mühür/Kapı <i>Seal</i>	Tarih <i>Date</i>	Deney Sorumlusu <i>Person in charge of laboratory</i>
	18.01.2022	Yör. Kırsalçın
		Onaylayan <i>Head of the Research Center</i>
		Doç. Dr. Çiğdem SENEYİÇ
PAL Petrol Araştırma Merkezi ODTÜ		



ODTÜ Petrol Araştırma Merkezi

21-643-16437

01.22

Talep Eden : Prof. Dr. Mustafa Acaroğlu Numune Alınan Adres : Konya Selçuk Üniversitesi/Konya

Numune Alınan Şirket : - Numune Alın Yeri :
 Numune Alınış Tarihi : - Numune Kabul Tarihi : 12.01.2022
 PAL'e Geliş Tarihi : 31.12.2021 Rapor Tarihi : 20.01.2022
 Döner Sermaye No : 21-16-25-3-00-643 PAL Ref. No : 16437

SIVI PİROLİZ

PARAMETRE	YÖNTEM	PAL SONUÇ
Kalorifik Değer (Üst Isı), cal/g	TS 1740	7120
Kükürt, %(m/m)	TS EN ISO 8754	0,170
Distilasyonla Su Miktarı, %(v/v)	ASTM D95	>25
GC-MS Nitel Analiz (Kütüphane Taraması)	GC-MS	Ek-1

NOT: Numunenin GC-MS Sonucu Ek-1'de verilmiştir. GC-MS (Kütüphane Taraması) CD 'de yer almaktadır. Kükürt değeri ve su miktarı tayini analizleri numune karıştırılarak yapılmıştır. Kalorifik değer analizi numunenin alt fazı ile yapılmıştır. Distilasyonla su analizde su miktarı %86,2 olarak ölçülmüştür.

Değerlendirme:

Doç. Dr. Çağlar SINAYUÇ

Yük. Kimyager Nihal YALÇIN

PAL
Petrol Araştırma Merkezi
ODTÜ

**İşareti dereceyi akreditasyon kapsamına dahil değildir.

***Numune, analizi talep eden kurum/kişi tarafından alması gerekmektedir. Sonuçlar analiz yapıldıktan sonra numuneye aittir.

Bu rapor laboratuvarın yazılı izni olmadan kopyalanıp çoğaltılamaz. İzni ve mübadele raporlar gösterilmez. Uygunluk beyanında ölçülen belirlenmiş değerleri dikkate alınmalıdır.

This report shall not be reproduced other than in full except with the permission of the laboratory. Testing reports without signature and seal are not valid.

PAL, Petroleum Research Center, Middle East Technical University, 06800 Ankara-TURKEY TEL: (90) (312) 210 2897, 210 1673 Fax: (312) 210 5668

Peak#	R Time	Area	Area%	Height	Height%	Name
65	16.643	297923	0.09	111027	0.13	1,3-Indene, 2,3-dihydro-4-methyl-
66	16.723	1548826	0.44	479819	0.55	Phenol, 2-ethyl-
67	16.838	1846209	0.53	341628	0.39	2-Methylindene
68	16.988	4753203	1.19	1383745	1.58	Phenol, 3,5-dimethyl- (CAS)
69	17.056	2614084	0.75	718780	0.82	Phenol, 2,3-dimethyl- (CAS)
70	17.411	1788882	0.51	400882	0.69	Benzene, purel-
71	17.568	4079205	1.16	1225473	1.40	Phenol, 4-ethyl-
72	17.662	3041963	0.87	844546	0.96	Phenol, 3,4-dimethyl-
73	17.723	2878022	0.82	989277	1.11	Naphthalene
74	17.841	352384	0.17	340492	0.27	Phenol, 2,5-dimethyl- (CAS)
75	17.902	756289	0.22	221197	0.25	Pyrazine, 2-methyl-5-(1-propenyl)-, (E)- (CAS)
76	18.106	7556007	2.16	262051	3.26	2-Methoxy-5-methylphenol
77	18.321	1057153	0.30	240514	0.27	Phenol, 3,4-dimethyl- (CAS)
78	18.752	1056469	0.29	349487	0.42	Benzene, propenyl- (CAS)
79	19.136	697508	0.20	178595	0.20	Isopropylbenzene (CAS)
80	19.215	281825	0.08	124133	0.14	Phenol, 2-propyl- (CAS)
81	19.271	1029338	0.29	376271	0.43	Dodecane
82	19.377	1214064	0.35	325457	0.37	Phenol, 4-(1-methylethyl)- (CAS)
83	19.415	569132	0.16	244442	0.28	2,3-Dimethoxytoluene
84	19.624	1388312	0.40	440755	0.50	Benzene, 1-ethyl-4-methoxy-
85	20.108	1165974	0.33	294278	0.27	1H-Inden-1-one, 2,3-dihydro- (CAS)
86	20.180	2905966	0.80	127918	0.14	1H-Indene, 1,5-dimethyl-
87	20.245	805684	0.23	299838	0.34	Phenol, 4-propyl-
88	21.014	1807991	0.52	647661	0.74	Naphthalene, 1-methyl- (CAS)
89	21.419	1054584	0.30	404717	0.46	Naphthalene, 1-methyl- (CAS)
90	21.504	1089209	0.31	283188	0.32	2-Methoxy-4-vinylphenol
91	21.740	337131	0.10	127475	0.15	Phenol, diethyl- (CAS)
92	21.803	1567296	0.45	526590	0.60	1-Tridecene
93	22.121	1933283	0.55	509918	0.58	Heptadecane (CAS)
94	22.302	1051327	0.30	306589	0.35	Phenol, 2,6-dimethoxy- (CAS)
95	22.752	1377540	0.39	411922	0.47	3-Allyl-6-methoxyphenol
96	23.093	2236099	0.64	779453	0.89	Phenol, 2-methoxy-6-propyl-
97	23.197	3383581	0.97	1143412	1.20	1H-Indole, 2-methyl-
98	23.265	410853	0.12	206354	0.24	1,1'-BIPHENYL
99	23.332	994952	0.29	288617	0.33	Benzene, heptyl- (CAS)
100	23.464	438206	0.13	142589	0.16	1-Methyl-2-n-butylbenzene
101	24.063	1072022	0.31	382084	0.44	trans-Isocigmol
102	24.377	698393	0.20	192294	0.22	Naphthalene, 1,8-dimethyl- (CAS)
103	24.489	2051672	0.59	763050	0.87	1-Tetradecane
104	24.778	1562981	0.45	534469	0.61	Tetradecane (CAS)
105	25.108	3602497	1.07	1322043	1.51	Eugenol
106	25.647	749960	0.21	253282	0.29	1H-Indole, 1-ethyl-
107	25.842	1261429	0.36	297046	0.29	1H-Indole, 2,3-dimethyl-
108	26.007	1021140	0.29	257575	0.29	Benzene, octyl-
109	26.174	556902	0.15	112418	0.13	Benzene, (1-methylheptyl)-
110	26.649	435322	0.12	134172	0.15	Dihexafluorane
111	26.845	457794	0.13	103018	0.12	Carbonic acid, ethyl pentadecyl ester
112	27.014	1496105	0.43	999041	0.68	1-Pentadecane
113	27.282	2802310	0.80	1096612	1.25	Hexadecane
114	28.192	719669	0.21	188116	0.21	9H-Fluorene (CAS)
115	28.386	685253	0.20	96029	0.11	9-Octadecene-1-ol, (Z)-
116	28.534	509606	0.15	160392	0.18	Benzene, nonyl-
117	28.859	666344	0.19	142126	0.16	cis-7-Tetradecene-1-yl acetate
118	28.961	784100	0.22	193800	0.22	Cyclohexadecane
119	29.399	1559868	0.45	596587	0.68	1-Octadecene (CAS)
120	29.647	1296714	0.37	458791	0.52	Hexadecane
121	31.076	941097	0.27	296660	0.34	cis-7-Dodecene-1-yl acetate
122	31.306	2271427	0.65	611500	0.70	3-Heptadecene, (Z)-
123	31.438	1825349	0.52	464747	0.55	3-Heptadecene, (Z)-
124	31.522	676576	0.19	215603	0.25	Benzene, (1-methyldecyl)- (CAS)
125	31.658	1502866	0.43	364174	0.42	1-Nonadecane
126	31.887	2358796	0.68	833748	0.95	Heptadecane
127	32.173	284605	0.08	111832	0.12	9-Eicosene
128	32.416	295909	0.09	122521	0.14	Phenanthrene (CAS)
129	32.907	382504	0.11	141013	0.16	3-Heptadecene, 1-bromo-
130	33.184	338944	0.10	130982	0.14	Benzene, undecyl-
131	33.255	426307	0.13	164276	0.19	(3-Methylphenyl)methanol, 2-methylbutyl eth
132	33.805	839128	0.24	295329	0.34	1-Nonadecane
133	34.019	773431	0.22	297218	0.34	Octadecane (CAS)
134	35.364	1417242	0.41	474979	0.54	Hexadecanenitrile
135	35.666	1437513	0.41	388860	0.44	2-Heptadecanone
136	35.851	756920	0.22	247539	0.28	1-Noradecane
137	36.049	1466884	0.42	532120	0.61	Eicosane
138	36.208	3528010	1.07	1427511	1.63	Hexadecanoic acid, methyl ester (CAS)
139	36.981	20429366	5.83	3649515	4.16	n-Hexadecanoic acid
140	37.804	595950	0.17	222404	0.25	1-Nonadecene
141	37.989	714255	0.20	264749	0.30	Eicosane
142	38.590	498351	0.14	188697	0.22	9-Octadecenenitrile
143	38.775	1760444	0.50	512440	0.58	Olefinitrile
144	38.866	983888	0.28	285135	0.32	Olefinitrile
145	38.985	999715	0.29	222007	0.25	Eicos-6-ene-1,20-dicarboxate
146	39.063	1553002	0.44	371802	0.42	Octadecanoic acid, 2-propenyl ester
147	39.271	3912956	1.12	1406265	1.60	9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-, ethyl ester
148	39.324	819104	0.23	364058	0.41	Octadecanenitrile
149	39.450	5641063	1.62	1803167	2.05	9-Octadecenoic acid, methyl ester, (E)-
150	39.568	3976697	1.14	780344	0.90	9-Octadecenoic acid, methyl ester (CAS)

Peak#	R Time	Area	Area%	Height	Height%	Name
151	39.670	374274	0.11	200730	0.23	Nonadecyl trifluoroacetate
152	39.844	1120716	0.32	420390	0.48	Eicosane
153	40.032	27276796	7.81	3740915	4.26	9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-
154	40.240	49837527	14.28	5300384	6.04	Octadec-9-enoic acid
155	40.535	3702787	1.06	933207	1.06	Heptadecanamide
156	40.682	8845204	2.53	1460027	1.66	Octadecanoic acid
157	40.899	1975579	0.57	417665	0.48	9,12-Octadecadienoic acid, methyl ester, (E,E)
158	41.152	592111	0.17	144097	0.16	N-METHYLBENADICANAMIDE
159	41.457	319788	0.09	114474	0.13	1-Nonadecene
160	41.623	507012	0.15	186378	0.21	Docosane
161	41.921	853146	0.24	260394	0.30	Isopropyl linoleate
162	42.080	1364028	0.39	434083	0.49	HAIRNETT
163	42.193	677503	0.19	148328	0.17	HAIRNETT
164	42.617	423344	0.12	150211	0.17	Octadecanoic acid, 2-propenyl ester
165	42.950	798257	0.23	209018	0.24	Octadecanenitrile
166	43.109	394468	0.11	118240	0.13	2-Nonadecanone
167	43.173	293893	0.08	103768	0.12	1-Nonadecene
168	43.334	2171591	0.62	626626	0.71	Z-7-Hexadecenal
169	43.598	1719025	0.49	314021	0.36	9-Octadecanamide (CAS)
170	44.006	818529	0.23	236405	0.27	Octadecanamide
171	44.765	332015	0.10	102880	0.12	Octyl chloride
172	44.996	205743	0.06	79667	0.09	Eicosane
173	45.894	259888	0.07	95070	0.11	Octadecanoic acid, 2-propenyl ester
174	46.282	588828	0.17	202882	0.23	Octadecanenitrile
175	46.303	275162	0.08	84946	0.10	2-Pentadecanone, 6,10,14-trimethyl-
176	46.595	260534	0.07	85990	0.10	Erucic acid
177	46.715	1183039	0.34	416286	0.47	Docosanoic acid, methyl ester (CAS)
178	47.300	329602	0.09	79024	0.09	Octadecanamide
179	47.848	360879	0.09	49914	0.05	Tetradecanal, O-methyltetra-
180	48.243	77249	0.02	24749	0.03	Tricosanoic acid, methyl ester
181	48.932	205895	0.06	69036	0.08	Octadecanoic acid, 2-propenyl ester
182	49.365	211494	0.06	70199	0.09	Nonadecanenitrile
183	49.707	799819	0.22	245935	0.28	Tetradecanoic acid, methyl ester
184	51.734	520745	0.15	158994	0.18	Cholest-3,5-diene
185	52.304	115161	0.03	35290	0.04	Hexatriacontane
186	52.749	250324	0.08	90779	0.10	Stigmaster-5-en-3-ol, (3 beta)- (CAS)
187	53.625	834650	0.24	217729	0.25	Stigmaster-5,22-dien-3-ol, acetate, (3 beta)-, 222
188	53.956	737044	0.21	194835	0.22	Stigmaster-5-en-3-ol, (3 beta)- (CAS)
189	54.388	4247438	1.22	1178496	1.34	Stigmaster-5-en-3-ol, oleate
190	54.775	142547	0.04	40805	0.05	alpha-Tocopherol-3-mu-D-mannoside
191	56.293	209612	0.06	43173	0.05	Stigmasterol
192	57.004	1253337	0.37	294703	0.34	gamma-Sitosterol
193	58.479	314739	0.09	66397	0.08	Stigmaster-4-en-3-one
		349036920	100.00	87747634	100.00	

EK-2 (3 NOLU NUMUNE)

 ODTÜ Petrol Araştırma Merkezi Üniversiteler Mah. Dumlupınar Blv. No:1 06800 Çankaya/Ankara Tel: 0(312) 2102897 / Fax: 0(312) 2105668 e-posta: petrol@metu.edu.tr		
DENEY RAPORU <i>Testing Report</i>		21-643-16439 01.22
Müşterinin Adı / Adresi <i>Customer name / address</i>		
Prof. Dr. Mustafa Acaroğlu/Konya		
İstek Numarası <i>Order No</i>		
PAL Referans No		
16439		
Numunenin Adı ve Tanımı <i>Name and identity of test item</i>		
Sıvı Pirolliz		
Numunenin Kabul Tarihi <i>The date of receipt of test item</i>		
12.01.2022		
Açıklamalar <i>Remarks</i>		
Deneyin Yapıldığı Tarih <i>Date of Test</i>		
19.01.2022		
Raporun Sayfa Sayısı <i>Number of pages of report</i>		
3		
Mühür/Kaşe <i>Seal</i>	Tarih <i>Date</i>	Deney Sorumlusu <i>Person charge of laboratory</i>
	20.01.2022	Yük. Kimyager Nihal YALÇIN
		Onaylayan <i>Head of the Research Center</i>
		Doç. Dr. Çağlar SİNAYUÇ
 Petrol Araştırma Merkezi ODTÜ		



ODTÜ Petrol Araştırma Merkezi

21-643-16439

01.22

Talep Eden : Prof. Dr. Mustafa Acaroğlu Numune Alınan Adres : Konya Selçuk Üniversitesi/Konya

Numune Alınan Şirket : - Numune Alın Yeri : -

Numune Alınış Tarihi : - Numune Kabul Tarihi : 12.01.2022

PAL'e Geliş Tarihi : 31.12.2021 Rapor Tarihi : 20.01.2022

Döner Sermaye No : 21-16-25-3-00-643 PAL Ref. No : 16439

SIVI PİROLİZ

PARAMETRE	YÖNTEM	PAL SONUÇ
Kalorifik Değer (Üst Isıl), cal/g	TS 1740	7716
Kükürt, %(m/m)	TS EN ISO 8754	0,103
Distilasyonla Su Miktarı, %(v/v)	ASTM D95	>25
GC-MS Nitel Analiz (Kütüphane Taraması)	GC-MS	Ek-1

NOT: Numunenin GC-MS Sonucu Ek-1'de verilmiştir. GC-MS (Kütüphane Taraması) CD 'de yer almaktadır. Kükürt değeri ve su miktarı tayini analizleri numune karıştırılarak yapılmıştır. Kalorifik değer analizi numunenin alt fazı ile yapılmıştır. Distilasyonla su analizde su miktarı %60,0 olarak ölçülmüştür.

Değerlendirme:

Doç. Dr. Çağlar SINAYUÇ

Yük. Kimyager Nihal YALÇIN

PAL
Petrol Araştırma Merkezi
ODTÜ

**İşaretili düzeyler akreditasyon kapsamına dahil değildir.

***Numune, analizi talep eden kurum/kisi tarafından alınıp merkezimize gönderilmiştir. Sonuçlar analizi yapılarak numuneye aittir.

Bu rapor laboratuvarın yasal izni olmadan kimses kopyalanıp çoğaltılamaz. İzinsiz ve mübâharat raporlar geçerlidir.Uygunluk beyanında ilginç belirlenmiş değerleri dikkate alınmamaktadır.

This report shall not be reproduced or otherwise in full except with the permission of the laboratory. Testing reports without signature and seal are not valid.

PAL., Petroleum Research Center, Middle East Technical University, 06800 Ankara-TURKEY TEL: (90) (312) 210 2897, 210 5673 Fax: (312) 210 5668

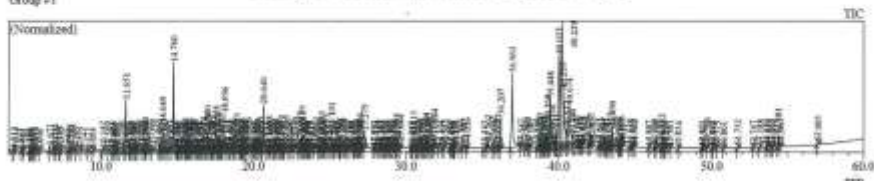


ODTÜ PETROL ARAŞTIRMA MERKEZİ
TEST RAPORU EK-1



Chromatogram C:\GCMSoftware\Data\2022\21-643-py\21-643-16439.gd

Group #1



Peak#	R. Time	Area	Area%	Height	Peak Name
1	4.312	149077	0.05	66292	0.08 3-Hexanone
2	4.414	201948	0.06	82563	0.10 2-Hexanone (CAS)
3	4.832	82107	0.03	29518	0.04 2-Hexanol (CAS)
4	4.983	143799	0.04	59754	0.06 1-Octene
5	5.390	89804	0.03	50612	0.06 Octane (CAS)
6	5.415	183327	0.06	50964	0.06 Pyridine, 2-methyl-
7	5.521	224405	0.07	56665	0.07 Cyclooctane, ethenyl-
8	5.595	225384	0.07	76914	0.10 Butane, 2-nitro- (CAS)
9	5.673	472388	0.15	124415	0.16 Isomethyl cyanide
10	5.813	338901	0.11	86099	0.11 CYCLOPENTANONE, 2-METHYL-
11	6.040	94294	0.03	23418	0.03 Cyclopentanone, 3-methyl-
12	6.671	1347834	0.41	260146	0.33 2-Fluoroethanol (CAS)
13	7.014	640227	0.20	243274	0.31 Benzene, ethyl- (CAS)
14	7.075	260729	0.08	77770	0.10 Itaconic acid, 3-methyl- (CAS)
15	7.345	333351	0.10	137777	0.17 Benzene, 1,4-dimethyl- (CAS)
16	7.375	200905	0.06	84827	0.11 1,3-Cyclopentadiene, 5-(1-methylethylidene)-
17	7.883	117122	0.04	30919	0.04 Pyridine, 2,3-dimethyl-
18	7.989	722860	0.22	211420	0.27 Styrene
19	8.148	897559	0.28	239068	0.30 Benzene, 1,2-dimethyl- (CAS)
20	8.389	187523	0.12	132216	0.17 Fluorene, 1-(2-furyl)-
21	8.725	220264	0.07	94405	0.12 1-Nonene
22	9.173	151555	0.05	66766	0.08 Nonane
23	9.494	205540	0.06	62505	0.08 Cyclooctene
24	10.142	562757	0.17	120497	0.15 2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl- (CAS)
25	10.509	301003	0.09	107239	0.13 Benzene, propyl- (CAS)
26	10.805	298166	0.12	113833	0.14 Benzene, (1-methylethyl)- (CAS)
27	10.868	501325	0.15	132287	0.17 Methylcyclopropane, 3,3,4-trimethyl-
28	10.985	132293	0.04	23025	0.03 3-METHYLPENTANOIC ACID
29	11.096	117813	0.04	43076	0.05 Benzene, 1,3,5-trimethyl- (CAS)
30	11.396	840959	0.27	179906	0.23 BENZENE, 1,2,4-TRIMETHYL-
31	11.580	163796	0.05	69394	0.09 2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-
32	11.651	8282401	2.54	2558393	2.97 Phenol (CAS)
33	11.895	205519	0.06	79607	0.09 Isobutane
34	11.960	494701	0.15	130454	0.16 Benzene, 1,3,5-trimethyl- (CAS)
35	12.045	641683	0.20	161822	0.20 Pyrazine, trimethyl-
36	12.253	345969	0.11	109908	0.13 Hexanoic acid (CAS)
37	12.285	186017	0.06	65444	0.06 2-Cyclopenten-1-one, 1,4-dimethyl-
38	12.440	402915	0.12	158416	0.20 1-Decene (CAS)
39	12.660	497702	0.15	110471	0.14 Benzene, 1-methoxy-4-methyl- (CAS)
40	12.839	535930	0.10	149081	0.18 DECANOL
41	12.900	865175	0.27	316798	0.40 2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-
42	12.960	400265	0.12	148934	0.19 Benzene, 1-(1-ethoxy-1,3-propenyl)-
43	13.177	161083	0.05	55965	0.07 Isobutane
44	13.380	752564	0.23	227232	0.29 1H-Indene, 1-chloro-2,3-dihydro-
45	13.830	943974	0.29	213962	0.27 3,8-Dibenzoyl-1-nitro-3,6,8-triazabicyclo[4.3.1]
46	13.916	476179	0.15	135761	0.17 2-Cyclopenten-1-one, 2,3,4-trimethyl- (CAS)
47	14.049	3661968	1.13	1263445	1.59 Phenol, 2-methyl-
48	14.143	817379	0.25	250624	0.32 Benzene, butyl- (CAS)
49	14.256	172861	0.05	52843	0.07 Benzene, 1,4-diethyl-
50	14.467	638665	0.20	160482	0.20 Benzene, 1-methyl-2-propyl-
51	14.621	877071	0.27	213948	0.27 3-Quinacridinol
52	14.760	15357625	4.72	4957803	3.10 Phenol, 2-methoxy-
53	14.928	391594	0.12	99988	0.13 Pyrazine, 3-ethyl-2,5-dimethyl- (CAS)
54	15.039	167764	0.05	57472	0.07 Benzoic acid, methyl ester (CAS)
55	15.060	95080	0.03	46797	0.06 Benzene, 1,2,3,4-tetramethyl- (CAS)
56	15.171	422589	0.13	111216	0.14 Cyclohexanone, 4-ethenyl- (CAS)
57	15.256	291999	0.09	88571	0.11 2-Nonanone (CAS)
58	15.401	578752	0.17	115410	0.14 3-Methyl-1H-indazole
59	15.483	752973	0.23	248640	0.31 Phenol, 2,6-dimethyl-
60	15.541	301840	0.09	122024	0.15 Benzofuran, 2-methyl-
61	15.624	62136	0.02	28050	0.04 10-Chloro-1-dimethyl, trifluoroacetate
62	15.702	250667	0.08	96889	0.12 2,5-Cyclohexanedione, 1,4-dione, 2,3,5,6-tetra-
63	15.747	573840	0.14	155741	0.20 Benzimidazole (CAS)
64	15.821	737279	0.23	285535	0.36 1-Indanone

Peak#	R Time	Area	Area%	Height	Height%	Name
65	15.889	46589	0.01	20679	0.03	2,3,4,5-TETRAMETHYL-2-CYCLOPENTEN-
66	16.038	399032	0.12	124227	0.16	Cyclohexene, (1-methylcyclohex-1-en-1-yl)-
67	16.195	561239	0.17	197360	0.23	Undecane (CAS)
68	16.264	215492	0.07	92679	0.12	1-Undecene
69	16.342	40622	0.03	22971	0.04	5-METHYL-6,7-DIHYDRO-4H-CYCLOP-
70	16.437	135023	0.04	49782	0.06	Octanoic acid, methyl ester (CAS)
71	16.526	254747	0.08	92256	0.12	Pyrazine, 2-ethyl-3-methyl- (CAS)
72	16.639	148766	0.05	64720	0.08	1H-Indole, 2,3-dihydro-4-methyl-
73	16.714	990012	0.30	304561	0.38	Phenol, 2-ethyl-
74	16.833	990220	0.30	205979	0.26	2-Methylindole
75	16.980	2432634	0.75	832803	1.05	Phenol, 3,5-dimethyl- (CAS)
76	17.049	1585835	0.49	421766	0.53	Phenol, 2,5-dimethyl- (CAS)
77	17.202	390485	0.12	106744	0.13	2a,4a,6a,6b-Tetrahydrocyclopenta[cd]pyrazine
78	17.275	203231	0.06	62090	0.08	2-Methylindole-3-ol
79	17.330	246093	0.08	97613	0.12	4-Methylbenzoic acid, N-(2-hydroxy-5-methoxy
80	17.407	1088340	0.34	360073	0.45	Benzene, pentyl-
81	17.558	2601734	0.80	816396	1.03	Phenol, 4-ethyl-
82	17.649	1959913	0.60	494596	0.62	Phenol, 3,4-dimethyl- (CAS)
83	17.718	1365540	0.42	491099	0.62	Naphthalene
84	17.831	393969	0.12	152175	0.19	Phenol, 2,5-dimethyl- (CAS)
85	17.876	678811	0.21	232208	0.29	Cresol
86	17.932	516907	0.16	136984	0.17	Pyrazine, 2-methyl-4-(1-propenyl)-, (E)- (CAS)
87	18.096	4394065	1.41	1694176	2.12	2-Methoxy-5-methylphenol
88	18.315	997139	0.31	175937	0.22	Phenol, 3,4-dimethyl- (CAS)
89	18.404	455543	0.14	123249	0.15	2-Decanone (CAS)
90	18.512	686003	0.21	144204	0.18	2,4,5-tri-2,3,5-trimethylphenol
91	18.668	370657	0.11	88877	0.11	Benzofuran, 4,7-dimethyl-
92	18.748	703676	0.22	241519	0.30	Benzonaphthalene (CAS)
93	18.913	2534078	0.78	469122	0.59	7-Hydrodecene, 17-chloro-
94	19.050	319724	0.10	96765	0.12	Benzene, (1,2-dimethyl-1-propenyl)-
95	19.179	368201	0.09	67600	0.08	Quinoline (CAS)
96	19.212	168409	0.05	86953	0.11	Phenol, 2-nonyl- (CAS)
97	19.266	680427	0.21	249958	0.31	Dodecane
98	19.367	246038	0.23	203175	0.25	Phenol, 3-(1-methylcyclohex-1-en-1-yl)- (CAS)
99	19.415	283497	0.09	127341	0.16	2,3-Dimethoxytoluene
100	19.484	501029	0.15	131731	0.17	Phenol, 2,3,6-trimethyl-
101	19.626	843138	0.26	269404	0.34	Benzene, 1-ethyl-4-methoxy-
102	19.773	648489	0.20	148393	0.19	1,3,5-Trimethyl-6-methylene-cyclohexene
103	19.954	266956	0.08	65906	0.08	1-Naphthol, 1,2,3,4-tetrahydro-2-methyl-
104	20.106	669921	0.20	143123	0.18	1H-Inden-1-one, 2,3-dihydro- (CAS)
105	20.185	148627	0.05	69241	0.09	Naphthalene, 1,2-dihydro-4-methyl-
106	20.240	411291	0.13	177856	0.22	Phenol, 4-propyl-
107	20.272	1025753	0.32	191939	0.24	Phenol, 2-ethyl-4-methyl-
108	20.463	1348629	0.41	524249	0.41	Benzonaphthalene
109	20.571	326832	0.10	139532	0.15	Phenol, 2,3,5-trimethyl- (CAS)
110	20.640	8623559	2.64	2112278	2.66	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy- (CAS)
111	20.855	161523	0.05	42718	0.05	2,2-Dimethylindane, 2,3-dihydro-
112	21.068	1060920	0.32	327394	0.41	Naphthalene, 3-methyl- (CAS)
113	21.180	232758	0.07	61842	0.08	Cyclohexanone, 2-(2-butenyl)-
114	21.232	447374	0.14	92472	0.12	1H-Indene-4-methanol, 2,3-dihydro-1,1-dimeth
115	21.345	347938	0.11	108002	0.14	2-Undecanone (CAS)
116	21.414	612097	0.19	214937	0.27	Naphthalene, 3-methyl- (CAS)
117	21.474	253727	0.07	80290	0.10	3,5-Diisopropyl-p-methoxy-1,8(10)-dione
118	21.651	841955	0.26	154915	0.19	5,8-Dimethyl-4-(2-propenyl)cyclohexa-2,5-dien
119	21.739	195065	0.06	92963	0.12	Phenol, diethyl- (CAS)
120	21.799	1017993	0.31	348606	0.44	1-Tetradecene
121	21.918	163778	0.05	45157	0.06	1,2,4-Methoxy-1H-cyclobuta[3,1-c]cyclopenta[4,1-d]
122	21.979	115900	0.04	46001	0.05	Phenol, 4-butyl- (CAS)
123	22.115	1328619	0.41	346830	0.44	Hexadecane
124	22.297	906094	0.28	221093	0.28	Phenol, 2,6-dimethyl- (CAS)
125	22.406	176433	0.05	45292	0.08	1-Undecanol (CAS)
126	22.625	429105	0.13	79840	0.10	(6-Hydroxymethyl)-2,3-dimethylphenylmethane
127	22.749	1098806	0.31	271597	0.34	3-Allyl-6-methoxyphenol
128	22.965	324548	0.10	94423	0.12	2-METHOXY-4-ETHYL-6-METHYLPHENOL
129	23.087	1553655	0.48	510517	0.64	Phenol, 2-methoxy-4-propyl-
130	23.189	2518229	0.71	754537	0.97	1H-Indole, 3-methyl-
131	23.260	274903	0.08	125078	0.16	1,7-BIPHENYL
132	23.328	742323	0.23	218237	0.27	Benzene, heptyl-
133	23.456	288441	0.09	96287	0.12	1-Methyl-2-(4-oxocyclohex-1-en-1-yl)benzene
134	23.518	205504	0.06	72295	0.09	3,4,4-Dibenzobenzene, acid, undecyl ester
135	23.590	209869	0.06	43565	0.05	3-Methylindan-1-one
136	23.675	145175	0.04	67996	0.09	3-Methylindan-1-one
137	23.725	288407	0.09	69997	0.09	Naphthalene, 1-ethyl-
138	23.823	521738	0.10	66944	0.08	1H-Indene-1,3(2H)-dione, 2-methyl-
139	24.051	1071539	0.33	267402	0.34	trans-Isogerol
140	24.246	438885	0.13	90348	0.08	17-(4-DIMETHYLAMINO-BENZYLIDENE
141	24.369	562539	0.17	150390	0.17	Naphthalene, 1,5-dimethyl-
142	24.485	1453184	0.45	521289	0.66	1-Tetradecene
143	24.560	142227	0.04	43134	0.05	Benzonitrile, 2,6-diethyl-
144	24.695	317469	0.10	79467	0.10	2,3-Dihydro-6-methyl-1H-1,5-benzodiazepin-
145	24.773	1209949	0.37	391337	0.49	Tetradecane (CAS)
146	24.897	435622	0.13	106217	0.13	1,2,3-Trimethoxybenzene
147	25.101	2639333	0.81	919493	1.16	trans-Isogerol
148	25.203	274118	0.08	68416	0.09	Naphthalene, 1,3-dimethyl-
149	25.296	278518	0.09	68893	0.09	Benzaldehyde, 2,3,4,4-tetramethyl-
150	25.365	213848	0.07	46177	0.06	CH ₃ -alkyl-benzene

Peak#	R.Time	Area	Area%	Height	Height%	Name
151	25.510	225864	0.07	41522	0.05	Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl)- (CAS)
152	25.642	572296	0.18	187473	0.24	1H-Indole, 1-ethyl-
153	25.710	326105	0.10	98563	0.12	3-Methoxy-N-methylamine
154	25.838	872560	0.27	175448	0.22	1H-Indole, 2,3-dimethyl-
155	26.003	619782	0.19	148272	0.19	Benzene, acetyl-
156	26.121	371473	0.11	82970	0.10	Benzene, (1-methylheptyl)-
157	26.290	286800	0.09	44805	0.06	Benzimidazole, 2,3,4,5-tetramethyl-
158	26.416	155967	0.05	56426	0.07	Benzimidazole, 4,5,6,7-tetramethyl-
159	26.570	241898	0.07	71597	0.09	1-Azobicyclo[2.2.2]octane-2-carboxylic acid, ;
160	26.652	202202	0.06	61739	0.08	1-Isobutyl-3-propargyloxy carbonyl-, pentadecanoic acid, methyl ester (CAS)
161	26.725	622453	0.19	144345	0.18	Parax, 2,5-dibutyl-
162	26.860	279513	0.08	77756	0.10	1-Tetradecanol
163	26.909	544409	0.11	111596	0.14	4-ethyl-2-pyrrolidinone
164	27.069	1057211	0.32	403790	0.51	1-Pentadecanol
165	27.090	210354	0.06	77952	0.10	2,2-DIMETHYL-5-PHENYL-7-HENONE
166	27.279	2187523	0.67	804846	1.01	Hexadecane
167	27.895	259971	0.08	68269	0.09	alpha-Coprene
168	27.974	165977	0.05	50406	0.06	Naphthalene, 1,6,7-trimethyl-
169	28.189	560955	0.11	88106	0.11	9H-Fluorene (CAS)
170	28.305	210869	0.06	55722	0.07	Diazododecane-7,9-dimethylselenoxide
171	28.382	227026	0.07	72855	0.09	Glycol alcohol, trifluoroacetate
172	28.532	277533	0.09	99239	0.12	Benzene, isopropyl-
173	28.622	407544	0.13	99582	0.12	Hexane, 2-phenyl-3-propyl-
174	28.735	150755	0.05	56333	0.07	1,19-Eicosadecane
175	28.858	380425	0.12	82018	0.10	5-Tetradecene-1-ol, acetate, (Z)-
176	28.955	467655	0.14	118808	0.15	Cyclododecane, (Z)-
177	29.082	365283	0.11	115644	0.14	7-Hydroxyheptane, 1-chloro- (CAS)
178	29.203	600094	0.20	135842	0.17	alpha-Tetradecene-1-ol
179	29.318	192777	0.06	67968	0.09	Benzene, (1-methylheptyl)-
180	29.395	1076737	0.33	397201	0.50	1-Hexadecane (CAS)
181	29.470	225623	0.07	72922	0.09	[1,1'-Biphenyl]-4-carbonyl chloride (CAS)
182	29.644	938945	0.29	337749	0.42	Hexadecane
183	30.342	175583	0.05	36125	0.07	Phenylacetylenic acid, 4-hydroxy-5-methoxy-
184	30.458	179796	0.05	39850	0.05	1,3,4,5-Z-10-Hexadecanone
185	30.513	1735669	0.53	518980	0.65	Furkylidene phenylhydrazones
186	30.695	207715	0.06	51250	0.06	9-Hexadecene-1-ol, (Z)-
187	30.750	190883	0.06	62274	0.08	Dodecane, 2-cyclohexyl-
188	30.902	907135	0.28	148080	0.19	Benzene, decyl-
189	30.996	313146	0.10	106077	0.13	N-(2,2-Diphenylethyl)benzamide
190	31.072	714186	0.22	207820	0.26	3-Heptadecene, 1-bromo-
191	31.216	307547	0.12	115346	0.15	Cyclododecane, 1-methyl-
192	31.301	1809187	0.55	476538	0.60	3-Heptadecene, (Z)-
193	31.435	1541798	0.47	404597	0.51	3-Heptadecene, (Z)-
194	31.518	621295	0.19	174449	0.22	Benzene, (1-methyldecyl)- (CAS)
195	31.655	1169566	0.36	265927	0.33	1-Nonadecane
196	31.770	255254	0.07	60392	0.08	10-Chloro-1-decanol, heptafluorobutyrate
197	31.884	4879859	0.58	629232	0.79	Heptadecane
198	32.172	238071	0.07	92192	0.12	9-Eicosyne
199	32.423	121855	0.04	39120	0.05	Phenanthrene (CAS)
200	32.555	276357	0.08	105574	0.13	Acetylsalicylic acid, undecyl ester
201	32.982	311204	0.10	104104	0.13	3-Heptadecene, 1-bromo-
202	33.018	217453	0.07	56714	0.07	Undecane, 2-cyclohexyl-
203	33.115	125548	0.04	40322	0.05	Phenol, 4,4'-trimethyl-4'-hydroxy-
204	33.178	169740	0.06	81575	0.10	Benzene, undecyl-
205	33.251	382069	0.12	118267	0.15	(3-Methylphenyl)acetic acid, 2-methylbutyl ethyl ester
206	33.586	496682	0.14	128497	0.16	2-Propenoic acid, 3-[4-(acetyloxy)-3-methoxyphenyl]-
207	33.802	546752	0.17	188323	0.24	1-Nonadecene
208	34.016	555090	0.17	212031	0.27	Octadecane (CAS)
209	35.143	273250	0.08	56996	0.07	9-Octadecanone
210	35.362	978653	0.30	322992	0.41	Hexadecanenitrile
211	35.665	985201	0.30	284594	0.36	2-Heptadecanone
212	35.850	416520	0.13	147905	0.19	1-Nonadecene
213	36.047	1007830	0.31	365253	0.46	Eicosane
214	36.207	4116032	1.26	1566231	1.97	Hexadecanoic acid, methyl ester (CAS)
215	36.591	19821145	6.09	3489043	4.39	alpha-Hexadecanoic acid
216	37.547	162373	0.03	31756	0.04	ETHYLPENTADECYLKETONE
217	37.800	378367	0.12	136008	0.17	1-Nonadecene
218	37.986	461154	0.14	172845	0.22	Eicosane
219	38.146	147263	0.05	40192	0.08	Heptadecanoic acid, methyl ester
220	38.388	350241	0.11	134549	0.17	9-Octadecanenitrile
221	38.773	1284950	0.39	376763	0.47	Octanitrile
222	38.864	758352	0.23	224497	0.28	Octanitrile
223	38.979	702398	0.22	150081	0.20	Eicos-9-ene-1,20-diacetate
224	39.059	706902	0.22	216620	0.30	Octadecanoic acid, 2-propenyl ester
225	39.110	411373	0.13	117620	0.15	8-D MENTHYL ACETATE
226	39.248	3382895	1.04	1212698	1.52	9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-, methyl ester
227	39.320	554147	0.17	266226	0.33	Octadecanenitrile
228	39.448	6008236	2.12	2284613	2.87	9-Octadecenoic acid, methyl ester (E)-
229	39.566	3605513	1.13	757717	0.92	9-Octadecenoic acid, methyl ester (CAS)
230	39.771	284110	0.09	88777	0.12	Heptane, 2,6-diphenyl-3-methyl-
231	39.841	804961	0.25	291638	0.37	Eicosane
232	40.015	2677275	0.84	4289342	5.39	11,13-Eicosadienoic acid, methyl ester
233	40.229	40418539	12.42	5820405	7.32	OCTADEC-9-ENOIC ACID
234	40.295	15179429	4.66	2659614	3.34	9-OCTADEC-9-ENOIC ACID
235	40.527	1835490	1.18	838294	1.05	Hexadecanenitrile
236	40.674	11903400	3.66	1918188	2.40	Octadecanoic acid

Peak#	R. Time	Area	Area%	Height	Height%	Name
237	40.806	2731190	0.84	487174	0.61	9,12-Octadecadecanoic acid, methyl ester, (E,E)
238	41.147	1462800	0.45	247599	0.31	N-METHYLHEXADECANAMIDE
239	41.295	563579	0.11	84117	0.11	14-Octadecanal
240	41.453	310916	0.10	82097	0.10	1-Noradecene
241	41.543	200438	0.06	61941	0.08	ethyl-4(14)-en-1-one
242	41.620	275987	0.08	104230	0.13	Eicosane
243	41.923	462265	0.14	142751	0.18	Isopropyl linoleate
244	42.075	770816	0.24	260527	0.33	HAIRNFETT
245	42.185	305987	0.09	83868	0.11	HAIRNFETT
246	42.611	288953	0.09	103905	0.13	Octadecanoic acid, 2-propenyl ester
247	42.763	395634	0.12	98348	0.12	Heptadecanoic acid, 8-oxo-, methyl ester (CAS)
248	42.941	613928	0.19	380052	0.20	Octadecanenitrile
249	43.107	237997	0.07	82285	0.10	2-Noradecanone
250	43.170	141962	0.04	53996	0.07	1-Noradecene
251	43.333	1391649	0.43	383930	0.48	7-tetradecanal, (Z)-
252	43.490	3380801	1.04	913396	1.17	Eicosanoic acid, methyl ester
253	43.596	1169273	0.36	280814	0.27	9-OCTADECENAMIDE
254	43.926	181426	0.06	59512	0.07	Cyclododecanone, oxime
255	44.005	512583	0.16	163088	0.21	Octadecanamide
256	44.076	377258	0.18	194344	0.24	N-METHYLOCTADECANAMIDE
257	44.197	149586	0.05	51916	0.07	N-METHYLOCTADECANAMIDE
258	44.620	576747	0.18	77960	0.10	N-METHYLHEXADECANAMIDE
259	44.820	479111	0.15	87960	0.11	9-Octadecanamide, N,N-dimethyl-
260	44.960	322307	0.10	64309	0.08	Pentadecane, 2,6,10,14-tetramethyl- (CAS)
261	45.887	126132	0.04	51268	0.06	Octadecanoic acid, 2-propenyl ester
262	46.279	425121	0.13	141753	0.18	Octadecanenitrile
263	46.388	203942	0.06	63655	0.08	2-Noradecanone
264	46.712	1145804	0.35	378949	0.48	Docosanoic acid, methyl ester (CAS)
265	46.821	521099	0.10	109852	0.13	D-Pentyl alcohol
266	46.926	253160	0.07	73760	0.09	6,11-Dimethyl-1-octadecene
267	47.029	197876	0.06	39824	0.05	Pyrimidine, 1-(1-octadecyl)-
268	47.301	221003	0.07	68896	0.09	9-Octadecanamide, (Z)- (CAS)
269	47.834	112398	0.03	31294	0.04	N-METHYLHEXADECANAMIDE
270	49.371	207650	0.06	63988	0.08	Nonadecanenitrile
271	49.503	105251	0.03	32831	0.04	Pyrimidine, 1-(1-oxo-9,11-octadecadienyl)-, 1-
272	49.706	496670	0.15	181809	0.23	Tetradecanoic acid, methyl ester
273	50.042	198059	0.06	62093	0.08	1,2-Cyclohexanedicarboxylic acid, diethyl est
274	50.139	150219	0.05	40642	0.05	Hexahydrophthalic(3,2-b)pyridine-6-one
275	50.375	112717	0.03	33093	0.04	2-Isobutyl-4-carboxylic acid, 1-(R)-hydroxy
276	50.891	121909	0.04	23304	0.03	N-METHYLOCTADECANAMIDE
277	51.732	350470	0.11	103228	0.13	Cholest-5-en-3-ol (3 beta)-, acetate (CAS)
278	52.747	108407	0.03	38363	0.05	Stigmaster-5-en-3-ol, (3 beta)- (CAS)
279	53.148	272000	0.08	75257	0.09	Ergost-5-en-3-ol, (3 beta)-
280	53.621	423033	0.13	106444	0.13	Stigmasta-5,22-dien-3-ol, acetate, (3 beta)-, 22Z
281	53.719	235698	0.07	65513	0.08	4-Hydroxycholesterol-4-en-3-one
282	53.955	395891	0.10	83022	0.10	Stigmaster-5-en-3-ol, oleate
283	54.096	177443	0.05	47345	0.06	Cholesta-4,6-dien-3-ol, lanonate, (3 beta)-4C
284	54.383	2189086	0.67	589622	0.74	Stigmaster-5-en-3-ol, oleate
285	54.566	199833	0.06	36474	0.05	3,5-Cyclo-33-nangungost-24(28)-ene, 6-metha-
286	57.003	555302	0.17	122775	0.15	gamma-Sitosterol
		325433881	100.00	79542064	100.00	

EK-3 (4 NOLU NUMUNE)

		ODTÜ Petrol Araştırma Merkezi Üniversiteler Mah. Dumlupınar Blv. No:1 06800 Çankaya/Ankara Tel: 0(312) 2102897 / Fax: 0(312) 2105668 e-posta: petrol@metu.edu.tr		
		DENEY RAPORU <i>Testing Report</i>		
		21-643-16436		
		01.22		
Müşterinin Adı / Adresi <i>Customer name / address</i>		Prof. Dr. Mustafa Acaroğlu/Konya		
İstek Numarası <i>Order No</i>	PAL Referans No 16436	ODTÜ Döner Sermaye No 21-16-25-3-00-643		
Numunenin Adı ve Tanımı <i>Name and identity of test item</i>		Sıvı Piroлиз		
Numunenin Kabul Tarihi <i>The date of receipt of test item</i>		12.01.2022		
Açıklamalar <i>Remarks</i>				
Deneyin Yapıldığı Tarih <i>Date of Test</i>		18.01.2022		
Raporun Sayfa Sayısı <i>Number of pages of report</i>		3		
Mühür/Kaşe <i>Seal</i>	Tarih <i>Date</i>	Deney Sorumlusu <i>Person charge of laboratory</i>	Onaylayan <i>Head of the Research Center</i>	
	20.01.2022	Yük. Kimyager Nihal YALÇIN	Doç. Dr. Çağlar SINAYUÇ	
				



ODTÜ Petrol Araştırma Merkezi

21-643-16436

01.22

Talep Eden : Prof. Dr. Mustafa Acaroğlu Numune Alınan Adres : Konya Selçuk Üniversitesi/Konya

Numune Alınan Şirket : - Numune Alın Yeri : -

Numune Alınış Tarihi : - Numune Kabul Tarihi : 12.01.2022

PAL'e Geliş Tarihi : 31.12.2021 Rapor Tarihi : 20.01.2022

Döner Sermaye No : 21-16-25-3-00-643 PAL Ref. No : 16436

SIVI PİROLİZ

PARAMETRE	YÖNTEM	PAL SONUÇ
Kalorifik Değer (Üst Isıl), cal/g	TS 1740	7144
Kükürt, %(m/m)	TS EN ISO 8754	0,049
Distilasyonla Su Miktarı, %(v/v)	ASTM D95	>25
GC-MS Nitel Analiz (Kütüphane Taraması)	GC-MS	Ek-1

NOT: Numunenin GC-MS Sonucu Ek-1'de verilmiştir. GC-MS (Kütüphane Taraması) CD 'de yer almaktadır. Kükürt değeri ve su miktarı tayini analizleri numune karıştırılarak yapılmıştır. Kalorifik değer analizi numunenin alt fazı ile yapılmıştır. Distilasyonla su analizde su miktarı %90,0 olarak ölçülmüştür.

Değerlendirme:

Doç. Dr. Çağlar SINAYUÇ

Yük. Kimyager Nihal YALÇIN

PAL
Petrol Araştırma Merkezi
ODTÜ

*Ticari değerler akreditasyon kapsamına dâhil değildir.

**Yazı, analiz talep eden kurum/kuruluş tarafından talep merkezimize gönderilmiştir. Sonuçlar analiz yapılan numuneye aittir.

Bu rapor laboratuvarımız yazılı izin alınmadan kopyalanıp çoğaltılamaz. İmza ve mühürsüz raporlar geçerli değildir. Uygunluk beyanında ölçülen belirlenmiş değerleri dikkate alınmamaktadır.

This report shall not be reproduced other than in full except with the permission of the laboratory. Testing reports without signature and seal are not valid.

PAL - Petrols Research Center, Middle East Technical University, 06890 Ankara-TURKEY. Tel: (90) (312) 210 2897, 210 5678 Fax: (312) 210 5668

Peak#	R Time	Area	Area%	Height	Height%	Name
65	16.534	481094	0.20	176756	0.23	CITRONELLA
66	16.650	195008	0.08	92290	0.12	1H-Indole, 2,3-dihydro-4-methyl-
67	16.734	1125932	0.46	327068	0.44	Phenol, 2-ethyl- (CAS)
68	16.839	1156825	0.48	224528	0.30	2-Methylindole
69	16.948	2278570	0.94	787042	1.06	Phenol, 3,5-dimethyl- (CAS)
70	17.056	1421280	0.58	398492	0.54	Phenol, 2,6-dimethyl-
71	17.213	168132	0.07	76194	0.10	Benzene, (1-methylethyl-2-propenyl)-
72	17.332	627669	0.26	191407	0.26	4-Pyridinamine, N,N,2,6-tetraethyl-
73	17.413	1577082	0.65	634409	0.86	Benzene, pentyl-
74	17.568	2214785	0.91	748349	1.01	Phenol, 4-ethyl-
75	17.683	2892678	1.19	822168	0.70	2-Methoxybenzyl alcohol
76	17.884	406172	0.17	182362	0.25	Cresol
77	18.106	6697225	2.72	2665054	3.59	Cresol
78	18.283	292342	0.12	112278	0.15	DODECANOIC ACID
79	18.326	488376	0.20	149083	0.19	Phenol, 3,4-dimethyl-
80	18.414	777431	0.31	124564	0.17	2-Decanone (CAS)
81	18.521	894993	0.37	142022	0.19	Phenol, 2,3,6-trimethyl- (CAS)
82	18.756	652945	0.27	270231	0.36	Benzene,propanenitrile (CAS)
83	18.923	1587961	0.64	782354	1.06	7-Isopropylcyclohexane, 17-chloro-
84	19.058	231870	0.10	93223	0.13	Benzene, (1,2-dimethyl-1-propenyl)-
85	19.272	574361	0.24	270788	0.37	Dodecane
86	19.382	168169	0.07	74310	0.10	Cyclododecane
87	19.375	383247	0.16	144240	0.19	Phenol, 2-ethyl-4-methyl- (CAS)
88	19.416	315469	0.13	157796	0.21	2,3-Dimethylcyclohexane
89	19.635	693942	0.29	246809	0.33	Benzene, 1-ethyl-4-methoxy-
90	19.777	854915	0.35	242627	0.33	11-Octadecanitrile
91	20.115	675387	0.28	162888	0.22	1H-Inden-1-one, 2,5-dihydro-
92	20.471	1240123	0.51	414732	0.56	Benzene, hexyl-
93	20.648	7352739	3.02	2866474	3.78	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy- (CAS)
94	21.017	742254	0.31	299922	0.40	Naphthalene, 2-methyl- (CAS)
95	21.245	417573	0.17	98396	0.13	1H-Indene-4-methanol, 2,3-dihydro-1,3-dimethyl-
96	21.357	428238	0.18	130779	0.18	2-Undecanone (CAS)
97	21.424	594989	0.24	265902	0.28	Naphthalene, 2-methyl-
98	21.635	562516	0.23	119794	0.16	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-6,7-dimethyl-
99	21.806	1303724	0.54	495528	0.67	1-Tridecene
100	22.122	1177082	0.48	417349	0.56	Tridecane (CAS)
101	22.384	591544	0.24	220218	0.30	Phenol, 2,6-dimethoxy- (CAS)
102	22.736	1024560	0.42	375051	0.51	3-Allyl-6-methoxyphenol
103	22.973	215048	0.10	91772	0.12	2-METHOXY-4-ETHYL-6-METHYLPHENOL
104	23.096	1590389	0.65	645596	0.87	Phenol, 2-methoxy-4-propyl-
105	23.197	2451080	1.01	792456	1.07	1H-Indole, 3-methyl-
106	23.331	641195	0.26	261733	0.35	Benzene, heptyl- (CAS)
107	23.463	344600	0.14	112356	0.15	1-Methyl-2-methylbenzene
108	23.523	147563	0.06	64965	0.09	3,4-Dichlorobenzoic acid, methyl ester
109	24.066	831014	0.34	333971	0.45	trans-Isosagranol
110	24.376	389864	0.16	113341	0.15	Naphthalene, 1,3-dimethyl-
111	24.491	1752994	0.71	703720	0.95	1-Tetradecene
112	24.780	1112208	0.46	431222	0.58	Tetradecane (CAS)
113	25.110	3520906	1.45	1307131	1.84	trans-Isosagranol
114	25.651	539235	0.22	185110	0.25	1H-Indole, 1-ethyl-
115	25.722	359171	0.14	97658	0.13	3-Methoxy-4-methylbenzidine
116	25.851	733604	0.31	161115	0.22	1H-Indole, 2,5-dimethyl-
117	26.008	765798	0.31	198266	0.27	Benzene, octyl-
118	27.017	1237210	0.51	510795	0.69	1-Pentadecene
119	27.384	2583472	1.06	998147	1.35	Hexadecane
120	28.338	308841	0.13	118195	0.16	Benzene, nonyl-
121	28.628	383679	0.16	120722	0.16	Hexane, 2-phenyl-2-propyl-
122	28.736	148887	0.06	55380	0.07	Bicyclo[4.1.0]heptane, 3-methyl-7-phenyl-
123	28.863	520967	0.21	122814	0.17	5-Tetradecene-1-ol, acetate, (Z)-
124	28.964	520936	0.22	158719	0.21	Cyclododecane, (Z)-
125	29.088	389691	0.16	128915	0.17	7-Heptadecene, 1-chloro- (CAS)
126	29.211	619629	0.25	144599	0.20	1-Octadecene (CAS)
127	29.325	145674	0.06	57239	0.08	Benzene, (1-methylcyclopropyl)-
128	29.460	1268772	0.52	525426	0.71	1-Hexadecene (CAS)
129	29.630	1651927	0.67	381395	0.52	Hexadecane
130	30.520	1836434	0.76	672488	0.91	Benzofuro[3,2-b]pyridine-4,3(1H)-one
131	31.079	470832	0.28	277389	0.37	cis-7-Endocan-1-yl acetate
132	31.310	2234913	0.92	648022	0.87	3-Heptadecene, (Z)-
133	31.442	1652634	0.68	452656	0.61	3-Heptadecene, (Z)-
134	31.663	1010992	0.42	288478	0.39	1-Nonadecene
135	31.892	2095165	0.86	730880	0.99	Heptadecane
136	32.179	358768	0.15	132501	0.18	7-Octadecene, 7-methyl-
137	32.563	426753	0.18	147913	0.20	Pentafluoropropionic acid, decyl ester
138	32.911	442647	0.18	149589	0.20	5-Heptadecene, 1-bromo-
139	33.808	659815	0.27	253344	0.34	1-Nonadecane
140	34.023	639736	0.27	233581	0.32	Octadecene (CAS)
141	35.376	1361199	0.56	495195	0.67	Heptadecanitrile
142	36.676	742422	0.31	281282	0.38	2-Heptadecanone
143	36.053	1074465	0.44	415566	0.56	Eicosane
144	36.214	4256562	1.75	1680109	2.27	Hexadecanoic acid, methyl ester (CAS)
145	36.782	278051	0.11	107574	0.15	7,11-Dimethylbodeca-2,6,10-trien-1-ol
146	36.935	6544786	2.69	1686136	2.27	n-Hexadecanoic acid
147	37.192	126357	0.05	50697	0.07	2-Propenoic acid, 2-methyl-, octyl ester
148	37.558	255025	0.10	102479	0.14	HEXADECANOIC ACID, ETHYL ESTER
149	37.806	397620	0.25	201844	0.27	1-Nonadecene
150	37.991	488684	0.20	196029	0.26	Eicosane

Peak#	R Time	Area	Area%	Height	Height%	Name
151	38.594	477836	0.20	184018	0.25	3-Octadecynenitrile
152	38.779	1903594	0.62	512255	0.69	Oleicnitrile
153	38.869	536691	0.22	195656	0.26	Oleicnitrile
154	38.988	421417	0.17	139357	0.19	6,6-Octadecene-1-ol acetate
155	39.064	582405	0.24	272559	0.37	Octadecanoic acid, 2-propenyl ester
156	39.274	5219126	2.15	1906400	2.57	9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z), methyl ester
157	39.330	697121	0.29	372545	0.50	Hepadecanenitrile
158	39.454	7086782	2.92	2208741	2.96	9-Octadecenoic acid, methyl ester, (E)-
159	39.570	3952349	1.63	786475	1.06	9-Octadecenoic acid, methyl ester (CAS)
160	39.646	677729	0.28	292828	0.39	Eicosane
161	40.094	11807495	4.86	2461632	3.32	15-Octadecenoic acid, methyl ester
162	40.176	19581250	7.97	2860212	3.86	OCTADEC-9-ENOIC ACID
163	40.497	3308202	0.94	395584	0.53	Octadecanenitrile
164	40.897	757248	0.31	231938	0.31	9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z), methyl ester
165	41.148	202491	0.08	71182	0.10	N-METHYLHEXADECANAMIDE
166	41.461	462723	0.19	120088	0.16	1-Nonadecene
167	41.547	243386	0.10	66660	0.09	2-Cyclohexeno-1-carboxaldehyde, 2,6,6-trimethyl
168	41.622	374733	0.15	141522	0.19	Eicosane
169	41.924	817903	0.34	261533	0.35	Isopropyl linoleate
170	42.080	1478527	0.61	480710	0.65	HAIRFETT
171	42.195	611515	0.25	152125	0.21	HAIRFETT
172	42.619	517508	0.21	173397	0.24	Octadecenoic acid, 2-propenyl ester
173	42.759	258478	0.09	65957	0.09	Hepadecanoic acid, 8-eno-, methyl ester (CAS)
174	42.956	559109	0.23	147095	0.20	Hepadecanenitrile
175	43.114	329732	0.13	96526	0.13	1-Nonadecene
176	43.176	199700	0.08	80611	0.11	Nonadecyl trifluoroacetate
177	43.338	1300652	0.54	319310	0.43	3-Hexadecenal, (Z)-
178	43.497	3121824	1.28	828715	1.12	Methyl 18-methylhexadecanoate
179	43.606	1126147	0.46	168189	0.22	9-Octadecanamide, (Z)-
180	44.635	513985	0.21	104809	0.14	Octadec-7-en-3-ol, 3,7-dimethyl- (CAS)
181	44.774	529502	0.14	102670	0.14	Oleic chloride
182	44.829	447674	0.18	102367	0.14	9-Octadecanamide, N,N-dimethyl-
183	44.966	367211	0.15	76755	0.10	Hexacosane (CAS)
184	45.897	182125	0.07	76850	0.10	Octadecenoic acid, 2-propenyl ester
185	46.287	409626	0.16	125511	0.17	Octadecanenitrile
186	46.397	224363	0.09	62879	0.08	2-Pentadecanone, 6,10,14-trimethyl-
187	46.547	162489	0.07	56410	0.08	Hexadecane, 2,6,10,14-tetramethyl- (CAS)
188	46.690	78833	0.03	38058	0.05	cis-13-Docosenoic chloride
189	46.718	1625312	0.42	358179	0.48	Decanoic acid, methyl ester (CAS)
190	46.830	228164	0.09	89907	0.12	2,3,5,6-Di-O-1-Cyclohexylidene-1,4-cyclohex
191	46.931	246561	0.10	78681	0.11	9,12-Octadecadienoic acid, methyl ester, (E,E)
192	47.045	166969	0.07	46458	0.06	2-Furancarboxylic acid, 2-pentadecyl ester
193	48.937	159299	0.07	53373	0.07	Octadecanoic acid, 2-propenyl ester
194	49.378	119622	0.05	42861	0.06	Nonadecanenitrile
195	49.715	614477	0.25	212669	0.29	Tetracosanoic acid, methyl ester
196	51.738	405433	0.17	120283	0.16	Cholest-5-en-3-ol (3 beta)-, acetate (CAS)
197	52.304	137883	0.06	41284	0.06	Tetracosane
198	52.754	124853	0.05	42480	0.06	Stigmasterol-3-ol, (3 beta)- (CAS)
199	53.196	312876	0.13	89222	0.12	Cholest-5-ene, 3-ketone-, (3 beta)-
200	53.630	445105	0.18	114949	0.16	Stigmasta-5,22-dien-3-ol, acetate, (3 beta)-, 222
201	53.735	277397	0.11	52274	0.07	3 alpha-Orgon-8(14)-ene
202	55.963	902080	0.37	117829	0.16	Stigmasterol-3-ol, (3 beta)- (CAS)
203	56.115	390497	0.16	75523	0.10	Cholesta-4,6-dien-3-ol, hemiacetal, (3 beta)- (C
204	56.245	263097	0.11	47798	0.06	9,10-Cyclohexene-2,6-di-ol, acetate, (3 beta)-
205	56.392	2109243	0.87	611183	0.82	Stigmasterol-3-ol, oleate
206	57.018	815162	0.34	181257	0.15	Stigmasterol-3-ol, (3 beta)- (CAS)
		24311614	100.00	74148288	100.00	

EK-4 (5 NOLU NUMUNE)

 ODTÜ Petrol Araştırma Merkezi Üniversiteler Mah. Dumlupınar Blv. No:1 06800 Çankaya/Ankara Tel: 0(312) 2102897 / Fax: 0(312) 2105668 e-posta: petrol@metu.edu.tr		
DENEY RAPORU <i>Testing Report</i>		21-643-16438 01.22
Müşterinin Adı / Adresi <i>Customer name / address</i>		Prof. Dr. Mustafa Acaroğlu/Konya
İstek Numarası <i>Order No</i>	PAL Referans No 16438	ODTÜ Döner Sermaye No 21-16-25-3-00-643
Numunenin Adı ve Tanımı <i>Name and identity of test item</i>		Sıvı Piroлиз
Numunenin Kabul Tarihi <i>The date of receipt of test item</i>		12.01.2022
Açıklamalar <i>Remarks</i>		
Deneyin Yapıldığı Tarih <i>Date of Test</i>		19.01.2022
Raporun Sayfa Sayısı <i>Number of pages of report</i>		3
Mühür/Kaşe <i>Seal</i>	Tarih <i>Date</i>	Deney Sorumlusu <i>Person charge of laboratory</i>
	20.01.2022	Yük. Kimyager Nihal YALÇIN
		Onaylayan <i>Head of the Research Center</i>
		Doç. Dr. Çağlar SİNAYUÇ
		



ODTÜ Petrol Araştırma Merkezi

21-643-16438

01.22

Talep Eden : Prof. Dr. Mustafa Acaroğlu Numune Alınan Adres : Konya Selçuk Üniversitesi/Konya

Numune Alınan Şirket : - Numune Alın Yeri : Numune Kabul Tarihi : 12.01.2022

PAL'e Geliş Tarihi : 31.12.2021 Rapor Tarihi : 20.01.2022

Döner Sermaye No : 21-16-25-3-00-643 PAL Ref. No : 16438

SIVI PİROLİZ

PARAMETRE	YÖNTEM	PAL SONUÇ
Kalorifik Değer (Üst Isıl), cal/g	TS 1740	6884
Kükürt, %(m/m)	TS EN ISO 8754	0,134
Distilasyonla Su Miktarı, %(v/v)	ASTM D95	>25
GC-MS Nitel Analiz (Kütüphane Taraması)	GC-MS	Ek-1

NOT: Numunenin GC-MS Sonucu Ek-1'de verilmiştir. GC-MS (Kütüphane Taraması) CD 'de yer almaktadır. Kükürt değeri ve su miktarı tayini analizleri numune karıştırılarak yapılmıştır. Kalorifik değer analizi numunenin altı fazı ile yapılmıştır. Distilasyonla su analizinde su miktarı %40,4 olarak ölçülmüştür.

Değerlendirme:

Doç. Dr. Çağlar SINAYUÇ

Yük. Kimyager Nihal YALÇIN

PAL
Petrol Araştırma Merkez
ODTÜ

** İşareti dosyalar oluşturma için raporlara dahil değildir.

*** Numune, analiz yapıldıktan sonra laboratuvarı alarak merkezimize gönderilmelidir. Sonuçlar analizi yapıldıktan sonra numuneye aittir.

Bu rapor laboratuvarın yazılı izni olmadan kimsesin kopyalanıp çoğaltılamaz. İzinsiz ve yetkisiz raporlar geçersizdir. Uygunluk beyanında ölçülen belirlenmiş değeri dikkate alınmamaktadır.

This report shall not be reproduced other than in full except with the permission of the laboratory. Falsing reports without signature and seal are not valid.

PAL., Petroleum Research Center, Middle East Technical University, 06800 Ankara-TURKEY. Tel: (90) (312) 210 2897, 210 3673 Fax: (312) 210 5668

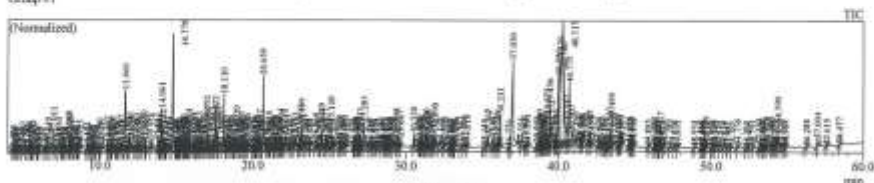


ODTÜ PETROL ARAŞTIRMA MERKEZİ
TEST RAPORU EK-1



Chromatogram: C:\GCMSoftware\Data\2022\21-603-gy\21-643-16438.gcd

Group #1



Peak#	R-Time	Area	Area%	Height	Peak Report TIC
1	4.304	716598	0.05	129222	0.09 3-Hexanone
2	4.401	472320	0.08	199052	0.13 2-Hexanone (CAS)
3	4.540	11681	0.00	9545	0.01 1-(1',2'-Epoxyethyl)cyclohexane
4	4.607	47733	0.01	23310	0.02 1,7-Octadiene
5	4.665	22525	0.00	13779	0.01 2-Propylfluran
6	4.855	187694	0.03	71862	0.05 2-Isooctenal (CAS)
7	4.983	1648054	0.27	420008	0.28 1-Octene
8	5.170	28472	0.00	15560	0.01 4-Methylthiazole
9	5.222	1450270	0.24	263521	0.17 Pyridine, 2-methyl-
10	5.388	1353995	0.23	400094	0.26 Octane (CAS)
11	5.534	495719	0.08	191059	0.13 1-Octene
12	5.537	708809	0.12	285674	0.19 Propane, 2-methyl-2-oxo-
13	5.632	1457538	0.24	472068	0.31 Pentamethylene, 4-methyl- (CAS)
14	5.792	824832	0.14	261495	0.17 CYCLOPENTANONE, 2-METHYL-
15	5.911	91831	0.02	46412	0.03 Acetic acid, 4-methylphenyl ester
16	5.982	250496	0.04	94503	0.06 (R)-(+)-3-methylcyclopentanone
17	6.049	223846	0.04	85795	0.06 1,3-Octadiene
18	6.345	158132	0.03	54131	0.04 CYCLOHEXANECARBOXALDEHYDE
19	6.467	38435	0.01	16810	0.01 2-Hexanone, 4-methyl-
20	6.649	2218296	0.37	665994	0.44 2-Furancarboxaldehyde (CAS)
21	6.796	200309	0.03	82386	0.05 2-Hexanone, 5-methyl-
22	7.031	3491473	0.58	1293177	0.85 Benzene, ethyl- (CAS)
23	7.184	42466	0.01	16666	0.01 1,5-Isohexafluorodione, hexahydro-4,7-dimethyl-
24	7.344	2544321	0.42	654457	0.43 o-Xylene
25	7.497	83714	0.01	53472	0.02 2,5-DIMETHYLCYCLOPENTANONE B
26	7.577	69279	0.01	35072	0.02 Cyclohexanone
27	7.612	121715	0.02	45943	0.03 Butyrolactone
28	7.729	71448	0.01	30546	0.02 Thiazole, 2,4-dimethyl-
29	7.784	318541	0.05	97989	0.06 Pyridine, 2,6-dimethyl-
30	7.988	2870477	0.48	1000015	0.66 Styrene
31	8.065	1541936	0.26	569209	0.37 2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl- (CAS)
32	8.149	2088375	0.35	741554	0.49 Benzene, 1,3-dimethyl- (CAS)
33	8.258	118645	0.02	46527	0.03 13-Tetradecynoic acid, methyl ester
34	8.357	1462291	0.24	480211	0.32 Ethanone, 1-(2-furyl)-
35	8.506	232240	0.04	108584	0.07 Pyridine, 2-ethyl-
36	8.536	265937	0.04	105840	0.07 Cyclooctene
37	8.637	138755	0.02	68392	0.05 Pyridine, 2,5-dimethyl- (CAS)
38	8.725	1207537	0.30	446699	0.29 1-Norbornene (CAS)
39	9.174	903563	0.15	357151	0.24 Norbornene
40	9.297	260813	0.04	88814	0.06 2-Norbornene (E)-
41	9.424	118480	0.02	46416	0.03 Benzene, (1-methyl-2-ethyl)- (CAS)
42	9.472	802754	0.13	218594	0.14 2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-
43	9.607	342276	0.06	98339	0.06 Pyridine, 2,5-dimethyl-
44	9.700	839631	0.14	197326	0.15 2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-
45	9.838	449217	0.07	157969	0.09 3-Norbornene-2-ol, (Z)-
46	10.028	429789	0.07	132633	0.09 1H-Pyridole, 1-butyl-
47	10.097	1673439	0.28	298651	0.20 2-Cyclopenten-1-one, 1-methyl- (CAS)
48	10.507	1057030	0.18	415296	0.27 Benzene, propyl- (CAS)
49	10.656	181961	0.03	57893	0.04 1,5-Cyclooctadiene, 1-ethyl-
50	10.755	404540	0.07	174779	0.12 Benzotrifluoride
51	10.810	1133526	0.19	392387	0.26 Benzene, 1-ethyl-3-methyl- (CAS)
52	10.861	1214109	0.20	351084	0.23 Benzene, (1-methyl-2-ethyl)-
53	11.093	190148	0.03	99512	0.07 Mesitylene
54	11.178	341725	0.06	82372	0.05 3-Norbornene-2-ol, (E)-
55	11.353	676548	0.11	203308	0.13 Bicyclo[2.1.1]hexane-1-carboxylic acid, 5,5-dimethyl-
56	11.397	1828797	0.30	487540	0.32 Benzene, 1-ethyl-2-methyl-
57	11.555	783861	0.13	228863	0.15 2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-
58	11.666	16052315	2.67	3554423	2.34 Phenol (CAS)
59	11.785	866316	0.14	277890	0.18 2-Octanone (CAS)
60	11.941	7100873	0.52	696396	0.46 Benzene, 1,3,5-trimethyl- (CAS)
61	12.048	3892776	0.52	453835	0.38 Pyridine, trimethyl-
62	12.264	1186231	0.20	224492	0.15 Hexanoic acid, 3,5-dimethylcyclohexyl ester
63	12.441	2036593	0.34	618635	0.40 1-Octene
64	12.576	1011178	0.17	315492	0.21 1,2-Cyclopentanediol, 3-methyl-

Peak#	R. Time	Area	Area%	Height	Height%	Name
65	12.456	2073745	0.39	497192	0.33	BENZENE, 1-METHOXY-4-METHYL-
66	12.890	2464656	0.38	751651	0.39	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-
67	12.960	1243492	0.22	469062	0.21	Benzene, 1-[1-(ethoxy)-1,3-propenediyl]bis-
68	13.175	1352175	0.23	239861	0.16	Iodane
69	13.378	2024401	0.34	572170	0.38	1H-Indene, 1-chloro-2,3-dihydro-
70	13.824	2301640	0.38	553229	0.36	Ethylene, 1-(1H-pyrazol-3-yl)- (CAS)
71	13.915	817891	0.14	280966	0.18	4-Ethyl-2-thiophenyl-
72	13.955	401298	0.07	203237	0.13	1-Isobutylmethyl-
73	14.061	7511623	1.19	2644256	1.61	Phenol, 2-methyl-
74	14.142	2406224	0.40	787132	0.52	Benzene, butyl- (CAS)
75	14.252	448211	0.07	156628	0.10	Benzene, 1,4-diethyl-
76	14.333	287435	0.05	101582	0.07	(7R)-cis-bicyclo[4.3.0]-3-octene-7-ol
77	14.463	1396975	0.23	376997	0.25	2-Iodanil
78	14.634	1606934	0.27	330986	0.22	3-Penten-2-one, 3-methyl-, O-methylloxime (C
79	14.778	29056446	4.84	6881597	4.53	Phenol, 2-methoxy-
80	14.948	879466	0.15	246902	0.16	Isocyanol, 3-butyl-5-ethoxy-
81	15.029	357011	0.06	126736	0.09	Benzoic acid, methyl ester (CAS)
82	15.081	448059	0.07	132962	0.10	Benzene, 1,2,3,4-tetramethyl- (CAS)
83	15.171	548369	0.09	162873	0.12	Pyrazine, isopropyl- (CAS)
84	15.209	852884	0.14	252424	0.19	Bicyclo[2.2.2]octane, 2-methyl-
85	15.254	548905	0.09	193411	0.13	2-Norbornene (CAS)
86	15.409	1748871	0.29	355867	0.23	1-Methyl-1H-indazole
87	15.486	1588572	0.26	532948	0.35	Phenol, 2,6-dimethyl-
88	15.541	975629	0.16	338571	0.24	Benzofuran, 2-methyl-
89	15.620	477008	0.08	173606	0.11	Benzoxazole, 2-methyl-
90	15.699	920412	0.15	318657	0.22	ETHYLCYCLOPENTENOLONE
91	15.743	3182346	0.20	495692	0.27	Benzocycotriole (CAS)
92	15.824	2383567	0.40	819532	0.54	1-Dodecene
93	15.909	437235	0.07	112166	0.07	2,3,4,5-TETRAMETHYL-3-CYCLOPENTEN-1-OL
94	16.039	1017494	0.17	250728	0.17	Cyclohexane, (1-methylcyclohexyl)-
95	16.138	1739801	0.29	671977	0.42	Undecane (CAS)
96	16.266	783694	0.13	305757	0.20	1-Undecene
97	16.359	306645	0.05	110412	0.07	Bicyclo[3.1.1]hept-2-ene-4-ol, 2,6,6-trimethyl-
98	16.440	235605	0.06	129427	0.09	Oxazone acid, methyl ester (CAS)
99	16.527	778176	0.13	344859	0.16	CITRONELLA
100	16.640	558992	0.09	181301	0.12	1H-Indene, 2,3-dihydro-4-methyl-
101	16.727	2117578	0.35	652618	0.43	Phenol, 2-ethyl-
102	16.835	2420948	0.40	448240	0.30	2-Methylindene
103	16.962	4912285	0.82	1595349	1.05	Phenol, 2,5-dimethyl- (CAS)
104	17.058	3294112	0.55	855222	0.56	Phenol, 2,6-dimethyl- (CAS)
105	17.269	861289	0.14	245829	0.16	Benzene, (1-methylcyclopropyl)-
106	17.332	1559284	0.22	296849	0.20	4-Pyridinamine, N,N,2,6-tetramethyl-
107	17.411	2730105	0.45	942097	0.62	Benzene, pentyl-
108	17.572	5268040	0.88	1575694	1.04	Phenol, 3-ethyl-
109	17.676	4194635	0.70	1188337	0.73	Phenol, 2,3-dimethyl- (CAS)
110	17.723	2419135	0.40	998764	0.60	Naphthalene
111	17.880	3061007	0.51	478481	0.32	Cresol
112	18.110	8800786	1.47	3255430	2.14	2-Methoxy-3-methylphenol
113	18.211	307030	0.05	93324	0.06	Permethylenesulfonylphenylsulfide
114	18.320	1539605	0.26	409389	0.27	Phenol, 2-ethyl- (CAS)
115	18.410	976908	0.16	218697	0.14	2-Decanone (CAS)
116	18.520	1019047	0.17	284175	0.19	2,4,5-tri-2,3,5-trimethylphenol
117	18.672	723146	0.12	180344	0.12	1,5-Dihydroxy-1,2,3,4-tetrahydronaphthalene
118	18.791	1341100	0.22	486230	0.32	Benzocyclopropanecarboxylic acid
119	18.820	452876	0.08	175977	0.12	Benzofuran, 4,7-dimethyl- (CAS)
120	18.920	4136407	0.69	982718	0.65	7-Heptadecene, 17-ethyl-
121	19.076	1255704	0.21	298692	0.20	Benzoxazole, 4-(2-butyl-3-methylcyclopropyl)-
122	19.138	568905	0.09	167128	0.11	Isopentadiene (CAS)
123	19.270	1999715	0.33	592257	0.39	Dodecane
124	19.370	517549	0.09	209281	0.14	Cyclododecane
125	19.380	1665662	0.28	195325	0.26	Phenol, 2-ethyl-4-methyl- (CAS)
126	19.489	1109971	0.18	283882	0.19	Phenol, 2,3,6-trimethyl-
127	19.636	1749003	0.29	524296	0.35	Benzene, 1-ethyl-4-methoxy-
128	19.775	1419504	0.24	363738	0.25	9-Oxododecane
129	19.958	715212	0.12	154853	0.10	6,7-Dimethyl-3,5,8-trimethyl-1H-2-benzox
130	20.109	1409955	0.23	282468	0.19	1H-Indene-1-one, 2,3-dihydro- (CAS)
131	20.185	2572237	0.46	144208	0.09	1H-Indene, 1,3-dimethyl-
132	20.247	959073	0.17	379962	0.28	Phenol, 4-propyl-
133	20.288	1945306	0.32	420050	0.28	1H-Naphthalene[2,3-b]furan-2-one, 3-(4-methoxy
134	20.467	2830792	0.47	699533	0.46	Benzene, butyl-
135	20.580	588644	0.10	202921	0.13	Spino[5.5]undeca-1,8-diene, 1,5,5,9-tetramethyl-
136	20.659	14542400	2.42	4356356	2.87	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy- (CAS)
137	20.865	320724	0.05	98555	0.06	Permethylenesulfonylphenylsulfide
138	21.016	1983752	0.33	634463	0.42	Naphthalene, 1-methyl- (CAS)
139	21.100	445864	0.07	124281	0.08	Thymol
140	21.258	693432	0.12	155650	0.09	Quinoline, 2-methyl- (CAS)
141	21.349	582541	0.10	192945	0.13	2-Undecanone (CAS)
142	21.419	1058751	0.17	284134	0.25	Naphthalene, 1-methyl- (CAS)
143	21.505	1574865	0.25	341548	0.22	2-Methoxy-4-ethylphenol
144	21.661	1225150	0.20	295104	0.19	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-6,7-dimethyl-
145	21.741	401230	0.07	167517	0.11	Phenol, diethyl- (CAS)
146	21.804	2209234	0.37	755931	0.50	1-Tridecene
147	21.913	130604	0.02	58941	0.04	9-Methylcyclo[4.2.1.1(2,5)]deca-3,7-diene
148	21.982	77496	0.01	40082	0.03	Phenol, 4-butyl- (CAS)
149	22.119	2630457	0.44	707635	0.47	Heptadecane (CAS)
150	22.303	1263578	0.21	346702	0.23	Phenol, 2,6-dimethoxy- (CAS)

Peak#	R. Time	Area	Area%	Height	Height%	Name
151	22.415	395281	0.05	107262	0.07	1-Heptadecene (CAS)
152	22.639	717609	0.12	135811	0.09	65-Hydroxymethyl-2,3-dimethylphenylmethane
153	22.763	1649347	0.27	490792	0.33	1-Allyl-6-methylphenol
154	22.973	498559	0.08	161827	0.11	Ethacrine, 1-(2-hydroxy-5-methoxyphenyl)-
155	23.094	2647291	0.44	957741	0.62	Phenol, 3-methoxy-4-propyl-
156	23.199	4255992	0.71	1323275	0.87	1H-Indole, 3-methyl-
157	23.331	1208448	0.21	394432	0.26	Benzene, isopropyl- (CAS)
158	23.461	492545	0.08	166740	0.11	1-Methyl-2-o-methylbenzene
159	23.688	212230	0.04	81706	0.05	7-Methylindole-1-one
160	23.727	272683	0.05	96541	0.06	Naphthalene, 1-ethyl-
161	24.064	1264618	0.21	456509	0.29	trans-Isonganol
162	24.254	255810	0.04	83945	0.06	17-[[4-DIMETHYLAMINO-BENZYLIDENE]
163	24.374	789108	0.13	208468	0.14	Naphthalene, 1,8-dimethyl- (CAS)
164	24.489	2733830	0.46	1027391	0.68	1-Tetradecene
165	24.698	544488	0.09	174897	0.12	1-Cyclohexene-1-carboxaldehyde, 5,5-dimethyl
166	24.777	2186283	0.36	742650	0.49	Tetradecane (CAS)
167	24.899	487623	0.08	153259	0.10	1,2,3-Trimethoxybenzene
168	25.110	3958158	0.66	1448028	0.93	Eugenol
169	25.205	276451	0.05	88890	0.06	Naphthalene, 1,3-dimethyl-
170	25.307	226180	0.04	54631	0.06	NAPHTHALENE-1,2,3,6,7,8-Di, 4,5-DIME
171	25.648	797508	0.13	279573	0.18	1H-Indole, 1-ethyl- (CAS)
172	25.712	349089	0.06	123225	0.08	3-Methoxy-4-methylbenzene
173	25.846	1131078	0.19	287729	0.18	1H-Indole, 2,3-dimethyl-
174	26.006	913222	0.15	276155	0.18	Benzene, octyl-
175	26.122	327259	0.05	96858	0.06	Benzene, (1-methylheptyl)-
176	26.573	434358	0.07	119734	0.08	2,3-Dipropyl-cyclopropanecarboxylic acid, eth
177	26.649	444056	0.07	138889	0.09	Dibenzofuran (CAS)
178	26.724	790918	0.13	246962	0.16	Form, 2,5-dibutyl-
179	26.860	599773	0.10	142595	0.09	7-Tetradecene, (E)-
180	26.911	501396	0.08	194870	0.13	Benzene, 1,2,3-trimethoxy-5-methyl-
181	27.013	1903964	0.33	764498	0.50	1-Pentadecene
182	27.089	336335	0.06	139143	0.09	2,3-DIMETHYL-5-PHENYL-3-HEXONE
183	27.283	3978359	0.66	1462062	0.96	Hexadecane
184	27.560	758488	0.13	151040	0.10	Oxamnesenoic acid, 3-octyl-, methyl ester
185	27.739	342866	0.06	63424	0.04	7-Hydroxyoctene, 1-chloro-
186	27.894	472296	0.08	117897	0.08	alfa-Copaene
187	27.976	303817	0.05	94348	0.06	Naphthalene, 1,6,7-trimethyl-
188	28.193	641808	0.11	177065	0.12	9H-Fluorene (CAS)
189	28.386	834721	0.14	125380	0.08	9-Octadecene-1-ol, (Z)-
190	28.533	605457	0.10	200301	0.13	Benzene, nonyl-
191	28.625	848640	0.14	199320	0.13	Hexene, 2-phenyl-5-propyl-
192	28.733	218902	0.05	105644	0.07	Benzocyclobutene, tetradecahydro-
193	28.838	720186	0.12	160964	0.11	5-Tetradecene-1-ol, acetate, (Z)-
194	28.960	886247	0.15	216136	0.14	Cyclododecane, (Z)-
195	29.084	209018	0.03	209370	0.14	7-Heptadecene, 1-chloro- (CAS)
196	29.204	1044247	0.17	272714	0.15	1-Hexadecanol
197	29.398	3018750	0.54	747570	0.49	1-Hexadecene (CAS)
198	29.476	389947	0.06	133222	0.09	[1,1'-Biphenyl]-4-carbonyl chloride (CAS)
199	29.647	1670894	0.28	599239	0.39	Hexadecane
200	29.529	2240911	0.37	792503	0.52	Formaldehyde phenylhydrazine
201	30.876	859334	0.14	247108	0.16	9H-Fluorene-9-one, hydrazine
202	30.910	571683	0.10	241032	0.16	Benzene, decyl- (CAS)
203	31.000	481790	0.08	140052	0.11	N-(2,2-Diphenylethyl)benzamide
204	31.076	1174410	0.25	364795	0.24	cis-13,16-Docosadienoic acid
205	31.220	589085	0.10	188464	0.12	4-(2,6,6-TRIMETHYLCYCLOHEX-1-EN-1-YL)E
206	31.304	2721566	0.45	742118	0.49	1-Heptadecene, (Z)-
207	31.438	2320665	0.39	662935	0.49	2-Hexadecene, (Z)-
208	31.524	873449	0.15	266003	0.18	Benzene, (3-methyldecyl)- (CAS)
209	31.659	2022419	0.34	478495	0.32	1-Noradecene
210	31.775	301733	0.05	92643	0.06	10-Chloro-1-decanol, heptafluorobutylate
211	31.890	1084987	0.51	1047848	0.69	Heptadecane
212	32.175	357835	0.06	145897	0.10	9-Eicosene
213	32.418	241449	0.04	94753	0.06	Phenanthrene (CAS)
214	32.559	573323	0.10	214837	0.14	Carbonic acid, phenyl-, doxyl ester
215	32.856	176212	0.03	58744	0.04	Card-20(22)-enolide, 3,5,14,16-tetrahydroxy-
216	32.907	469297	0.08	160354	0.11	5-Heptadecene, 1-tenno-
217	33.022	407424	0.07	108928	0.07	1,16-Hexadecanediol
218	33.114	290133	0.04	71508	0.05	Phenol, 3,4'-methylenedio-
219	33.185	398215	0.07	132595	0.09	Benzene, undecyl-
220	33.256	728599	0.12	223633	0.15	(3-Methylphenyl) methanol, 2-methylbutyl eth
221	33.387	1226188	0.20	235617	0.17	2-Propenoic acid, 3-(4-acetyloxy)-3-methoxy
222	33.806	1168041	0.19	379575	0.24	1-Noradecene
223	34.018	979893	0.16	374985	0.25	Octadecane (CAS)
224	35.149	315992	0.05	91080	0.06	4-Fluoro-2-iodofluoromethylbenzoic acid, cyclo
225	35.365	1760177	0.29	643594	0.43	Hexadecanenitrile
226	35.667	1873244	0.31	565487	0.37	2-Hydradecanoic
227	35.851	834548	0.14	286481	0.19	1-Docosanol (CAS)
228	36.049	1792354	0.30	661725	0.44	Eicosane
229	36.211	4627193	0.84	2004408	1.32	Hexadecanoic acid, methyl ester (CAS)
230	36.776	217046	0.04	84199	0.06	(2E,6E)-5,5-DIDEUTERO-2,7,11-TRIMETH
231	37.030	33848166	5.97	5174339	3.41	n-Hexadecanoic acid
232	37.554	131463	0.03	58280	0.04	Hexadecanoic acid, ethyl ester
233	37.806	784539	0.13	289186	0.19	1-Noradecene
234	37.993	854005	0.14	326478	0.21	Eicosane
235	38.592	601200	0.10	236538	0.15	9-Octadecynenitrile
236	38.780	2175562	0.36	644493	0.42	Octanitrile

Peak#	R.Time	Area	Area%	Height	Height%	Name
237	38.869	1307354	0.22	381470	0.24	Oleic acid
238	38.887	1266574	0.22	297139	0.29	5-6-Octadecan-1-ol acetate
239	39.066	1295826	0.22	446582	0.29	Octadecanoic acid, 2-propenyl ester
240	39.109	648844	0.11	210431	0.14	Eicos-6-eno-1,20-dioic acid
241	39.275	5208591	0.87	1860555	1.22	9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-, methyl ester
242	39.330	991585	0.17	469112	0.31	Octadecanenitrile
243	39.456	7708727	1.28	2424774	1.60	9-Octadecenoic acid, methyl ester, (E)-
244	39.572	8654146	1.41	1132124	0.75	9-Octadecenoic acid, methyl ester (CAS)
245	39.781	479110	0.08	170114	0.11	Heptanoic acid, 2,6-di-phenyl-3-methyl-
246	39.846	1387882	0.23	542008	0.36	Eicosane
247	40.026	17959183	2.39	4105133	2.70	Octadecanoic acid, methyl ester (CAS)
248	40.128	30866083	5.14	4861794	3.20	9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-
249	40.313	60458494	10.06	7343209	4.83	Octadec-9-enoic acid
250	40.380	21388335	3.56	4523882	2.98	9-Octadecenoic acid, (E)-
251	40.587	5020729	0.84	1355017	0.89	Hexadecanamide
252	40.733	17444631	2.90	3617175	2.38	Octadecanoic acid
253	40.907	5179405	0.86	712554	0.47	9,12-Octadecadienoic acid, methyl ester, (E,E)-
254	41.169	1037594	0.17	249786	0.16	N-METHYLOCTADECANAMIDE
255	41.460	519518	0.09	174370	0.11	9-Hexacosene
256	41.562	284687	0.05	92593	0.06	Hydroxydihydrostearic acid
257	41.626	756287	0.13	258977	0.17	Eicosene
258	41.926	923114	0.15	278113	0.18	Isopropyl linoleate
259	42.083	1451473	0.24	488536	0.32	HAIRNETT
260	42.194	734618	0.12	167536	0.11	HAIRNETT
261	42.621	494284	0.08	177385	0.12	Octadecanoic acid, 2-propenyl ester
262	42.765	198937	0.03	78345	0.05	Heptadecanoic acid, 8-oxo-, methyl ester (CA)
263	42.983	1047132	0.17	278339	0.18	Octadecanenitrile
264	43.114	460450	0.08	138563	0.10	2-Heptacosene
265	43.177	355374	0.06	123508	0.08	1-Heptacosanol
266	43.343	2741155	0.46	803554	0.53	7-Hexadecenal, (Z)-
267	43.499	5553221	0.89	1587706	1.05	8-METHYL-9,9,10,10-TETRA-OCTADECANOATE
268	43.603	1679742	0.28	394312	0.26	9-Octadecanamide (CAS)
269	43.927	197744	0.03	86012	0.06	[1,1'-bis(4-chlorophenyl)-2-oxoacetic acid, 2'-hexyl-
270	44.087	866353	0.14	208396	0.20	Octadecanamide
271	44.093	021484	0.03	263215	0.16	N-METHYLOCTADECANAMIDE
272	44.197	529630	0.09	142591	0.09	N-METHYLOCTADECANAMIDE
273	44.626	1135270	0.19	197104	0.13	N-METHYLOCTADECANAMIDE
274	44.775	512636	0.09	146857	0.10	Chloral chloride
275	44.836	734198	0.12	175290	0.12	9-Octadecanamide, N,N-dimethyl-
276	44.958	450052	0.07	113358	0.07	Eicosane
277	45.895	302588	0.05	107932	0.07	Octadecanoic acid, 2-propenyl ester
278	46.284	762855	0.12	266712	0.18	Nonadecanenitrile
279	46.399	405843	0.07	129618	0.09	2-Pentadecanone, 6,10,14-trimethyl-
280	46.555	710043	0.05	80057	0.06	Tetradecane
281	46.601	205613	0.03	56426	0.04	Erucic acid
282	46.713	1620036	0.27	581853	0.38	Dioctanoic acid, methyl ester (CAS)
283	46.828	150136	0.02	61173	0.04	2-Octacyclo(2,2,1)heptano, 1,3,3,7-tetrameth
284	46.951	73679	0.01	31095	0.02	11-Hexadecenoic acid, methyl ester
285	47.289	594355	0.10	139029	0.09	Octadecanamide
286	47.630	278021	0.04	75492	0.05	Eicosanoic acid, 2-((1-oxohexadecyl)oxy)-1-yl
287	47.831	243252	0.04	71980	0.05	N-METHYLOCTADECANAMIDE
288	48.934	285519	0.05	91478	0.06	Octadecanoic acid, 2-propenyl ester
289	49.368	314672	0.05	108064	0.07	Nonadecanenitrile
290	49.418	111961	0.02	45316	0.03	2-Pentadecanone (CAS)
291	49.505	205990	0.03	56633	0.04	Pyrenolone, 1-(1-oxo-9-octadecadienyl)-
292	49.630	265601	0.04	67875	0.04	Pyrenolone, 1-(1-oxo-9-octadecadienyl)-
293	49.709	974247	0.16	316048	0.22	Tetradecanoic acid, methyl ester
294	50.050	525405	0.05	84383	0.06	7,10-Octadecadienoic acid, methyl ester
295	50.154	416410	0.07	87145	0.06	Hexanoic acid, octadecyl ester
296	50.339	195454	0.03	56251	0.04	Octadecanamide
297	50.570	92983	0.02	25847	0.02	Eicosanoic acid, 2-acetylhexyl-1-(acetylhexyl)
298	50.830	214412	0.04	55091	0.04	N-METHYLOCTADECANAMIDE
299	51.041	56377	0.01	36201	0.02	Squalene
300	51.301	189704	0.03	62766	0.04	Cholesta-3,5-diene
301	51.736	682397	0.11	205680	0.13	Cholesta-5-en-3-ol (3 beta)-, acetate (CAS)
302	52.302	154896	0.03	45965	0.03	Hexacosanone
303	52.495	106595	0.02	37535	0.02	Hexacosanoic acid, methyl ester
304	52.751	327973	0.05	114538	0.08	Stigmasterol-5-en-3-ol, (3 beta)- (CAS)
305	53.194	731510	0.12	197111	0.13	25-Hydroxycyclohexanol, 3-methyl ether
306	53.348	86623	0.01	28388	0.02	3 beta-Acetoxytigmasterol-4,6,22-triene
307	53.443	264723	0.04	75513	0.05	Lin-12-ene
308	53.628	1031236	0.17	275709	0.18	Stigmasterol-5,22-dim-3-ol, acetate, (3 beta)-, 22Z
309	53.722	649329	0.11	152385	0.10	a-Hemlockolene-8a-en-1-one
310	53.960	783672	0.13	234162	0.15	Stigmasterol-5-en-3-ol, (3 beta)- (CAS)
311	54.105	416209	0.07	129823	0.08	Cholesta-4,6-dim-3-ol, benzoate, (3 beta)- (C
312	54.223	104423	0.02	39306	0.03	9,19-Cyclopropane-24(2H)-en-3-ol, 4,14-dimeth
313	54.299	5655251	0.84	1430449	0.94	Stigmasterol-5-en-3-ol, diene
314	54.570	305622	0.05	78853	0.05	1,5-Cyclo-33-norpregnen-24(2H)-ene, 6-metho
315	54.780	129737	0.02	51559	0.03	alpha-Tocopherol-beta-D-mannoside
316	54.913	108084	0.02	37381	0.03	Tetradecane
317	56.288	317135	0.05	71844	0.05	Stigmasterol-5,22-dim-3 beta-ol
318	57.004	1966140	0.33	441949	0.29	gamma-Sitosterol
319	57.619	262897	0.04	53200	0.04	Stigmasterol-7-en-3-ol, (3 beta, 5 alpha, 24S)-
320	58.477	347423	0.06	94672	0.06	Cholesta-4-en-3-one
		600712673	100.00	151885695	100.00	