

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ÇEŞİTLİ BİYOKÜTLE ATIK MADDELERİN PİROLİZİ  
ve ELDE EDİLEN ÜRÜNLERİN ANALİZİ**

Kimya Yük. Müh. Korkut AÇIKALIN

**FBE Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında  
Hazırlanan**

**DOKTORA TEZİ**

**Tez Savunma Tarihi** : 10 Kasım 2010  
**Tez Danışmanı** : Prof. Dr. Esen BOLAT (YTÜ)  
**İkinci Tez Danışmanı** : Doç. Dr. Fatma KARACA (MÜ)  
**Jüri Üyeleri** : Prof. Dr. Salih DİNÇER (YTÜ)  
: Prof. Dr. Belma KIN ÖZBEK (YTÜ)  
: Prof. Dr. Ayşegül ERSOY MERİÇBOYU (İTÜ)  
: Prof. Dr. Muzaffer YAŞAR (İÜ)

**İSTANBUL, 2010**

# İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ .....	v
KISALTMA LİSTESİ .....	viii
ŞEKİL LİSTESİ .....	ix
ÇİZELGE LİSTESİ .....	xi
ÖNSÖZ .....	xiv
ÖZET .....	xv
ABSTRACT .....	xvi
1. GİRİŞ .....	1
2. BİYOKÜTLE .....	4
2.1 Biyokütlenin Tanımı .....	4
2.1.1 Biyokütle enerjisi .....	4
2.1.1.1 Biyokütle maddelerin enerji kaynağı olarak kullanılma avantajları .....	5
2.1.1.2 Biyokütle maddelerin enerji kaynağı olarak kullanılma dezavantajları .....	7
2.2 Biyokütle Madde Kaynakları .....	8
2.2.1 Dünya’da biyokütle madde potansiyeli .....	10
2.2.2 Türkiye’de biyokütle madde potansiyeli .....	11
2.3 Biyokütle Dönüşüm Prosesleri .....	13
2.3.1 Termokimyasal prosesler .....	14
2.3.1.1 Yakma .....	14
2.3.1.2 Piroliz .....	15
2.3.1.3 Gazlaştırma .....	20
2.3.1.4 Sıvılaştırma .....	21
2.3.2 Biyokimyasal prosesler .....	22
2.3.2.1 Anaerobik sindirim .....	22
2.3.2.2 Alkolik fermentasyon .....	23
3. ANTEP FISTIĞI ve CEVİZ .....	24
3.1 Antep Fıstığı .....	24
3.1.1 Türkiye’de Antep fıstığı üretimi .....	24
3.1.2 Dünya’da Antep fıstığı üretimi .....	25
3.2 Ceviz .....	27
3.2.1 Türkiye’de ceviz üretimi .....	27
3.2.2 Dünya’da ceviz üretimi .....	28
3.3 Antep Fıstığı ve Ceviz Kabukları .....	30
3.3.1 Antep fıstığı ve ceviz kabuklarının yapısı .....	30
3.3.1.1 Selüloz .....	31

3.3.1.2	Hemiselüloz .....	32
3.3.1.3	Lignin.....	33
3.4	Çeşitli Selülozik Maddelerin Piroliz Çalışmaları .....	34
4.	İSTATİSTİKSEL ANALİZ.....	51
4.1	DeneySEL Tasarım .....	51
4.1.1	Tasarım terminolojisi.....	51
4.1.2	DeneySEL tasarım yöntemleri .....	52
4.1.2.1	Tam Faktöryel ve Kısmi Faktöryel DeneySEL Tasarımlar.....	52
4.1.2.2	Merkezi Bileşik Tasarım .....	53
4.1.2.3	Box-Behnken Tasarımı.....	55
4.1.2.4	Üç Seviyeli Faktöryel Tasarım .....	56
4.2	Cevap Yüzeyi Analizi (Response Surface Methodology).....	57
4.3	Regresyon Analizi .....	59
4.4	Model Denkleminin Kontrolü .....	60
4.4.1	Kalanların toplamı .....	60
4.4.2	Korelasyon katsayısı.....	61
4.4.3	Varyans Analizi .....	62
4.5	Model Denkleminin Yorumlanması .....	64
4.6	Çekicilik Fonksiyonları (Desirability Functions) ile Optimizasyon.....	65
5.	DENEYSEL ÇALIŞMA.....	67
5.1	Kullanılan Maddeler .....	67
5.1.1	Numunelerin hazırlanması.....	67
5.2	Numune Analizleri .....	67
5.2.1	Kısa analizler ve ısı değerler .....	67
5.2.2	Elementel analiz .....	68
5.2.3	FTIR analizleri.....	68
5.2.3.1	Antep fıstığı kabuğunun FTIR analizi .....	69
5.2.3.2	Ceviz kabuğunun FTIR analizi.....	70
5.2.4	Termogravimetrik analiz .....	71
5.2.4.1	Antep fıstığı kabuğunun termogravimetrik analizi.....	72
5.2.4.2	Ceviz kabuğunun termogravimetrik analizi.....	73
5.3	Kullanılan Cihazlar ve Düzenekler.....	75
5.4	Deneylerin Yapılışı.....	76
6.	BULGULAR ve TARTIŞMA .....	77
6.1	Piroliz Parametrelerinin Ürün Dağılımına Bireysel Etkileri .....	80
6.1.1	Sıcaklığın etkisi .....	80
6.1.2	Reaksiyon süresinin etkisi .....	84
6.1.3	Süpürme gazı debisinin etkisi.....	88
6.2	DeneySEL Tasarım .....	92
6.3	Model Denklemlerinin Geliştirilmesi ve Uygunluğunun Kontrol Edilmesi .....	95
6.3.1	2 <sup>k</sup> Faktöryel Tasarımla elde edilen modeller.....	98
6.3.1.1	Toplam dönüşüm için model denklemleri .....	98
6.3.1.2	Sıvı ürün verimi için model denklemleri .....	99
6.3.1.3	Gaz ürün verimi için model denklemleri .....	99
6.3.1.4	Katı ürün verimi için model denklemleri .....	100
6.3.2	Box-Behnken Tasarımıyla elde edilen modeller .....	101
6.3.2.1	Toplam dönüşüm için model denklemleri .....	101
6.3.2.2	Sıvı ürün verimi için model denklemleri .....	102

6.3.2.3	Gaz ürün verimi için model denklemleri .....	103
6.3.2.4	Katı ürün verimi için model denklemleri .....	104
6.3.3	Merkezi Bileşik Tasarımla elde edilen modeller .....	105
6.3.3.1	Toplam dönüşüm için model denklemleri .....	105
6.3.3.2	Sıvı ürün verimi için model denklemleri .....	106
6.3.3.3	Gaz ürün verimi için model denklemleri .....	106
6.3.3.4	Katı ürün verimi için model denklemleri .....	107
6.3.4	3 <sup>k</sup> Faktöryel Tasarımla elde edilen modeller .....	108
6.3.4.1	Toplam dönüşüm için model denklemleri .....	108
6.3.4.2	Sıvı ürün verimi için model denklemleri .....	109
6.3.4.3	Gaz ürün verimi için model denklemleri .....	110
6.3.4.4	Katı ürün verimi için model denklemleri .....	111
6.3.5	Elde edilen modellerin kontrol deneyleri kullanılarak karşılaştırılması .....	112
6.3.6	Model denklemlerinin yorumlanması .....	118
6.4	Optimizasyon .....	125
6.5	Kinetik Çalışması .....	127
6.5.1	TG/DTG eğrileri .....	128
6.5.2	Kinetik değişkenlerin hesaplanması .....	129
6.5.2.1	Arrhenius yöntemi .....	130
6.5.2.2	Coats-Redfern yöntemi .....	131
6.5.2.3	Horowitz-Metzger yöntemi .....	131
6.5.2.4	Antep fıstığı kabuğu ve ceviz kabuğu için değerleri hesaplanan kinetik değişkenler .....	132
6.6	Ürün Analizleri .....	135
6.6.1	Katı ürün analizleri .....	135
6.6.1.1	SEM analizleri ve yüzey alanları .....	135
6.6.1.2	FTIR analizleri .....	139
6.6.1.3	Isıl değerler .....	146
6.6.2	Sıvı ürün analizleri .....	146
6.6.2.1	FTIR analizleri .....	146
6.6.2.2	GC-MS analizleri .....	153
6.6.2.3	MALDI-TOF-MS/LD-MS analizi .....	158
6.6.2.4	Isıl değerler .....	159
7.	SONUÇLAR ve ÖNERİLER .....	160
7.1	Sonuçlar .....	160
7.2	Öneriler .....	167
	KAYNAKLAR .....	169
	EKLER .....	185
	Ek 1 Merkezi Bileşik Tasarım ve Box-Behnken Tasarımı'ndan Elde Edilen Cevap Yüzeyi ve Optimum Piroliz Şartları Grafikleri .....	186
	Ek 2 Kinetik Çalışmaları Kapsamında Çizilen Grafikler .....	194
	Ek 3 FTIR Analizleri .....	200
	ÖZGEÇMİŞ .....	212

## SİMGE LİSTESİ

$A$	Frekans çarpanı (pre-eksponansiyel faktör) ( $dk^{-1}$ )
$A_k$	Maksimum ağırlık kaybı hızı ( $\%/dk$ )
AK	Antep fıstığı kabuğu
B	Biyokütle atık maddenin miktarı (gr)
$C_{ii}$	$ X^tX ^{-1}$ matrisinde $i$ katsayısına denk gelen matris elemanı
CK	Ceviz kabuğu
$d_i$	Kısmi çekicilik fonksiyonu
D	Global çekicilik fonksiyonu
$E$	Aktivasyon enerjisi (kJ/mol)
$E(y)$	Cevap yüzeyi
F	Modelin ortalama kare değerinin kalanın ortalama kare değerine oranı
$F_{bi}$	Her bir katsayı için F oranı
$F_{\text{çizelge}}$	Çizelgeden okunan F oranı
$F_{\text{hesaplanan}}$	Hesaplanan F oranı
G	Gaz ürün verimi ( $\% \text{ ağı.}$ )
k	Faktör sayısı
$k$	Hız sabiti ( $dk^{-1}$ )
K	Katı ürün verimi ( $\% \text{ ağı.}$ )
L	Cevabın alt değeri
MS	Ortalama kare
$MS_{\text{kalan}}$	Kalanın ortalama kare değeri
$MS_{\text{model}}$	Modelin ortalama kare değeri
$n$	Gözlem numarası, reaksiyon mertebesi
$n_0$	Merkezde tekrarlanan deney sayısı
$N$	DeneySEL tasarım için gerekli deney sayısı
$\emptyset$	Cevap yüzeyi fonksiyonu
p	Fraksiyon sayısı
$p_i$	Parametrenin çalışma değeri
$p_{io}$	Parametrenin merkezdeki çalışma değeri
$Q_{k1}$	Numune kabındaki katı ürün miktarı (gr)
$Q_{k2}$	Quartz boru içindeki katı ürün miktarı (gr)
$Q_{ks1}$	Katı ürün ve sıvı ürün içeren quartz borunun ağırlığı (gr)
$Q_{ks2}$	Katı ürün içeren quartz borunun ağırlığı (gr)

$Q_{s1}$	Tuzak ve bağlantı parçalarındaki sıvı ürün miktarı (gr)
$Q_{s2}$	Quartz borudaki sıvı ürün miktarı (gr)
$r$	Ağırlık (önemlilik) faktörü
$r_i$	Çalışılan aralığın seviye aralığına eşit olarak bölünmesiyle bulunan değer
$R$	Gaz sabiti
$R^2$	Korelasyon katsayısı
$RS$	Reaksiyon süresi (dk)
$s_{exp}^2$	Birleşik deneysel varyans
$S$	Sıvı ürün verimi (% ağı.)
$SGD$	Süpürme gazı debisi (ml/dk)
$SS_{kalan}$	Kalanın kareleri toplamı
$SS_{model}$	Modelin kareleri toplamı
$SS_T$	Toplam karelerin toplamı
$T$	Cevabın hedeflenen değeri, sıcaklık (°C, K)
$TD$	Toplam dönüşüm (% ağı.)
$T_i$	Başlangıç sıcaklığı (°C)
$T_{maks}$	Maksimum ağırlık kaybı hızının gerçekleştiği sıcaklık (°C)
$t_R$	Alıkonma süresi (dk)
$T_s$	Bitiş sıcaklığı (°C)
$T_S$	Referans sıcaklık (°C)
$U$	Cevabın üst değeri
$v$	Serbestlik derecesi
$w_0$	Tepkime başlangıcındaki numune ağırlığı (gr)
$w_{\infty}$	Tepkime sonundaki numune ağırlığı (gr)
$w_t$	t anındaki numune ağırlığı (gr)
$x$	Bağımsız değişken
$X$	Kodlanmış seviyeler matrisi
$x_1$	Sıcaklığın kodlanmış değeri
$x_2$	Reaksiyon süresinin kodlanmış değeri
$x_3$	Süpürme gazı debisinin kodlanmış değeri
$x_i$	Kodlanmış faktörler
$x_{in}$	i. faktörün n. gözlemi
$X^t$	$X$ matrisinin transpozesi
$y$	Cevap değeri

$y_j$	Deneyde gözlenen değer
$\hat{y}_j$	Model denkleminde elde edilen değer
$\bar{y}$	Deneysel sonuçların ortalama değeri
$Y$	Bağımlı değişken, sistemin cevabı
$Y_{GAFK}$	Antep fıstığı kabuğu için gaz ürün verimi model denklemi
$Y_{GCK}$	Ceviz kabuğu için gaz ürün verimi model denklemi
$Y_{KAFK}$	Antep fıstığı kabuğu için katı ürün verimi modeli
$Y_{KCK}$	Ceviz kabuğu için katı ürün verimi modeli
$Y_{SAFK}$	Antep fıstığı kabuğu için sıvı ürün verimi model denklemi
$Y_{SCK}$	Ceviz kabuğu için sıvı ürün verimi model denklemi
$Y_{TDAFK}$	Antep fıstığı kabuğu için toplam dönüşüm model denklemi
$Y_{TDCK}$	Ceviz kabuğu için toplam dönüşüm model denklemi
$\alpha$	Eksenel noktanın merkez noktadan uzaklığı, anlamlılık düzeyi
$\alpha$	Dönüşüm (ya da bozunma oranı)
$\beta$	Isıtma hızı ( $^{\circ}C/dk$ )
$\beta_i$	Bilinmeyen katsayılar
$\varepsilon$	Artan
$\varepsilon_n$	n gözlemindeki hata
$\Phi$	Ortam sıcaklığı ile referans sıcaklığı arasındaki fark
$\sum e_j$	Kalanların toplamı

## KISALTIMA LİSTESİ

ASTM	American Society for Testing and Materials
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BP	British Petroleum Company
CHP	Combined Heat and Power
DEKTMK	Dünya Enerji Konseyi Türk Milli Komitesi
DTA	Differential Thermal Analysis
DTG	Derivative Thermogravimetry
EDS	Electron Dispersion Spectroscopy
EJ	Exa Joule
FAO	Food and Agriculture Organization
FID	Flame Ionization Detector
FTIR	Fourier Transform Infra Red
GC	Gas Chromatography
GC-MS	Gas Chromatography – Mass Spectrometer
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
IEA	International Energy Agency
KTEP	Kilo Ton Eşdeğer Petrol
LD-MS	Laser Desorption – Mass Spectrometer
MALDI	Matrix Assisted Laser Desorption Ionization
MJ	Mega Joule
MTEP	Milyon Ton Eşdeğer Petrol
PAH	Polyaromatic Hydrocarbon
PID	Proportional Integral Derivative
PNA	Polynuclear Aromatics
SEM	Scanning Electron Microscope
SNG	Synthetic Natural Gas
TG	Thermogravimetry
TOF	Time of Flight
WEC	World Energy Council



## ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Biyokütle maddelerin enerji kaynağı olarak kullanımı (Demirbaş, 2008).....	5
Şekil 2.2 Biyokütle madde kaynaklarının sınıflandırılması .....	8
Şekil 2.3 2006 ve 2030 (öngörülen) yıllarında Dünya birincil enerji kaynağı tüketimi.....	11
Şekil 2.4 Yenilenebilir enerji tüketiminin birincil enerji tüketimindeki payı.....	12
Şekil 2.5 Biyokütle dönüşüm proseslerinin sınıflandırılması.....	14
Şekil 2.6 Biyokütlenin piroliz prosesi (Demirbaş ve Balat, 2007).....	15
Şekil 3.1 Selülozun yapısı (Marsh, 2007) .....	31
Şekil 3.2 Selülozun Waterloo mekanizması ile birincil bozunma reaksiyonları.....	32
Şekil 3.3 Hemiselülozu oluşturan bileşenler (Gropper vd., 2009) .....	33
Şekil 3.4 Lignin molekülünün bir kısmı (Twede ve Selke, 2005).....	34
Şekil 4.1 2 <sup>3</sup> Tam Faktöryel Tasarımın grafiksel gösterimi.....	53
Şekil 4.2 Üç faktörlü Merkezi Bileşik Tasarım için temsili gösterim .....	54
Şekil 4.3 Üç faktörlü Box-Behnken Tasarımı için temsili gösterim .....	55
Şekil 4.4 Üç faktörlü Üç Seviyeli Faktöryel Tasarım için temsili gösterim.....	56
Şekil 4.5 Korelasyon katsayısının farklı değerlerinin grafiksel gösterimi (Fox, 1997) .....	62
Şekil 5.1 Antep fıstığı kabuğunun FTIR spektrumu .....	69
Şekil 5.2 Ceviz kabuğunun FTIR spektrumu .....	70
Şekil 5.3 Antep fıstığı kabuğunun TG ve DTG eğrileri (azot ortamında).....	72
Şekil 5.4 Antep fıstığı kabuğunun TG ve DTG eğrileri (oksijen ortamında).....	72
Şekil 5.5 Ceviz kabuğunun TG ve DTG eğrileri (azot ortamında) .....	74
Şekil 5.6 Ceviz kabuğunun TG ve DTG eğrileri (oksijen ortamında).....	74
Şekil 5.7 Deneylerde kullanılan borsal reaktör .....	75
Şekil 5.8 Deney düzeneğinin şematik gösterimi .....	76
Şekil 6.1 Sıcaklığın piroliz ürün verimleri üzerindeki etkisi.....	81
Şekil 6.2 Reaksiyon süresinin piroliz ürün verimleri üzerindeki etkisi.....	86
Şekil 6.3 Süpürme gazı debisinin piroliz ürün verimleri üzerindeki etkisi .....	89
Şekil 6.4 Toplam dönüşüm için cevap yüzeyleri.....	119
Şekil 6.5 Sıvı ürün verimi için cevap yüzeyleri.....	121
Şekil 6.6 Gaz ürün verimi için cevap yüzeyleri.....	123
Şekil 6.7 Katı ürün verimi için cevap yüzeyleri .....	124
Şekil 6.8 Antep fıstığı kabuğu için elde edilen optimum çözüm .....	126
Şekil 6.9 Ceviz kabuğu için elde edilen optimum çözüm .....	127
Şekil 6.10 Antep fıstığı kabuğu için farklı ısıtma hızlarında elde edilen TG/DTG eğrileri ...	128

Şekil 6.11 Ceviz kabuğu için farklı ısıtma hızlarında elde edilen TG/DTG eğrileri.....	128
Şekil 6.12 Antep fıstığı kabuğu için Kinetik Denkleme Etkisi .....	134
Şekil 6.13 Ceviz kabuğu için Kinetik Denkleme Etkisi .....	135
Şekil 6.14 Antep fıstığı kabuğundan farklı sıcaklıklarda elde edilen katı ürünlerin çeşitli yaklaştırma oranlarındaki SEM görüntüleri .....	137
Şekil 6.15 Ceviz kabuğundan farklı sıcaklıklarda elde edilen katı ürünlerin çeşitli yaklaştırma oranlarındaki SEM görüntüleri .....	139
Şekil 6.16 Antep fıstığı kabuğu ile piroliz katı ürününün FTIR spektrumları .....	141
Şekil 6.17 Ceviz kabuğu ile piroliz katı ürününün FTIR spektrumları .....	144
Şekil 6.18 Antep fıstığı kabuğu ile piroliz sıvı ürününün FTIR spektrumları.....	148
Şekil 6.19 Ceviz kabuğu ile piroliz sıvı ürününün FTIR spektrumları .....	151
Şekil 6.20 Antep fıstığı kabuğu piroliz sıvı ürününün GC-MS kromatogramı .....	154
Şekil 6.21 Ceviz kabuğu piroliz sıvı ürününün GC-MS kromatogramı .....	156
Şekil 6.22 Antep fıstığı kabuğu piroliz sıvı ürününün LD-MS analizi .....	158

## ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1 Dünya toplam fosil yakıt rezervleri ve ömürleri .....	6
Çizelge 2.2 Bazı biyokütle maddelerin ve kömürün elementel analizleri (% ağı.) .....	7
Çizelge 2.3 Bazı biyokütle maddelerin ve fosil yakıtların üst ısıl değerleri (Açıkalın, 2003) ...	7
Çizelge 2.4 Türkiye'nin yıllık biyokütle enerji potansiyeli (Gokcol vd., 2009) .....	12
Çizelge 2.5 Biyokütle dönüşüm teknolojilerinin temel özellikleri (Gokcol vd., 2009) .....	13
Çizelge 2.6 Farklı sıcaklıklarda meydana gelen piroliz reaksiyonları (Balat vd., 2009) .....	16
Çizelge 2.7 Piroliz yöntemleri ve özellikleri (Mohan vd., 2006) .....	17
Çizelge 3.1 Türkiye'de 2004-2009 yılları arasında Antep fıstığı üretimi (ton).....	25
Çizelge 3.2 2004-2008 yılları arasında Dünya'da Antep fıstığı üretimi (ton).....	26
Çizelge 3.3 Antep fıstığı ihracat ve ithalatında söz sahibi ülkeler (2007).....	26
Çizelge 3.4 Türkiye'de 2004-2009 yılları arasında ceviz üretimi (ton) .....	28
Çizelge 3.5 2004-2008 yılları arasında Dünya'da ceviz üretimi (ton) .....	29
Çizelge 3.6 Ceviz ihracat ve ithalatında söz sahibi ülkeler (2007) .....	29
Çizelge 3.7 Antep fıstığı ve ceviz kabuklarının kimyasal yapısı .....	31
Çizelge 5.1 Biyokütle atık maddeler için kısa analiz sonuçları.....	68
Çizelge 5.2 Biyokütle atık maddeler için elementel analiz sonuçları.....	68
Çizelge 6.1 Antep fıstığı kabuğu ile yapılan deneylerin toplu sonuçları.....	78
Çizelge 6.2 Ceviz kabuğu ile yapılan deneylerin toplu sonuçları .....	79
Çizelge 6.3 Çeşitli piroliz çalışmalarında kullanılan sıcaklık aralıkları.....	80
Çizelge 6.4 Sıcaklığın piroliz ürün verimleri üzerindeki etkisi.....	81
Çizelge 6.5 Çeşitli piroliz çalışmalarında kullanılan reaksiyon süreleri .....	85
Çizelge 6.6 Reaksiyon süresinin piroliz ürün verimleri üzerindeki etkisi.....	85
Çizelge 6.7 Çeşitli piroliz çalışmalarında kullanılan süpürme gazı debileri.....	88
Çizelge 6.8 Süpürme gazı debisinin piroliz ürün verimleri üzerindeki etkisi .....	89
Çizelge 6.9 Deneysel tasarım yöntemleri için incelenen faktörlerin seviye değerleri .....	93
Çizelge 6.10 2 <sup>k</sup> Faktöryel Tasarıma uygun yapılan deneylerin sonuçları .....	94
Çizelge 6.11 Box-Behnken Tasarımına uygun yapılan deneylerin sonuçları .....	94
Çizelge 6.12 Merkezi Bileşik Tasarıma uygun yapılan deneylerin sonuçları .....	95
Çizelge 6.13 3 <sup>k</sup> Faktöryel Tasarıma uygun yapılan deneylerin sonuçları .....	96
Çizelge 6.14 2 <sup>k</sup> Faktöryel Tasarımla elde edilen toplam dönüşüm denklemi için ANOVA analizi sonuçları .....	98
Çizelge 6.15 2 <sup>k</sup> Faktöryel Tasarımla elde edilen sıvı ürün verimi denklemi için ANOVA analizi sonuçları .....	99

Çizelge 6.16 $2^k$ Faktöryel Tasarımla elde edilen gaz ürün verimi denklemi için	
ANOVA analizi sonuçları .....	100
Çizelge 6.17 $2^k$ Faktöryel Tasarımla elde edilen katı ürün verimi denklemi için	
ANOVA analizi sonuçları .....	101
Çizelge 6.18 Box-Behnken Tasarımıyla elde edilen toplam dönüşüm denklemi için	
ANOVA analizi sonuçları .....	102
Çizelge 6.19 Box-Behnken Tasarımıyla elde edilen sıvı ürün verimi denklemi için	
ANOVA analizi sonuçları .....	103
Çizelge 6.20 Box-Behnken Tasarımıyla elde edilen gaz ürün verimi denklemi için	
ANOVA analizi sonuçları .....	104
Çizelge 6.21 Box-Behnken Tasarımıyla elde edilen katı ürün verimi denklemi için	
ANOVA analizi sonuçları .....	104
Çizelge 6.22 Merkezi Bileşik Tasarımla elde edilen toplam dönüşüm denklemi için	
ANOVA analizi sonuçları .....	105
Çizelge 6.23 Merkezi Bileşik Tasarımla elde edilen sıvı ürün verimi denklemi için	
ANOVA analizi sonuçları .....	106
Çizelge 6.24 Merkezi Bileşik Tasarımla elde edilen gaz ürün verimi denklemi için	
ANOVA analizi sonuçları .....	107
Çizelge 6.25 Merkezi Bileşik Tasarımla elde edilen katı ürün verimi denklemi için	
ANOVA analizi sonuçları .....	108
Çizelge 6.26 $3^k$ Faktöryel Tasarımla elde edilen toplam dönüşüm denklemi için	
ANOVA analizi sonuçları .....	109
Çizelge 6.27 $3^k$ Faktöryel Tasarımla elde edilen sıvı ürün verimi denklemi için	
ANOVA analizi sonuçları .....	110
Çizelge 6.28 $3^k$ Faktöryel Tasarımla elde edilen gaz ürün verimi denklemi için	
ANOVA analizi sonuçları .....	111
Çizelge 6.29 $3^k$ Faktöryel Tasarımla elde edilen katı ürün verimi denklemi için	
ANOVA analizi sonuçları .....	112
Çizelge 6.30 Türetilen modeller .....	113
Çizelge 6.31 Türetilen toplam dönüşüm modellerinden hesaplanan değerlerin	
kontrol deneylerine ait bulgularla karşılaştırılması .....	115
Çizelge 6.32 Türetilen sıvı ürün verimi modellerinden hesaplanan değerlerin	
kontrol deneylerine ait bulgularla karşılaştırılması .....	115
Çizelge 6.33 Türetilen gaz ürün verimi modellerinden hesaplanan değerlerin	
kontrol deneylerine ait bulgularla karşılaştırılması .....	116

Çizelge 6.34 Türetilen katı ürün verimi modellerinden hesaplanan değerlerin kontrol deneylerine ait bulgularla karşılaştırılması .....	116
Çizelge 6.35 3 <sup>k</sup> Faktöryel Tasarım modelleri.....	118
Çizelge 6.36 Piroлиз bölgelerine ait çeşitli özelliklerin ısıtma hızı ile değişmesi.....	129
Çizelge 6.37 Antep fıstığı kabuğu için farklı yöntemlerle değerleri hesaplanan kinetik değişkenler.....	132
Çizelge 6.38 Ceviz kabuğu için farklı yöntemlerle değerleri hesaplanan kinetik değişkenler.....	133
Çizelge 6.39 Antep fıstığı kabuğu ve ceviz kabuğu piroliz katı ürünlerinin üst ısı değerleri.....	146
Çizelge 6.40 Antep fıstığı kabuğu piroliz sıvı ürününde bulunan kimyasallar .....	154
Çizelge 6.41 Ceviz kabuğu piroliz sıvı ürününde bulunan kimyasallar .....	157

## ÖNSÖZ

Antep fıstığı kabuğu ve ceviz kabuğunun çeşitli çalışma koşullarında piroliz işleminin irdelendiği bu çalışma altı aşamadan oluşmaktadır. Birinci aşama, seçilen parametrelerin bireysel etkilerinin tek değişkenli analiz yöntemiyle incelenmesini içermektedir. İkinci aşama, çok değişkenli analiz yöntemi çerçevesinde oluşturulan çeşitli deneysel tasarım planları ve bu planlara uygun biçimde gerçekleştirilen deneyleri kapsamaktadır. Üçüncü aşama, deneysel tasarım planları için elde edilen bulguların modellenmesini, modellerin istatistiksel analiz yöntemleri ile kontrol deneyleri kullanılarak kontrolünü; ayrıca, piroliz ürün verimlerini en doğru biçimde temsil eden modeli ve bu modeli veren deneysel tasarım planının belirlenmesini içermektedir. Dördüncü aşama, üçüncü aşamada belirlenen deneysel tasarım planından elde edilen bulgular kullanılarak yapılan optimizasyon çalışmasından oluşmaktadır. Beşinci aşama, termogravimetrik analiz verilerine dayalı kinetik çalışmasına odaklanmakta, altıncı ve son aşama ise elde edilen katı ve sıvı ürünlerin analizlerini kapsamaktadır.

Tez çalışmam süresince bilgi ve tecrübesiyle beni yönlendiren, maddi ve manevi desteğini eksik etmeyen tez danışmanım ve değerli hocam Prof.Dr. Esen BOLAT'a saygı ve sevgiyle teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında her türlü katkı ve yardımı gösteren, birçok analizin yapılmasını sağlayan ikinci tez danışmanım ve değerli hocam Doç.Dr. Fatma KARACA'ya çok teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca destek ve önerilerini eksik etmeyen tez izleme komitesindeki değerli hocalarım Prof.Dr. Salih DİNÇER ve Prof.Dr. Ayşegül ERSOY MERİÇBOYU'na teşekkürlerimi sunarım.

LD-MS analizlerinin yapılmasında yardımını esirgemeyen değerli hocam Prof.Dr. Mahmut BAYRAMOĞLU'na, çeşitli kimyasalları temin eden Yrd.Doç.Dr. İlknur KÜÇÜK'e, analiz çalışmalarımında desteğini gördüğüm Yrd.Doç.Dr. Seyfullah KEYF ve Yrd.Doç.Dr. Osman İSMAİL'e teşekkürü bir borç bilirim.

Analiz çalışmalarımın büyük bir bölümünü sabırla yürüten Kimya Yük. Müh. Işık YAVUZ'a, kinetik çalışmasında fikirlerini aldığım Arş.Gör. Aysel KANTÜRK FİGEN ve Arş.Gör. H. Eren FİGEN'e, ısı değerlerinin hesaplanmasında yardımcı olan Arş.Gör. A. Seyhun KIPÇAK ve BET analizlerini gerçekleştiren Arş.Gör. Bora AKIN'a çok teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarım boyunca her türlü yardımı gösteren ve destek olan laboratuvar arkadaşım Arş.Gör.Dr. Dilek DURANOĞLU'na en içten duygularla teşekkür ederim.

Burada yer veremediğim ve çalışmalarım sırasında yardımları dokunan diğer arkadaşlarıma ve Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü öğretim üyesi ve yardımcılara çok teşekkür ederim.

Tüm hayatım boyunca gösterdikleri sabrı ve desteği çalışmalarım esnasında da sürdürdükleri için sevgili AİLEME en derin sevgilerimle teşekkür ederim.

Bu çalışmayı hayatımın her anında yanımda olan, her türlü fedakarlığı gösteren canım ANNEM'e, Z. Macide AÇIKALIN'a ithaf ediyorum.

## ÖZET

### ÇEŞİTLİ BİYOKÜTLE ATIK MADDELERİN PİROLİZİ ve ELDE EDİLEN ÜRÜNLERİN ANALİZİ

Günümüzde, dünya çapındaki enerji üretiminin büyük bir kısmını karşılayan fosil yakıtlar, sosyal ve endüstriyel hayatın sürdürülebilirliği açısından büyük öneme sahiptir. Ancak, Dünya nüfusundaki hızlı artış ve hızlı endüstrileşme sonucu rezervlerinin azalması ve kullanılmalarıyla oluşan çevresel sorunlar, alternatif enerji kaynaklarının bulunmasını zorunlu kılmıştır. Yenilenebilir enerji kaynakları olan biyokütle maddeler, bolca bulunabilme yanı sıra sıvı, katı ve gaz ürünlere dönüştürülebilme gibi önemli özellikleri dolayısıyla, alternatif enerji kaynakları arasında önemli bir yere sahiptir.

Bu çalışmada, biyokütle atık maddeler olan Antep fıstığı kabuğu ve ceviz kabuğu ile piroliz işlemi gerçekleştirilmiş; 350-650°C sıcaklık, 10-50 dk reaksiyon süresi ve 50-450 ml/dk süpürme gazı debisi şartlarında çalışılarak, işlem koşullarının toplam dönüşüm ile sıvı, katı ve gaz ürün verimleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Deneyler, elektrik ile ısıtılan yatay silindirik bir fırında azot gazı ortamında ve ısıtma hızı 40°C/dk'da sabitlenerek yapılmıştır.

Çalışmanın birinci aşamasında, seçilen parametrelerin bireysel etkileri tek değişkenli analiz yöntemi ile incelenmiştir. İkinci aşamasında ise, 2<sup>k</sup> Faktöryel Tasarım, Box-Behnken Tasarımı, Merkezi Bileşik Tasarım ve 3<sup>k</sup> Faktöryel Tasarım planları kullanılarak çok değişkenli analiz gerçekleştirilmiştir. Üçüncü aşamada, her bir deneysel tasarım planı için elde edilen piroliz verimleri modellenmiş; istatistiksel analiz yöntemleri ve kontrol deneyleri kullanılarak, piroliz ürün verimlerini en doğru biçimde temsil eden modeller ve bu modelleri veren deneysel tasarım planı belirlenmiştir. Dördüncü aşamada, üçüncü aşamada belirlenen deneysel tasarım planından elde edilen sonuçlar kullanılarak, Çekicilik Fonksiyonları Yöntemi ile optimizasyon çalışması yapılmıştır. Beşinci aşamada, termogravimetrik analizler yapılmış, elde edilen veriler kullanılarak Arrhenius, Coats-Redfern ve Horowitz-Metzger yöntemleri ile kinetik değişken değerleri hesaplanmıştır. Altıncı ve son aşamada ise katı ürünlerin FTIR, SEM, sıvı ürünlerin ise FTIR, GC-MS, LD-MS analizleri gerçekleştirilmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Biyokütle atık madde, deneysel tasarım, optimizasyon, piroliz, piroliz kinetiği.

## ABSTRACT

### PYROLYSIS of BIOMASS WASTE MATERIALS and ANALYSIS of PRODUCTS

Fossil fuels, the major contributors of worldwide energy production, contemporarily have a significant importance on the continuity of industrial and social life. However, the environmental problems caused by their usage and the decline of their reserves due to the increasing world population and rapid industrialization, have required searching for alternative energy sources. Biomass materials, as renewable energy sources, are very important alternative energy sources since they are highly abundant, and can be converted to liquid, solid and gaseous products.

In this study, pyrolysis of some biomass waste materials, namely pistachio shells and walnut shells, were carried out. Temperature, reaction time and sweeping gas flowrate were the parameters whose effects on liquid, solid and gas yields and total conversion were studied at the intervals of 350-650°C, 10-50 min and 50-450 ml/min, respectively. The experiments were conducted in an electrically heated horizontally placed cylindrical furnace, under nitrogen atmosphere at a fixed heating rate of 40°C/min.

In the first part of the study, the individual effects of selected parameters were investigated by univariate analysis method. Then, in the second part, multivariate analyses were performed by using  $2^k$  Factorial, Box-Behnken, Central Composite and  $3^k$  Factorial Experimental Design plans. In the third part, the pyrolysis yields obtained via each experimental design were modeled; then, the models were compared by statistical approaches and by controlling experiments to determine the best fitting models and the related experimental design method. In the fourth part, Desirability Functions were used to carry out an optimization study on the results obtained from the experimental design in the previous part. Fifth part involved the calculation of kinetic parameters by using the thermogravimetric analysis data with the aid of Arrhenius, Coats-Redfern and Horowitz-Metzger methods. Finally, the FTIR and SEM analyses were done on the solid products, and the FTIR, GC-MS and LD-MS analyses were done on the liquid products of pyrolysis studies.

**Keywords:** Biomass waste material, experimental design, optimization, pyrolysis, pyrolysis kinetics.



## 1. GİRİŞ

Enerji kaynakları, endüstriyel ve sosyal hayatın devamlılığında önemli ve vazgeçilmez unsurlardır. Günümüzde, enerji üretiminde en yüksek paya sahip olan fosil yakıt kaynaklarının hızla artan Dünya nüfusu ve endüstriyel gelişmeler nedeniyle yükselen enerji gereksinimini yakın bir gelecekte karşılayamayacakları bilinmektedir. İstatistiksel değerlendirmelere göre; Dünya enerji ihtiyacının %34,1'ini karşılayan petrolün 40,5 yıl, %26,5'ini karşılayan kömürün 147 yıl, %20,9'unu karşılayan doğal gazın ise 63,3 yıllık rezerv kullanım süresi bulunmaktadır (BP, 2007; DEKTMK, 2009). Dünya birincil enerji arzında en yüksek talebi karşılayan petrolün 1985 yılındaki tüketimi 2807 milyon ton iken, bu değer yıllık ortalama %1,5 büyüme hızı ile 2008 yılında 3928 milyon tona ulaşmıştır (Balat ve Balat, 2010). Rezerv miktarlarının hızla azalması, tüketimde meydana gelen artışlar ve bazı politik yaklaşımlar nedeniyle petrol fiyatları anormal değişimler gösterebilmektedir. Bu durumun son örneği 2008 yılının Temmuz ayında yaşanmış ve petrolün varili 147\$'a yükselmiştir. Aralık 2008'de ise bu değer 40\$'a düşmüştür (DEKTMK, 2008). Petrol fiyatlarında yaşanan bu dalgalanmalar gerek endüstriyi gerekse sosyal yaşamı olumsuz etkilemektedir.

Endüstri sektörünün büyüme ve gelişmesi beraberinde çevre kirliliğini de arttırmıştır. Özellikle sera etkisi yapan gazların atmosferdeki konsantrasyonu 1970-2004 yılları arasında dramatik bir artış göstermiştir. 1970 yılında sera etkisi yapan gazların ( $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $N_2O$ , HFC, PFC ve  $SF_6$ ) atmosferdeki toplam konsantrasyonu  $CO_2$ 'e eşdeğer 28,7 gigaton iken, %70 artış göstererek 2004 yılında  $CO_2$ 'e eşdeğer 49 gigatona yükselmiştir. Bu artışta en büyük pay %60'lık değer ile enerji sektörüne aittir. Enerji sektöründe söz konusu yıllar arasında sera etkisi yapan gaz emisyonundaki artış %145 olarak göze çarpmaktadır. Sera etkisi yapan gazlar arasında en yüksek yüzdeye sahip olan  $CO_2$ 'in emisyonunda 1970-2004 yılları arasında %80 gibi yüksek bir artış gözlenmiştir (WEC, 2009). Fosil yakıtların sebep olduğu emisyon değerleri çok büyük boyutlardadır. Karbon emisyonunun ~%98'i fosil yakıtların yakılmasından kaynaklanmaktadır (Balat vd., 2009). Bu durum fosil yakıtların global ısınmaya etkisini açıkça ortaya koymaktadır.

Fosil enerji kaynaklarının yukarıda da bahsedildiği gibi kısıtlı rezervlere sahip olması, fosil yakıt fiyatlarının dalgalanması ve kullanımlarının çevre üzerinde olumsuz etkiler yaratması, bu enerji kaynaklarının etkin şekilde kullanılmasını; daha da önemlisi, çevre dostu olan, yeni ve yenilenebilir alternatif enerji kaynaklarının saptanmasını ve verimli kullanılmasını zorunlu kılmaktadır.

Yapısında temel olarak karbon, hidrojen ve oksijen bulunduran, kısa sürede yenilenebilen tüm bitkisel ve hayvansal kökenli maddeler biyokütle olarak tanımlanır. Biyokütle maddeler, ısı ve enerji üretiminde kullanılan yenilenebilir enerji kaynakları arasında sıvı, katı ve gaz ürünler verebilen tek enerji kaynağıdır (Bridgwater ve Peacocke, 2000). Atmosferdeki CO<sub>2</sub> miktarını fotosentez ile sabitlediklerinden, atmosfere olan net karbon katkıları sıfırdır ve global ısınmaya katkıda bulunmazlar (Seo vd., 2010). Biyokütle maddeler bolca bulunabilen ucuz enerji kaynaklarıdır. Dünya çapındaki biyokütle madde üretiminin 220 milyar ton/yıl olduğu tahmin edilmektedir (Bassam, 2010). Dünya çapında dördüncü büyük enerji kaynağı olan biyokütle maddeler, Dünya birincil enerji ihtiyacının yaklaşık olarak %15'ini karşılamaktadır. Bu oran bazı gelişmekte olan ülkelerde %38'e varabilmektedir (Kalinci, 2009). Biyokütle maddelerin sahip olduğu bu özellikler, onları, fosil enerji kaynaklarının kullanımını azaltması ve kademeli olarak yerini alması için kuvvetli bir aday yapmaktadır. Özellikle 1970'li yıllarda yaşanan enerji krizinden sonra biyokütle maddelerden enerji ve yakıt üretme üzerine yapılmaya başlayan çalışmalar günümüzde de devam etmektedir.

Türkiye'nin toplam birincil enerji tüketimi 2008 verilerine göre 106,27 MTEP'tir ve bu değer  $\sim$ %91'i fosil yakıtlardan karşılanmıştır. Orman, bitki ve hayvan atıklarından oluşan biyokütle maddelerin yakılması yoluyla elde edilen enerjinin toplam enerji tüketimindeki payı yaklaşık %4,53'lük oranla 4,81 MTEP'tir. Biyo yakıtlardan elde edilen enerjinin katkısı ise yalnızca %0,01 olup, 10,6 KTEP'e denk gelmektedir (DEKTMK, 2009). Türkiye'nin biyokütle enerji potansiyelinin 32 MTEP olduğu belirtildiğinden (Gokcol vd., 2009) mevcut potansiyelin sadece %15'inin kullanıldığı görülmektedir. Türkiye'nin tüm enerji kaynaklarına sahip olmasına rağmen enerji sektöründe %75 oranında dışa bağımlı olduğu göz önüne alınırsa, var olan biyokütle madde kaynaklarının verimli bir biçimde kullanılmasının ve fosil yakıtların yerine kademeli olarak geçirilmesinin önemi açıkça ortaya çıkmaktadır.

Biyokütle maddeler enerji eldesi için doğrudan yakılabileceği gibi, çeşitli termokimsiyal dönüşüm prosesleri ile sıvı, katı ve gaz yakıtlara da dönüştürülebilir. Bu dönüşüm proseslerinden en çok kullanılanlardan birisi pirolizdir. Biyokütle maddelerin oksijensiz ortamda ısıl bozunma işlemi olarak tanımlanan piroliz işlemi sonucunda, karbonca zengin katı ürün, yağimsı yapıda sıvı ürün ve hidrokarbonca zengin gaz ürün elde edilir. Günümüzde biyokütle maddelerin piroliz ürünlerinden en çok ilgi göreni sıvı ürün olan pirolitik yağlardır (Çağlar ve Demirbaş, 2000; Ganesh ve Banerjee, 2001). Bunun temel sebebi, pirolitik yağların ısıl değerlerinin orijinal biyokütle maddeye ve diğer piroliz ürünlerine göre daha yüksek olması, depolanma ve taşınma işlemlerinin daha kolay ve ucuz olması, içerdiği

kimyasalların ekonomik olarak kazanılabilmesi ve kaliteli yakıtlara dönüştürülebilmesidir (Bridgwater vd., 1999; Karaosmanoğlu vd., 1999).

Bu çalışmada, tek değişkenli yöntem ve çeşitli deneysel tasarım planları doğrultusunda belirlenen koşullar altında, yenilenebilir atık maddelerden olan Antep fıstığı kabuğu ile ceviz kabuğu piroliz işlemine tabi tutulmuş, çalışma parametrelerinin elde edilen verimler üzerindeki etkileri incelenmiş, ürün verimleri modellenmiş, kinetik değişkenler hesaplanmış ve elde edilen katı ile sıvı ürünlerin analizi yapılmıştır.

## 2. BİYOKÜTLE

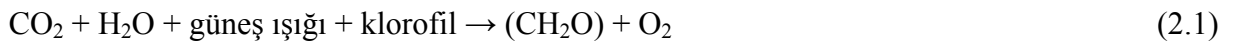
### 2.1 Biyokütlenin Tanımı

Biyokütle terimi, Dünya üzerinde bulunan ve fotosentez ile üretilen tüm organik maddeleri tanımlar (Bassam ve Maegaard, 2004). Bir başka deyişle, yapısında temel olarak karbohidrat bileşenleri bulunduran tüm maddeler biyokütle maddelerdir. Temel yapı taşları karbon, hidrojen ve oksijendir. Bitkisel ya da hayvansal formlarda bulunabilirler (White ve Plaskett, 1981).

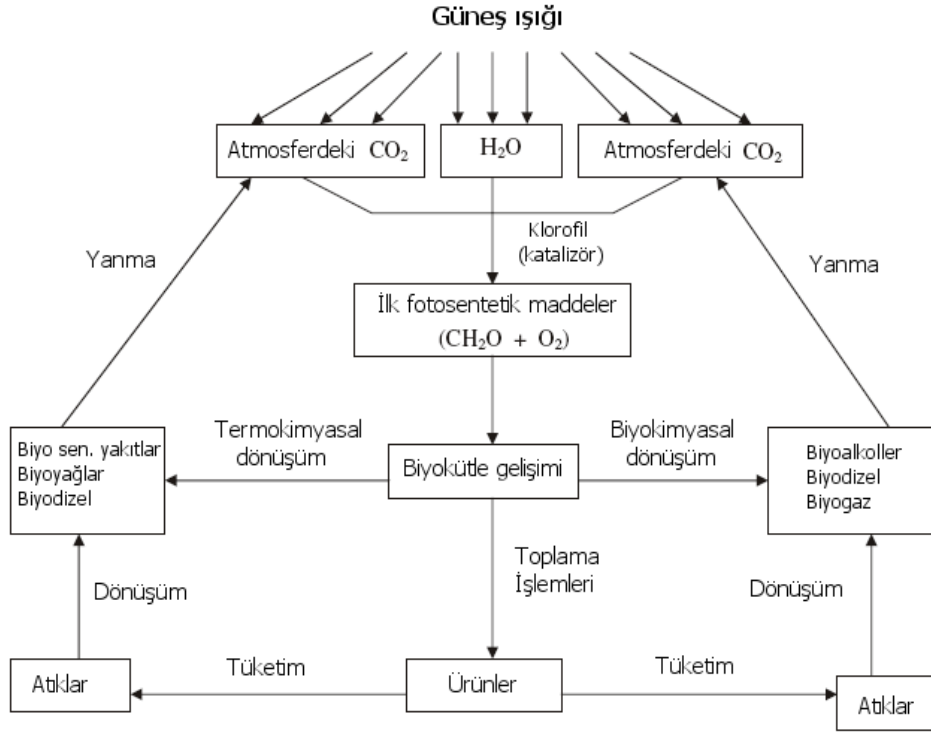
Biyokütle maddeler, petrol, kömür ve doğal gaz gibi fosilleşmiş maddeler değildir. Aksine, yenilenebilir maddelerdir ve kullanıldıktan sonra tekrar yetişebilirler. Bitkiler yetiştirme esnasında atmosferdeki karbon dioksiti kullanırlar. Böylece, yetiştirme ve kullanım miktarları dengelenirse biyokütle maddenin enerji kaynağı olarak kullanımı karbonca nötr olma özelliği gösterir (Bassam, 2010).

#### 2.1.1 Biyokütle enerjisi

Biyokütle maddelerden elde edilen enerji “Biyokütle Enerjisi” olarak tanımlanmaktadır. Biyokütle maddelerin yapısında kimyasal enerji olarak depo edilmiş bu enerjinin esas kaynağı güneştir ve enerji fotosentez ile üretilir. Biyokütle maddeler olan yeşil bitkiler güneş enerjisini soğurabilen tek organizmadır. Bu bitkiler, çevrelerinde bulunan su ve karbon dioksiti alırlar ve yapılarında bulunan klorofil pigmentinin yardımı ile güneş enerjisini kullanarak şeker, nişasta, selüloz, lignin gibi organik maddelere dönüştürürler (Sims, 2002). Böylece, atmosferde bulunan karbon dioksit, fotosentez yoluyla organik maddelere dönüştürülmüş ve güneş enerjisi biyokütle maddede sabit karbon olarak depolanmış olur. Bu adım aşağıdaki denklemle gösterilir:



(CH<sub>2</sub>O) ile temsil edilen karbohidrat ilk oluşan fotosentetik maddedir. Bu madde gelişerek biyokütle maddeyi (Örn: şeker kamışı) oluşturur. Biyokütle maddeye doğrudan ya da tüketimleri sonucunda oluşan atıklarına çeşitli dönüşüm prosesleri uygulanarak biyoyağ, biyodizel, biyoalkol, biyogaz vb. yakıtlar elde edilir. Elde edilen yakıtlar yanma sonucu atmosfere karbon dioksit yayarlar ve döngü sona erer (Şekil 2.1). Biyokütle maddeler bu bağlamda sürekli yenilenen bir enerji kaynağı oluştururlar.



Şekil 2.1 Biyokütle maddelerin enerji kaynağı olarak kullanımı (Demirbaş, 2008)

### 2.1.1.1 Biyokütle maddelerin enerji kaynağı olarak kullanılma avantajları

Biyokütle maddeler ve onlardan elde edilen yakıtların enerji kaynağı olarak kullanılmalari, fosil yakıtlar ve diğer yenilenebilir enerji kaynaklarına göre önemli avantajlara sahiptir:

- Biyokütle maddeler, Dünyanın hemen hemen her yerinde doğal olarak yetişir ve bulunurlar. Dünya çapında dördüncü büyük enerji kaynağı olan biyokütle maddeler, Dünya birincil enerji tüketiminin ~%14-15'ini kapsar. Bu oran gelişmekte olan ülkelerde %35-38'e ulaşabilmektedir (Bhattacharya vd., 2000; García-Pérez vd., 2001; Demirbaş, 2004a; Saxena vd., 2008). Biyokütle maddeler, enerji kaynağı olarak bolca bulunabilirlik avantajının yanı sıra, ülkelere kendi sınırlarındaki hammaddeleri kullanarak enerjilerini üretebilme olanağı sağladığından, ülkelerarası anlaşmazlıkların azalmasında rol oynayabilir (Schobert, 2002).
- Biyokütle maddeler ucuz ve yenilenebilir enerji kaynaklarıdır. Fosil yakıtların kullanım nedeniyle rezervlerinde meydana gelen azalma biyokütle maddeler için geçerli değildir (Demirbaş vd., 2006; Thomas, 2008). Dünya fosil yakıt rezervlerinin ispatlanan, üretilen, harcanan miktarları ve rezervlerin tükenme süreleri Çizelge 2.1'de verilmektedir (BP, 2007).

Çizelge 2.1 Dünya toplam fosil yakıt rezervleri ve ömürleri

		Ömür (Yıl)
Petrol	İspatlanan rezerv (bin milyon varil)	1208,20
	Üretilen (bin varil/gün)	81663,00
	Tüketilen (bin varil/gün)	83719,00
Doğal gaz	İspatlanan rezerv (trilyon m <sup>3</sup> )	181,46
	Üretilen (milyar m <sup>3</sup> /yıl)	2865,30
	Tüketilen (milyar m <sup>3</sup> /yıl)	2850,80
Kömür	İspatlanan rezerv (milyon ton)	909064,00
	Üretilen (MTEP)	3079,70
	Tüketilen (MTEP)	3090,00

- Biyokütle maddeler diğer yenilenebilir enerji kaynaklarının aksine kimyasal enerjiyi depolanmış halde içerirler. Güneş enerjisini kullanarak, atmosferdeki karbon dioksiti fotosentez yoluyla organik maddelere çevirirler. Böylece, güneş enerjisi biyokütle maddelerin bünyesinde kimyasal enerji olarak depolanmış olur.
- Biyokütle maddeler çok amaçlı ve biçimlendirilebilen enerji kaynaklarıdır. Sıvı, katı ve gaz yakıtlara dönüştürülebilirler. Yenilenebilir enerji kaynakları arasında bu özelliğe sahip tek kaynak konumundadırlar (Bridgwater ve Peacocke, 2000).
- Biyokütle maddelerin dönüşümlerinin, kimyasal yapıları sebebiyle, kömürün dönüşümüne göre daha kolay olduğu düşünülmektedir (Karaca ve Bolat, 2000).
- Biyokütle maddeler CO<sub>2</sub> ile ilgili çevresel problemlere sebep olmazlar. Atmosferdeki CO<sub>2</sub> miktarını fotosentez ile sabitlediklerinden, atmosfere olan net karbon katkıları sıfırdır.
- Çeşitli biyokütle atık maddelerin enerji kaynağı olarak kullanılması, bu atık maddelerin yok edilmesini sağlayarak, olası çevresel sorunları engellemektedir.
- Biyokütle maddeler kömürle karşılaştırıldıklarında, daha az azot ve kükürt içerirler (Çizelge 2.2). Böylece, yakılmaları ile gerçekleşen NO<sub>x</sub> ve SO<sub>x</sub> emisyonları kömüre oranla daha azdır (Minowa vd., 1998; Komor, 2004). Bu sebeple, NO<sub>x</sub> ve SO<sub>x</sub> emisyonlarının sebep olduğu fotokimyasal hava kirliliğine, asit yağmurlarına, sera etkisine ve stratosferik ozonun tükenmesindeki etki oranı daha düşüktür (Tan ve Li, 2000).

Çizelge 2.2 Bazı biyokütle maddelerin ve kömürün elementel analizleri (% ağırlık.)

	C	H	N	S	O
Kömür <sup>1</sup>	81,5	4,0	1,2	3,00	3,3
Antep fıstığı kabuğu <sup>2</sup>	50,9	6,4	0,7	0,22	41,8
Buğday sapı <sup>1</sup>	41,8	5,5	0,7	-	35,5
Ceviz kabuğu <sup>2</sup>	49,9	6,2	1,4	0,09	42,4
Mısır sapı <sup>2</sup>	48,7	6,4	0,7	0,08	44,1

<sup>1</sup> (Demirbaş, 2004a); <sup>2</sup> (Vassilev vd., 2010).

### 2.1.1.2 Biyokütle maddelerin enerji kaynağı olarak kullanılma dezavantajları

Biyokütle maddelerin çeşitli özellikleri enerji kaynağı olarak kullanılmalarını kısıtlamakta ve dezavantaj oluşturmaktadır. Bu özellikler aşağıda sıralanmaktadır:

- Bazı biyokütle maddeler fosil yakıtlara göre düşük enerji içeriğine sahiptirler. Kuru külsüz temelde dahi ısı değerleri fosil yakıtlara göre oldukça düşüktür. Bazı biyokütle maddeler ile fosil yakıtların ısı değerlerinin karşılaştırması Çizelge 2.3'te verilmektedir. Bu durum, biyokütle maddelerin oksijen içeriğinden kaynaklanmaktadır. Yapılarında bulunan oksijen, yakıt olarak kullanılabilen kısımlar olan karbon ve hidrojen içeriğini azaltmaktadır (White ve Plaskett, 1981).

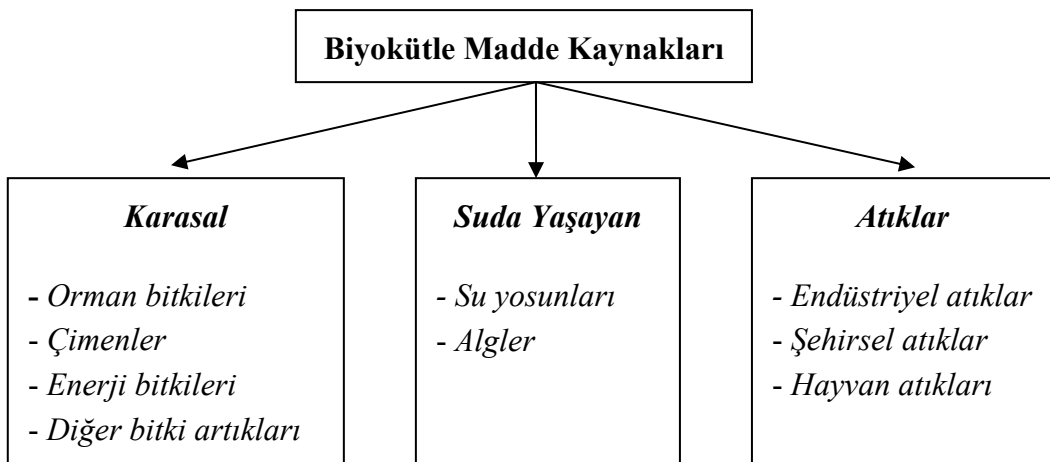
Çizelge 2.3 Bazı biyokütle maddelerin ve fosil yakıtların üst ısı değerleri (Açıkalın, 2003)

Madde	Üst ısı değeri (kcal/kg)
Bitkisel besin atıkları	1004
Saf selüloz	4183
Buğday samanı	4207
Çimen	4422
Sentetik olmayan tekstil atıkları	4446
Çam odunu	5067
Bitümlü kömür	8007
Atık lastik	9154
Petrol	10516

- Biyokütle maddeler genellikle yüksek oranda nem içerirler. Bu nedenle, enerji kaybına sebep olduklarından yakma proseslerinde doğrudan kullanılamazlar. Ayrıca, içerdikleri nem sebebiyle çürümeye yatkındırlar ve bu da depolanmalarında sorun yaratmaktadır.
- Biyokütle maddeler genellikle düşük yoğunluğa ve özellikle de düşük yığın yoğunluğuna sahiptirler. Bu özellikleri sebebiyle depolanmaları, yakılmaları ve işlenmeleri için büyük ölçekte ekipmanlar ve alanlar gerektirirler. Ayrıca, geniş alanlara yayılı olmaları toplanmaları esnasında sorun yaratır (Ganesh ve Banerjee, 2001).
- Fiziksel yapıları nadiren homojendir ve genellikle akışkan halde bulunmazlar. Bu durum, işlem göreceklere tesislere otomatik olarak beslenmelerine engel oluşturmaktadır.
- Besin ve biyokütle kaynaklı yakıtlar üretilibilmeleri için su, arazi ve enerji gibi ortak kaynaklar gerektirdiğinden birbirlerine bağımlı sektörlerdir. Ayrıca, biyokütle besin olarak, besin de biyokütle olarak kullanılabilir. Bu nedenle, iki sektörün birbiriyle çakışacağı ve birbirini olumsuz etkileyeceği düşünülmektedir (Chichester, 1988).

## 2.2 Biyokütle Madde Kaynakları

Biyokütle madde kaynakları çok çeşitli olmakla beraber genel anlamda karasal, su kaynaklı ve atıklar olmak üzere sınıflandırılabilirler (Şekil 2.2) (Özçimen, 2007):



Şekil 2.2 Biyokütle madde kaynaklarının sınıflandırılması



**Karasal biyokütle madde kaynakları** orman bitkileri, çimenler, enerji bitkileri ve bitki atıkları olmak üzere dört grup altında incelenebilir. Odun endüstrisinin ve ormanların doğrudan işletilmesi sonucu oluşan atıklar, odunsu ve otsu bitkiler *orman bitkileri* grubunu oluşturur. Ormanları oluşturan çeşitli ağaçlar ve bitkiler önemli biyokütle madde kaynaklarıdır. Ağaçların kök, gövde, dal ve yaprak kısımlarından gövde, biyokütle madde kaynağı olarak en önemlisi olarak kabul edilebilir; çünkü gövdeden elde edilen odun geleneksel bir yakıttır ve özellikle gelişmekte olan ülkelerde ısıtma ve pişirme gibi amaçlarla yaygınca kullanılmaktadır (White ve Plasskett, 1981). *Çimenler*, çok yaygın bulunan biyokütle madde çeşitleridir. Dünya’da daha gelişmiş bitkilerin yaşamasına imkan tanıyan tüm arazi şartlarında yetişebilen çimen, 400 genus ve 6000 türle Dünya’nın birçok bölgesinde bulunmaktadır. Çimenler (*Gramineae* familyası), buğday, pirinç, mısır, şeker kamışı, sorgum, darı, arpa ve yulaf gibi mahsulleri içerir. Çimenler, tarımsal, dekoratif kullanım, erozyonu engelleme ve kurak arazilerin stabilizasyonu gibi amaçlarla üretilir. Uzun ömürlü (perennial) çimenlerin sentetik yakıt eldesi için uygun hammaddeler olduğu düşünülmektedir. Bu tip çimenler ot şeklinde yetiştirilebilmekte ve toplandıktan kısa süre sonra tekrar gelişmektedir. Senede birden fazla hasat alınabilmektedir (Klass, 1998). *Enerji bitkileri*, özellikle enerji üretimi için yetiştirilen bitkilerdir. Başlıcaları, okaliptüs, söğüt ve kavak gibi kısa rotasyon (enerji ağaçlandırması) mahsulleri; süpürge darısı (sorgum) vb. otsu mahsuller; mısır, buğday ve arpa gibi nişasta mahsulleri; şeker kamışı ve pancar gibi şeker mahsulleri; çeşitli otlar, kabayonca (alfalfa) ve at yemi gibi yem mahsulleri; soya fasulyesi, ayçiçeği, pamuk ve kolza tohumu gibi yağ mahsulleridir (Demirbaş, 2001). *Bitki artıkları* başlıca, besin eldesi amacıyla tarım yoluyla üretilen bitkilerin hasat sonrası ekim alanlarında ya da işlendikleri tesislerde kalan ve endüstriyel potansiyele sahip olan kök, sap, kabuk ve yapraklarını kapsar. Buğday ve pirinç sapsarı, tahıldan elde edilen saman, mısır sapı ve koçanları bu gruba örnek verilebilir. Ayrıca, sert kabuklu yemişlerin kabukları ve meyve çekirdekleri gibi yüksek atık potansiyeli olan biyokütle maddeler de bu grupta incelenebilir (Özçimen, 2007).

**Suda yaşayan biyokütle maddeleri** deniz ve göllerde yaşayan makro ve mikro algler, yosunlar, otlar, su sümbülleri, sazlar ve bazı mikroorganizmalar oluştururlar (Vassilev vd., 2010). Günümüzde, bazı alg çeşitleri gübre yapımında bazı çeşitleri de gıda ve yem endüstrisinde kullanılmak üzere ticari olarak yetiştirilmektedir. Kendiliğinden yetişen bazı alglerin toplanmasına dair çalışmalar da bulunmaktadır (Reijnders ve Huijbregts, 2009). Su sümbülü gibi bolca bulunabilen, hızla üreyebilen ve varlıkları istenmeyen biyokütlelerin enerji uygulamalarında kullanılmak için uygun olduğu düşünülmektedir (Klass, 1998).

**Biyokütle atık maddeler**, biyokütle kaynaklı olan ve biyokütlenin işlenmesi sonucu oluşup atılan enerji içerikli maddelerdir. Endüstriyel, şehirsal ve hayvansal atıklar olmak üzere üç başlık altında incelenebilir. *Endüstriyel atıklar*, besin işleme atıkları ve kağıt endüstrisi gibi çeşitli endüstrilerde oluşan atıkları içerir. *Şehirsal atıklar* ise evsel ve ticari kullanım sonucu oluşan ve bitki türevli organik maddeler içeren kanalizasyon ve çöp atıklarından oluşur. *Hayvansal atıklar*, çiftlik ve hayvan işleme tesislerinde ortaya çıkan atıklardır. Su içeriklerinin yüksek olması, kötü kokulu ve dayanıksız olmaları önemli dezavantajlardır. Genellikle gübre olarak değerlendirilmektedirler; ancak koku ve su kirliliği gibi nedenlerle daha farklı kullanımlara kaydırılma gerekliliği birçok ülkede çevre yasalarında da belirtilmektedir (Sims, 2002). Hayvansal atıkların dönüşümü anaerobik sindirim ile gerçekleştirilebilmekte ve bu işlem sonucunda ısıtma ve elektrik üretiminde kullanılan biyogaz elde edilebilmektedir.

### 2.2.1 Dünya’da biyokütle madde potansiyeli

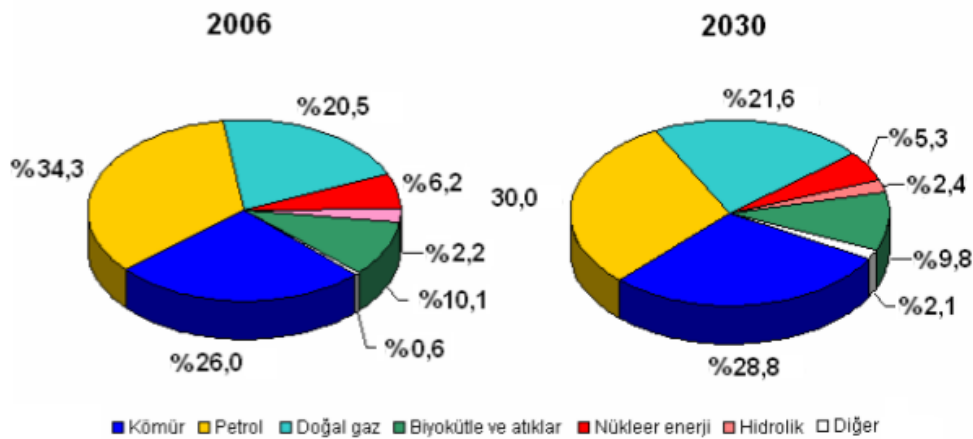
Dünya çapında biyokütle madde üretimi, çoğunluğu yabani bitkiler olmak üzere, yılda 220 milyar ton olarak tahmin edilmektedir. Dünyanın yıllık doğal biyokütle yenilemesi ile yaklaşık olarak 4500 EJ/yıl değerinde bir enerji kaynağının oluştuğu düşünülmekte ve bu değer Dünya birincil enerji ihtiyacının yaklaşık 10 katı olduğu belirtilmektedir (Bassam, 2010). Ancak, mevcut potansiyelin %2’sinin de altında bir kısmının yakıt olarak kullanıldığını belirtilmektedir (Demirbaş, 2001).

Dünya birincil enerji kaynakları tüketimi 2006 yılında 11730 MTEP olarak gerçekleşmiş ve biyokütle maddeler bu miktarın 1186 MTEP’ini karşılayarak %10,1’lik pay ile petrol, kömür ve doğal gazın ardından dördüncü büyük enerji kaynağı olmuştur (IEA, 2008). Bu oran gelişmiş ülkelerde yaklaşık olarak %3 iken, Dünya nüfusunun yaklaşık %50’sini oluşturan gelişmekte olan ülkelerde %35-38 civarındadır (Demirbaş ve Demirbaş, 2007; Demirbaş, 2008; Saxena 2008). Ekonomik durumu kötü olan ülkelerde, biyokütle maddeden sağlanan enerji toplam enerji tüketiminin %85-90’ına ulaşabilmektedir. Örneğin, Avrupa ve Kuzey Amerika’da sırasıyla %3,5 ve %2,7 olan bu değer, Afrika’da %58,4’e Kenya, Nepal ve Somali’de %69,6, %80 ve %86,5’e ulaşmaktadır (Demirbaş, 2008; Gokcol vd., 2009).

Biyokütle maddeler Dünya toplam enerji tüketiminin yenilenebilir enerji kaynakları tarafından karşılanan kısmının en yüksek kesrini oluşturmaktadır. 2001 yılında, yenilenebilir enerji kaynaklarının enerji kaynağı olarak kullanım dağılımı, rüzgar, solar, jeotermal, hidrolik ve yakılabilir yenilenebilir/katı atıklar için sırasıyla %0,2, %0,3, %3,2, %16,4 ve %79,9’dur.

%79,9'luk değer ise %77,4 katı biyokütle/odun kömürü, %1,2 katı şehirselle atıklar, %0,7 sıvı biyokütle ve %0,5 gaz biyokütleden oluşmuştur (Silveira, 2005).

IEA'nın tahminlerine göre biyokütle madde ve atıklar yıllık %1,4'lük büyüme hızı göstererek 2030 yılında 1662 MTEP'lik değere ulaşacak ve dördüncü büyük enerji kaynağı konumunu koruyacaktır. Ancak, toplam enerji tüketiminin yıllık %1,6'lık büyüme hızı göstereceği tahmin edildiğinden, biyokütle ve atık maddelerin 2030 yılı toplam tüketimdeki payının %9,8'e düşeceği öngörülmektedir (IEA, 2008). Şekil 2.3'te 2006 ve 2030 yıllarına ait enerji tüketiminin kaynaklara göre dağılımı ayrıntılı olarak verilmektedir. Sadece tarımsal ve ormansal atıkları kapsayan hesaplamalar yapan Yamamoto (Komiya vd., 2001), 2020 yılında 400-800 MTEP miktarında biyokütle atık maddenin potansiyel olarak kullanılabileceğini belirtmiştir. WEC, Dünya enerji ihtiyacının 2050 yılında karşılanabilmesi için bugünkü enerji üretim kapasitesinin iki katına çıkarılmak zorunda kalacağını, yenilenebilir enerji kaynaklarının herhangi bir pazarı domine edemeyecek olsa da bu bağlamda çok önemli bir yeri olacağını öngörmektedir (WEC, 2007).



Şekil 2.3 2006 ve 2030 (öngörülen) yıllarında Dünya birincil enerji kaynağı tüketimi

### 2.2.2 Türkiye'de biyokütle madde potansiyeli

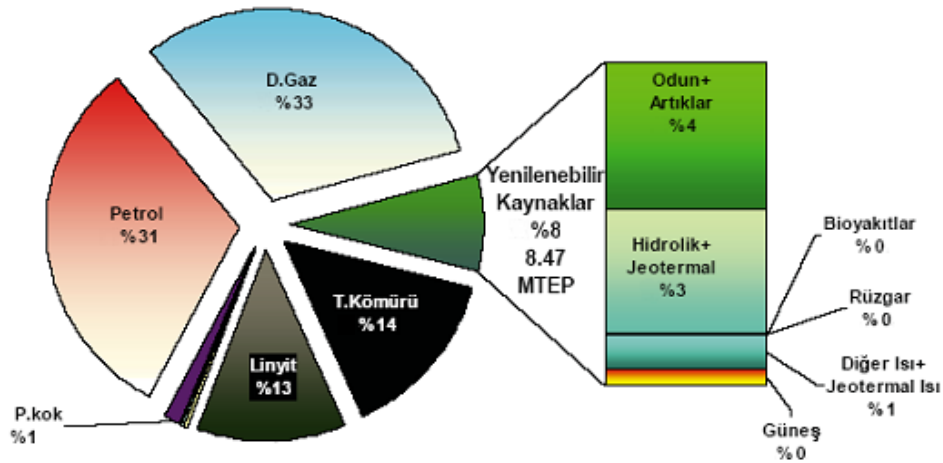
Türkiye oldukça fazla miktarda biyokütle enerji kaynaklarına sahip bir ülkedir. Türkiye'nin yıllık biyokütle madde potansiyelinin 117 milyon ton olduğu, enerji değerinin ise 32 MTEP olduğu düşünülmektedir (Gokcol vd., 2009). Türkiye'nin yıllık biyokütle madde potansiyelinin biyokütle madde çeşitlerine göre dağılımı Çizelge 2.4'te verilmektedir.

Türkiye'nin 2007 yılında yenilenebilir enerji kaynaklarından üretilen enerji miktarı 8,47 MTEP'tir (DEKTMK, 2008). Bu değer toplam birincil enerji tüketiminin %8'ine karşılık

gelmektedir (Şekil 2.4; DEKTMK, 2008). Biyokütle maddeler, yenilenebilir enerji kaynaklarından sağlanan enerjinin yaklaşık %47'sini oluşturmaktadır. Yaklaşık olarak 3,98 MTEP olan bu değer, tamamına yakını ticari olmayan yakıtlardan olan ve konut ısıtılmasında kullanılan odun ve hayvan artıklarından sağlanmaktadır.

Çizelge 2.4 Türkiye'nin yıllık biyokütle enerji potansiyeli (Gokcol vd., 2009)

Biyokütle Madde	Enerji Potansiyeli (MTEP)	Yıllık Potansiyel (milyon ton)
Hayvansal atıklar	1,5	7
Yıllık mahsuller	14,9	55
Ormansal artıklar	5,4	18
Uzun ömürlü mahsuller	4,1	16
Zirai artıklar	3,0	10
Odun endüstrisinin artıkları	1,8	6
Diğer	1,3	5
<b>Toplam</b>	<b>32,0</b>	<b>117</b>



Şekil 2.4 Yenilenebilir enerji tüketiminin birincil enerji tüketimindeki payı

Demirbaş ve çalışma arkadaşları (2006), Türkiye'nin geri kazanılabilir biyoenerji potansiyelinin 17 MTEP olduğunu belirtmişlerdir. Bu miktarın büyük bir kısmı (~%76,5) kuru tarımsal atıklar, ormansal atık ve odun işleme prosesi atıkları ile yakacak odundan kaynaklanmaktadır.

Biyokütle maddelerden gelecekte kazanılması planlanan enerji üretimine dair tahminler Gokcol ve arkadaşlarının (2009) çalışmasında belirtilmektedir. Modern biyokütle madde ve klasik biyokütle madde kaynaklı enerji üretim miktarları 2015 yılı için sırasıyla 2530 ve 4790 KTEP iken, 2030 yılındaki değerler 4895 ve 3310 KTEP olarak öngörülmektedir.

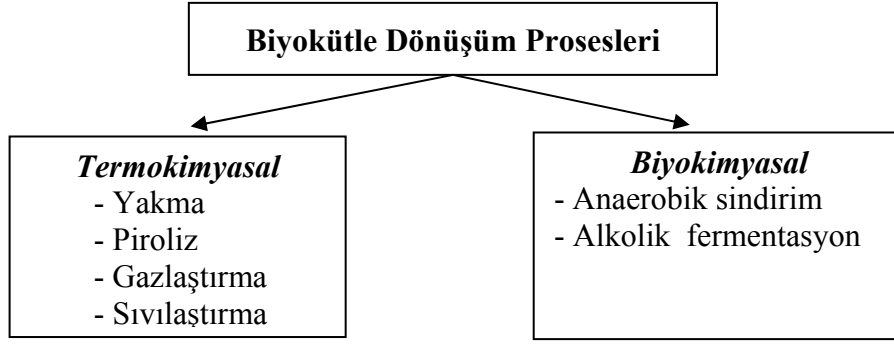
### 2.3 Biyokütle Dönüşüm Prosesleri

Biyokütle dönüşüm prosesleri, biyokütle ve biyokütle atık maddelerden yakıt ve kimyasal madde üretimini amaçlayan proseslerdir. Biyokütle maddeler dönüşüm proseslerine tabi tutularak, düşük enerji içeriği, düşük yoğunluk ve taşınma zorlukları gibi dezavantajlarının ortadan kaldırılması hedeflenir. Dönüşüm teknolojilerinin temel özellikleri Çizelge 2.5’de, biyokütle dönüşüm proseslerinin sınıflandırılması ise Şekil 2.5’de verilmektedir.

Çizelge 2.5 Biyokütle dönüşüm teknolojilerinin temel özellikleri (Gokcol vd., 2009)

Dönüşüm Teknolojisi	Biyokütle Madde Türü	Kullanılan Hammadde	Ana Ürün	Kullanım Alanı	Teknoloji Durumu
Yakma	Kuru biyokütle	Ağaç kütükleri, odun talaşı ve pelletleri, diğer katı biyokütle maddeler	Isı	Isıtma ve elektrik (buhar türbini)	Ticari
Ortak yakma (co-firing)	Kuru biyokütle (odunsu ve bitkisel)	Tarımsal ormancılık artıkları	Isı / elektrik	Elektrik ve ısıtma (buhar türbinleri)	Ticari (doğrudan yanma). Gösterim aşaması (İleri gazlaştırma ve piroliz)
Gazlaştırma	Kuru biyokütle	Odun talaşı, pelletleri ve katı atıklar	Sentez gazı	Isıtma (kazanlar), elektrik (motor, gaz türbini, yakıt hücresi, paylaşımlı döngüler), taşıma yakıtları (metanol, hidrojen)	Ticari ölçek için tanıtım aşamasında
Piroliz	Kuru biyokütle ve biyogaz	Odun talaşı, pelletleri ve katı atıklar	Piroliz yağı ve yan ürünler	Isıtma (kazanlar) ve elektrik (motor)	Ticari ölçek için tanıtım aşamasında
CHP*	Kuru biyokütle	Saman çöpleri, ormansal artıklar, atıklar ve biyogaz	Isı ve elektrik	Isı ve elektrik gücünün birleşik kullanımı (yakma ve gazlaştırma prosesleri)	Ticari (orta ve büyük ölçek), tanıtım aşaması (ticari küçük ölçek)
Eterleştirme / presleme	Yağ mahsulleri	Yağlı tohum posaları	Biyodizel	Isıtma (kazanlar), elektrik (motor) ve taşıma yakıtları	Ticari
Fermentasyon / hidroliz	Şeker ve nişastalar, selülozik maddeler	Şeker kamışı, mısır ve odunsu biyokütle maddeler	Etanol	Sıvı yakıtlar (taşıma) ve kimyasal hammadde	Ticari. Selülozik maddeler için geliştirme aşamasında.
Anaerobik sindirim	Islak biyokütle	Gübre, kanalizasyon atıkları, sebze atıkları	Biyogaz ve yan ürünler	Isıtma (kazanlar), elektrik (motor, gaz türbini, yakıt hücreleri)	Ticari (yakıt hücreleri hariç).

\* CHP (Combined Heat and Power) = Birleşik Isı ve Güç



Şekil 2.5 Biyokütle dönüşüm proseslerinin sınıflandırılması

### 2.3.1 Termokimyasal prosesler

Biyokütleyle uygulanan termokimyasal dönüşüm prosesleri yakma, piroliz, gazlaştırma ve sıvılaştırma olmak üzere dört kategoride incelenebilir (Dumanli vd., 2007).

#### 2.3.1.1 Yakma

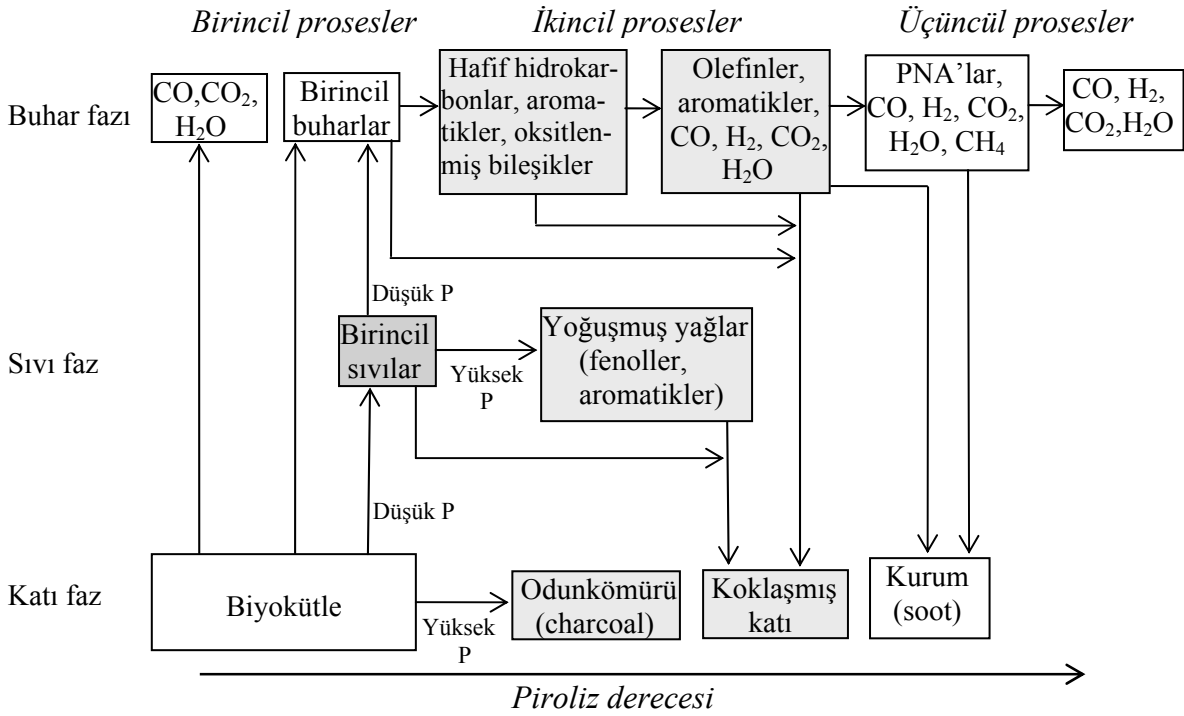
Yakma prosesleri, biyokütle maddelerden yararlanmak amacıyla çok eskiden beri var olan ve kullanımları en yaygın olan proseslerdir. Yakma prosesleri dünya çapında biyoenerji üretiminin %97'si gibi çok büyük bir oranını oluşturur (Demirbaş vd., 2006). Biyokütle maddeler, gerek ev gerekse endüstriyel kullanımda, genellikle ısı üretmek amacıyla kullanılırlar. Endüstride, kazanlarda yakılan biyokütle maddeden elde edilen ısı ile buhar üretilir. Üretilen buharla, türbin ve jeneratör kullanılarak elektrik elde edilebilir (Demirbaş, 2008). Biyokütle maddelerden elektrik üretimi yapan tesislerde yakılan birim yakıt başına elde edilen verim genellikle düşüktür ve %20 civarındadır (Masters, 2004).

Biyokütle maddelerin yakma işlemi, biyokütlenin oksijenle reaksiyona girmesi şeklinde tanımlanır. Biyokütle madde doğrudan yakılması sonucunda yapısında depoladığı kimyasal enerjiyi ısı enerjisine çevirir. Reaksiyon sonucunda biyokütlenin yapısında bulunan karbon ve hidrojen oksitlenir. Biyokütlenin yanma reaksiyonu sonucunda sıcaklıkları 800-1000°C arasında değişen gazlar oluşur (Saxena, 2008). Yanma prosesinin verimi biyokütle maddenin yapısındaki karbonun karbon dioksit, hidrojenin de suya ne kadar dönüştürülebildiğine bağlıdır. Oluşan karbon dioksit miktarı ne kadar fazla ise yanma verimi de o kadar yüksek olur (Tewarson, 1990). Yanma verimi biyokütle maddenin yapısına (sabit karbon/uçucu madde oranı, reaktiflik, parçacık boyutu vb.), yeterli reaksiyon sıcaklığının ve süresinin sağlanmasına, yanma için gerekli olan oksijenin ve reaksiyon süresince ortamdaki türbülansın sağlanması gibi parametrelere bağlıdır (Basu, 2006).

Yakma işlemlerinin ısı verimi biyokütle maddenin nem miktarına bağlıdır. Enerji üretimi için kullanılacak biyokütle maddenin nem içeriğinin %50'yi geçmemesi istenir (Goyal vd., 2008); aksi takdirde biyokütlenin ısı değeri, nemi buharlaştırmak için harcanan ısıdan daha düşük olabilir. %50 nem içeren tipik bir biyokütle maddenin %25 hava fazlası ile sağlanan yakma işlemi için ısı verim %20-22 civarında olur (Jiménez ve González, 1991).

### 2.3.1.2 Piroliz

Piroliz biyokütle maddenin daha değerli bir yakıtı dönüştürülmesi için kullanılan en temel termokimyasal dönüşüm prosesidir. Biyokütle maddenin oksijensiz ortamda ısı bozunma işlemi olarak tanımlanır. Piroliz işlemi sonucunda hidrokarbonca zengin gaz, yağimsı yapıda sıvı ve karbonca zengin katı ürün elde edilir (Demirbaş, 2009). Sıvı ürün katran ve bazı diğer organik bileşenleri, gaz ürün ise  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$  gibi gazları içerir. Biyokütlenin piroliz prosesi ve oluşan ürünler Şekil 2.6'da verilmektedir. Piroliz kelimesi geçmişte başlıca ürünü gazı alınmış katı (char) olan karbonizasyon işlemi yerine kullanılmaktayken, günümüzde sıvı ürün üretiminin hedeflendiği prosesleri temsil etmektedir (Mohan vd., 2006).



Şekil 2.6 Biyokütlenin piroliz prosesi (Demirbaş ve Balat, 2007)

Biyokütle maddeler piroliz işlemine tabi tutulduğunda aşağıda listelenen değişimler meydana gelir (Mohan vd., 2006):

- Isı kaynağından yayılan ısı sonucu, yakıt (biyokütle madde) ısınmaya başlar.
- Uygun sıcaklığa erişildiğinde, birincil piroliz reaksiyonları gerçekleşir. Bu reaksiyonlar sonucu, uçucular ve gazı alınmış katı (char) oluşur.
- Sıcak uçucuların kendilerine göre daha soğuk olan katı kısımlar ile temasa geçmesi sonucu, pirolize uğramamış daha soğuk katı ile sıcak uçucular arasında ısı aktarımı gerçekleşir.
- Bazı uçucular biyokütle maddenin soğuk kısımlarında yoğunlaşır ve ikincil reaksiyonlarla katran (tar) oluştururlar.
- Birincil piroliz reaksiyonları devam ederken, bu reaksiyonlarla rekabet halinde olan otokatalitik ikincil piroliz reaksiyonları da devreye girer ve eşzamanlı olarak sürer.
- Isıl bozunma devam eder, yeniden yapılanma (reforming), su gazı reaksiyonları, radikallerin rekombinasyonu ve dehidrasyon reaksiyonları da meydana gelebilir. Bu reaksiyonlar, prosesin kalma zamanına ve sıcaklık/basınç profiline bağlıdır. Piroliz işleminde farklı sıcaklıklarda meydana gelen reaksiyonlar Çizelge 2.6'da gösterilmektedir.

Çizelge 2.6 Farklı sıcaklıklarda meydana gelen piroliz reaksiyonları (Balat vd., 2009)

Şartlar	Olaylar	Ürünler
300°C'den düşük sıcaklıklarda	Serbest radikal oluşumu, suyun uzaklaştırılması ve depolimerizasyon	Karbonil ve karboksil oluşumu, CO ve CO <sub>2</sub> salımı ve büyük oranda gazı alınmış katı
300-450°C arası	Polisakarit yapıdaki glikosidik bağların yer değiştirme ile kopması	Levoglukosan, anhidritler ve oligosakaritlerin katran formundaki karışımı
450°C'den yüksek sıcaklıklarda	Dehidrasyon, yeniden düzenleme ve şeker birimlerinin fizyonu	Asetaldehit, glioksal ve akrolein gibi karbonil birimlerinin oluşumu
500°C'den yüksek sıcaklıklarda	Yukarıdaki olayların tümü	Yukarıdaki ürünlerin karışımı
Yoğuşma	Doymamış ürünlerin yoğunlaşması ve gazı alınmış katıya bağlanması	Serbest radikaller içeren yüksek reaktivliğe sahip gazı alınmış katı



Piroliz prosesleri çalışma şartlarına bağlı olarak en genel anlamda “yavaş” ve “hızlı” olarak gruplandırılabilir. Yavaş ve hızlı terimleri tarifi tam yapılmamış terimlerdir ve süre ile ısıtma hızı hakkında kesin bir tanımlama içermezler. Yavaş ve hızlı pirolizin ekstrem değerleri arasında kalan çok geniş bir aralıkta yapılan birçok çalışma bulunmakta ve yavaş ya da hızlı piroliz olarak sınıflandırılmamaktadır. Piroliz yöntemleri ve koşulları Çizelge 2.7’de verilmektedir.

Çizelge 2.7 Piroliz yöntemleri ve özellikleri (Mohan vd., 2006)

Piroliz Yöntemi	Kalma Süresi	Isıtma Hızı	Sıcaklık (°C)	Ürünler
Karbonizasyon	günler	çok düşük	400	odunkömürü
Yavaş piroliz	5-30 dakika	düşük	600	yağ, gaz, katı ürün
Hızlı piroliz	0,5-5 saniye	çok yüksek	650	biyoyağ
Flaş-sıvı	<1 saniye	yüksek	<650	biyoyağ
Flaş-gaz	<1 saniye	yüksek	<650	kimyasallar, gaz
Ultra piroliz	<0,5 saniye	çok yüksek	1000	kimyasallar, gaz
Vakum pirolizi	2-30 saniye	orta	400	biyoyağ
Hidropiroliz	<10 saniye	yüksek	<500	biyoyağ
Metanopiroliz	<10 saniye	yüksek	>700	kimyasallar

*Yavaş piroliz* proseslerinde biyokütle madde düşük ısıtma hızlarında (5-7°C/dk) ısıtılır (Goyal vd., 2008). Proseste kalma süresi 5-30 dk arasında değişir. Oluşan uçucular reaksiyon ortamından hızlı pirolize kıyasla daha uzun sürede uzaklaşır. Bu yüzden, buhar fazı içinde gerçekleşen reaksiyonlar sonucu katı ve sıvı ürün oluşur. Biyokütle madde düşük ısıtma hızında reaksiyon sıcaklığına ısıtılabilirdiği gibi, sabit bir sıcaklıkta da pirolize tabi tutulabilir. Oluşan buharlar sürekli olarak reaksiyon ortamından uzaklaştırılabilir. Sıvı, katı ve gaz ürün verimleri genellikle birbirlerine yakın değerlerde olur. *Hızlı piroliz*, biyokütle maddelerin oksijensiz ortamda yüksek ısıtma hızı ve yüksek sıcaklıkta ısıl bozunma işlemidir. Biyokütle madde ısıl bozunma sonucu buharlar, aerosoller ve gazı alınmış katı ürün verir. Buhar ve aerosollerin soğutulup yoğuşturulmasıyla ısıl değeri fuel-oil’in yarısı kadar olan koyu kahverengi akışkan bir sıvı elde edilir. Proses sonucunda, kullanılan biyokütle maddenin türüne göre değişmekle birlikte, ağırlıkça %10-20 yoğuşmayan gaz, %60-75 biyoyağ ve %15-25 gazı alınmış katı ürün elde edilir. Bu gaz, biyoyağ ve katı ürün proseste kullanılabilirdiğinden, atık oluşmaz. Proseste yüksek sıvı ürün verimi eldesi için (Mohan vd.,

2006), çok yüksek ısıtma ve ısı aktarım hızları, 425-500°C reaksiyon sıcaklığı, oluşan buharlar için kısa kalma süreleri (<5 saniye) ve buhar ile aerosollerin hızla soğutulması gibi şartlar gerekli olur. Hızlı ısıtma ve hızlı uzaklaştırma (düşük kalma süresi) sayesinde ara ürün olan sıvı, parçalanma reaksiyonlarına girmeden ve yüksek molekül ağırlığındaki bileşenlerin düşük molekül ağırlıklı gaz bileşenlere parçalanması tamamlanmadan soğutulur (Bassam, 2010). Yüksek reaksiyon hızlarının katı ürün oluşumunu minimize ettiği, hatta bazı şartlarda katı ürünün hiç oluşmadığı; yüksek sıcaklıklarda ise ana ürünün gaz olduğu bilinir (Balat vd., 2009). *Flaş piroliz* prosesleri kalma süresinin bir saniye civarında olduğu, çok yüksek ısıtma hızlarının kullanıldığı, özel reaktörler ve küçük parçacık boyutları (105-250µm) gerektiren proseslerdir (Goyal vd., 2008). *Ultra piroliz* prosesi, çok yüksek sıcaklık ve reaksiyon hızında gerçekleştirilen ve kalma süreleri milisaniyelerle ölçülen bir yöntemdir. Vakum altında gerçekleştirilen piroliz işlemleri ise *vakum pirolizi* olarak adlandırılır. Bu tip proseslerde gaz halindeki hidrokarbonların ikincil ayrışma reaksiyonları engellenerek sıvı ürün verimi artırılır ve elde edilen katı ürün aktif karbon üretimi için değerli bir hammaddedir (Roy vd., 1999; Cao vd., 2001; Murwanashyaka vd., 2001).

Biyokütle maddelerin piroliz işlemleri piroliz sıcaklıklarına bağlı olarak ekzotermik ya da endotermik olabilir. Ana bileşenler olarak hemiselüloz ve selülozik maddeler içeren biyokütle maddelerin piroliz proseslerinin 400-450°C'nin altında endotermik, daha yüksek sıcaklıklarda ise ekzotermik olduğu belirtilir (Klass, 1998).

Gerek yavaş gerekse hızlı piroliz prosesleri, kompleks yapıda ürün verirler ve belirli bir ürün için seçicilik düşüktür. Seçiciliği arttırmak için proses koşulları değiştirilebilir veya katalizör kullanılabilir (Klass, 1998). Tüm piroliz işlemlerinde ürün verimleri besleme kompozisyonuna (nem içeriği, parçacık boyutu, gözeneklilik, sabit karbon/uçucu madde oranı, selüloz/lignin oranı, alkali metal içeriği), reaksiyon sıcaklığına, ısıtma hızına, gaz ortamın cinsine (inert gaz, reaktif gaz, basınç), reaktörde kalma süresine, reaktör tipine, katalizör varlığına ve cinsine göre değişebilir. Bu parametreler arasında, reaksiyon sıcaklığı, ısıtma hızı ve reaktörde kalma süresi ürün verimini ve dağılımını en çok etkileyen parametrelerdir. Düşük sıcaklık, düşük ısıtma hızı ve uzun kalma süresinde katı ürün verimi; düşük-orta sıcaklık, yüksek ısıtma hızı ve gazlar için düşük kalma sürelerinde sıvı ürün verimi; yüksek sıcaklık, düşük ısıtma hızı ve gazlar için uzun kalma sürelerinde ise gaz ürün veriminin maksimum değerlerde olmasını sağlar (Demirbaş ve Balat, 2007).

Biyokütle ve biyokütle atık maddelerin pirolizi ile oluşan ürünlerin içerikleri beslemenin cinsine ve piroliz şartlarına göre farklılıklar gösterse de aşağıdakiler gibi genelleştirilebilir:

- *Katı ürün*, biyokütle maddelerin organik kısmının ısı bozunması ile oluşan karbonca zengin artıkları, inorganik maddeleri ve dönüşümü tamamlanmamış organik maddeleri içerir. Doğrudan ya da briketler haline getirilerek veya biyokütle madde ile karıştırılarak kazan yakıtı olarak kullanılabilir. Aktif karbon üretiminde kullanılabilir. Gazlaştırma işlemine tabii tutularak hidrojen zengin gaz ürün elde edilebilir. Ayrıca, karbon-nano-tüp üretiminde kullanımı bir araştırma konusu olarak düşünülmektedir (Goyal vd., 2008).
- *Sıvı ürün*, biyokütle maddenin ısıtılması sonucu selüloz, hemiselüloz ve ligninin depolimerizasyon ve fragmentasyon reaksiyonları sonucu oluşan ve reaksiyon ortamından hızla uzaklaştırılması ile ileri bozunma, bağlanma ve diğer moleküllerle yoğunlaşması önlenen kesridir ve birçok organik madde içerir. Biyoyağın içerdiği organik gruplar aşağıda verilmektedir (Goyal vd., 2008):
  - *Asitler*: Formik, asetik, propanoik, hexanoik, benzoik vb.
  - *Esterler*: Metil format, metil propionat, bütrolakton, metil n-bütirat, velerolakton vb.
  - *Alkoller*: Metanol, etanol, 2-propen-1-ol, izobütanol vb.
  - *Ketonlar*: Aseton, 2-bütanon, 2-pentanon, 2-siklopentanon, 2,3 pentenedion, 2-hekzanon, siklohekzanon vb.
  - *Aldehitler*: Formaldehit, asetaldehit, 2-bütenal, pentanal, etandial vb.
  - *Fenoller*: Fenol, metil içeren fenoller.
  - *Alkenler*: 2-metil propen, dimetilsiklopenten, alfa pinen vb.
  - *Aromatikler*: Benzen, toluen, ksilenler, naftelen, fenantren, florantren, krizen vb.
  - *Azot bileşikleri*: amonyak, metilamin, piridin, metilpiridin vb.
  - *Furanlar*: Furan, 2-metil furan, 2-furanon, furfural, furfural alkol vb.
  - *Gayakoller*: 2-metoksi fenol, 4-metil gayakol, etil gayakol, öjenol vb.
  - *Siringoller*: Metil siringol, 4-etil siringol, propil siringol vb.
  - *Şekerler*: Levoglukosan, glikoz, fruktoz, d-ksiloz, d-arabinoz vb.
  - *Çeşitli oksijenatlar*: Hidroksiasetaldehit, hidroksiaseton, dimetil asetal, asetal, metil siklopentenolon vb.

Biyoyağın bileşimi orijinal biyokütleye çok benzer ve petrol türevli yakıt ve kimyasallardan oldukça farklıdır. Biyoyağ bir mikro emülsiyon olarak düşünülebilir. Sulu faz holoselüloz bozunma ürünleri ile ligninin bozunmasıyla oluşan ufak molekülleri içerirken; katranımsı faz büyük oranda pirolitik lignin makromoleküllerinden oluşur (Mohan vd., 2006). Biyoyağ yaklaşık olarak %20-25 su, %25-30 suda çözünmeyen pirolitik lignin; %5-12 organik asitler, %5-10 polar olmayan hidrokarbonlar, %5-10

anhidroşeker ve %10-25 diğer oksijenat bileşiklerinden oluşur. Su içeriği ısı değerinin ve alev sıcaklığının düşük olmasına, tutuşturma sorunlarına, ön ısıtma esnasında erken buharlaşma sonucu oluşan enjeksiyon problemlerine yol açabilir. Biyoyağlar suda çözünmeyen petrol ürünlerinin aksine oldukça polardır ve %35 oranında su absorplayabilir (Balat vd., 2009). Biyoyağ bir çoğu ligninden kaynaklanan ve aerosollerini oluşturan oligomerik grup içerir. Oligomerik yapıların molekül ağırlıkları 5000'e ya da daha büyük değerlere ulaşabilir ve ısı bozunma esnasında buharlaştırılmaz. Bu sebeple birçok oligomerik yapı GC ya da GC-MS gibi analiz yöntemlerinde görünmez. Biyoyağ, depolanması esnasında fiziksel değişimlere uğrayabilir. İçeriği oluşturan aldehytler, ketonlar depolama esnasında aldol reaksiyonlarıyla yoğunlaşabilir ve büyük moleküller oluşturabilir. Biyoyağın özelliklerindeki değişimlerin başlıca nedeninin içerdiği oksijen olduğu düşünülmektedir (Mohan vd., 2006). Biyoyağın mevcut fosil yakıtlara alternatif olmasını engelleyen bu durum uygun katalizörler eşliğinde hidrodeoksijenasyon işlemiyle, dizel yakıtla emülsiyon oluşturarak ya da zeolit iyileştirmesi ile giderilmeye çalışılır (Balat vd., 2009). Biyoyağların yakma yakıtı olarak, güç üretiminde, çeşitli kimyasalların üretiminde, taşıma yakıtı olarak, levoglukosan gibi anhidroşekerlerin üretiminde, yanabilir atık maddelerin pelletleme ve briketlenmesinde bağlayıcı olarak, yapıştırıcı yapımında, dizel ile uygun oranda karıştırılıp yakıt olarak kullanılabilceği belirtilir (Goyal vd., 2008).

- Biyokütle maddelerin piroliz işleminde elde edilen *gaz ürün* ise büyük kısmı CO, CO<sub>2</sub> ve CH<sub>4</sub> olmak üzere, H<sub>2</sub>, propan, propilen, bütan, büten, etan gibi gazlardan oluşur ve endüstride yakılarak kullanılabilir.

### 2.3.1.3 Gazlaştırma

Gazlaştırma, biyokütle maddenin tipik olarak 800-900°C'de kısmi oksidasyonu ile gerçekleştirilen ve yakılabilir gaz karışımı (CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O) elde edilen termokimyasal bir dönüşüm işlemidir (Goyal vd., 2008). Biyokütle maddenin gazlaştırılması aşağıdaki aşamalardan oluşur (Pandey, 2009):

- Biyokütle maddenin ısıtılması sonucu gaz, katı ve birincil katran oluşumu,
- Birincil katranın gazlara, ikincil ve üçüncül katranlara parçalanması,
- İkincil ve üçüncül katranların parçalanması,
- Gazı alınmış katının (char) heterojen reaksiyonları ve gaz fazındaki homojen reaksiyonlarının gerçekleşmesi,
- Piroliz sonucu oluşan katının (char) kısmi oksidasyonu ve yakılabilir gazların oksidasyonu.

Gazlaştırma proseslerinde, katı yakıtlar kül içerikleri hariç olmak üzere bileşimleri farklı olan gaz ürüne tamamen dönüştürülebilir. Odun kömürü (charcoal) ve sıvı ürünler çok az miktarda oluşur veya hiç oluşmaz. Gazlaştırma prosesi biyokütle maddenin tamamen dönüştürülebilmesinin yanı sıra temiz bir gaz ürün de sunar. Ayrıca, biyokütle maddeler yüksek oranda (~%80) uçucu madde içerdiklerinden gazlaştırma işlemi kolayca gerçekleştirilebilir (Zhen, 1993).

Gazlaştırma prosesleri hava, oksijen ve buhar varlığında gazlaştırma olmak üzere üç sınıfta toplanabilir (Pandey, 2009). *Hava ortamında gazlaştırma* en çok kullanılan teknolojidir. Oksijen kullanmadan, yüksek verimlilikle tek tip ürün elde edilebilir. Sıcaklığı 900-1100°C arasındadır. *Oksijen varlığında gazlaştırma* ile enerji içeriği hava ortamında elde edilene göre daha yüksek enerji içerikli (10-15 MJ/Nm<sup>3</sup>) ürün elde edilir. Uygulanan sıcaklık 1000-1400°C arasında değişir. Bu yöntem oksijen varlığı sebebi ile pahalıdır ve ekstra güvenlik önlemlerinin alınmasını gerektirir. *Buhar varlığında gazlaştırma* işlemi ile biyokütle maddeden gaz ürün (H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, hafif hidrokarbonlar), gazı alınmış katı ve katran elde edilir. Gazlaştırma sonucu elde edilen gaz ürün ısı, buhar üretiminde ve Birleşik Isı ve Güç (CHP) tesislerinde kullanılabilir; ayrıca, çeşitli proseslerle sıvı ya da ikincil gaz ürünlere (metanol, Fischer-Tropsch-Dizeli, Bio-SNG) dönüştürülerek, taşıma sektöründe kullanılabilir (Kaltschmitt vd., 2007).

#### 2.3.1.4 Sıvılaştırma

Sıvılaştırma prosesleri, piroliz işlemleri gibi, biyokütle maddelerin sıvı, katı ve gaz ürünlere dönüştürüldükleri proseslerdir. Sıvılaştırma proseslerinde, biyokütle maddeden düşük sıcaklık/yüksek basınçta veya orta sıcaklık/yüksek basınçta H<sub>2</sub> ilavesiyle, uygun katalizör ortamında temel olarak sıvı ürün eldesi amaçlanır.

Sıvılaştırma işleminde makromoleküler yapıdaki biyokütle madde uygun katalizör (Örn: alkali hidroksitler ve karbonatlar) varlığında küçük moleküllere parçalanır. Bu moleküller kararsız ve reaktif moleküllerdir ve polimerize olarak çok geniş molekül ağırlığında yağsı bileşikler oluştururlar. Piroliz işleminde ise katalizör kullanımı zorunlu değildir ve oluşan küçük moleküller gaz fazındaki homojen reaksiyonlar vasıtasıyla yağsı ürünü oluşturur. Sıvılaştırma, piroliz işleminin daha yavaş hızda ve kesikli reaktörde yapılan çeşididir. Sıvılaştırmadan elde edilen biyoyağ, pirolizden elde edilene göre daha viskozdur ve daha az oksijen içerir (Demirbaş, 2010).

Hidrojen varlığında yapılan sıvılaştırma işlemlerinin iki tip reaksiyon ile gerçekleştiği düşünülür. Bu reaksiyonlar, piroliz ve tekrar polimerleşme reaksiyonlarıdır. Başlangıç aşamasında, piroliz sonucu oluşan serbest radikal konsantrasyonu düşük iken, piroliz reaksiyonları dominant reaksiyonlardır. Sıcaklık arttıkça serbest radikal konsantrasyonu da artar. Bu noktada, tekrar polimerleşmeyi önlemek ve serbest radikalleri doyurmak için yeterli miktarda hidrojenin sağlanması gerekir. Hidrojen, moleküler hidrojenden ( $H_2$  atmosferi) ve/veya hidrojen veren çözücülerden sağlanabilir (Yan vd., 1999). Hidrojen veren çözücüler olarak tetralin, dekalin, sikloheksan; ayrıca, antrasen yağı, çeşitli proses yağları, etilen glikol, kresol yağı, gaz yağı, fuel-oil artığı gibi çözücüler kullanılabilir. Bu tip çözücülerin biyokütle maddelerin ısı bozunması ile oluşan ürünleri ayırarak, çözücü ya da stabilize ederek olumlu etkiler sağladığı düşünülür (El-Gayar ve McAuliffe, 1997).

### 2.3.2 Biyokimyasal prosesler

Biyokütle maddenin biyokimyasal dönüşüm prosesleri, anaerobik sindirim ve alkolik fermentasyon olmak üzere iki grup altında incelenebilir.

#### 2.3.2.1 Anaerobik sindirim

Anaerobik sindirim, biyokütle maddelerin oksijensiz ortamda bakteriler yardımıyla ayrışmasıdır. Bu işlem sonucunda yaklaşık olarak %60  $CH_4$  ve %40  $CO_2$  içeren gaz elde edilir. Bu işlem göllerin derin bölgelerinde doğal olarak; biyogaz, kanalizasyon atığı ve çöp işleme tesislerinde ise teknik olarak gerçekleştirilir (Kaltschmitt vd., 2007). Lağım sularının ya da hayvan dışkılarının havasız ortamda çürümesiyle oluşan gaz biyogaz, toprak altında gömülü olan şehir atıklarının anaerobik sindirimi ile oluşan gaz ise toprakaltı gazı olarak adlandırılır.

Kirli suyun varlığında gerçekleştirilen anaerobik sindirimde soğuk gaz verimi %95 gibi yüksek değerlere varabilir. Mevcut proseslerde biyokütle maddenin sadece (hemi)selüloz kısmının dönüştürülebildiği bilinmektedir ve reaksiyon aşağıdaki gibidir:



Tarımsal ve sıvı evsel atıkların kullanıldığı anaerobik sindirim tesisleri küçük ölçeklidir (<5 MW). Üretilen  $CH_4$  ve  $CO_2$  karışımı gaz, ısıtmada ve Birleşik Isı ve Güç (CHP) tesislerinde kullanılabilir (Higman ve Burgt, 2003).

### **2.3.2.2 Alkolik fermentasyon**

Buğday, tahıl, şeker pancarı, şeker kamışı ya da odun gibi şeker, nişasta ve selüloz içeren biyokütle maddeler ezilir ve içerdikleri şeker ekstrakte edilir; daha sonra su ve maya eklenerek ılık fermente tanklarında bekletilir. Maya şekeri parçalar ve etil alkol içeren bulamaç elde edilir (Demirbaş, 2001). Bulamaç saf etil alkol elde etme amacıyla destilasyon işlemine tabi tutulur. Etanol ve su azeotropik karışım oluşturduğundan entrainer kullanılır. Elde edilen alkol motor yakıtı olarak, CHP tesislerinde enerji kaynağı olarak ya da Otto motoruna sahip araçlarda yakıt olarak kullanılır (Kaltschmitt vd., 2007).

### 3. ANTEP FISTIĞI ve CEVİZ

#### 3.1 Antep Fıstığı

Antep fıstığı ağacı mango ve kajunun da içinde bulunduğu *Anacardiaceae* familyasının bir üyesidir. 11 cinsi bulunur ve süs ya da meyve ağacı olarak kullanılır. Türkiye’de Antep fıstığı çeşitleri olarak, *Pistacia khinjak*, *Pistacia terebintus*, *Pistacia atlantica*, *Pistacia vera* ve birbirleriyle aşı yapılarak elde edilen melezleri yaygın olarak bulunur (Oruç, 2003). Çoğunlukla bilinen tür olan *Pistacia vera* L. cinsi, iki evcikli, belli zamanlarda yapraklarını döken, erkek ve dişi çiçeklerin farklı ağaçlarda yetiştirildiği bir türdür (Tilkat vd., 2009). Meyve, dış kabuk, sert kabuk ve iç fısıktan oluşur.

Antep fıstığı, kendine has tadı ve yüksek besin değeri sebebiyle popüler bir fıstık türüdür. Yaklaşık olarak %23 protein, %19 karbohidrat ve %5 nem içerir. Kalsiyum, magnezyum, demir ve yüksek miktarda potasyum ve fosfor barındırır. Yağ içeriği ve yağ asit bileşimi aynı tür fıstıklar için bile ekolojik şartlardan kuvvetlice etkilenir (Seferoğlu vd., 2006) ve %40,6-%53,5 oranında değişebilir. Antep fıstığının içerdiği başlıca yağ asitleri oleik asit, linoleik asit, palmitik asit, stearik asit ve linolenik asittir (Gamlı ve Hayoğlu, 2007). İçerdiği başlıca vitaminler ise  $\beta$ -karoten, tiamin, C vitamini, riboflavin ve askorbik asittir (Bellomo ve Fallico, 2007).

Antep fıstığı, şekerleme, pasta ve çerez endüstrisinde ve dondurma üretiminde yaygınca kullanılır (Kashaninajad ve Tabil, 2009).

#### 3.1.1 Türkiye’de Antep fıstığı üretimi

Türkiye’nin Antep fıstığı üretimi, 2004-2009 yılları verileri incelendiğinde (Çizelge 3.1), ortalama olarak 79000 ton/yıl olarak gözükmektedir. Türkiye, Antep fıstığı üretiminde İran ve Amerika’dan sonra üçüncü büyük üretici ülke konumundadır. Türkiye’nin yıllık üretiminin yaklaşık olarak %84’ü Güneydoğu Anadolu Bölgesi’nde gerçekleşir. Bu bölgeyi takiben Akdeniz ve Ege Bölgeleri toplam üretimin yaklaşık olarak %7,7 ve %5,9’unu karşılar. 2009 yılı verilerine göre, iller bazında üretimde, Gaziantep 41067 ton ile ön sırayı alırken, Şanlıurfa, Siirt, Adıyaman ve Kahramanmaraş sırasıyla 13884, 11513, 4908 ve 2990 ton ile katkıda bulunmuşlardır [1].



Çizelge 3.1 Türkiye’de 2004-2009 yılları arasında Antep fıstığı üretimi (ton)

	2004	2005	2006	2007	2008	2009
<i>Batı Marmara</i>	1103	880	408	475	560	422
<i>Doğu Marmara</i>	55	82	54	419	60	34
<i>Batı Karadeniz</i>	58	83	80	59	91	57
<i>Doğu Karadeniz</i>	-	-	1	-	-	-
<i>Ege</i>	3582	4112	4584	3617	4863	2783
<i>Akdeniz</i>	4936	5912	5975	4244	4447	3914
<i>Batı Anadolu</i>	348	612	341	167	612	477
<i>Kuzeydoğu Anadolu</i>	1	1	1	-	-	-
<i>Ortadoğu Anadolu</i>	470	595	596	540	788	422
<i>Güneydoğu Anadolu</i>	19447	47723	97960	63895	108692	73686
<b>TOPLAM</b>	30000	60000	110000	73416	120113	81795

### 3.1.2 Dünya’da Antep fıstığı üretimi

Dünya çapında Antep fıstığı üretimi, 2004-2008 yılları arasında ortalama 525000 ton/yıl olarak gerçekleşmiştir (Çizelge 3.2) [2]. Antep fıstığı üretiminde İran başı çekmiş ve dünya çapında üretimin yaklaşık olarak %42’sini gerçekleştirmiştir. Daha sonra Amerika, Türkiye, Suriye ve Çin sırasıyla %24, %14,5, %9 ve %6,8’lik katkıda bulunmuşlardır.

2007 yılı verilerine göre (Çizelge 3.3) [2], Antep fıstığı ithalatında başı çeken ülkeler Almanya, Hong Kong, Rusya, Hollanda ve İtalya’dır. Bu ülkelerin yıllık ithalatı toplamda yaklaşık 740 milyon \$ olarak gerçekleşmiştir. İhracat verilerine bakıldığında, ön sıraları İran, Amerika, Almanya, Hong Kong ve Hollanda paylaşmaktadır. Bu beş ülkenin 2007 yılındaki ihracatı yaklaşık olarak 1 milyar 112 milyon \$’lık bir değerde gerçekleşmiştir.

Çizelge 3.2 2004-2008 yılları arasında Dünya’da Antep fıstığı üretimi (ton)

	2004	2005	2006	2007	2008
<i>İran</i>	184899	229657	230000	230000	230000
<i>Amerika</i>	157397	128367	107955	108598	108598
<i>Türkiye</i>	30000	60000	110000	73416	120113
<i>Suriye</i>	21200	44642	73183	52066	52066
<i>Çin</i>	32000	34000	36000	38000	38000
<i>Yunanistan</i>	7917	9365	8228	9000	9000
<i>Afganistan</i>	2310	2457	2457	3600	2500
<i>İtalya</i>	2400	2719	1024	2782	2000
<i>Pakistan</i>	3425	597	632	536	773
<i>Tunus</i>	1800	2000	2700	2500	2500
<b>DÜNYA (Toplam)</b>	444088	514821	573288	521921	566963

Çizelge 3.3 Antep fıstığı ihracat ve ithalatında söz sahibi ülkeler (2007)

İhracat			İthalat		
Ülke	Miktar (ton)	Değer (1000\$)	Ülke	Miktar (ton)	Değer (1000\$)
<i>İran</i>	135228	516591	<i>Almanya</i>	41373	256869
<i>Amerika</i>	60004	288849	<i>Hong Kong</i>	55031	197072
<i>Almanya</i>	21759	140048	<i>Rusya</i>	20749	107989
<i>Hong Kong</i>	32167	85445	<i>Hollanda</i>	16729	99439
<i>Hollanda</i>	13413	80991	<i>İtalya</i>	11533	78069
<i>Avustralya</i>	17932	72719	<i>İspanya</i>	13101	75820
<i>Lüksemburg</i>	5997	44897	<i>Fransa</i>	11073	71565
<i>Belçika</i>	7776	43915	<i>Lüksemburg</i>	10612	67949
<i>Afganistan</i>	2713	18007	<i>Belçika</i>	9235	52864
<i>Litvanya</i>	2131	12548	<i>Çin</i>	29915	52184

### 3.2 Ceviz

Ceviz, *Juglandaceae* familyasının 15 tür ağacının herhangi birinden elde edilen yenilebilir bir meyvedir (Mexis vd., 2009). Ağaç üzerinde meyve, yeşil kabuk, sert kabuk ve iç cevizden oluşur. Kabuk kalınlığı cevizin cinsine göre değişmekte olup, çok ince kabuklu cevizlerin yanı sıra kalın ve sert kabuklu ceviz çeşitleri de bulunmaktadır.

Ceviz, hayvansal protein kaynağı yerine geçebilen ve yüksek oranda doymamış yağ asidi içeren değerli bir besin kaynağıdır. Thiamin, B6 vitamini, folacin gibi birçok vitamin içerir ve demir, çinko, bakır, magnezyum, fosfor ve potasyum açısından oldukça zengindir. Kolesterol içermez ve sağlıklı bir yaşam için gerekli olan linoleik asit ve linolenik asit içerir. 100 gr ceviz yaklaşık olarak 670 kcal besin değerine sahiptir (Haskınacı, 2003). İçerdiği protein, yağ ve karbohidrat miktarları sırasıyla %20,93, %63,90 ve %9,75 olup (Toğrul ve Arslan, 2007) mineral ve lif içeriği %1,7-2 ve %1,5-2 arasındadır (Labudeas vd., 2008).

Ceviz üretiminin büyük bir kısmı kuru, diğer kısmı ise taze olarak tüketilmektedir. Geleneksel olarak ceviz daha çok kabuklu tercih edilmektedir; ancak, hazır besinlerin yaygınlaşması ile birlikte, iç cevizin kullanımında artış gözlenmektedir. Yurt içinde iç ceviz, daha çok aile tüketiminde kullanılmaktadır. Ayrıca, küçük parçalar halinde pasta ve şekerleme endüstrisinde kullanılır. Ceviz ağacı, yaprağından meyvesine ve kütüğüne kadar birçok sektörde kullanılır. Yeşil kabuk, kabuk ve yapraklar kozmetik ve ilaç endüstrisinde kullanılmaktadır (Oliveira vd., 2008). Kabukların dental uygulamalarda, cilalamada ve ham yağın sudan filtrasyonunda da kullanıldığı bilinmektedir (Srinivasan ve Viraraghavan, 2008). Ayrıca, yaprak, kök ve kabuklar tanin eldesinde ve boya sanayinde de kullanılmaktadır. Ceviz yağı hem teknolojiye hem de resimde aranan kıymetli bir yağdır. Ceviz ağacı mobilyacılıkta önemli bir hammadde konumundadır.

#### 3.2.1 Türkiye’de ceviz üretimi

2004-2009 yılları baz alındığında Türkiye’nin yıllık ortalama ceviz üretimi 155000 ton’dur. Türkiye, dünya çapında Çin, Amerika ve İran’dan sonra dördüncü büyük üretici ülke konumundadır. Ceviz, Türkiye’nin hemen hemen her bölgesinde üretilebilmektedir. Ancak, en yüksek üretim ~%19,3 pay ile Ortadoğu Anadolu’da gerçekleşmektedir. Akdeniz, Batı Karadeniz, Ege, Doğu Marmara ve Batı Anadolu ise yıllık üretime sırasıyla, %16,3, %13,4, %12,2, %8,7 ve %8,1 oranında katkıda bulunmaktadır. Ceviz üretiminin 2004-2009 yılları arasında bölgelere göre dağılımı ayrıntılı olarak Çizelge 3.4’te verilmektedir [1]. Türkiye İstatistik Kurumu’nun 2009 yılı verilerine göre, iller bazında en yüksek üretim değerleri

sırasıyla Hakkari (13481 ton), Kahramanmaraş (10507 ton), Bursa (6264 ton), Van (5047 ton) ve Karaman'a (4820 ton) aittir.

Çizelge 3.4 Türkiye'de 2004-2009 yılları arasında ceviz üretimi (ton)

	2004	2005	2006	2007	2008	2009
<i>İstanbul</i>	337	317	307	314	344	497
<i>Batı Marmara</i>	4681	5145	3004	5290	6151	6707
<i>Doğu Marmara</i>	10493	12772	12864	14194	14211	15798
<i>Batı Karadeniz</i>	14072	26075	15147	22435	22466	24363
<i>Doğu Karadeniz</i>	4803	10753	9401	14181	13160	12101
<i>Ege</i>	16447	16511	17241	18846	20623	22745
<i>Akdeniz</i>	19668	21202	20223	31072	29559	29979
<i>Batı Anadolu</i>	11088	12078	10954	16079	12219	12253
<i>Orta Anadolu</i>	7588	7928	2445	6907	7737	9885
<i>Kuzeydoğu Anadolu</i>	4739	4757	4521	5779	5552	4814
<i>Ortadoğu Anadolu</i>	28018	26550	26639	31173	32349	31987
<i>Güneydoğu Anadolu</i>	4066	5912	6868	6302	6526	6169
<b>TOPLAM</b>	126000	150000	129614	172572	170897	177298

### 3.2.2 Dünya'da ceviz üretimi

FAO istatistik verilerine göre Dünya çapında ceviz üretiminin 2004-2008 yılları arasında yaklaşık olarak 1690000 ton/yıl olduğu bilinmektedir. Ceviz üretiminde pay sahibi ülkeler Çin, Amerika, İran, Türkiye, Ukrayna ve Meksika olup bu ülkelerin ceviz üretimine olan payları sırasıyla %29, %18, %10, %8,8, %4,9 ve %4,5'tur. Bu değerler göz önüne alındığında, Dünya'da toplam ceviz üretiminin yaklaşık %75'inin altı ülke tarafından gerçekleştirildiği görülmektedir. 2004-2008 yılları arasında dünya çapında ceviz üretimi dağılımı Çizelge 3.5'te ayrıntılı olarak verilmektedir [2].

Ticari istatistikler incelendiğinde (Çizelge 3.6) ceviz ithalatında ön sıralarda yer alan ülkeler İtalya, İspanya, Meksika, Almanya ve Türkiye'dir. Bu beş ülkenin 2007 yılındaki ceviz ithalatı yaklaşık olarak 202 milyon \$'dır. Ceviz ihracatında pay sahibi ülkeler ise Amerika, Fransa, Meksika, Şili ve Hong Kong olup toplam ihracat değeri 286 milyon \$'dır [2].

Çizelge 3.5 2004-2008 yılları arasında Dünya’da ceviz üretimi (ton)

	2004	2005	2006	2007	2008
<i>Çin</i>	436862	499074	499000	503000	503000
<i>Amerika</i>	294835	322051	317515	290300	290000
<i>İran</i>	168320	170000	170000	170000	170000
<i>Türkiye</i>	126000	150000	129614	172572	170897
<i>Ukrayna</i>	90700	91000	68750	82320	79170
<i>Meksika</i>	81499	79871	68359	79162	69620
<i>Hindistan</i>	34000	32000	36000	33000	37000
<i>Mısır</i>	27000	27000	27000	27000	27000
<i>Fransa</i>	26418	32716	40333	32635	36591
<i>Yunanistan</i>	19830	21595	23786	22115	15100
<b>DÜNYA (Toplam)</b>	1568767	1740470	1689054	1726548	1724172

Çizelge 3.6 Ceviz ihracat ve ithalatında söz sahibi ülkeler (2007)

İhracat			İthalat		
Ülke	Miktar (ton)	Değer (1000\$)	Ülke	Miktar (ton)	Değer (1000\$)
<i>Amerika</i>	59625	130983	<i>İtalya</i>	18933	56326
<i>Fransa</i>	27024	79347	<i>İspanya</i>	15411	47570
<i>Meksika</i>	17773	49037	<i>Meksika</i>	12988	46783
<i>Şili</i>	5866	18286	<i>Almanya</i>	11660	35772
<i>Hong Kong</i>	4332	7976	<i>Türkiye</i>	8557	15405
<i>Ukrayna</i>	6379	7400	<i>Hollanda</i>	3388	10313
<i>Hollanda</i>	1824	5918	<i>Hong Kong</i>	3613	9914
<i>Almanya</i>	1335	4914	<i>Kanada</i>	2116	6073
<i>Belçika</i>	1277	3883	<i>Brezilya</i>	2006	6056
<i>İspanya</i>	1084	3351	<i>Moldova</i>	5578	6049

### 3.3 Antep Fıstığı ve Ceviz Kabukları

Antep fıstığı ve ceviz kabukları ülkemizde başlıca, pasta, şekerleme ve dondurma endüstrisinin atıkları ve Antep fıstığı ve ceviz işleme tesislerinin atıkları ve evsel atıklar olarak ortaya çıkmaktadır. Atık olarak ortaya çıkan kabuk miktarlarını kesin olarak saptamak olanaksız olmakla birlikte; üretim miktarı ile kabuk/ürün oranlarından faydalanılarak, tahmini değerler elde edilebilir. Antep fıstığı için çeşitli kaynaklarda (Razavi vd., 2007; Tsantili vd., 2010) kabuk/ürün oranının %42,76 ile %50,38 arasında değiştiği; ceviz için ise bu aralığın %40-%63,1 arasında olduğu bildirilmektedir (Labudeas vd., 2008; Srinivasan ve Viraraghava, 2008; Ebrahimi vd., 2009). Bu aralıkların ortalama değerleri kullanılarak ve Antep fıstığı için Çizelge 3.1'den, ceviz için Çizelge 3.4'ten de faydalanılarak, ülkemizde açığa çıkan Antep fıstığı kabuğu ve ceviz kabuğu miktarlarının sırasıyla, 36800 ve 79900 ton/yıl ortalama değerlerde olduğu tahmin edilebilir.

Bu atıklar ülkemizde genellikle yakarak değerlendirilir; ancak, kimyasal hammadde ve yakıt olarak büyük bir potansiyele sahip oldukları düşünülmektedir (Onay vd., 2004; Onay, 2007a).

#### 3.3.1 Antep fıstığı ve ceviz kabuklarının yapısı

Antep fıstığı ve ceviz kabukları biyokütle atık maddelerdir ve temel yapı taşları karbon, hidrojen ve oksijendir; düşük miktarlarda azot ve daha da az miktarda kükürt içerirler. Çeşitli kaynaklarda (Kim vd., 2001; Demirbaş, 2006; Apaydin-Varol vd., 2007; Yetilmezsoy ve Demirel, 2008; González vd., 2009a; Wei vd., 2010) karbon, hidrojen, azot, kükürt ve oksijen içeriklerinin, Antep fıstığı kabuğu için sırasıyla, %47,8-49,98, %5,32-6,16, %0,34-1,59, %0-0,19 ve %41,9-42,27, ceviz kabuğu için ise sırasıyla, %45,10-53,50, %6-6,81, %0,3-1,5, %0-0,1 ve %35,5-48,60 aralıklarında değiştiği belirtilmektedir.

Antep fıstığı ve ceviz kabukları selülozik biyokütle maddelerdir. Selüloz, hemiselüloz ve lignin olmak üzere üç ana organik bileşenden, sudan, çeşitli ekstraktif maddelerden ve inorganik bileşenlerden oluşurlar. Ekstraktif maddeler, polar olan veya olmayan çözücülerde çözünebilen fenolik bileşikler, terpenler, alifatik asitler, alkoller, şekerler, aminler ve eterlerden oluşmaktadır (Klass, 1998). Biyokütle maddenin cinsine bağlı olarak, selüloz içeriği %30-60, hemiselüloz içeriği %20-35 ve lignin içeriği %15-30 aralığında değişmektedir (Velden vd., 2010). Antep fıstığı ve ceviz kabukları için bu değerler Çizelge 3.7'de verilmektedir.

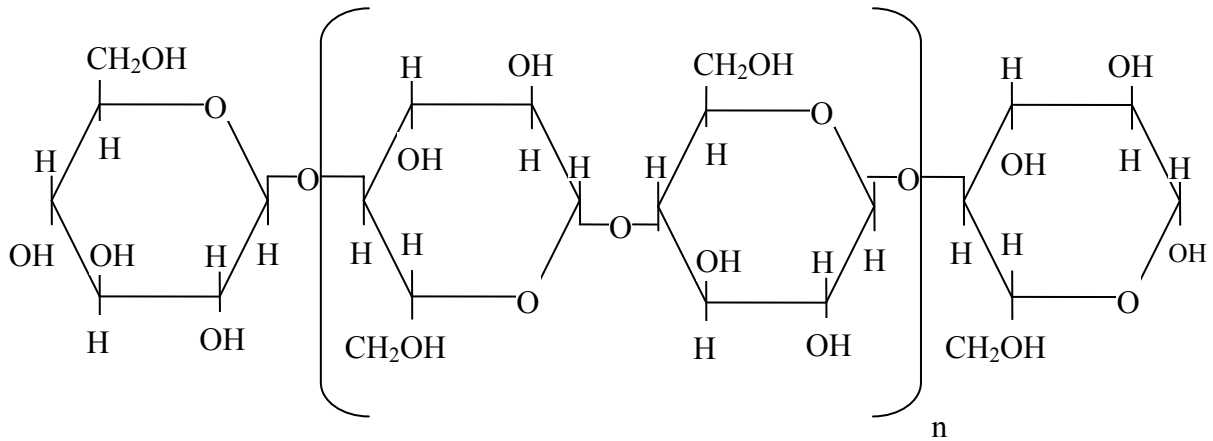
Çizelge 3.7 Antep fıstığı ve ceviz kabuklarının kimyasal yapısı

Biyokütle atık madde	Hemiselüloz (% ağı.)	Selüloz (% ağı.)	Lignin (% ağı.)	Kaynak
Antep fıstığı kabuğu	36,7	31,2	32,1*	Wartelle ve Marshall, 2001
Ceviz kabuğu	22,1	25,6	52,3	Demirbaş, 2006

\* Farktan hesaplanan yaklaşık değer

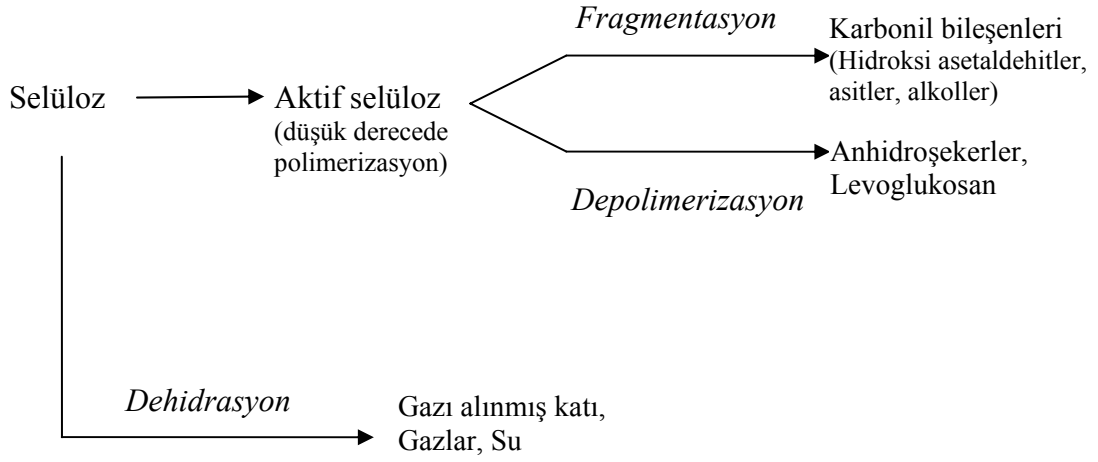
### 3.3.1.1 Selüloz

Selüloz, birçok lignoselülozik maddenin ana bileşenidir ve Dünya’da en çok bulunan organik maddelerden biridir (Órfão vd., 1999). Bitki hücre çeperinin temel yapısını oluşturur. Hemen hemen tüm biyokütle maddelerin iskelet yapısını oluşturan selüloz, hücre duvarının yaklaşık %50’sini oluşturur. Kapalı formülü  $(C_6H_{10}O_5)_n$  olup, “n” polimerizasyon derecesini belirtir. Ortalama molekül ağırlığı 300000-500000 arasındadır (Klass, 1998; Yaman, 2004). Bir glukoz polimeri olan selüloz,  $180^\circ$ ’lik dönme ile birbirlerine bağlı anhidrit glukozlardan oluşan lineer bir yapıya sahiptir (Şekil 3.1). Selüloz zincirleri çok sayıda hidroksil grubu ile diğer selüloz zincirlerine bağlanır ve sıkı bir kristal yapı oluşturur. Çok sayıda hidrojen bağı içerdiğinden seyreltik asit ve alkali gibi alışılagelmiş çözücülerde çözünmez (Maldas ve Shiraishi, 1997). Kristal yapı içinde açıkta hidroksil grubu bulunmadığı için, su yapı içerisine giremez; ancak, yapıdaki hidroksil gruplarına hidrojen köprüleri ile bağlanır ve bitişik zincirler arasına girerek onları birbirinden ayırır. Böylece hücre çeperinde daralma ve genişlemeler olur. Selüloz ancak derişik asit ve alkalide çözünür ve hidroliz ürünü glikoz oluşur (Özçimen, 2007)



Şekil 3.1 Selülozun yapısı (Marsh, 2007)

Selülozun ısıl bozunmasına dair birçok araştırma yapılmıştır. Bozunma prosesinin 200-400°C aralığında tamamlandığı bilinir (Lv vd., 2010). Reaksiyon yolu, beklenen ürünler ve sıcaklık ile ısıtma hızının etkileri Waterloo mekanizması ile gösterilebilir:



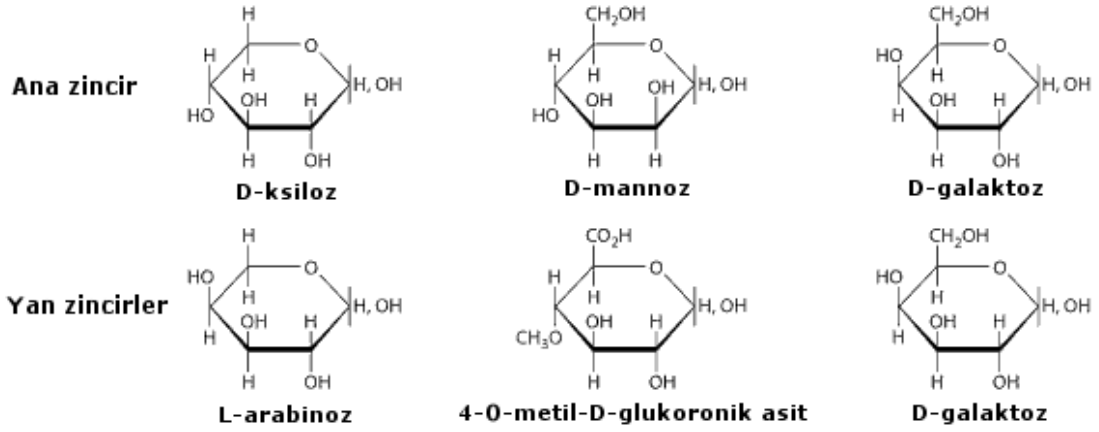
Şekil 3.2 Selülozun Waterloo mekanizması ile birincil bozunma reaksiyonları

350°C'den düşük sıcaklıklarda ve düşük ısıtma hızlarında dehidrasyon reaksiyonları baskındır. Daha yüksek sıcaklıklarda ise depolimerizasyon ve fragmentasyon reaksiyonları baskındır. Depolimerizasyon reaksiyonları 300-450°C arasında yer alırken, fragmentasyon 600°C'de optimum değerine ulaşır. Asit, baz ve tuzların varlığı reaksiyon dönüşümlerine önemli derecede etki eder; uygun koşullarda, selülozun fragmentasyon ve depolimerizasyon için seçiciliği ağırlıkça %70-80 değerlerine ulaşabilir (Velden vd., 2010).

### 3.3.1.2 Hemiselüloz

Hemiselüloz, hücre duvarındaki selüloz mikrofibrillerini birbirine bağlayan bileşendir. Yapıca ve bileşimce farklılık gösterse de, ksilanlar ve galaktoglukomannanlardan oluşmuş iki değişik yapıda olan, glikoz, mannoz, galaktoz, ksiloz, arabinoz ve 4-O-metil glukoronik asitten oluşan bir polisakkarit karışımıdır. Hemiselülozun sınıflandırılması için temel oluşturan bu şekerlerden ksiloz, mannoz ve galaktoz ana zincirde; arabinoz, 4-O-metil glukoronik asit ve galaktoz ise yan zincirlerde yer alırlar (Şekil 3.3). Küçük moleküllü selüloz olarak da ifade edilebilen hemiselüloz, selülozdan daha kısa bir zincir yapısına sahiptir (Hocking, 2005). Ortalama molekül ağırlığı 24000-27000 arasındadır (Lewin, 2007). Selülozun aksine amorf yapıdadır ve seyreltik asit ve bazda hidrolize olur (Nag, 2008).





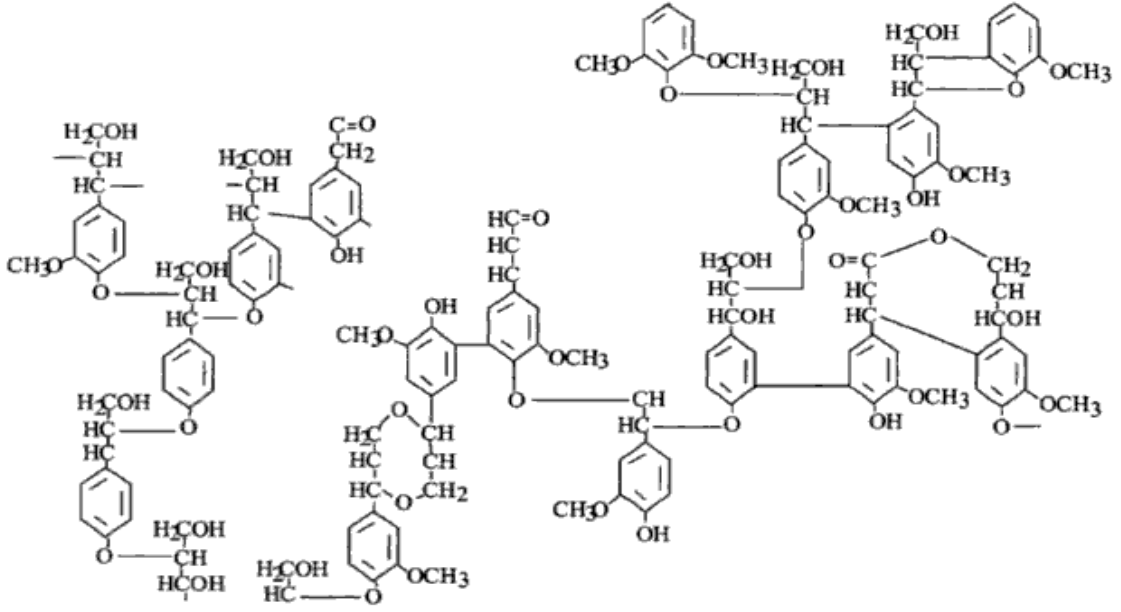
Şekil 3.3 Hemiselülozu oluşturan bileşenler (Gropper vd., 2009)

Hemiselülozun ısı kararlılığı düşüktür ve selülozdan daha düşük sıcaklık aralığında bozunur. Isıl bozunması 220-315°C aralığında yüksek oranda tamamlanır (Yang vd., 2007). 350°C'den düşük sıcaklıklarda dehidrasyon reaksiyonu, yüksek sıcaklıklarda ise depolimerizasyon reaksiyonu baskındır. Dehidrasyon reaksiyonu ile anhidrid bileşenler, suda çözünen asitler, gazı alınmış katı, gazlar ve su; depolimerizasyon reaksiyonuyla ise uçucu organikler, levoglukosan, diğer anhidroheksozlar, levoglukosenon ve furanlar oluşur (Velden vd., 2010).

### 3.3.1.3 Lignin

Lignin, bitkilerde hücre duvarını kuvvetlendiren bileşendir. Karmaşık bir yapıya sahiptir ve bulunduğu bitki türüne göre farklılık gösterir. Kapalı formülü  $C_9H_{10}(OCH_3)_{0,9-1,7}$ 'dir. Amorf yapıya sahip olan lignin, metoksil, hidroksil, metilendioksit, karboksil, vanilin ve doymamış hidrokarbon gruplarını içerir. Karbon-karbon ve eter bağlarıyla biraraya gelmiş fenil propan birimlerinden oluşan üç boyutlu bir yapıya sahiptir (Şekil 3.4). Lignin komşu selüloz liflerine bağlanarak lignoselülozik kompleks formu oluşturur. Gerek lignin gerekse lignoselülozik kompleks, mikrobiyal sistemlerle ve birçok kimyasal ajan ile dönüşüme karşı dirençlidir. Lignoselülozik kompleks derişik sülfürik asit ile parçalanabilir, fakat lignin sülfürik asitte çözünmez. Lignin yüksek oranda aromatik madde içerdiğinden, fenolik bileşiklerin üretiminde hammadde olarak kullanılabilir (Thring ve Breau, 1996; Uçar ve Karagöz, 2009).

Lignin, hemiselüloz ve selülozla kıyaslandığında ısı kararlılığı en yüksek, reaktifliği ise en düşük bileşendir (Peters ve Bruch, 2003). Ligninin ısı bozunması 300°C civarında başlar, 800°C'de dahi bozunma devam eder. Ligninin ısı kararlılığının yüksek olması, yapısında bulunan -O- ve C-C içeren fonksiyonel gruplar ve aromatik birimlerden kaynaklanır (Lv vd., 2010).



Şekil 3.4 Lignin molekülünün bir kısmı (Twede ve Selke, 2005)

Ligninin ısıl bozunma işleminde, 500°C'den düşük sıcaklıklarda dehidrasyon reaksiyonu baskındır. Daha yüksek sıcaklıklarda çeşitli lignin monomerleri oluşur. 700°C'den yüksek sıcaklıklarda monomerler ayrışır ve buhar fazına geçer. Ligninin, ısıl bozunma sonucunda selüloz ve hemiselüloza kıyasla daha fazla gazı alınmış katı ve yüksek fraksiyonda aromatik bileşenler verdiği bilinir (Velden vd., 2010).

### 3.4 Çeşitli Selülozik Maddelerin Piroliz Çalışmaları

Yıllardır, birçok farklı selülozik maddelerle yapılan piroliz çalışmaları, çalışma parametrelerinin piroliz ürün verimlerine etkisi ve elde edilen ürünlerin karakterizasyonu ve kararlılığının incelenmesi gibi çeşitli amaçlarla sürdürülmüştür.

Encinar ve ark. (1997a), üzüm ve zeytin küspesini, taşıyıcı gaz olarak 200 cm<sup>3</sup>/dk debide azot gazını kullanarak 30 dk boyunca piroliz işlemine tabii tutmuşlardır. Sıcaklık ve parçacık boyutunu sırasıyla 400-800°C ve 0,6-2 mm değerleri arasında çalışmışlardır. Maksimum sıvı ürün veriminin 600°C'de elde edildiğini ve parçacık boyutunun çalışılan aralıkta sıvı ürün verimi ve karakteristiğinde etkili olmadığını tespit etmişlerdir.

Dandik ve Aksoy (1999), kullanılmış ayçiçek yağının pirolizini farklı katalizörler (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, silika alümina ve HZSM-5) kullanarak, 40°C/dk'lık ısıtma hızında, 400 ile 420°C reaksiyon sıcaklıklarında, boru tipi bir reaktörde ve azot ortamında gerçekleştirmişlerdir. Katalitik piroliz için 100 gr kullanılmış yağa %10 katalizör ilave etmişler ve en yüksek piroliz

dönüşümünü (%73,2) ve sıvı verimini (%32,8) 420°C'de, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> katalizörlerini kullanarak elde etmişlerdir.

Islam vd. (1999), palmiye ağacının kabuklarının pirolizini akışkan yataklı bir reaktörde, 400-600°C aralığında, 0-150, 150-300, 200-300, 300-500 ve 500-1000 µm parçacık boyutlarında incelemiştir. Sıcaklık, parçacık boyutu ve akışkan gazın debisinin piroliz verimi üzerindeki etkisini incelemiştir. Sıvı ürün veriminde, düşük sıcaklıktan 500°C'ye kadar artış, 500°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda ise düşüş saptamışlardır. 400°C'de %42 ve 600°C'de %41 oranında sıvı ürün elde ederlerken, en yüksek sıvı ürün verimine %58 ile 500°C'de ve +212-425 µm partikül büyüklüğünde ulaşmışlardır. Akışkan gazın sıcaklığı arttıkça gazı alınmış katı ürün veriminin azaldığını görmüş; %15'lik en düşük katı ürün verimine 600°C'de, %35'lik en yüksek katı ürün verimine ise 400°C'de ulaşmışlardır. FTIR spektrometresinde yaptıkları analiz sonucunda, sıvının yüksek konsantrasyonlarda fenolik bileşiklerden ve asetik asitten oluştuğunu, az miktarda parafin içerdiğini ve poliaromatik hidrokarbon (PAH) içermediğini saptamışlardır.

Karaosmanoğlu ve Tetik (1999), kolza atıklarının pirolizini 220 mm uzunluğunda 75 mm çapında paslanmaz çelikten yapılmış boru tipi reaktörde gerçekleştirmişlerdir. Dıştan elektrik ısıtmalı olan reaktörde, ısıtma hızı 30°C/dk, piroliz sıcaklığı 650°C ve reaksiyon süresi 30 dk olarak belirlenen deneyler sonucunda elde edilen, toplam piroliz dönüşümünü %70,28, pirolitik yağ verimini %17,70, gaz ürün verimini %34,35 ve gazı alınmış katı (char) verimini ise %29,72 olarak bildirmişlerdir. Piroliz prosesi sonucunda elde ettikleri pirolitik yağın yoğunluğunun 909 kg/m<sup>3</sup>, ısıl değerinin 27,15 MJ/kg, kükürt ve kül içeriğinin ağırlıkça ve sırasıyla %0,2 ve %0,01, molar H/C oranının 1,39, pirolitik yağın ampirik formülünün ise CH<sub>1,39</sub>O<sub>0,46</sub>N<sub>0,02</sub> olduğunu belirtmişlerdir. FTIR analizlerine dayanarak, elde ettikleri pirolitik yağın aromatik halka, karbonil, metil ve fenol grupları içerdiğini bildirmişlerdir. Elde edilen pirolitik yağın doğrudan ya da fuel-oil ile karıştırılarak mevcut yakma sistemlerinde kullanılabilmesi, çok düşük kükürt içeriğinden dolayı kullanımının daha az çevresel soruna yol açacağı, destile edilerek elde edilen fraksiyonlarının da doğrudan ya da konvansiyonel yakıtlar ile karıştırılarak kullanılabilmesi, uygulanabilecek ek prosesler (örn. kraking, hidrojenasyon vb.) ile yakıt karakteristiklerinin geliştirilerek yine doğrudan kullanılabilmesi gibi fraksiyonlarının gazolin, dizel yakıt ve fuel-oil'e alternatif olarak kullanılabilmesi de belirtilen bilgiler arasındadır.

Pütün ve ark. (1999), fındık kabuğunun piroliz çalışmasını gerçekleştirmişlerdir. Çalışmalarında ısıtma hızı ve reaksiyon süresini sırasıyla 7°C/dk ve 30 dk (ya da gaz çıkışı

bitene kadar) değerlerinde sabitlemişlerdir. Sıcaklık ve taşıyıcı gaz (azot) debisini ise sırasıyla 400-700°C ve 50-400 cm<sup>3</sup>/dk aralıklarında uygulamışlardır. Maksimum biyoyağ veriminin 500°C reaksiyon sıcaklığında ve 100 cm<sup>3</sup>/dk taşıyıcı gaz debisinde elde edildiğini tespit etmişlerdir. Ürün karakterizasyonu amacıyla, elde edilen biyoyağı pentanda çözünen ve çözünmeyen fraksiyon olarak ayırmışlardır. Pentanda çözünen kısmı pentan, toluen, eter ve metanol ile kolon kromatografisine tabi tutarak, alifatik ve düşük molekül ağırlıklı aromatik fraksiyonları, kapiler kolonlu GC ve GC-MS cihazları ile analiz etmişlerdir. Pentan alt fraksiyonlanmasında elde ettikleri biyoyağ kesrinin n-alkan, alken ve dallanmış hidrokarbonlardan oluştuğunu, düz zincirli alkanların C<sub>15</sub> – C<sub>32</sub> arasında dağılım gösterdiğini belirtmişlerdir. Biyoyağ ürününün aromatik kesrini kapiler kolonlu GC’de 12 polisiklik aromatik bileşeni dış standart olarak kullanarak analiz etmişler ve yapıda 60’tan fazla bileşen olduğunu belirlemişlerdir. Aromatik yapıyı oluşturan başlıca kimyasalların, naftalen, furan, kuinon ve karbazoller olduğunu bildirmişlerdir.

Encinar ve ark. (2000), yaban enginarının piroliz çalışmasını gerçekleştirmişlerdir. Çalıştıkları parametreler, sıcaklık (300-800°C), taşıyıcı gaz debisi (azot; 100-300 cm<sup>3</sup>/dk) ve parçacık boyutudur (0,4-2 mm). Reaksiyon süresini 30 dk olarak yaptıkları deneyler sonucunda, parçacık boyutu ve taşıyıcı gaz debisinin çalıştıkları şartlarda ürün verimleri üzerinde belirgin bir etkilerinin olmadığını; sıvı ürün veriminin ise 500°C’ye kadar artış göstererek maksimum değeri olan %56’ya ulaştığını, daha sonraki sıcaklık artışlarında ise düşüş gösterdiğini; gaz üründeki başlıca bileşenlerin H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO ve CO<sub>2</sub> olduğunu belirtmişlerdir. Elde ettikleri ürünün kalitesini ve ısıl değerini göz önüne alarak, gazı alınmış katı ürün üretimi amacıyla yapılacak çalışmaların 600-700°C aralığında gerçekleştirilmesini önermişlerdir.

Williams ve Nugranad (2000), pirinç kabuklarının pirolizini akışkan yataklı reaktörde katalizör (ZSM-5 zeolit) varlığında ve katalizör olmaksızın çalışmışlardır. Katalizörsüz yaptıkları çalışmalarda sıcaklığı 400, 450, 500, 550 ve 600°C’de değerlerinde uygulamışlardır. Katalizör varlığında yaptıkları çalışmalarda ise pirinç kabuklarını 550°C’de piroliz işlemine tabi tutup, oluşan piroliz buharlarını 400, 450, 500, 550 ve 600°C’lik katalizör sıcaklıklarında işlemişlerdir. Katalizörsüz elde ettikleri biyoyağın, düşük viskozitede, homojen yapıda fakat oksijence zengin olduğunu, az da olsa polisiklik aromatik hidrokarbon (PAH) içerdiğini belirtmişlerdir. Piroliz sıcaklığının artması ile birlikte yağdaki PAH konsantrasyonunun arttığını belirtmişlerdir. Biyoyağın oksijen içeriğinin başlıca, fenol, kresol, benzenediol, guaicol’ler ve bunların alkilenmiş türevlerinin varlığından kaynaklandığını; katalizör varlığında yağ veriminin ve yağın oksijen içeriğinin kayda değer

miktarda azaldığını ve katalizör üzerinde kok oluştuğunu bildirmişlerdir. Bu çalışmada, katalizör varlığının etkisi biyoyağdaki oksijenin düşük sıcaklıklarda H<sub>2</sub>O'ya, yüksek sıcaklıklarda ise CO ve CO<sub>2</sub>'ye dönüşmesini sağlaması olarak bildirilmektedir. Katalizör sıcaklığının artması ile yağdaki aromatik ve polisiklik aromatik içeriğin arttığı da verilen bilgiler arasındadır.

Zabaniotou ve çalışma arkadaşları (2000), pamuk çekirdeği artıklarının pirolizini kesikli reaktörde 1 bar'lık helyum atmosferinde çalışmışlardır. Bu çalışmada, reaktörden geçen helyum debisinin 30 cm<sup>3</sup>/dk olarak sabitlendiği belirtilmektedir. Isıtma hızının 80-100°C/saniye ve sıcaklığın 350-850°C değerleri arasında değiştirilmesiyle, piroliz sonucu oluşan sıvı ve katran ürünlerinin oldukça düşük miktarlarda olduğu, diğer yandan belirgin miktarda gazı alınmış katı ve gaz ürün elde edildiği bildirilmektedir. Düşük katran ve sıvı verimi, biyokütle atık maddenin yüksek selüloz içeriğiyle açıklanmaktadır. Ek olarak, düşük ısıtma hızlarında, oluşan sıvı ve katran ürünün reaktörü ikincil reaksiyon geçirmeden terk etmesi için gereken sürenin olduğu ancak yüksek ısıtma hızlarında bu sürenin sağlanmadığı ve sıvı ve katran ürünlerin reaktörü terk etmeden parçalanma (kraking) reaksiyonlarına uğrayarak H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub> ve C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> gibi ürünlere parçalandığı ileri sürülmektedir. Piroliz sıcaklığının yükselmesiyle gaz ürün veriminin arttığı, gaz ürün içinde en çok bulunan iki bileşenin ise CO ve CH<sub>4</sub> olduğu söylenmektedir. Kinetik çalışmalara dayanarak birinci dereceden kinetik modelin toplam kütle kaybını ve CO, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> verimini tatminkar derecede temsil ettiği belirtilmektedir. Hesaplanan kinetik parametrelerin, literatürde belirtilen ağaç artıklarına ait parametrelerden daha yüksek olduğu, selüloza ait değerlere ise yakın olduğu eklenmektedir.

Ateş ve çalışma arkadaşları (Ateş vd., 2001), susam saplarının pirolizini sabit yataklı boru tipi reaktörde, sıcaklığın ve partikül büyüklüğünün dönüşüm üzerindeki etkilerini dikkate alarak incelemişlerdir. 300°C/dk ısıtma hızı ve 100 cm<sup>3</sup>/dk azot gazı debisinde ve 300-700°C aralığında gerçekleştirdikleri hızlı piroliz sonucunda, optimum koşulların 550°C sıcaklık ve +0,425-0,85 mm partikül büyüklüğü aralığında sağlandığını saptamışlardır.

Ferdous ve ark. (2001), kağıt endüstrisinden sağladıkları lignin ile yaptıkları piroliz çalışmasında, reaksiyon sıcaklığı, taşıyıcı gaz debisi ve ısıtma hızı parametrelerini incelemişlerdir. Taşıyıcı gaz olarak helyumu 13,4-33 ml/dk debi aralığında, reaksiyon sıcaklığını 350-800°C aralığında ve ısıtma hızını 5-15°C/dk aralığında çalışmışlardır. Çalışmalarında reaksiyon süresini 30 dk olarak sabitlediklerini belirtmişlerdir. Taşıyıcı gaz debisini 13,4'ten 33 ml/dk'ya çıkarılmasıyla sıvı ürün veriminin arttığını ancak 20 ml/dk

değerinin altındaki değişikliklerin sıvı ürün verimini etkilemediğini tespit etmişlerdir. Sıcaklığın 650°C'ye kadar arttırılması ile birlikte katran oluşumunda artış, gazı alınmış katı (char) oluşumunda ise azalma olduğunu gözlemişlerdir. 650°C'den sonraki sıcaklık artışlarında ise gaz veriminin arttığını; çalışılan ısıtma hızı aralığında, ısıtma hızındaki artışın sıvı ürün verimi üzerinde pozitif etkiye sebep olduğunu belirtmişlerdir.

Güllü ve Demirbaş (2001), +0,6-1,1 mm parçacık boyutundaki fındık kabuğu, çam kozalağı, kayın ağacı, odun ve mısır gibi çeşitli biyokütlesel kaynakların pirolizini, çevre sıcaklığından başlamak üzere 474, 575, 675, 775, 875, 1075 ve 1275 K sıcaklıklarda, 2-4 K/s ısıtma hızında ve 300-500s alıkonma süresinde boru tipi bir reaktörde gerçekleştirmişlerdir. Piroliz sıcaklığının artmasına bağlı olarak gaz ürün miktarında artış olduğunu bildirmişlerdir.

Yorgun ve ark. (2001a), ayçiçeği küspesinin pirolizini, 7°C/dk ısıtma hızı ve 550°C reaksiyon sıcaklığında farklı parçacık boyutlarında ve azot gazı debisinde çalışmışlardır. Parçacık boyutunu <0,425 – >1,8 mm, azot debisini 40-500 cm<sup>3</sup>/dk aralığında değiştirerek yaptıkları deneyler sonucunda; partikül boyutunun piroliz ürün verimleri üzerinde etkili olmadığını (taşıyıcı gaz debisi 50 cm<sup>3</sup>/dk iken), taşıyıcı gaz debisinin ise 50 cm<sup>3</sup>/dk'dan 100 cm<sup>3</sup>/dk'ya çıkarılması ile birlikte yağ veriminin %3 - %11 arasında artış gösterdiğini (0,425 – 1,8 mm arasında denenen tüm partikül boyutları için), ancak daha sonraki artırımlarda yağ veriminin değişmediğini tespit etmişlerdir. Maksimum yağ veriminin, 550°C reaksiyon sıcaklığı, 0,425-0,850 mm partikül boyutu, 100 cm<sup>3</sup>/dk azot debisinde %23,13 (ağ.) olduğunu bildirmişlerdir. Bir başka çalışmalarında ise (Yorgun vd., 2001b) 0,224<Dp<0,85 mm'lik partikül büyüklüklerindeki ay çekirdeği küspesinin flaş pirolizi için boru tipi reaktör kullanmışlar ve 450-700°C aralığında, 25 ile 600 cm<sup>3</sup>/dk arasında değişen azot gazı debisinde ürün özelliklerinin değişimini incelemişlerdir. Maksimum sıvı ürün verimini (%45) 550°C'de, 300 cm<sup>3</sup>/dk azot gazı debisinde ve +0,425-0,85 mm partikül büyüklüğü aralığında elde etmişlerdir.

Beis ve ark. (2002), safran çekirdeğinin pirolizini incelemişlerdir. Bu çalışmada, reaksiyon sıcaklığı, taşıyıcı gaz debisi, partikül boyutu ve ısıtma hızı sırasıyla 400-700°C, 50-400 cm<sup>3</sup>/dk, 0,425-1,8 mm ve 5-80°C/dk değerlerinde çalışılan parametrelerdir. Maksimum biyoyağ veriminin 500°C reaksiyon sıcaklığı, 100 cm<sup>3</sup>/dk azot gazı debisi ve 5°C/dk ısıtma hızında ağırlıkça %44 olduğu bildirilmektedir. Biyoyağ veriminin 1,25 mm partikül boyutunun altındaki değerlerden etkilenmediği ve uygun aralığın 1,25-1,8 mm olduğu söylenmektedir. Diğer yandan, biyoyağ veriminin, ısıtma hızı 40 ve 80°C/dk olduğu durumlarda, ısıtma hızının 5°C/dk olduğu deneylere göre %3 (ağ.) daha düşük olduğu

belirtilmektedir. Ayrıca, biyoyağ veriminin, taşıyıcı gaz varlığında kullanılmadığı duruma göre %15 (ağ.)'lik bir artış gösterdiği bildirilmektedir.

Gerçel (2002a), 0,224-0,425 mm boyutundaki ayçiçeği küspesinin piroliz deneylerini, ısıtma hızını 5°C/dk'da sabitleyerek, 400-700°C reaksiyon sıcaklığı aralığında ve taşıyıcı gaz olarak azot gazını 25-400 ml/dk debi aralığında değiştirerek çalışmıştır. Bu çalışmada, maksimum sıvı ürün veriminin, 550°C reaksiyon sıcaklığı ve 50 ml/dk taşıyıcı gaz debisinin kullanıldığı deneylerde ağırlıkça %52,1 olarak elde edildiği belirtilmiştir. Elde edilen sıvı ürünün karakterizasyonunun yapılması amacıyla, sıvı ürünün, pentanda çözünenler ve çözünmeyenler olarak iki kısma ayrıldığı söylenmiştir. Pentanda çözünen fraksiyonun 20 cm yükseklik, 25 mm çapa sahip, aktif silika-jel dolgululu kolonda eluat olarak pentan, toluen ve metanol kullanılarak alifatik, aromatik ve polar fraksiyonlara ayrıldığı belirtilmiştir. Pentanda çözünen alt fraksiyonun taşıyıcı gaz olarak azot ve dedektör olarak FID'nin kullanıldığı GC ile analiz edildiği bildirilmiştir. Elde edilen sıvı ürünün hafif ve ağır petrol ürünlerinin arasında bir yapıda olduğu, sıvı ürünün kalorifik değerinin ham maddenin yaklaşık iki katı bir değere sahip olduğu belirtilmiştir. Ayrıca, sıvı ürünün alifatik ve aromatik içeriklerinin toplamda %53 (ağ.) değerine ulaştığı ve bu sebeple çeşitli hidrokarbon ve kimyasalların üretiminde hammadde olarak kullanılabilmesi eklenmiştir.

Gerçel (2002b), +0,425-0,85 mm parçacık boyutundaki yağı alınmış ayçiçeği küspesinin pirolizini 5°C/dk ısıtma hızında, 400, 500, 550, 700°C'lik reaksiyon sıcaklıklarında, 25, 50, 100, 200 ve 400 cm<sup>3</sup>/dk'lik azot gazı debilerinde, sabit yataklı borusal bir reaktörde gerçekleştirmiş ve sıcaklık ile gaz debisinin, ürün verimi üzerindeki etkisini araştırmıştır. Süpürme gazı debisi arttıkça piroliz dönüşümünün arttığını belirtmiştir. En yüksek sıvı ürün verimine (%48,69 ağ.) ise 5°C/dk ısıtma hızı, 550°C reaksiyon sıcaklığı ve 100 cm<sup>3</sup>/dk azot gazı debisinde ulaşıldığını bildirmiştir.

Pütün ve ark. (2002), 0,225-1,8 mm parçacık boyutundaki soya fasülyesi kekini piroliz işlemine tabii tuttıkları deneylerde, reaksiyon sıcaklığını 400-700°C aralığında, taşıyıcı gaz olarak azot gazını 50-400 cm<sup>3</sup>/dk aralığında çalışmışlardır. Isıtma hızını 5°C/dk ve reaksiyon süresini 30 dk ya da gaz çıkışının bitmesi için gerekli süre ile sınırlandırdıkları deneylerde, optimum parçacık boyutu, taşıyıcı gaz debisi ve reaksiyon sıcaklığını sırasıyla 0,85-1,25 mm, 200 cm<sup>3</sup>/dk ve 550°C olarak; maksimum sıvı verimini ise yukarıda verilen şartlarda %33,78 (ağ.) olarak bildirmişlerdir.

Das ve Ganesh (2003), maun cevizi kabuklarının pirolizini 400, 450, 500, 550 ve 600°C reaksiyon sıcaklıklarında, 5 kPa vakum altında sıkıştırılmış yataklı vakum piroliz ünitesinde gerçekleştirmiş ve sıcaklığın ürün dağılımı üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Piroliz sonunda oluşan toplam sıvı ürünün veriminin 400°C'de %37 iken, 500-550°C aralığında maksimum değeri olan %42'ye ulaştığını, 600°C'de ise %36'ya düştüğünü tespit etmişlerdir. 400-600°C aralığında %19-23 oranında katı ürün (maksimum 400°C'de) oluştuğunu, maksimum gaz ürün veriminin ise 600°C'de elde edildiğini belirtmişlerdir. Ceviz kabuklarından elde edilen sıvı yakıtın petrol türevi yakıtların özellikleri ile hemen hemen aynı olduğunu ortaya koymuşlardır. Ayrıca, sıvı ürünün ısı değeri 40 MJ/kg, kül içeriğinin %0,01 olduğunu ve su miktarının %3-3,5 (ağ.) arasında değiştiğini belirlemişlerdir.

Onay ve Koçkar (2003), kolza tohumunun yavaş ve hızlı pirolizini Heinze tipi reaktör ve sabit yataklı reaktörde ayrı ayrı incelemişlerdir. Heinze retortunda yaptıkları çalışmalarda, 0,425-0,85 mm boyut aralığındaki 10 gr numuneyi 30°C/dk ısıtma hızı ile 30 dk'lık reaksiyon süresince (ya da gaz çıkışı bitene kadar) 400-500-550-600-700°C'lık reaksiyon sıcaklıklarında piroliz işlemine tabii tutmuşlardır. Sıcaklık artışı ile katı ürün veriminin düştüğünü (400°C-%24,5; 700°C-%18,3), maksimum yağ veriminin 550°C'de %46,7 olarak elde edildiğini, gaz veriminin ise sıcaklık artışı ile yükseldiğini (400°C-%24; 700°C-%30) bildirmişlerdir. Heinze tipi reaktörde yaptıkları ikinci çalışmada, parçacık boyutunu  $D_p < 0,425$  mm ve  $D_p > 1,8$  mm arasında değiştirerek (550°C, 30°C/dk), parçacık boyutunun ürün verimleri üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Maksimum yağ ve gaz ürün veriminin  $0,85 < D_p < 1,25$  mm parçacık boyutunda elde edildiğini belirtmişlerdir. Çalışmalarının üçüncü kısmında, yine retort tipi bir reaktör kullanarak, azot gazı debisinin ürün verimleri üzerindeki etkisini araştırmışlardır (550°C, 30°C/dk, 0,6-1,8 mm). Maksimum sıvı ürün veriminin 100-200 cm<sup>3</sup>/dk debisinde %51,78 olarak elde edildiğini saptamışlardır. Araştırmacılar, çalışmalarının dördüncü bölümünde, sabit yataklı borusal bir reaktör kullanarak, reaksiyon sıcaklığının ürün verimleri üzerindeki etkisini incelemişlerdir (300°C/dk, 0,425-0,85 mm, 100 cm<sup>3</sup>/dk). Sıcaklığın 400°C'den 700°C'ye artırılması ile katı ürün veriminin %27'den %14,5'a düştüğünü, maksimum yağ veriminin 550°C'de %63,1 olarak elde edildiğini, gaz veriminin ise %5 civarında olup belirgin bir değişim göstermediğini belirtmişlerdir.

Şensöz (2003), 0,425-0,6 mm parçacık boyutundaki kırmızı çam ağacı kabuklarının piroliz çalışmasını, 300-500°C sıcaklık ve 7, 40°C/dk ısıtma hızlarında gerçekleştirmiştir. Gazı alınmış katı ürün veriminin sıcaklığın 300°C'den 500°C'ye çıkarılması ile %59,26'dan %45,58'e düştüğünü, gaz ürün veriminin ise %11,02'den %23,45'e yükseldiğini belirtmiştir.



Sıvı ürün veriminin 450°C'ye kadar yükseldiğini, 450°C'den 500°C'ye geçişte düşüş gösterdiğini, maksimum sıvı ürün veriminin ise 450°C reaksiyon sıcaklığı ve 40°C/dk ısıtma hızında ağırlıkça %33,25 olarak tespit etmiştir.

Yorgun (2003) fil çimeni enerji bitkisinin sabit yatakta pirolizini gerçekleştirerek ulaşılan son sıcaklık (350-650°C), ısıtma hızı (10-75°C/dk) ve partikül büyüklüğünün (+0,112-1,8 mm) piroliz verimi üzerindeki etkisini incelemiştir. Deneysel sonuçlardan sıcaklığın piroliz verimini etkileyen en önemli parametre olduğunu, partikül büyüklüğünün ise ürün verimine belirgin bir etkisinin olmadığını gözlemlemiştir. En yüksek sıvı ürün verimine 550°C reaksiyon sıcaklığı, 50°C/dk ısıtma hızı ve +0,425-0,60 mm parçacık boyutunda ulaşıldığını belirtmiştir.

Angın ve Şensöz (2004), aspir tohumu pres küspesinin piroliz deneylerini Heinze tipi retortda, 400-600°C sıcaklık aralığında, 10, 30 ve 50°C/dk ısıtma hızında gerçekleştirmişlerdir. Maksimum sıvı ürün verimini 50°C/dk ısıtma hızı ve 500°C reaksiyon sıcaklığında, ağırlıkça %33,82 olarak tespit etmişlerdir.

Ateş (2004) çalışmasında, sabit yataklı bir Heinze retortta, DHC-32 ticari katalizör kullanarak parçacık boyutu 0,55 mm'ye getirilen Euphorbia Rigida bitkisinin pirolizini incelemiştir. Tüm deneyleri 7°C/dk ısıtma hızında, 500 ve 750°C sıcaklıklarda hammadde ağırlığının %5, 10 ve 20'si kadar katalizör ekleyerek gerçekleştirmiş ve sıcaklık ile katalizör yüzdesinin piroliz ürün verimlerine etkisini incelemiştir. Her iki piroliz sıcaklığında da katalizör miktarı değişiminin katı ürün verimi üzerinde önemli bir etki göstermediğini gözlemlemiştir. 500°C'de katalizörün sıvı ve gaz ürün verimi üzerinde etkisi olduğunu saptamıştır. Sıvı veriminin hammaddeye göre ağırlıkça %5'lik katalizör eklenmesiyle katalizör kullanılmadığı duruma göre %11,8 artarak %23,59 değerine ulaştığını; %10'luk katalizör eklenmesiyle de %5'lik katalizörlüye göre %10,43 artış gösterdiğini bildirmiştir. Aynı sıcaklıkta katalizörsüz %33,49 olarak elde ettiği gaz ürün veriminin %10 katalizör kullanılmasıyla %28,63'e düştüğünü belirtmiştir.

Ateş ve çalışma arkadaşları (Ateş vd., 2004) piroliz deneylerini 400-700°C sıcaklık aralığında, +0,224-1,8 mm partikül büyüklüğünde, 100-700°C/dk ısıtma hızı ve 50-800 cm<sup>3</sup>/dk'luk azot gazı debisinde gerçekleştirmişlerdir. Maksimum sıvı ürün verimini (%37,20) 550°C'de, 500°C/dk ısıtma hızında ve 200 cm<sup>3</sup>/dk'luk azot debisinde elde etmişlerdir. Parçacık boyutunun verim üzerinde önemli bir etkisinin olmadığını belirtmişlerdir.

Cao vd. (2004), mısır koçanlarının azot gazı ortamında, 600°C'den düşük sıcaklıklarda, 30 K/dk ısıtma hızında boru tipi bir reaktörde pirolizini gerçekleştirmiş, sıvı ve gaz ürünlerin özelliklerini incelemişlerdir. Piroliz sonunda %34-40,96 (ağ.) oranında sıvı, %27-40,96 oranında gaz ve %23,60-31,60 oranında katı ürün elde etmişlerdir. 350-400°C sıcaklık aralığında çalıştıklarında çıkan gaz ürünün %80-95'inin CO<sub>2</sub> ve CO'ten, geri kalanının ise H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> ve C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>'den oluştuğunu gözlerken, daha yüksek sıcaklıkta (450-500°C) çalıştıklarında CO<sub>2</sub> ve CO veriminin %50'ye düştüğünü saptamışlardır.

Demiral ve Şensöz (2004) fındık küspesinin statik ortamda 400 cm<sup>3</sup>'lük Heinze retortunda pirolizini incelemişlerdir. Piroliz deneylerini 500°C sıcaklık, 10°C/dk ısıtma hızında, +0,224-1,8 mm partikül büyüklüğü, 50-200 cm<sup>3</sup>/dk azot gazı debisi aralıklarında gerçekleştirmişlerdir. +0,224-0,425 mm partikül aralığında hammaddenin pirolizi sonunda elde ettikleri sıvı ürün verimi %20,71 iken -0,425-0,6 mm aralığında %33,19'a çıkmış, daha büyük partikül büyüklüklerinde ise sıvı ürün verimi azalmıştır. Azot gazı debisinin etkisini inceledikleri piroliz deneylerinde ise 50 cm<sup>3</sup>/dk sürükleyici azot gazı debisinde %33,31 olan sıvı ürün verimi, azot gazı debisi 100, 150 ve 200 cm<sup>3</sup>/dk'ya çıktığında sırasıyla %33,39, %33,41 ve %32,50 olarak değişmiştir. Sonuç olarak, sıvı ürün verimi üzerinde parçacık boyutunun çok önemli bir etkisinin olmadığını, azot gazı debisinin ise önemli sayılabilecek bir etkisinin olduğunu belirtmişlerdir.

Demirbaş (2004b), biyokütlenin nem içeriğinin ladin ağacı, fındık kabuğu ve buğday sapının azot ortamında yavaş pirolizinden elde edilen sıvı ürünün verimi üzerinde etkisini incelemiştir. Piroliz sıcaklığını 575'ten 700K'e çıkartarak, elde ettiği sıvı ürünün veriminin arttığını belirtmiştir. Sıcaklık 575 K'den 700K'e çıktıkça odunun (%6,5 nem) piroliz veriminin %8,4'ten %33,7'ye, fındık kabuğunun (%6 nem) %6,7'den %30,8'e ve buğday samanının (%7 nem) %6,2'den %27,4'e çıktığını tespit etmiştir. 600-689 K aralığında ve azot ortamında gerçekleştirdiği piroliz sonunda ise %60,5 nemli odundan elde ettiği sıvı ürünün veriminin %12,6'dan %26,7'ye ulaştığını gözlemiştir. Benzer şekilde 600-693K aralığında, kuru fındık kabukları için azot ortamında gerçekleştirilen piroliz sonunda sıvı veriminin %14,6'dan %35,9'a arttığını, %30,7 nem içerikli örnekler için ise %10,8'den %23,8'e çıktığını gözlemiştir. Aynı koşullarda piroliz için %34,7 nemli buğday sapı kullanıldığında 600-693 K aralığında sıvı ürünün veriminin %12,1'den %33,6'ya; kuru örnek için ise 600-703K aralığında %10,3'ten %23'e arttığını belirtmiştir. Yüksek nem içerikli biyokütleden maksimum sıvı ürün (kuru temelde) eldesinin 689-703K arasında gerçekleştiğini ve kuru biyokütleden özellikle yüksek sıcaklıklarda çok viskoz bir sıvı elde edildiğini belirtmiştir.

Onay ve Kockar (2004), 0,425-1,8 mm arasında bulunan farklı parçacık boyutlarındaki kolza tohumunu 30°C/dk ısıtma hızı ile 400-700°C reaksiyon sıcaklığına ısıtarak piroliz işlemine tabii tutmuşlardır. Taşıyıcı gaz olarak azot gazını 50-400 cm<sup>3</sup>/dk debi aralığında kullandıkları piroliz deneylerinde, reaksiyon süresini 30 dk ya da gaz çıkışının sona ermesi için gereken süre ile sınırlandırmışlardır. Maksimum pirolitik yağ veriminin 550°C reaksiyon sıcaklığında ve 100 cm<sup>3</sup>/dk taşıyıcı gaz debisinde %51,7 (ağ.) olarak elde edildiğini bildirmişlerdir. Taşıyıcı gaz debisinin 100 cm<sup>3</sup>/dk'dan 200cm<sup>3</sup>/dk'ya çıkarılması ile birlikte, yağ veriminin %5'lik bir artış gösterdiğini, sonraki arttırmalarda ise kayda değer bir artış gözlemlenmediğini bildirmişlerdir.

González ve ark. (2005), 0,63-2,5 mm parçacık boyutundaki badem kabuklarını 300-800°C'a 5-20°C/dk ısıtma hızı ile ısıtarak 30 dk süre ile piroliz işlemine tabii tutmuşlardır. Taşıyıcı gaz olarak azot gazını 200 cm<sup>3</sup>/dk debi ile kullandıkları deneylerde, maksimum sıvı ürün verimini 400-500°C reaksiyon sıcaklığında elde ettiklerini bildirmişlerdir.

Pütün ve ark. (2005a), zeytin artıklarını 7°C/dk ısıtma hızı ile 400-700°C reaksiyon sıcaklığına ısıtarak piroliz çalışmaları gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmada, 30 dk ya da gaz çıkışı olmayana kadar sürdürülen reaksiyon, 50-400 cm<sup>3</sup>/dk arasındaki farklı debilerdeki azot eşliğinde gerçekleştirilmiştir. Maksimum sıvı ürün verimini 500-550°C reaksiyon sıcaklığında ve 200 cm<sup>3</sup>/dk süpürme gazı debisinde %32,7 (ağ.) olarak bulduklarını bildirmişlerdir. Elde edilen sıvı ürünün FTIR ve GC-MS analizleri yapılmadan önce, sıvı ürünü pentanda çözünenler (maltenler) ve çözünmeyenler (asfaltenler) olarak fraksiyonlamışlardır. Daha sonra pentanda çözünenleri eluat olarak pentan, toluen, eter ve metanol kullanılarak sırasıyla alifatik, aromatik, ester ve polar gruplara ayırmışlardır. Taşıyıcı gaz olarak azot gazını kullandıkları deneyden elde ettikleri yağ ürününün alifatik, aromatik ve polar içeriğinin sırasıyla %34,5 , %27,5 ve %38 olduğunu belirtmişlerdir.

Pütün ve ark. (2005b) çalışmalarında pamuk sapının pirolizini gerçekleştirmişlerdir. Sıcaklık, parçacık boyutu ve azot gazının debisi incelenen parametreler olup çalışma aralıkları sırasıyla 400-700°C, 0,25-1,8 mm ve 50-400 cm<sup>3</sup>/dk'dır. Isıtma hızını ise 7°C/dk'da sabit tutmuşlardır. Parçacık boyutu ve azot gazı debisinin ürün verimlerinde çok belirgin rol oynamadığını ancak sıcaklığın ürün verimi ve bileşimi üzerinde oldukça etkili olduğunu belirtmişlerdir. Maksimum biyoyağ veriminin 550°C reaksiyon sıcaklığı ve 100 cm<sup>3</sup>/dk azot debisinde %24,77 (ağ.) olduğunu bildirmişlerdir. Piroliz işlemi sonucunda elde edilen biyoyağın pentanda çözünen kesrinin alifatik fraksiyonunun GC ve GC/MS analizi sonucunda, yapıda başlıca kimyasallar olarak n-alkan, alken ve dallanmış hidrokarbonların bulunduğunu

bildirmişlerdir. Ayrıca, düz zincirli alkanların dağılımının  $C_{11}$ - $C_{28}$ , yoğunlaşmanın ise  $C_{12}$ - $C_{22}$  arasında olduğu da verilen bilgiler arasındadır. Yaptıkları analizler sonucunda, sıvı ürünün yakıt olarak kullanılabileceğini, katı ürünün ise adsorpsiyon işlemlerinde kullanılmak üzere aktif karbona dönüştürülebileceğini belirtmişlerdir.

Demirbaş (2006), ceviz kabuğu, fındık kabuğu, badem kabuğu ve ayçiçeği kabuğunu azot gazı ortamında, ısıtma hızını  $10^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ , parçacık boyutunu 1-2,5 mm olarak yaptığı piroliz çalışmasında sıcaklığın piroliz ürün verimi üzerindeki etkisini incelemiştir. Ceviz kabuğu, fındık kabuğu, badem kabuğu ve ayçiçeği kabuğu için maksimum sıvı ürün verimini sırasıyla  $525^{\circ}\text{C}$ ,  $525^{\circ}\text{C}$ ,  $425^{\circ}\text{C}$  ve  $425^{\circ}\text{C}$  sıcaklığında, yine sırasıyla ağırlıkça %39, %37, %38 ve %34 olduğunu tespit etmiştir. Gazı alınmış katı ürün (char) veriminin sıcaklık arttıkça düştüğü, gaz ürün veriminin ise  $225^{\circ}\text{C}$ 'den  $375^{\circ}\text{C}$ 'a kadar düşüş gösterdiğini,  $375^{\circ}\text{C}$ 'den sonra ise arttığını belirtmiştir.

Pütün ve ark. (2006), pamuk çekirdeği kekini piroliz işlemine tabii tutarak, sıcaklık, süpürme gaz debisi ve katalizör varlığı parametrelerinin ürün içeriği ve verimi üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Isıtma hızını  $7^{\circ}\text{C}/\text{dk}$  ve reaksiyon süresini 30 dk ya da gaz çıkışının bitmesi gereken süre olarak sabitleyerek; sıcaklık ve taşıyıcı gaz debisini sırasıyla,  $400$ - $700^{\circ}\text{C}$  ve  $50$ - $400\text{ cm}^3/\text{dk}$  aralığında çalışmışlardır. Maksimum sıvı ürün veriminin,  $550^{\circ}\text{C}$  reaksiyon sıcaklığında,  $100\text{ cm}^3/\text{dk}$  azot debisinde ve zeolit katalizör varlığında %30,84 (ağ.) elde ettiklerini belirtmişlerdir. Ayrıca, katalizör varlığında elde ettikleri sıvı ürünün su ve oksijen içeriğinin katalizör içermeyen deneyler sonucunda elde ettikleri değerlerden daha düşük olduğunu ve bu sebeple kalorifik değerinin daha yüksek olduğunu belirtmişlerdir.

Açıkgöz ve Koçkar (2007), keten tohumunun flaş pirolizini 70 cm uzunluğa ve 12 cm çapa sahip borsal bir reaktörde incelemişlerdir. Sıcaklık ve parçacık boyutu değerlerini sırasıyla  $400$ - $700^{\circ}\text{C}$  ve  $0,6 < D_p < 1,25 - D_p > 1,8$  mm aralığında değiştirmişlerdir. Sıcaklığın  $400^{\circ}\text{C}$ 'den  $700^{\circ}\text{C}$ 'ye çıkarılması ile katı ürün veriminin %46,3'ten %9,6'ya düştüğünü, maksimum yağ veriminin  $550^{\circ}\text{C}$ 'de %61,2'ye ulaştığını,  $700^{\circ}\text{C}$ 'de ise %54,8'e düştüğünü belirtmişlerdir. Çalışmalarının ikinci kısmında, parçacık boyutunun piroliz ürün verimleri üzerindeki etkilerini inceleyen araştırmacılar,  $550^{\circ}\text{C}$  reaksiyon sıcaklığı ve  $100\text{ cm}^3/\text{dk}$  azot debisinde yaptıkları deneyler sonucunda maksimum sıvı ürün veriminin  $D_p > 1,8$  mm parçacık boyutunda %68,8 (ağ.) olarak elde edildiğini bildirmişlerdir. Bu gözlemleri temelinde, piroliz prosesinin, pirolize uğrayan biyokütlenin absorpladığı ısıdan ziyade, reaktöre sağlanan ısıtma hızına bağlı olduğu (sınırlayıcı etken) sonucuna varmışlardır. Pirolitik yağın elementel analizi sonucunda, oksijen içeriğinin orijinal maddeye göre %18 daha az olduğunu, pirolitik yağın H/C oranının

hafif ve ağır petrol ürünlerinin arasında bir değere sahip olduğunu belirtmişlerdir. Adsorpsiyon kromatografisi sonucunda pirolitik yağın %79,81'inin pentanda çözüldüğünü, biyoyağın ise sırasıyla, %8,43, %21,69 ve %69,88 değerlerinde alifatik, aromatik ve polar fraksiyondan oluştuğunu saptamışlardır.

Apaydın-Varol ve ark. (2007), Antep fıstığı kabuğunun pirolizini sabit yataklı bir reaktörde incelemişlerdir. Isıtma hızını 7°C/dk'da sabitleyerek, 30 dk ya da gaz çıkışı bitene kadar sürdürdükleri reaksiyonlarda, 300-400-500-550-700°C değerindeki piroliz sıcaklıklarının ürün verimleri üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Maksimum katı ürün veriminin %28 ile 300°C'de, minimum katı ürün veriminin ise %23 ile 700°C'de elde edildiğini saptamışlardır. Gaz ürün veriminin sıcaklık artışı ile arttığını (300°C-%25; 700-%30), sıvı ürün veriminin ise 550°C'de maksimum değeri olan %20,5'e (ağ.) ulaştığını bildirmişlerdir. Kolon kromatografisi kullanılarak yapılan fraksiyonlama sonucu, piroliz yağının %57'sinin pentanda çözümediğini belirlemişlerdir. Biyoyağın sırasıyla, %58, %30 ve %12'sinin polar, aromatik ve alifatik olduğunu saptamışlardır. Biyoyağın üst ısıl değerinin 30 MJ/kg olduğunu ve bu değer petrolünkine çok yakın olduğunu belirtmişlerdir. Katı ürün analizleri sonucunda, sıcaklık arttıkça elde edilen katı ürünün daha fazla sabit karbon içerdiği, üst ısıl değerinin 30 MJ/kg civarında olduğu ve bu sebeple elde edilen katı ürünün günümüzde kullanılan birçok konvansiyonel fosil yakıtın yerini alabileceğini eklemişlerdir.

Gani ve Naruse (2007), odun talaşı, pirinç kabuğu, pirinç sapı, çam kabuğu, mısır sapı gibi biyokütle atık maddeleri kullanarak, selüloz ve lignin içeriğinin piroliz karakteristikleri üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Çalışmalarında 1 mm'den küçük parçacık boyutundaki 7 mg'lık numuneleri, 20K/dk ısıtma hızında ve 120 ml/dk azot gazı debisinde, 1173K'e ısıtmışlardır. Selüloz içeriği yüksek olan biyokütle maddelerin piroliz hızının yüksek, lignince zengin biyokütle maddelerin piroliz hızının ise düşük olduğunu bildirmişlerdir.

Ji-Lu (2007), pirinç kabuklarının piroliz işlemini akışkan yataklı bir reaktörde gerçekleştirmiştir. Çalışmada kullanılan reaktör 2 m yükseklik ve 7 cm çapa sahiptir. 7,32 kg/saat besleme hızında, 420-540°C sıcaklık aralığında yaptığı çalışmalar sonucunda, en yüksek sıvı ürün veriminin 465°C'de ağırlıkça %56 değerinde elde edildiğini bildirmiştir. Sıcaklık artışı ile gaz ürün veriminin arttığını (420°C-%12; 540°C-%33), gazı alınmış katı (char) veriminin ise düştüğünü (420°C-%35; 540°C-%18) rapor etmiştir. Piroliz prosesi sonucunda elde edilen biyoyağın, su, asit ve heterosiklik bileşenlerden oluştuğunu, dizel yakıt ile karışmadığını, bakır ve paslanmaz çeliğe karşı korozif etkisinin az olduğunu ve bu yüzden yakma kazanlarında herhangi bir ek geliştirme uygulanmaksızın kullanılabilceği belirtmiştir.

Onay (2007b), yalancı safran tohumlarının piroliz işlemini incelemiştir. Piroliz deneylerinin ilk serisinde, 5 gr numune ile 100 cm<sup>3</sup>/dk azot gazı debisinde ve 300°C/dk ısıtma hızında, 400-500-550-600-700°C reaksiyon sıcaklığında çalışmıştır. Bu deneyler sonucunda maksimum sıvı ürün veriminin 600°C'de %57 (ağ.) olduğunu saptamıştır. Gaz ürün veriminin sıcaklık artışı ile arttığını (400°C-%20; 700°C-%27), katı ürün veriminin ise sıcaklık artışı ile azaldığını (400°C-%32; 700°C-%14) belirtmiştir. Onay, çalışmasının ikinci kısmında, reaksiyon sıcaklığını 600°C'de sabitleyerek, ısıtma hızını 5-100-300-800°C/dk değerlerine ayarlamış ve ısıtma hızının piroliz ürün verimleri üzerindeki etkisini incelemiştir. Sıvı ürün veriminin söz konusu ısıtma hızlarında sırasıyla %47, %54, %57 ve %56 olduğunu belirlemiştir. Isıtma hızının artması ile gaz ürün veriminin %20'den %24'e yükseldiğini; katı ürün veriminin ise 5°C/dk ısıtma hızında %22 iken 800°C/dk ısıtma hızında %16'ya düştüğünü saptamıştır. Onay, çalışmasının üçüncü kısmında, piroliz sıcaklığı ve ısıtma hızlarını 300°C/dk ve 600°C/dk, azot gazı debisini 50-100-200-400 cm<sup>3</sup>/dk olarak, azot gazı debisinin ürün verimleri üzerindeki etkisini incelemiştir. Bu deneyler sonucunda, azot gazı debisinin 50 cm<sup>3</sup>/dk'dan 200 cm<sup>3</sup>/dk'ya artırılması ile yağ veriminin yaklaşık %3 artarak maksimum değeri olan %57'ye ulaştığını, daha sonraki artırımlarda ise verimin değişmediğini belirlemiştir. Onay, çalışmasının son aşamasında ise, katalizör varlığının piroliz ürünlerinin verimi üzerindeki etkisini incelemiştir. Çalışma sıcaklığını 600°C ve ısıtma hızını 300°C/dk olarak sabitlediği çalışmalarda, numune ağırlığının %3'ü kadar katalizör (BP 3189 ve Criterion-424) kullanmıştır. Sıvı ürün veriminin BP 3189 ve Criterion-424 katalizörleri varlığında sırasıyla %69,2 ve %66,5 olduğunu bildirmiştir.

Uzun ve ark. (2007) çalışmalarında, 1,8 mm parçacık boyutundaki zeytinyağı atıklarının pirolizini sabit yataklı borusal bir reaktörde incelemiştir. Reaksiyon süresini ve ısıtma hızını sırasıyla 5 dk ve 300°C/dk olarak sabitledikleri deneylerde, sıcaklığı 400-700°C arasında değiştirerek, sıcaklığın piroliz ürünlerinin karakteristikleri üzerindeki etkilerini incelemiştir. Yüksek sıcaklıklarda elde edilen biyoyağın aromatik içeriğinin yüksek, polar içeriğinin düşük olduğunu; alifatik içeriği optimum değerinin 500-550°C sıcaklık aralığında elde edildiğini saptamışlardır. Sıcaklık artışı ile H<sub>2</sub>, CO veriminin arttığını, CO<sub>2</sub> veriminin azaldığını, 700°C'de yapılan deneyde oluşan gazın 1/3'ünün H<sub>2</sub> olduğunu belirtmişlerdir.

Tsai ve ark. (2007a), pirinç kabuğunun pirolizini 3,67 cm çap ve 60 cm uzunluğa sahip yatay borusal bir reaktörde incelemiştir. Piroliz ürün verimleri üzerinde etkisi incelenen parametreler reaksiyon sıcaklığı (400-800°C), ısıtma hızı (100-500°C/dk), reaksiyon süresi (1-8 dk) ve azot gazı debisidir (500-1500 cm<sup>3</sup>/dk). Sıcaklığın ürün verimleri üzerindeki

etkisini incelemek için yaptıkları deney setinde azot gazı debisini 1000 cm<sup>3</sup>/dk değerinde sabitlemiş ve bu deneyler sonucunda, katı ürün veriminin sıcaklık arttıkça azaldığını (400°C-%83; 800°C-%30), maksimum sıvı ürün veriminin ise 500°C civarında %35-36 olduğunu bildirmişlerdir. Isıtma hızının piroliz verimleri üzerindeki etkisini inceledikleri deney serisinde, piroliz sıcaklığını 500°C, reaksiyon süresini 1 dk ve azot gazı debisini 1000 cm<sup>3</sup>/dk değerinde sabitlemişler ve maksimum katı ürün ve sıvı ürün veriminin 200°C/dk ısıtma hızında elde edildiğini saptamışlardır. Azot gazı debisinin ürün verimleri üzerindeki etkisini inceledikleri deney setinde, piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı ve reaksiyon süresini sırasıyla 500°C, 200°C/dk ve 1 dk değerlerinde sabitlemişlerdir. Azot gazı debisinin 500 cm<sup>3</sup>/dk'dan 1500 cm<sup>3</sup>/dk'ya çıkarılması ile piroliz yağı veriminin sadece %0,23 arttığını belirtmişlerdir.

Tsai ve ark. (2007b), pirinç sapı, pirinç kabuğu, hindistan cevizi kabuğu ve şeker kamışı küspesinin piroliz prosesini yatay sabit yataklı borusal reaktörde, 500°C reaksiyon sıcaklığı, 400°C/dk ısıtma hızı, 1 dk reaksiyon süresi ve 1000 cm<sup>3</sup>/dk azot gazı debisinde çalışmış ve pirolitik yağ içindeki PAH'ların varlığını araştırmışlardır. Çalışmaları sonucunda, bio-crude'un daha çok naftalen ve acenaftelen gibi düşük molekül ağırlıklı PAH'lar içerdiğini bildirmişlerdir.

Wang ve ark. (2007), pirinç saplarının piroliz prosesini basit bir kapalı reaktörde denemişlerdir. Isıtma hızını 10K/dk değerinde sabitleyerek piroliz sıcaklığını 553-773K aralığında değiştirdikleri deneylerde, gaz ürün veriminin sıcaklık artışı ile arttığını, katı ürün veriminin ise sıcaklık artışı ile azaldığını belirtmişlerdir. Maksimum yağ veriminin, 693K'de gerçekleştirilen piroliz deneyinde ağırlıkça %10 olarak elde edildiğini bildirmişlerdir. Bu yağın H/C oranının 1,65; O/C oranının 0,058 olduğunu bulan araştırmacılar, bu değerlerin petrol değerlerine yakınlığı sebebiyle, elde ettikleri sıvı ürünü "biyo-petrol" olarak isimlendirmişlerdir. Elde ettikleri biyoyağın oldukça yüksek miktarda alkil fonksiyonel grubu içerdiğini bildirmişlerdir.

Demiral ve Şensöz (2008) fındık kabuğu ve zeytin küspesinin pirolizini 7 cm iç çaplı 400 cm<sup>3</sup> hacimli paslanmaz çelikten yapılmış Heinze tipi reaktörde gerçekleştirmişlerdir. Çalışmalarında piroliz sıcaklığını 500°C'de, ısıtma hızını 10°C/dk'da ve süpürme gazı debisini 150 ml/dk'da sabitleyerek, alumina ve sodyum feldispat katalizörlerinin %10, %20, %30 ve %40 (ağ.) oranlarındaki varlıklarının piroliz ürün verimleri üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Zeytin küspesinden elde edilen maksimum biyoyağ veriminin katalizör olarak sırasıyla alumina ve sodyum feldispat kullanıldığı durumlarda %37,07 ve %36,67 olduğunu, benzer şekilde fındık kabuklarından elde edilen biyoyağ veriminin ise %27,64 ve %31,68

olduğunu tespit etmişlerdir. Katalizör kullanılarak yapılan piroliz çalışmalarında elde edilen biyoyağ verimi, katalizör kullanılmadan yapılan çalışmalarda elde edilen verimle kıyaslandığında, biyoyağ veriminin ve biyoyağın oksijen içeriğinin azaldığı belirtmişlerdir. Her iki katalizör varlığında elde edilen biyoyağın kalorifik değerinin katalizör kullanılmadan elde edilen yağın kalorifik değerine göre daha yüksek olduğu belirtilen bilgiler arasındadır.

Pütün ve çalışma arkadaşları (2008), *Euphorbia rigida* biyokütle örneklerinin piroliz çalışmalarını inert ( $N_2$ ) ve buhar ortamında gerçekleştirmişlerdir. Deneylelerinde paslanmaz çelikten yapılmış 70 mm iç çap değerine sahip 400 cm<sup>3</sup> hacimdeki sabit yataklı reaktörü kullanmışlardır. Parçacık boyutunu 0,55 mm, ısıtma hızını 7°C/dk ve piroliz sıcaklığını 550°C değerlerinde sabitleyerek, katalizör oranını %5, %10 ve %20 (ağ./ağ.), azot gazı debisini 50, 100, 200 ve 400 cm<sup>3</sup>/dk, buhar debisini ise 12, 25 ve 52 cm<sup>3</sup>/dk değerlerinde çalışmışlardır. Çalışmalarda kullandıkları katalizör alumina olup, aktivasyonu için 400°C'de 3,5 saat boyunca kalsinasyona tabii tutulduğunu belirtmişlerdir. Optimum yağ veriminin azot gazı debisi 200 cm<sup>3</sup>/dk iken %32,1 olduğunu, 25 cm<sup>3</sup>/dk'lık buhar debisi ve %10 (ağ.) katalizör varlığında ise bu değer %38,6'ya ulaştığını bildirmişlerdir. Buhar atmosferinde elde edilen yağ veriminin azot atmosferinde elde edilene kıyasla daha yüksek olduğunu belirtmişlerdir. Her iki atmosferde de elde edilen biyoyağ ürününün başlıca n-alkan, alken, benzen ve türevleri, polisiklik aromatik hidrokarbon, keton, karboksilik asit, aldehit ve fenoller içerdiğini bildirmişlerdir. Buhar atmosferinde gerçekleştirdikleri katalitik piroliz sonucunda elde ettikleri yağın azot atmosferinde yapılan piroliz sonucu elde ettikleri yağa göre daha çok oksijenlenmiş bileşik içerdiğini ancak, alkan ve alken içeriğinin azaldığını belirtmişlerdir. Pütün ve arkadaşları, tüm deneysel çalışma ve analiz sonuçlarına dayanarak, *Euphorbia rigida* maddesinin yakıt ve kimyasal madde üretimi için hammadde olarak kullanılmasının uygun olduğunu bildirmişlerdir.

Şensöz ve Angın (2008a), piroliz çalışmalarında biyokütle madde olarak aspir tohumu pres kekini kullanmışlardır. Çalışmalarında kullandıkları reaktör 104 mm uzunluğunda 70 mm iç çapında dıştan elektrik ısıtmalı sabit yataklı bir reaktördür. Piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı ve süpürme gazı debisinin piroliz ürün verimleri üzerindeki etkilerini inceledikleri çalışmalarda, sıcaklığı 400-600°C aralığında, ısıtma hızını 10, 30 ve 50°C/dk değerlerinde ve süpürme gazı debisini ise 50-200 cm<sup>3</sup>/dk aralığında çalışmışlardır. Gazı alınmış katı, gaz ve biyoyağ verimlerinin sırasıyla %25-%34, %19-%25 ve %28-%36 aralıklarında elde edildiğini bildirmişlerdir. Maksimum sıvı ürün veriminin 500°C piroliz sıcaklığı, 50°C/dk ısıtma hızı ve 100 cm<sup>3</sup>/dk azot gazı debisinde elde edildiğini belirtmişler. ısıtma hızının 50°C/dk olarak



uygulandığı deneylerde, daha düşük ısıtma hızlarının uygulandığı deneylere göre, daha yüksek biyoyağ veriminin elde edildiğini; piroliz sıcaklığı ve süpürme gazı debisinin ısıtma hızıyla karşılaştırıldığında daha etkili parametreler olduğunu vurgulamışlardır. Şensöz ve Angın (2008b) çalışmalarının ikinci kısmında piroliz yağlarının karakterizasyonunu çalışmışlardır. Biyoyağların alifatik ve aromatik hidrokarbon karışımları olduğunu ve molar H/C oranının 1,13-1,55, O/C oranının ise 0,22-0,33 arasında olduğunu tespit etmişlerdir. Biyoyağların kalorifik değerinin 36-37 MJ/kg civarında olduğu verdikleri bilgiler arasındadır. FTIR analizlerine dayanarak biyoyağın yüksek miktarda oksijen içerdiğini tespit etmişler ve bu içeriğin başlıca karboksil, karbonil, fenolik ve metoksi gruplarından kaynaklandığını bildirmişlerdir. Belirtilen bu gruplardan karboksil ve karbonil gruplarının selülozun pirolizi ile; fenolik ve metoksi gruplarının ise ligninin pirolizi ile oluştuğunu vurgulamışlardır. GC kromatogramına dayanarak, biyoyağdan ayrılan alifatik fraksiyonun dizel yakıtı ile benzer karbon dağılımı gösterdiğini belirtmişlerdir. Ayrıca, biyoyağın yakıt özellikleri ve ASTM destilasyonu bilgilerine dayanarak, biyoyağın vizkozitesinin yüksek olması dışındaki özelliklerinin yakıt ve kimyasal madde üretimi için hammadde olarak kullanılmasına uygun olduğunu bildirmişlerdir.

Yang ve çalışma arkadaşları (2008), katı hal fermantasyon yöntemi ile etanol üretiminin atıkları olan buğday saplarının pirolizini sabit yataklı reaktörde çalışmışlardır. Deneylerde kullandıkları reaktör paslanmaz çelik malzemesinden yapılmış 55 mm iç çapa sahip 540 mm uzunluğunda borusal tip reaktördür. Piroliz çalışmalarını 5 mmHg vakum ortamında 250, 300, 350, 400, 450, 500 ve 550°C piroliz sıcaklığında 40 dk reaksiyon süresinde gerçekleştirmişlerdir. Sıcaklığın piroliz ürün dağılımında çok etkili olduğunu rapor etmişlerdir. 250°C'de %0,7 olan yağ veriminin 500°C'ye çıkıldığında maksimum değeri olan %40,9'a ulaştığını, 550°C'ye çıkıldığında ise %39,1'e düştüğünü bildirmişlerdir. Maksimum gaz ürün verimi 550°C'de %22,4 olarak tespit etmişlerdir. GC analizlerine dayanarak yoğunlaşmayan gazların CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> ve C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>'dan oluştuğunu ve bu gazların gaz ürün içindeki oranlarının sırasıyla %42,2, %26,2, %12,7, %14,6, %3,4 ve %0,9 olduğunu belirlemişlerdir. 500°C'de yapılan çalışmadan elde edilen piroliz yağını suda çözünen ve suda çözünmeyen fraksiyonlara ayırmışlar ve suda çözünmeyen fraksiyonun ağırlıkça %7 gibi küçük bir kısım olduğunu tespit etmişlerdir. Su fazını HPLC analizine tabi tutarak glikolik asit, asetik asit, hidoksibütanoik asit, formik asit, oxalaldehide, levoglucosan ve hidroksiasetol içeriğini tespit etmişlerdir. Glikolik asit polimerlerinin ilaç dağıtım sisteminde yaygınca kullanıldığını belirtmişler ve bu yüzden pirolitik yağ içerisindeki temel organik asit olan glikolik asidin varlığına dikkat çekmişlerdir.

Zabaniotou ve çalışma arkadaşları (2008a), ayçiçeği kabuklarının pirolizini giriş ve ıkışları flanşlar ile kapatılan 7 cm iç çapında ve 12 cm uzunluğunda plexiglas reaktörde gerçekleştirmişlerdir. Sıcaklığın 300°C'den 600°C'ye kadar çıkarıldığı deneylerde süpürme gazı olarak 50 cm<sup>3</sup>/dk debideki helyum gazını kullanmışlar ve ısıtma hızını 40°C/s olarak sabitlemişlerdir. Maksimum gaz ürün veriminin 500°C'de %53 (ağ.), maksimum yağ veriminin ise 400°C'de %21 (ağ.) olduğunu bildirmişlerdir. Biyokütlenin devolatalizasyonu için birinci dereceden kinetik model kullanmışlar ve kinetik sabitlerini  $E = 78,15$  kJ/kmol ve  $k_0=1,03 \times 10^3$  s<sup>-1</sup> olarak hesaplamışlardır.

Zabaniotou ve arkadaşları (2008b), çalışmalarında beş farklı lignoselülozik biyokütlenin (mısır koçanı ve sapı, ayçiçeği artıkları, zeytin çekirdeği ve zeytin ağacı budama artıkları) yavaş, hızlı ve katalitik pirolizini çalışmışlardır. Hızlı pirolizin tel örgülü reaktörde (captive sample wire reactor), katalitik ve katalikitik olmayan piroliz işlemlerinin ise sabit yataklı reaktörde gerçekleştirdiklerini bildirmişlerdir. Selüloz ve hemiselüloz içeriği yüksek olan biyokütle maddelerden elde edilen gaz ürünün, lignin içeriği yüksek olan biyokütle maddelerden elde edilen gaz ürüne göre daha fazla miktarda hidrojen içerdiğini saptamışlardır. Hızlı piroliz işleminin, sabit yataklı reaktörde gerçekleştirilen piroliz işlemiyle karşılaştırılması sonucunda hidrojenle daha zengin gaz ürün elde ettiklerini bildirmişlerdir.

## 4. İSTATİSTİKSEL ANALİZ

İstatistik, verilerden sonuç çıkarma sanatı şeklinde tanımlanır. İstatistiksel çalışmalarda, nümerik ölçümlere dayalı yöntemler teorik olarak geliştirilir ve uygulanır. İstatistiksel yöntemler, gözlemlerden bilgi edinmek ve temsil eden sayılardan doğru anlamlar çıkarmak amacıyla, biraraya getirilen verilerin analizinde kullanılır. Bu yöntemler, ayrıca, araştırma amaçlı çalışmalarda deneylerin planlanması ve tasarlanmasında da uygulanır. Yapılan deneylerde zaman, para ve malzemenin minimum düzeyde kullanılması ve sonuçların minimum hata payı ile elde edilmesi önem taşıdığından, çalışmalarda istatistik yöntemlere sıklıkla başvurulur. Laboratuvar ve zaman açısından incelendiğinde, istatistiksel olarak tasarlanmış deneylerin yaklaşık on misli kazanç sağladığı belirtilir (Karaca, 2000). Günümüzde hemen hemen her dalda, özellikle biyoloji, fizik, kimya, mühendislik, ekonomi, astronomi, psikoloji, sosyoloji, tarım ve ulaşımda, oldukça geniş bir uygulama alanı bulur.

### 4.1 Deneysel Tasarım

Deneysel tasarım, istatistiksel analizde ilk ve en önemli adımdır. Deneysel tasarım, prosesi etkileyen faktörlerin belirlenmesi, tanımlanması ve prosesin deneysel modelinin geliştirilmesi amacıyla kullanılır. Kullanılan deneysel tasarım tekniği, minimum deney sayısı ile maksimum bilgiyi sağlayarak, araştırmacının prosesin davranışını belirlemesini sağlar. Prosesin davranışında etkili olacağı düşünülen faktörler yapılan tasarım çerçevesinde değiştirilerek, proses hakkında bilgi sağlanmasının yanı sıra, proste yapılması gereken değişiklikler de belirlenebilir. Deneysel tasarımlarda başlangıç noktası, daha sonraki çalışmalara temel oluşturacak verilerin önceki gözlemlerden sağlanmasıdır (Cochran ve Cox, 1957). İstatistiksel olarak tasarlanmış deneylerin, kullanılan malzeme ve zaman açısından çok büyük kazanç sağladığı bilinir.

#### 4.1.1 Tasarım terminolojisi

Deneysel tasarımda, deneyin sonucunu etkileyen ve birbirlerinden bağımsız olarak değiştirilebilen değişkenlere *faktör (bağımsız değişken)* denir. Sıcaklık gibi metrik ölçekli faktörler kantitatif faktör, farklı tür ve sınıflandırmaları belirten faktörler ise kalitatif faktör olarak adlandırılır. Her bir faktörü oluşturan bölümlere *seviye*, deneylerden elde edilen sonuçların ölçümlerine ise *cevap* denilir (Lundstedt vd., 1998; Kuehl, 2000). Örnek olarak, bir piroliz deneyinde sıvı ürün veriminin sıcaklık değişiminden nasıl etkilendiği inceleniyorsa, sıcaklık faktör; sıvı ürün verimi ise cevap sayılır. Sıvı ürün veriminin nasıl değiştiğini görmek

için değiştirilen sıcaklık değerlerinin (örneğin 10°C, 20°C, ...) her biri, bu faktörün seviyesi olur. Sıcaklığın 200, 250, 300°C’de denendiği ifade edildiğinde, üç ayrı seviyede denendiği anlaşılır. Bir faktörün seviyesinin değiştirilmesiyle cevap üzerinde meydana gelen değişikliğe, o faktörün *etkisi* denir (Kuehl, 2000).

#### 4.1.2 Deneysel tasarım yöntemleri

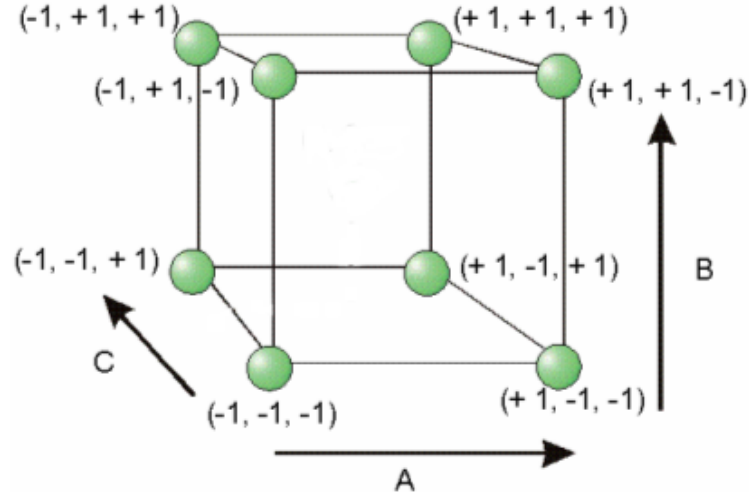
Deneysel tasarım yöntemleri, çok sayıda olmalarına rağmen, kullanımı yaygın olanlar dört grup altında toplanabilir:

- Tam Faktöryel ve Kısmi Faktöryel Deneysel Tasarımlar
- Merkezi Bileşik Tasarım
- Box-Behnken Tasarımı
- Üç Seviyeli Faktöryel Tasarım

##### 4.1.2.1 Tam Faktöryel ve Kısmi Faktöryel Deneysel Tasarımlar

Faktör etkilerinin değerlendirilmesi ve yorumlanması açısından sıkça kullanılan deneysel tasarım yöntemlerinden biri Tam Faktöryel Deneysel Tasarım’dır. Bu tip tasarımlarda, her faktörün her seviyesinden eşit sayıda deney sonucu alınır ve birbiri ile kıyaslanır. Tam Faktöryel Tasarımlar her bir faktörün sonuçlar üzerindeki etkileri kolaylıkla görülebildiğinden, en basit tasarım yöntemi olarak tanımlanırlar; ancak, faktör sayısı arttıkça tasarım için gerekli deney sayısının hızla artması dezavantajına sahiptirler. Faktörlerin sadece en düşük ve en üst seviyelerinin incelendiği Tam Faktöryel Tasarımda gerekli deney sayısı  $2^k$  kadardır; burada k değeri faktör sayısını gösterirken 2 değeri ise her bir faktörün iki seviyede incelendiğini belirtir. Örneğin 3, 6 ve 7 faktörlü tasarımlar için yapılması gereken deney sayısı sırasıyla 8, 64 ve 128’dir. Bu tip tasarımlarda faktörlerin seviyeleri “ – “ ve “ + “ olarak gösterilir. “ – “ işareti en düşük seviyeyi, “ + “ işareti ise en yüksek seviyeyi belirtir (Lundstedt vd., 1998; Karaca, 2000).

2 seviyeli 3 faktörlü bir tasarım grafiksel olarak Şekil 4.1’deki gibi gösterilir [3]. Bu şekilde, A, B ve C incelenen üç faktörü belirtmekte olup, ok yönü ise ilgili faktörün seviyesinin artış yönünü ifade eder.



Şekil 4.1  $2^3$  Tam Faktöryel Tasarımın grafiksel gösterimi

Tam Faktöryel Tasarımlar etkileşimlerin ve cevap üzerinde hangi faktörlerin önemli etkiye sahip olduğunu belirlemede yararlı tasarımlardır (Martendal vd., 2007); fakat faktör sayısı arttıkça, deney sayısı geometrik olarak artar. Bu sebeple faktör sayısı fazla olan durumlarda, belirli değişkenlerin etkileşim göstermediği biliniyorsa Kısmi Faktöryel Deneysel Tasarımların kullanımı düşünülmelidir (Zhang vd., 2007). Kısmi Faktöryel Tasarım, Tam Faktöryel Tasarımın yarısı, çeyreği ya da daha küçük fraksiyonudur. Başlıca kullanım sebepleri şunlardır:

- Yapılması gereken deneylerde karşılaşılan kaynak yetersizliği,
- Sadece ana etkiler ve düşük seviyeli etkileşimler ile ilgili bilgi gereksinimi,
- Birçok faktörün incelenme gereksinimi,
- Az sayıda etkinin belirlenmesine dair bir varsayımın yapılması.

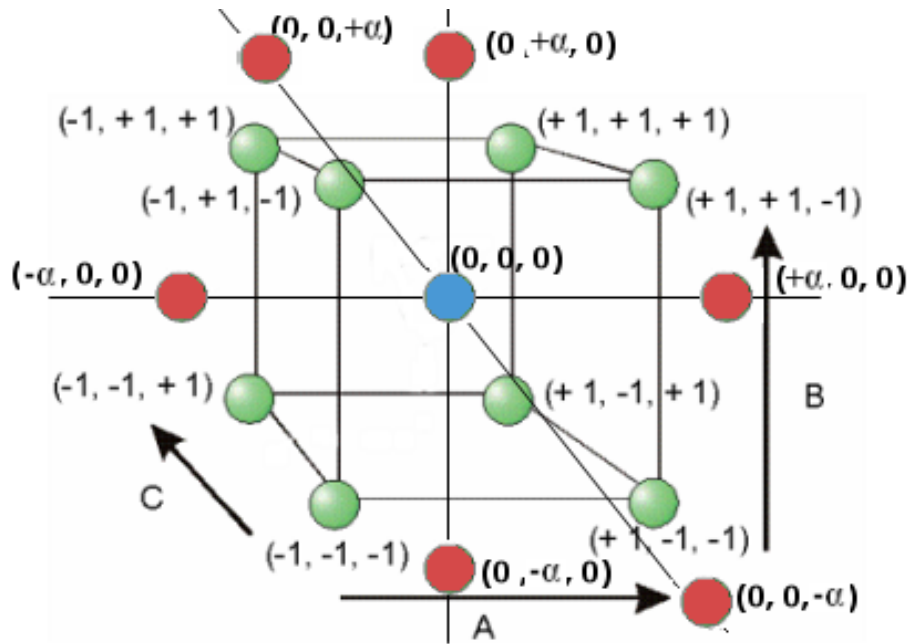
Kısmi Faktöryel Tasarım için gerekli deney sayısı  $(1/2^p)2^k$  dır. Burada, k faktör sayısı; p ise fraksiyon sayısıdır. Yarı Faktöryel Tasarım'da  $(1/2)2^k = 2^{k-1}$ , Çeyrek Faktöryel Tasarım'da ise  $(1/4)2^k = 2^{k-2}$  deneysel çalışma gerekir. Örneğin, beş faktörlü Yarı Faktöryel ve Çeyrek Faktöryel Tasarım için sırasıyla 16 ve 8 deneyin yapılması gerekir (Lundstedt vd., 1998; Kuehl, 2000).

#### 4.1.2.2 Merkezi Bileşik Tasarım

Merkezi Bileşik Tasarım,  $3^k$  Faktöryel Tasarımlara alternatif olarak Box ve Wilson tarafından 1951 yılında geliştirilmiş ve daha sonra Box ve Hunter tarafından iyileştirilmiş bir deneysel tasarım yöntemidir. Çok seviyeli faktöryel tasarımlardan elde edilen bilginin daha az sayıda

deney yapılarak elde edilmesini mümkün kıldıklarından ve yatışkın haldeki proses cevaplarını tarif etmedeki yeterlilikleri bilindiğinden (Zhang vd., 2007), yüzey cevap denkliklerinin oluşturulmasında sıklıkla kullanılırlar (Yongxi ve Hong, 2006). Bu tasarımlar, faktöryel ya da kısmi faktöryel tasarıma ek olarak merkezi ve aksenal noktalarda yapılan deneyleri kapsarlar (Lundstedt vd., 1998). Faktöryel noktalar ara seviyedeki, merkezi noktalar orta seviyedeki, aksenal noktalar ise bir faktör için en yüksek ve en düşük seviyedeki değerlerdir. Aksenal noktalardaki deneyler modeldeki kavislenmenin, tekrar deneyleri ise deneysel hatanın belirlenmesi için yapılmaktadır (Djouidi vd., 2007).

Merkezi Bileşik Tasarım, iki seviyeli Tam Faktöryel Tasarımlar ele alındığından,  $k$  çalışılacak faktör sayısı olmak üzere,  $2^k$  sayıda faktöryel nokta deneyleri, merkezden eşit uzaklıklarda olmak üzere  $2k$  sayıda aksenal nokta deneyleri ve  $n_0$  sayıda merkez nokta tekrar deneylerinden oluşur (Angelopoulos vd., 2009). Örneğin, üç faktörlü Merkezi Bileşik Tasarım için  $2^3 = 8$  tane faktöryel nokta deneyi,  $2 \times 3 = 6$  tane aksenal nokta deneyi ( $\alpha$ =aksenal noktanın merkez noktadan uzaklığı olmak üzere,  $(\pm\alpha, 0, 0)$ ;  $(0, \pm\alpha, 0)$ ;  $(0, 0, \pm\alpha)$ ) ve merkez noktada yapılan 6 tane tekrar deneyi olmak üzere toplamda 20 deney gerekmektedir. Üç faktörlü (A, B, C) Merkezi Bileşik Tasarım için temsili şekil, Şekil 4.2'de gösterilmektedir. Bu tip tasarımlarda  $\alpha$  değerinin seçimi, tasarımın dönebilir olup olmadığını etkilemektedir (Xu ve Ting, 2004). Dönebilirlik özelliği sayesinde standart hata, merkezi noktadan eşit uzaklıklarda aynı olmaktadır (Cochran ve Cox, 1957; Kuehl, 2000)

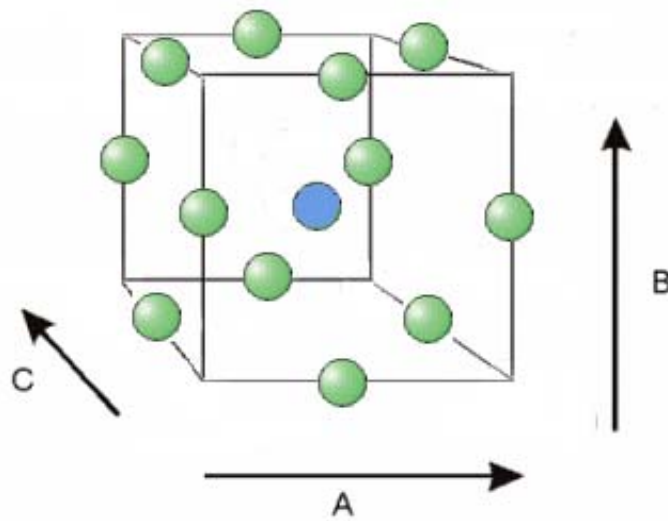


Şekil 4.2 Üç faktörlü Merkezi Bileşik Tasarım için temsili gösterim

#### 4.1.2.3 Box-Behnken Tasarımı

Tam Faktöryel Tasarımlar iki seviyeli tasarımlar olduklarından, bu tasarımlar temelinde oluşturulan modeller kısıtlı özelliktedirler ve optimum deney şartlarının belirlenmesinde yeterli olamayabilirler. Bu durumda, faktörlerin ikiden daha fazla seviyede çalışılmasını gerektiren ikinci dereceden çok değişkenli tasarım teknikleri gerekmektedir. Box-Behnken Tasarım yöntemi üç seviyeli tamamlanmamış faktöryel tasarım üzerinden oluşturulmuş ikinci dereceden çok değişkenli bir tasarım yöntemidir ve cevap yüzeylerinin maksimum ya da minimum noktalarının belirlenmesinde yaygınca kullanılmaktadır (Khajeh, 2009a; Tripathi vd., 2009).

Box-Behnken tasarımları bağımsız, dönebilir ya da dönebilire yakın özellikte tasarımlardır ve Faktöryel ya da Kısmi Faktöryel Tasarımlar içermezler (Ferreira vd., 2007; Zidan vd., 2007). Bu tasarımların önemli bir avantajı, tüm faktörlerin eşzamanlı olarak en yüksek ya da en düşük seviyede oldukları deneyleri içermemeleridir. Bir başka deyişle çalışma alanının köşe noktalarında deney yapılması gerekmemektedir. Üç faktörlü Box-Behnken Tasarımı için temsili gösterim Şekil 4.3'te gösterilmektedir. Yapılması gereken deneyler, kübün her bir kenarının ortasında ve merkezde yapılan tekrar deneylerinden oluşmaktadır. Böylece, genellikle istenmeyen sonuçların elde edildiği sınır (ekstrem) şartlar tasarımda yer almaz (Ragonese vd., 2002; Guo vd., 2008). Ayrıca, Merkezi Bileşik Tasarıma göre daha az sayıda deney gerektirir ve Merkezi Bileşik Tasarıma ideal bir alternatif olarak gösterilir (Chopra vd., 2007; Fu vd., 2009).



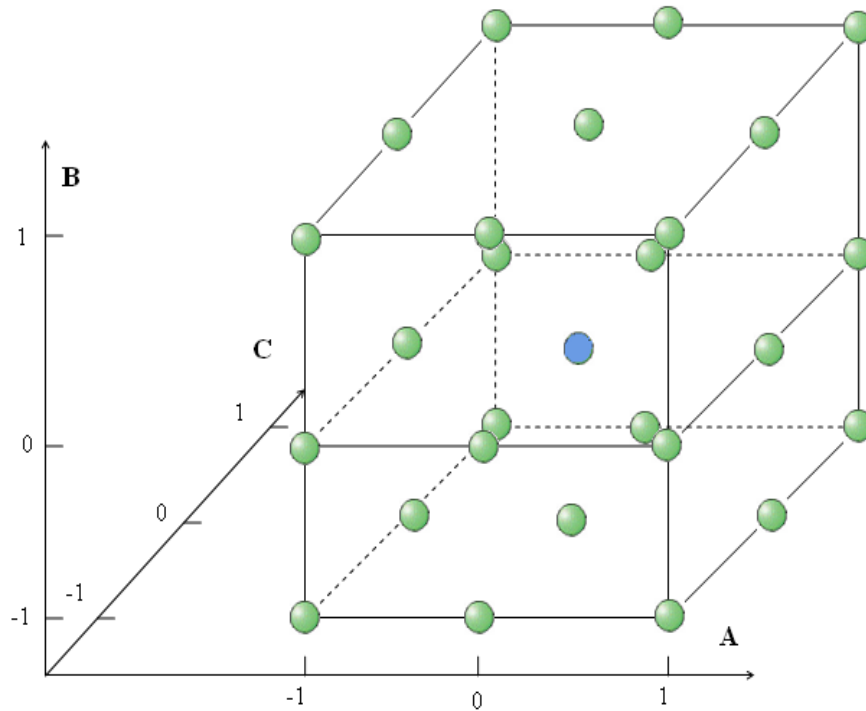
Şekil 4.3 Üç faktörlü Box-Behnken Tasarımı için temsili gösterim

Box-Behnken Tasarımı üç seviyeli bir tasarımıdır ve kodlama -1, 0 ve +1 olarak yapılır. Tasarım için gerekli olan deney sayısı ( $N$ ),  $k$  faktör sayısı ve  $n_0$  merkezde tekrarlanan deney sayısı olmak üzere,  $N = 2k(k-1) + n_0$  olarak hesaplanır.

#### 4.1.2.4 Üç Seviyeli Faktöryel Tasarım

Faktörlerin iki seviyede incelendiği tasarımlarda, faktörlerin söz konusu çalışma aralığında doğrusal ya da doğrusala yakın etkilerinin olduğu varsayımı yapılır. Bir başka deyişle, optimum koşulların iki seviye arasındaki bir ara değerde elde edilmediği kabul edilir. Ancak, bu kabulün tersi bir durum söz konusu ise, yapılacak tasarımların üç seviyeli olması önem kazanır (Anderson ve McLean, 1974).

Üç Seviyeli Faktöryel Tasarım, adından da anlaşıldığı gibi, üç seviyeli bir tasarımıdır ve  $3^k$  Faktöryel Tasarım olarak da gösterilebilir. Faktör seviyeleri düşük, orta ve yüksek olup kodlama genellikle -1, 0 ve +1 şeklinde yapılır.  $k$  adet faktör içeren tasarım için yapılması gerekli minimum deney sayısı  $3^k$  tanedir. Tasarımda yapılması planlanan merkez noktadaki tekrar sayısı  $n_0$  ise, yapılması gereken toplam deney sayısı  $3^k + n_0$  olur. Örneğin, üç faktör ve beş merkezi tekrar için toplam deney sayısı 32'dir. Üç faktör (A, B, C) içeren Üç Seviyeli Faktöryel Tasarımın grafiksel gösterimi Şekil 4.4'te [4] verilmektedir.



Şekil 4.4 Üç faktörlü Üç Seviyeli Faktöryel Tasarım için temsili gösterim



Üç Seviyeli Faktöryel Tasarımların en önemli dezavantajı faktör sayısı arttıkça deney sayısının geometrik olarak artması ve dolayısıyla fazla sayıda deney gerektirmesidir. Deney sayısının fazla olması sebebiyle de istenmeyen yüksek dereceli etkileşimler hesaba katılabilir (Rekab ve Shaikh, 2005).

#### **4.2 Cevap Yüzeyi Analizi (Response Surface Methodology)**

Cevap Yüzeyi Analizi, 1951 yılında Box ve Wilson tarafından geliştirilmiş, deneylerin tasarlanmasında, modellerin türetilmesinde, faktör etkilerinin incelenmesinde ve istenen cevap için optimum şartların belirlenmesinde kullanılan istatistiksel ve matematiksel yöntemlerden derlenmiş bir yöntemdir (Yi vd., 2010). Temel amaç, çeşitli proses parametrelerinden, diğer bir deyişle proses faktörlerinden etkilenen cevap yüzeyini optimize etmektir. Bu amaçla, kontrol edilebilen ve değiştirilebilen girdi parametreleri ile elde edilen cevap yüzeyleri arasındaki ilişkiler nicel olarak tanımlanır (Aslan, 2008). Bu yöntem ile, proses ürün verimleri arttırılabilir ve cevap çıktısı nominal ve hedef gereksinimler doğrultusunda elde edilebilir, geliştirilebilir ya da iyileştirilebilir. Prosesi etkileyen faktörlerin bağıl önemi karmaşık etkileşimler varlığında dahi belirlenebilir (Guaracho vd., 2009). Günümüzde ilaç ve gıda endüstrisi, kimyasal ve biyolojik prosesler gibi birçok alanda sıklıkla kullanılan bir yöntemdir.

Cevap Yüzeyi Analizi, prosesin tek seferde tek bir değişkenin incelenmesiyle tanımlanmaya çalışıldığı geleneksel tek değişkenli (univariate) analiz yöntemine alternatif olan, çok değişkenli (multivariate) bir yöntemdir ve önemli avantajlara sahiptir. Klasik yöntemler bir sistemin tanımlanması amacıyla çok sayıda deneyin yapılmasını gerektirirken Cevap Yüzeyi Analizi az sayıda deneyden fazla miktarda bilginin çıkarılmasına olanak sağlar ve dolayısıyla daha ekonomik bir yaklaşımdır. Ayrıca, tek değişkenli yöntemde bağımsız parametreler arasındaki etkileşimler incelenemezken Cevap Yüzeyi Analizinde bağımsız parametreler arasındaki etkileşimin cevap üzerindeki etkisini gözlemlemek mümkündür. Son olarak, Cevap Yüzeyi Analizi aynı anda birden fazla değişkenin optimize edilmesine olanak sağlar (Khajeh, 2009a; Khajeh 2009b).

Cevap Yüzeyi Analizi sıralı işlemlerden oluşan ve aşağıda belirtilen şekilde özetlenebilen bir yöntemdir (Aslan, 2007).

- İlgilenilen cevabın yeterli ve güvenilir sonuçlarını elde etmek amacıyla seçilen deneysel tasarım ışığında deneyler yapılır.

- Deneysel çalışma sonucu elde edilen sayısal veriler çoklu regresyon analizine tabi tutulur ve cevabı en doğru şekilde tanımlayan matematiksel model geliştirilir. Elde edilen modelin doğruluğu kontrol edilir.
- Cevabın maksimum ya da minimum değerinde olduğu optimal deneysel şartlar belirlenir.
- İki ve/veya üç boyutlu çizimler kullanılarak, proses parametrelerinin cevap üzerindeki doğrudan veya etkileşimli etkileri gösterilir.

Cevap Yüzeyi Analizinde optimum şartlara ulaşmak amacıyla genellikle kullanılan tasarımlar Merkezi Bileşik, Box-Behnken ya da Üç Seviyeli Faktöryel Tasarımlardır. Cevap Yüzeyi Tasarımları adı verilen bu tasarımlar, ikinci dereceden terimler içeren modeller verebilir, yani bağımsız değişkenler ile cevap değerleri arasında doğrusal yaklaşımın ötesinde bir bağlantı ifade edebilirler (Myers ve Montgomery, 1995).

### ***Cevap yüzeyi denklileri***

Fiziksel, kimyasal ya da biyolojik sistemler incelenirken, bir ürünün verimi ya da verim %'si gibi bir  $y$  cevabının beklenen değeri, sıcaklık ( $x_1$ ), reaksiyon süresi ( $x_2$ ) gibi ölçülebilir faktörler ile ilişkilendirilebilir ve cevap yüzeyi  $E(y)$  aşağıda verildiği şekilde fonksiyonel bir bağıntıyla ifade edilebilir:

$$E(y) = f(x_1, x_2, x_3, x_4, \dots, x_k) \quad (4.1)$$

İşlemlerde kolaylık sağlamak amacıyla, ölçümleri yapılırken faktörler kodlanır. Kodlama işlemi aşağıdaki gibi yapılmaktadır (Cho ve Zoh, 2007):

$$x_i = \frac{p_i - p_{i0}}{r_i} \quad (4.2)$$

Burada,  $x_i$ , parametrenin kodlanmış seviye değeri;  $p_i$ , parametrenin çalışma değeri;  $p_{i0}$ , parametrenin merkez nokta değeri;  $r_i$ , parametrenin çalışma aralığının seviye aralığına eşit olarak bölünmesiyle bulunan değerdir.

Sıcaklık, reaksiyon süresi, zaman gibi nicel değişken olan faktörlerin seviyelerinin fonksiyonu (  $Y$  cevap yüzeyi) polinomal yaklaşımlara kolaylıkla oturtulabilir. Herhangi bir  $n$  gözlemi için cevap yüzeyi aşağıdaki gibi ifade edilebilir:

$$Y_n = \phi(x_{1n}, x_{2n}, \dots, x_{kn}) + \varepsilon_n \quad (4.3)$$

Burada,  $n$ , gözlem numarası;  $x_{in}$ ,  $i$ . faktörün  $n$ . gözlemi;  $\emptyset$ , cevap yüzeyi fonksiyonu;  $\varepsilon_n$ ,  $n$  gözlemindeki hatadır. Birçok cevap yüzeyi probleminde cevap ve bağımsız değişkenler arasındaki ilişkinin matematiksel yapısı bilinmez. Bu sebeple ilk hedef bağımsız değişkenler ile cevap arasındaki gerçek fonksiyonel ilişkiye en yakın yaklaşımın bulunmasıdır. Eğer cevap bağımsız değişkenlerin doğrusal fonksiyonu olarak modellenabiliyorsa yaklaşım fonksiyonu birinci dereceden bir modeldir. Eğer sistemde kavislenme varsa, ikinci dereceden ya da daha yüksek dereceli bir polinomal yaklaşım kullanılmalıdır. İki faktör için cevap yüzeyi eşitliği, birinci dereceden bir polinom ile Eşitlik (4.4)'te, ikinci dereceden bir polinom ile ise Eşitlik (4.5)'de gösterildiği şekilde olur.

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \varepsilon \quad (4.4)$$

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \varepsilon \quad (4.5)$$

Burada,  $y$  cevabı,  $x_1$  ve  $x_2$  faktörleri,  $\beta_0, \beta_1, \beta_2, \beta_{11}, \beta_{22}, \beta_{12}$  bilinmeyen katsayıları ve  $\varepsilon$  artanı belirtmektedir. Bilinmeyen katsayılar regresyon analizi ile belirlenir (Karaca, 2000). Cevap Yüzeyi Tasarımlarıyla ikinci dereceden bir cevap yüzeyinin elde edilebilmesi için, her bir faktörün en az üç farklı seviyesi kullanılmalıdır (Trinca ve Gilmour, 2000).

### 4.3 Regresyon Analizi

İstatistik biliminin en önemli konularından birisini, regresyon analizi oluşturmaktadır. Regresyon analizinin temelinde, gözlenen bir bağımlı değişken (cevap) değerlendirilirken hangi bağımsız değişkenlerin (faktörlerin) etkisi altında olduğunun araştırılması yatmaktadır. Regresyon analizi bir ya da daha fazla bağımsız değişken ( $x_1, x_2, x_3, \dots, x_k$ ) ile tek ve sürekli bir bağımlı değişken arasındaki ilişkinin araştırılması için kullanılan istatistiksel bir araçtır (Berk, 2004; Kleinbaum vd., 2008). Tek bir bağımsız değişkenin kullanıldığı regresyon *tek değişkenli regresyon analizi*, birden fazla bağımsız değişkenin kullanıldığı regresyon analizi ise *çok değişkenli regresyon analizi* olarak adlandırılır (Freund ve Wilson, 1998). Bağımlı ve bağımsız değişkenler arasındaki bağıntı doğrusal ise *doğrusal regresyon*, doğrusal değilse *doğrusal olmayan regresyondan* bahsedilir.  $Y$  bağımlı ve  $x$  bağımsız değişken olmak üzere, doğrusal regresyon modeli ve doğrusal olmayan regresyon modeli sırasıyla Eşitlik (4.6) ve (4.7)'te örneklendirilmiştir (Wang ve Jain, 2003).

$$Y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \varepsilon \quad (4.6)$$

$$Y = \beta_0 + \beta^{(\delta x_1 + \gamma x_2)} + \varepsilon \quad (4.7)$$

Regresyon analizinde, bağımlı ve bağımsız değişkenler arasındaki ilişkiyi ifade eden ve ilişkinin gücünü ve biçimini gösteren bir denklem sistemi oluşturulur. Örneğin,  $k$  tane faktör için  $n$  tane deneyin yapıldığı kabul edilirse, elde edilen gözlem sonuçları  $y_1, y_2, \dots, y_n$ ,

$$\begin{aligned} y_1 &= \beta_1 x_{11} + \beta_2 x_{21} \dots \beta_k x_{k1} + \varepsilon_1 \\ y_2 &= \beta_1 x_{12} + \beta_2 x_{22} \dots \beta_k x_{k2} + \varepsilon_2 \\ &\vdots \\ y_n &= \beta_1 x_{1n} + \beta_2 x_{2n} \dots \beta_k x_{kn} + \varepsilon_n \end{aligned} \quad (4.8)$$

şeklinde ifade edilebilir. Bu denklemler matris halinde yazılırsa,

$$Y = \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_n \end{bmatrix}_{n \times 1} \quad X = \begin{bmatrix} x_{11} & x_{21} & \dots & x_{k1} \\ x_{12} & x_{22} & \dots & x_{k2} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ x_{1n} & x_{2n} & \dots & x_{kn} \end{bmatrix}_{n \times k} \quad \beta = \begin{bmatrix} \beta_1 \\ \beta_2 \\ \vdots \\ \beta_k \end{bmatrix}_{k \times 1} \quad \varepsilon = \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \vdots \\ \varepsilon_n \end{bmatrix}_{n \times 1}$$

elde edilir. Bu matrislerden hareketle, model denkleminin katsayıları

$$\beta = (X^t \cdot X)^{-1} \cdot X^t \cdot Y \quad (4.9)$$

ifadesinden elde edilir (Sen ve Srivastava, 1990; Açıklım, 2003). Burada,  $X$ , kodlanmış seviyeler matrisi;  $X^t$ ,  $X$  matrisinin transpozesidir.

#### 4.4 Model Denkleminin Kontrolü

Elde edilen regresyon model denkleminin ne kadar uygun olduğunu anlamak için, kalanların toplamı, korelasyon katsayısı, varyans analizi gibi bazı istatistiksel analizlerin uygulanması gerekli olur.

##### 4.4.1 Kalanların toplamı

Kalanların toplamı, deneylerde gözlenen değer  $y_j$  ile model denkleminde elde edilen  $\hat{y}_j$  değerleri arasındaki farkların toplamıdır ve sıfır olması gerekir. Matematiksel ifadesi aşağıdaki gibidir:

$$\sum e_j = \sum (y_j - \hat{y}_j) = 0 \quad (4.10)$$

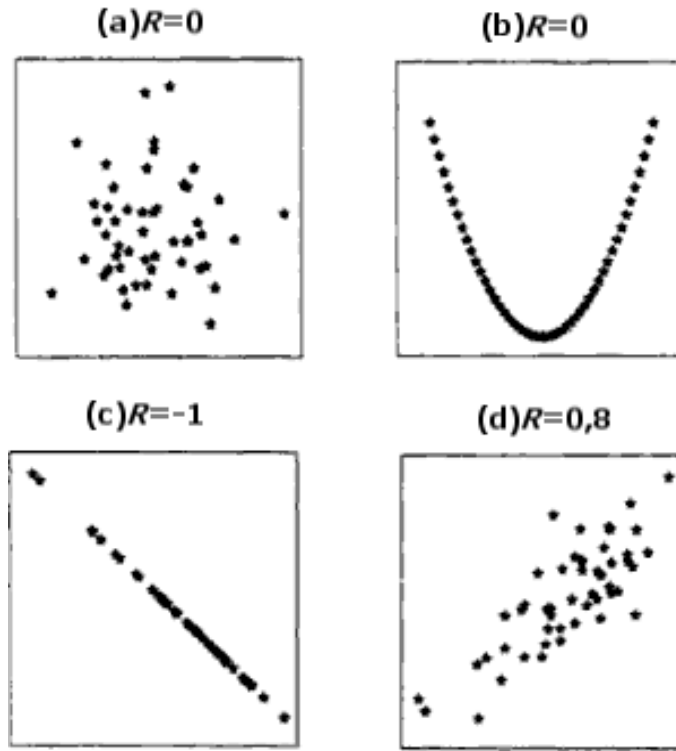
#### 4.4.2 Korelasyon katsayısı

Korelasyon katsayısı istatistikte sıkça kullanılan bir terimdir ve iki rastgele değişkenin doğrusal olarak bağdaşıp bağdaşmadığını belirlemek ve ölçmek amacıyla kullanılır. Korelasyon katsayısı değerlendirilerek değişkenler arasında bir ilişkinin bulunmadığı saptanabilir ve derecesi belirlenebilir, ancak sebep-sonuç ilişkisi saptanamaz. Korelasyon katsayısı ( $R$ ), modelden elde edilen değerlerin ( $\hat{y}_j$ ) ve deneysel değerlerin ( $y_j$ ), deneysel sonuçların ortalama değerinden ( $\bar{y}$ ) uzaklaşma derecesini verir ve aşağıdaki ifadeden bulunur:

$$R^2 = \frac{\sum (\hat{y}_j - \bar{y})^2}{\sum (y_j - \bar{y})^2} \quad (4.11)$$

$R$  boyutsuz bir niceliktir. Yani, değişkenlerin ölçülen birimlerinden bağımsızdır.  $R$ 'nin sıfır değerine yaklaşması (Şekil 4.5 (a), (b)), iki değişken arasındaki doğrusal ilişkinin, eğer varsa, çok düşük düzeyde olduğunu gösterir (Kleinbaum vd., 2008). Bu değer sıfır olması iki değişken arasında bir ilişkinin olmadığı anlamına gelmez; ancak, doğrusal bir bağıntının varlığından söz edilemez (Freund ve Wilson, 1998).  $R$ 'nin -1 olması değişkenler arasında negatif tam bir doğrusal ilişkinin söz konusu olduğunu gösterir (Şekil 4.5 (c)).  $R$ , -1 ile +1 arasında bir değer alabilir.  $R$ 'nin pozitif büyük bir değerde olması, pozitif bağdaşımın yüksek olduğunu gösterir. Bu da bir değişkenin yüksek bir değerde olması ile diğer değişkenin de yüksek bir değer alacağını ifade eder (Şekil 4.5 (d)).  $R$ 'nin +1 olması değişkenler arasında pozitif tam bir doğrusal ilişkinin varlığını ortaya koyar.  $R$ 'nin negatif büyük bir değer olması ise, yüksek oranda negatif bir bağdaşımı işaret eder. Bu da bir değişkenin yüksek bir değer alması sonucu diğer değişkenin düşük bir değer alacağını belirtir.

Korelasyon katsayısı, regresyon çizgisinin eğiminin büyük ya da küçük olduğunu belirten bir değer değildir.  $R^2$  değeri 1'e çok yakın olsa da, eğim yüksek olmayabilir. Ayrıca,  $R^2$ , düz doğru modeline uygunluğun ölçüsünü de belirtmez (Kleinbaum vd., 2008). Bunlara ek olarak, aralarında çok güçlü bir eğrisel ilişkinin bulunduğu değişkenler arasında  $R$  katsayısı çok küçük çıkabilir. Bu yüzden, korelasyon katsayısının özellikle çok parametrelili ve çok seviyeli modeller için her zaman istenilen hassasiyeti veremeyeceği de gözönünde bulundurulmalıdır (Karaca, 2000).



Şekil 4.5 Korelasyon katsayısının farklı değerlerinin grafiksel gösterimi (Fox, 1997)

#### 4.4.3 Varyans Analizi

İlk olarak Sir Ronald A. Fisher tarafından önerilen ve kısaca ANOVA analizi olarak adlandırılan varyans analizi, modern istatistiğin önemli bir aracıdır ve biyoloji, psikoloji, sosyoloji ve mühendislik gibi dallarda yaygınca kullanılır. Türetilen model denkleminin gözlemlenen cevap değerlerini temsil etmedeki becerisini gösteren bir tekniktir ve korelasyon katsayısı ( $R^2$ )'nin aksine bir hipotez testi yöntemidir (Wang ve Jain, 2003). Bu analiz yöntemi özellikle çok parametrelili ve çok seviyeli modellerde varyans ölçülerinde kullanılır ve deneysel sonuçların tamamının toplu olarak yorumlanabilmesine olanak tanır.

Varyans analizi, nicel ölçümleri kapsayan deneysel verilerin analizi ve elde edilen model hakkında karar vermek için geliştirilmiş bir tekniktir. Deneysel sonuçların toplam varyasyonu, gruplararası (model) faktör varyansı ve grup içi (kalan veya hata) faktör varyansı şeklinde varyanslara ayrılır. Varyans analizininin oluşturulması şu şekilde özetlenebilir (Sahai ve Ageel, 2000; Wang ve Jain, 2003):

- $n$  adet gözlem için elde edilen cevaplar  $y_i$  ve gözlemlerde elde edilen cevapların ortalama değeri  $\bar{y}$  olmak üzere, Toplam Karelerin Toplamı  $SS_T$ , aşağıdaki formül yardımıyla hesaplanır:

$$SS_T = \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2 \quad (4.12)$$

- Daha sonra Toplam Karelerin Toplamı, faktörlere göre Karelerin Toplamı olarak adlandırılan varyans parçalarına ayrılır. Örneğin  $Q$  adet faktör için:

$$SS_T = SS_A + SS_B + \dots + SS_Q = SS_{\text{model}} + SS_{\text{kalan}} \quad (4.13)$$

- Her bir Karelerin Toplamı kendisi ile ilgili serbestlik derecesine bölünerek karşılaştırılabilir hale getirilir. Serbestlik derecesine bölünerek elde edilen yeni değerler, Ortalama Kare (MS) olarak isimlendirilir. Ortalama Kare değerleri, hipotez testi ya da nokta ve aralık tarama temellerinde istatistiksel çıkarımların yapılmasına olanak sağlar.
- Modelin Ortalama Kare ( $MS_{\text{model}}$ ) değeri, Kalanın Ortalama Kare ( $MS_{\text{kalan}}$ ) değerine bölünerek, F oranı hesaplanır [5].
- Önem seviyesi (anlamlılık düzeyi) seçilir. Hipotez testlerinde en çok kullanılan önem seviyesi %95 (%5 anlamlılık düzeyi)'dir. %5 anlamlılık düzeyinin seçilmesi, kabul edilmesi gereken bir modelin %5 olasılıkla reddedilebileceğini; diğer bir deyişle, doğru bir kararın %95 güvenle verilmiş olmasından emin olunabileceği anlamını taşır.
- F dağılım tablolarından, seçilen önem seviyesi için model ve kalanların serbestlik dereceleri göz önüne alınarak,  $F_{\text{çizelge}}$  ( $F_{\text{kritik}}$ ) değeri saptanır. Modelin geçerli olabilmesi için  $F_{\text{hesaplanan}} > F_{\text{çizelge}}$  olması gerekir. Eğer bu koşul sağlanıyorsa, türetilen model denkleminin sistemi tanımlamaya uygun olduğu düşünülür.  $F_{\text{hesaplanan}} < F_{\text{çizelge}}$  ise, anlamlılık düzeyi değiştirilir veya model denklemindeki bazı parametrelerin modelden çıkarılmasıyla  $F_{\text{hesaplanan}}$ 'ın değeri arttırılabilir.  $F_{\text{hesaplanan}} > F_{\text{çizelge}}$  şartı sağlanamıyor ise, model denklemi değiştirilir (Karaca, 2000).

F testi, F oranının yanısıra ANOVA çizelgelerinde gösterilen *p-değeri* ile de gerçekleştirilebilir. Eğer test p-değeri ile gerçekleştirilecek ise anlamlılık düzeyi ( $\alpha$ ) ile p-değeri kıyaslanır. Modelin uygunluğunun doğrulanması için *p-değeri*  $< \alpha$  olmalıdır (Wang ve Jain, 2003).

F anlamlılık testi, regresyon analizi ile elde edilen modeldeki her bir katsayının anlamlı olup olmadığını belirlemek amacıyla da kullanılabilir. Modelden anlamlı olmayan terimlerin elenmesi ile model için  $F_{\text{hesaplanan}}$  değeri arttırılır. Bu amaçla her bir katsayı için F oranı  $F_{bi}$ , aşağıdaki formül ile hesaplanır (Brossard vd., 2000):

$$F_{bi} = \frac{b_i^2 (1/C_{ii})}{S_{\text{exp}}^2} \quad (4.14)$$

Burada,  $b_i$  katsayı,  $S_{\text{exp}}^2$  Birleşik Deneysel Varyans (pooled experimental variance) ve  $C_{ii}$  ise Bölüm 4.3'te anlatılan  $[X^t X]^{-1}$  matrisinde  $i$  katsayısına denk gelen matris elemanıdır. (4.14) eşitliği ile hesaplanan  $F_{bi}$  değerleri, seçilen anlamlılık düzeyine (genellikle  $\alpha=0,1$ ) uygun tablodan okunan  $F_{\text{kritik}}$  değerleri ile karşılaştırılır.  $F_{bi} > F_{\text{kritik}}$  ise ilgili katsayı anlamlıdır, değil ise ilgili terim modelden çıkarılır.

#### 4.5 Model Denkleminin Yorumlanması

İki değişkenli ikinci dereceden bir model denklemi, katsayı değerlerine bağlı olarak aşağıdaki gibi verilir:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \beta_{12} x_1 x_2 \quad (4.15)$$

Model denkleminde, cevap yüzeyi üzerinde kritik noktadan herhangi bir yönde uzaklaşmanın + ya da - şeklinde etkisi araştırılır. Bunun için yukarıdaki ifadenin türevi alınarak 0'a eşitlenir:

$$\begin{aligned} \frac{\partial Y}{\partial x_1} &= \beta_1 + 2\beta_{11} x_1 + \beta_{12} x_2 = 0 \\ \frac{\partial Y}{\partial x_2} &= \beta_2 + 2\beta_{22} x_2 + \beta_{12} x_1 = 0 \end{aligned} \quad (4.16)$$

Yüzeyin dönüm noktasındaki doğasına karar vermek için, ikinci dereceden türevler araştırılır:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 Y}{\partial x_1^2} &= 2\beta_{11} \\ \frac{\partial^2 Y}{\partial x_1 \partial x_2} &= \beta_{12} \\ \frac{\partial^2 Y}{\partial x_2^2} &= 2\beta_{22} \end{aligned} \quad (4.17)$$

Bir fonksiyonun iki çözümü olduğunda; her ikisi de negatif değerli ise bir maksimum noktasına, her ikisi pozitif değerli ise bir minimum noktasına, biri pozitif diğeri negatif değerli ise semer noktasına sahip olduğu bilgisi temelinde, model denkleminin optimum noktası aranır (Karaca, 2000).



#### 4.6 Çekicilik Fonksiyonları (Desirability Functions) ile Optimizasyon

Optimizasyon problemi, söz konusu proseste birden fazla cevap inceleniyorsa ve bir ya da daha fazla optimum noktasının bulunması gerekiyorsa *çok cevaplı* ya da *çok kriterli* optimizasyon problemi olarak isimlendirilir (Ortiz vd., 2006). Aynı anda birçok cevabın dikkate alınması, ilgilenilen tüm cevaplar arasında uzlaşmanın sağlandığı optimum şartların bulunmasını gerekli kılar; çünkü cevapların bir kısmının maksimize edilmesi gerekirken bir kısmının da minimum değerinde tutulması gerekir. Birçok durumda ilgilenilen cevaplar birbiriyle zıt değişimler sergiler. Örneğin, bir cevabın yüksek tutulması, diğer bir cevabın değerini düşürür. Bu da optimizasyon problemini daha karmaşık kılar (Eren ve Kaymak-Ertekin, 2007). Çekicilik Fonksiyonları Yöntemi endüstride bu tip optimizasyon problemlerinde sıklıkla kullanılan bir yaklaşımdır (Pasandideh ve Niaki, 2006). İlk olarak Harrington tarafından önerilmiş ve daha sonra Derringer ve Suich tarafından bugün sıklıkla kullanılan haline geliştirilmiştir (Keller, 2005).

Çekicilik Fonksiyonu Yöntemi, çok sayıda kalite özelliği içeren bir ürün ya da proseste herhangi bir kalitenin istenen değerler dışında olması halinde söz konusu şartların kabul edilemeyeceği esasına dayanır. Yöntemde, “en çok” arzu edilen cevap değerlerini veren çalışma koşulları saptanmaya çalışılır (Castillo, 2007). Bu amaçla, çok kriterli problem tek kriterli probleme indirgenir. Her bir cevabın ölçülen değerleri boyutsuz çekicilik ölçeği ya da kısmi çekicilik fonksiyonu olarak tanımlanan  $d_i$ 'ye dönüştürülür.  $d_i$  sayısal olarak 0-1 arasında değer alabilir. 0 değeri istenmeyen cevabı, 1 değeri ise optimum cevabı belirtir (Pizarro vd., 2006). Her bir deneysel cevap için kısmi çekicilik fonksiyonu belirlendikten sonra,  $n$  sayıda cevap için kısmi fonksiyonların ağırlıklı geometrik ortalaması değişkenler  $D$ 'yi maksimum kılacak şekilde alınarak global çekicilik fonksiyonu ( $D$ ) hesaplanır (Myers vd., 2009):

$$D = (d_1 \times d_2 \times d_3 \times \dots \times d_n)^{1/n} \quad (4.18)$$

$D$ 'nin hesaplanmasında aritmetik ortalama yerine geometrik ortalamasının kullanılmasının nedeni, herhangi bir kısmi çekicilik fonksiyonunun sıfıra eşit olması durumunda  $D$  değerinin de sıfır olmasını sağlamaktır (Smith, 2005).

Bir cevabın maksimize, ya da minimize edilmesine ya da istenen (hedef) bir değere atanmasına bağlı olarak, farklı çekicilik fonksiyonları  $d_i(y_i)$  kullanılabilir. Derringer ve Suich tarafından önerilen çekicilik fonksiyonları aşağıda verilmektedir (Myers vd., 2009; Yang ve El-Haik, 2009):

- Cevabın hedeflenen değeri (T) maksimum bir değer ise, cevabın alt değeri L ve ağırlık ya da önemlilik faktörü r olmak üzere,

$$\begin{aligned}
 d(y) &= 0 & y < L \\
 d(y) &= \left(\frac{y-L}{T-L}\right)^r & L \leq y \leq T \\
 d(y) &= 1 & y > T
 \end{aligned} \tag{4.19}$$

- Cevabın hedeflenen değeri (T) minimum bir değer ise, cevabın üst değeri U olmak üzere,

$$\begin{aligned}
 d(y) &= 1 & y < T \\
 d(y) &= \left(\frac{U-y}{U-T}\right)^r & T \leq y \leq U \\
 d(y) &= 0 & y > U
 \end{aligned} \tag{4.20}$$

- Cevabın hedeflenen değeri (T) alt (L) ile üst (U) değerler arasında ise,

$$\begin{aligned}
 d(y) &= 0 & y < L \\
 d(y) &= \left(\frac{y-L}{T-L}\right)^{r_1} & L \leq y \leq T \\
 d(y) &= \left(\frac{U-y}{U-T}\right)^{r_2} & T \leq y \leq U \\
 d(y) &= 0 & y > U
 \end{aligned} \tag{4.21}$$

## 5. DENEYSEL ÇALIŞMA

### 5.1 Kullanılan Maddeler

Bu çalışmada yapılan deneylerde, biyokütle atık madde olarak Antep fıstığı ve ceviz kabukları kullanılmıştır. Antep fıstığı ve ceviz sırasıyla Siirt ve Edirne'nin yerel marketlerinden temin edilmiş ve kabukları iç ürünlerinden ayrılarak kullanılmıştır. Tüm piroliz deneyleri süpürme gazı olarak kullanılan azot gazı atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Piroliz reaktöründe kalan sıvı ürünün ortamdan uzaklaştırılması için çözücü olarak tetrahidrofur (Merck) kullanılmıştır.

#### 5.1.1 Numunelerin hazırlanması

Antep fıstığı ve ceviz kabukları IKA A11 model analitik öğütücü ile ayrı ayrı öğütülmüş ve parçacık boyutu 1-2 mm aralığında kalan kesirleri deneylerde kullanmak üzere ayrılmıştır. Ayrılan numuneler 105°C'de vakum altında 2 saat kurutulduktan sonra cam şişelerde saklanmıştır.

### 5.2 Numune Analizleri

#### 5.2.1 Kısa analizler ve ısı değerler

Nem yüzdesi, ASTM E 871-872 yöntemine göre, 105°C'de vakum altında tutulan 1 gr biyokütle atık madde numunesinde 2 saat sonunda meydana gelen ağırlık kaybından hesaplanmıştır.

Uçucu madde yüzdesi, ASTM E 872-82 yöntemine göre, 950±20°C'de fırında 7 dk süre ile tutulan 1 gr biyokütle atık madde numunesinde meydana gelen ağırlık farkından hesaplanmıştır.

Kül yüzdesi, ASTM D 1102-84 yöntemine göre, sabit tartıma gelinceye kadar 600°C'de fırında tutulan 2 gr biyokütle atık madde numunesinin ağırlığından hesaplanmıştır.

Sabit karbon yüzdesi, ASTM E 872-82 yöntemine göre, nem, uçucu madde ve kül yüzdeslerinin toplamının 100'den farkı alınarak hesaplanmıştır.

Biyokütle atık maddelerin ısı değerleri ise Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü'nde IKA C4000 model bomba kalorimetresiyle saptanmıştır. Kısa analiz sonuçları Çizelge 5.1'de toplu olarak verilmektedir.

Çizelge 5.1 Biyokütle atık maddeler için kısa analiz sonuçları

	Antep fıstığı kabuğu	Ceviz kabuğu
Nem (orijinal), (%)	3,71	2,57
Uçucu madde (% <sup>a</sup> , kt <sup>a</sup> )	77,45	78,04
Kül (% <sup>a</sup> , kt)	0,41	0,64
Sabit karbon (% <sup>a</sup> , kt)	18,43	18,75
Üst ısıl değer (kcal/kg)	4155	4265

<sup>a</sup>Kuru temel

### 5.2.2 Elementel analiz

Biyokütle atık maddelerin elementel analizleri Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya Bölümü'nde gerçekleştirilmiştir. Yapılan analizlerin sonuçları Çizelge 5.2'de verilmektedir.

Çizelge 5.2 Biyokütle atık maddeler için elementel analiz sonuçları

	Antep fıstığı kabuğu	Ceviz kabuğu
Karbon (%)	44,62	48,34
Hidrojen (%)	5,81	6,16
Azot (%)	0,32	0,69
Oksijen (%) <sup>a</sup>	49,25	44,78
Kükürt (%)	-	0,03
H/C (molar)	1,55	1,53
O/C (molar)	0,83	0,69

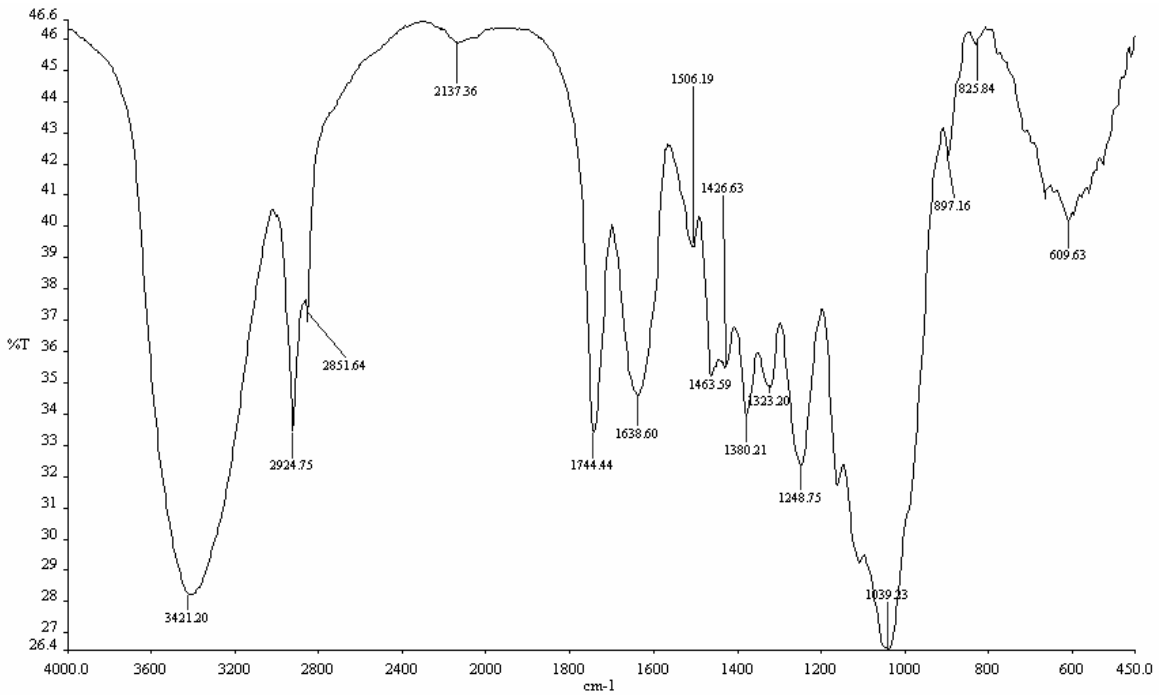
<sup>a</sup>Farktan hesaplanmıştır

### 5.2.3 FTIR analizleri

Antep fıstığı kabuğu ile ceviz kabuğunun yapısında bulunan fonksiyonel grupları tanımlamak amacıyla, FTIR (Fourier Transform Infra Red) analizleri yapılmıştır. Sıvı numunelerin analizi doğrudan yapılmış, katı numuneler ise pellet haline getirildikten sonra analiz edilmiştir. Pelletlerin hazırlanmasında, numuneler ağırlıkça 1/100 numune/KBr oranında karıştırıldıktan sonra preslenmiş ve pellet haline getirilmiştir. Numuneler, İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü'nde Perkin Elmer Spectrum One model FTIR spektrometresinde analiz edilmiştir. Tarama aralığı 4000-450 cm<sup>-1</sup>'dir.

### 5.2.3.1 Antep fıstığı kabuğunun FTIR analizi

Antep fıstığı kabuğuna ait FTIR spektrumu Şekil 5.1’de verilmektedir. 3421  $\text{cm}^{-1}$ ’de gözlenen pik hidroksil gruplarındaki O-H gerilimi ile ilişkilidir. Bu pik nem içeriğinden kaynaklanabileceği gibi, alkol ve fenollerden kaynaklanan O-H gerilimleri 3550-3200  $\text{cm}^{-1}$  aralığında geniş ve kuvvetli pik verdiği için [6], Antep fıstığı kabuğunun alkol ve/veya fenol içerdiği söylenebilir. 2925  $\text{cm}^{-1}$ ’de gözlenen belirgin ve keskin pik, metilen grubundaki asimetrik C-H gerilimine aittir. Ayrıca, 2851  $\text{cm}^{-1}$ ’de metilen gruplarındaki simetrik C-H gerilimi, 1464  $\text{cm}^{-1}$ ’de metilen makaslaması ile oluşan titreşim, 1380  $\text{cm}^{-1}$ ’de metil gruplarındaki simetrik C-H eğilmesi ile oluşan pikler, metil ve metilen gruplarının varlığını işaret eder (Stuart, 2004). 2137  $\text{cm}^{-1}$ ’de bulunan zayıf pik ise alkin gruplarından kaynaklanan  $\text{-C}\equiv\text{C-}$  gerilimine bağlanabilir (Yang ve Lua, 2003; Erdik, 2007). 1744  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyunda bulunan pik karbonil gruplarında bulunan C=O geriliminden kaynaklanır ve asetil türevleri, aldehit grupları gibi grupların varlığını gösterir (Fu vd., 2010). 1639  $\text{cm}^{-1}$ ’deki band olefinik yapıda meydana gelen C=C geriliminden kaynaklanır (Lua ve Yang, 2005). 1506  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyundaki pik, lignin yapısında meydana gelen aromatik iskelet titreşimlerinden (Kües, 2007), 1427  $\text{cm}^{-1}$ ’deki pik ise aromatik halkadaki C=C titreşimlerinden kaynaklanır (Lua ve Yang, 2004). 1323  $\text{cm}^{-1}$ ’deki pik, selüloz yapıdaki C-H titreşimlerinden ve siringol türevi C-O titreşimlerinden oluşabilir (Kües, 2007). 1300-1000  $\text{cm}^{-1}$  aralığındaki bölge genel olarak C-O gerilimini gösterir ve alkol, fenol, ester, anhidrit grup kaynaklı olabilir (Stuart, 2004).



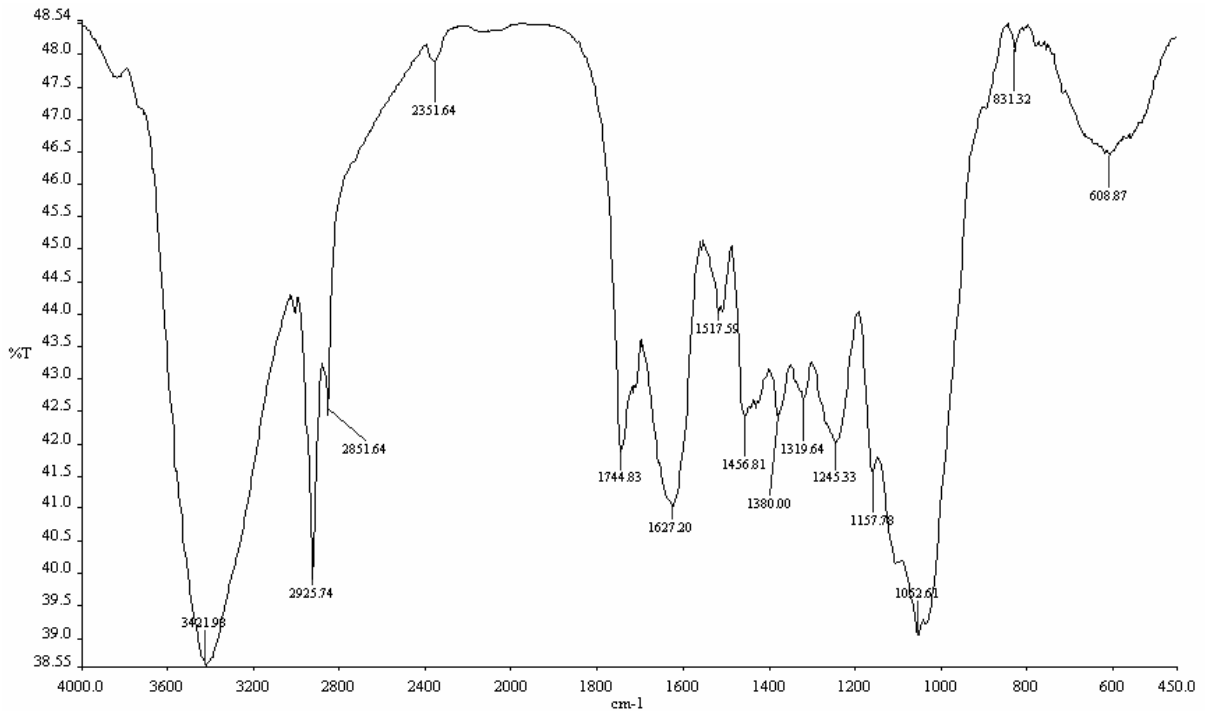
Şekil 5.1 Antep fıstığı kabuğunun FTIR spektrumu

1249  $\text{cm}^{-1}$ 'de bulunan pik, 1160  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenen pik ile birlikte ester ya da fenol gruplarının varlığını işaret edebildiği gibi (Lua ve Yang, 2005), halkalar arası eter köprülerini de belirtebilir (Serp ve Figueiredo, 2009). 1110  $\text{cm}^{-1}$ 'de görünen zayıf pik ve 1040  $\text{cm}^{-1}$ 'de bulunan nispeten kuvvetli pik alkol gruplarından kaynaklanır. 897  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyunda gözlenen pik, benzen türevlerinden kaynaklanan düzlem dışı C-H eğilmesine (Yang ve Lua, 2003) ve selülozdaki C-H deformasyonlarına bağlanabilir (Kües, 2007). 826  $\text{cm}^{-1}$ 'de pikin aromatik içerikte meydana gelen düzlem dışı C-H eğilmesinden kaynaklandığı söylenebilir (Stuart, 2004). 609  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenen pik ise C-O-H bükülmesinden kaynaklanabilir (Tan vd., 2008).

FTIR spektrumunun değerlendirilmesi sonucunda Antep fıstığı kabuğunun içerdiği temel grupların oksijen içeriğine sahip olan karbonil, eter, ester, alkol ve fenol grupları olduğu söylenebilir.

### 5.2.3.2 Ceviz kabuğunun FTIR analizi

Ceviz kabuğuna ait FTIR spektrumu Şekil 5.2'de verilmektedir. 3422  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenen pik hidroksil gruplarından kaynaklanır. Alkol ve fenol gruplarından kaynaklanan O-H gerilmeleri de 3550-3200  $\text{cm}^{-1}$  aralığında gözlemlendiğinden, bu pikin biyokütle atık maddenin içerdiği nem ya da alkol veya fenol gruplarından kaynaklandığı şeklinde yorum yapılabilir.



Şekil 5.2 Ceviz kabuğunun FTIR spektrumu

2926  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyunda gözlenen pik, metil ve metilen gruplarının varlığını işaret eder (Gülbayır, 2008). Ayrıca, 2852  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik metilen grubundaki simetrik C-H gerilimini, 1457  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik metilen makaslamasını, 1380  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik ise metil gruplarındaki simetrik C-H eğilmesini belirtir. Hakkında bilgi bulunamamasına rağmen, üç bağlı yapıların bulunduğu frekans aralığına düşmesi ve yakın dalga boylarında bulunan pikler için yapılan yorumlara (Tan vd., 2008) bağlı olarak, 2351  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyunda bulunan pikin,  $\text{C}\equiv\text{C}$  geriliminden kaynaklanabileceği söylenebilir. 1744  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenen pik, ester, keton ya da alifatik asit kaynaklı C=O titreşimini belirtebilir (Apaydin-varol vd., 2007). 1627  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenen pik ise alken yapısındaki C=C titreşiminden kaynaklanır. 1517  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyunda bulunan pik aromatik yapıdan kaynaklanmakta ve iskelet gerilimini belirtir (Yadav, 2005). 1319  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenen pik ise selüloz yapısındaki C-H ve siringol türevlerindeki C-O titreşiminden kaynaklanır (Kües, 2007). 1300-1000  $\text{cm}^{-1}$  aralığındaki pikler genellikle karboksilik asit ve alkollerdeki C-O geriliminden kaynaklanan titreşimler sonucunda oluşur (Yao vd, 2010). 1245  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik, ester ya da fenol gruplarından kaynaklanabildiği gibi, halka yapıları arasındaki eter köprülerinin varlığını da gösterebilir (Serp ve Figueiredo, 2009). 1157  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyunda gözlenen pik ise selüloz ve hemiselüloz yapısındaki C-O-C titreşimleri sebebiyle oluşabildiği belirtilir (Kües, 2007). 1062  $\text{cm}^{-1}$ 'de alkol gruplarından kaynaklanan pik görülür (Erdik, 2007). 831  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyunda oluşan pik ise aromatik içerikten kaynaklanan düzlem dışı C-H eğilmesinden kaynaklandığı düşünülebilir (Stuart, 2004). 609  $\text{cm}^{-1}$  oluşan pik, C-O-H bükülmesine bağlanabilir (Tan vd., 2008).

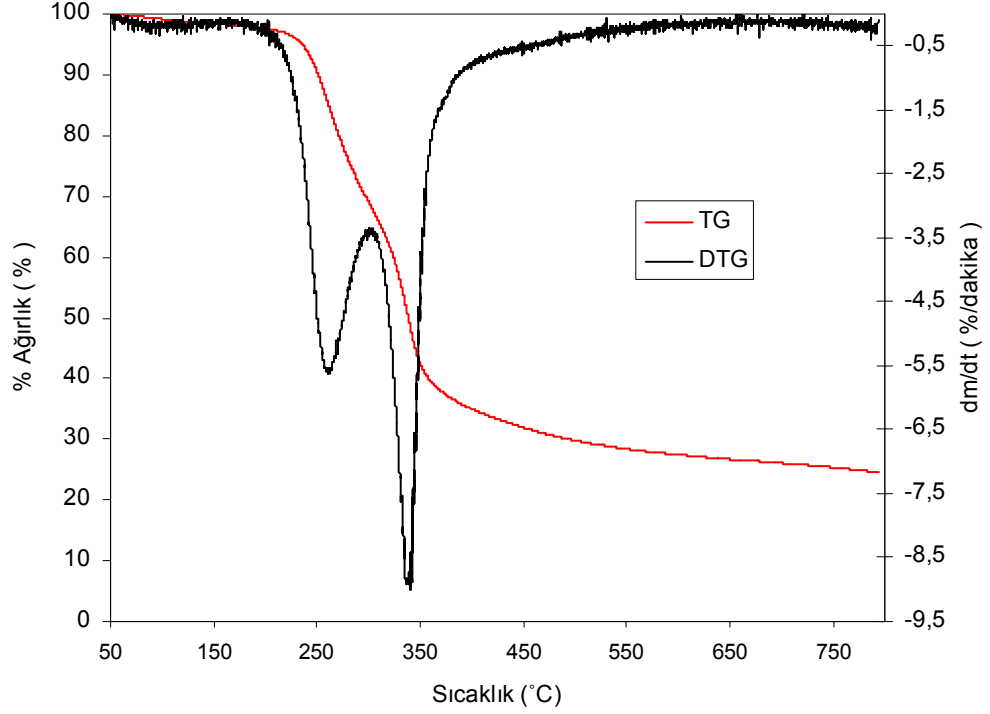
FTIR spektrumunun değerlendirilmesi sonucunda, ceviz kabuğunun içerdiği temel grupların da oksijen içeriğine sahip olan karbonil, eter, ester, alkol ve fenol grupları olduğu söylenebilir.

#### 5.2.4 Termogravimetrik analiz

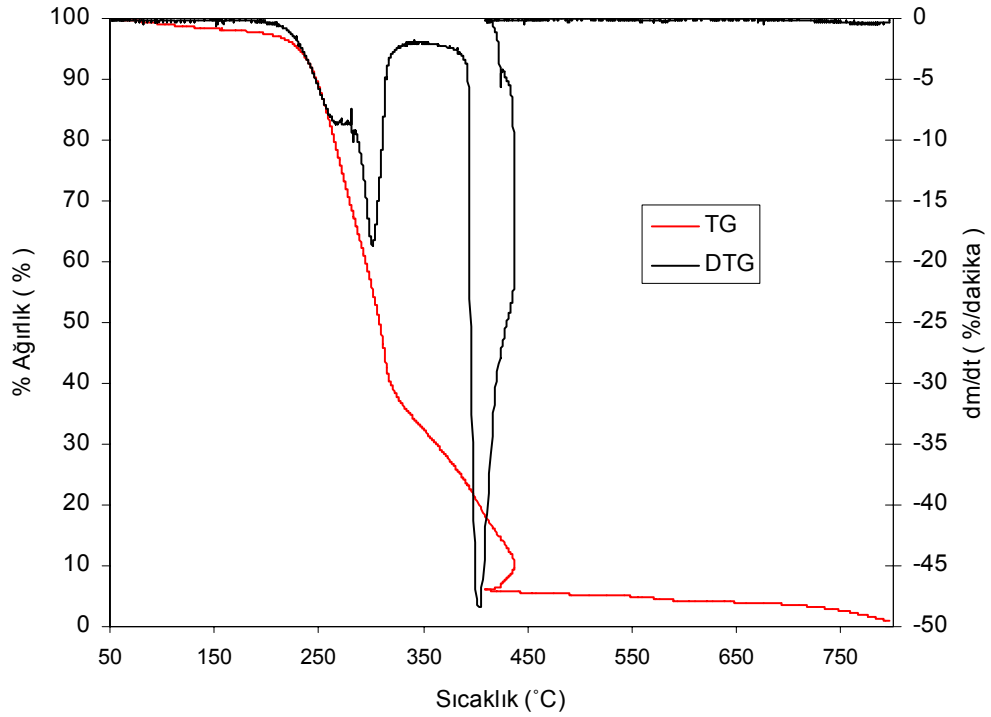
Antep fıstığı ve ceviz kabuklarının ısıl bozunma davranışlarını gözlemek ve yorumlamak amacıyla termogravimetrik (TG) analiz gerçekleştirilmiştir. Numunelerin oksijensiz ortamda yapılan termogravimetrik analizleri için <0,1 mm parçacık boyutundaki yaklaşık 7 mg numune, 50 ml/dk azot gazı debisinde 10°C/dk ısıtma hızıyla 800°C'ye ısıtılmıştır. Analizler, İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde Perkin Elmer Diamond TG/DTA model cihaz ile gerçekleştirilmiştir.

### 5.2.4.1 Antep fıstığı kabuğunun termogravimetrik analizi

Antep fıstığı kabuğunun azot ve oksijen gazları ortamında elde edilen TG/DTG eğrileri sırasıyla, Şekil 5.3 ve Şekil 5.4'te verilmektedir.



Şekil 5.3 Antep fıstığı kabuğunun TG ve DTG eğrileri (azot ortamında)



Şekil 5.4 Antep fıstığı kabuğunun TG ve DTG eğrileri (oksijen ortamında)

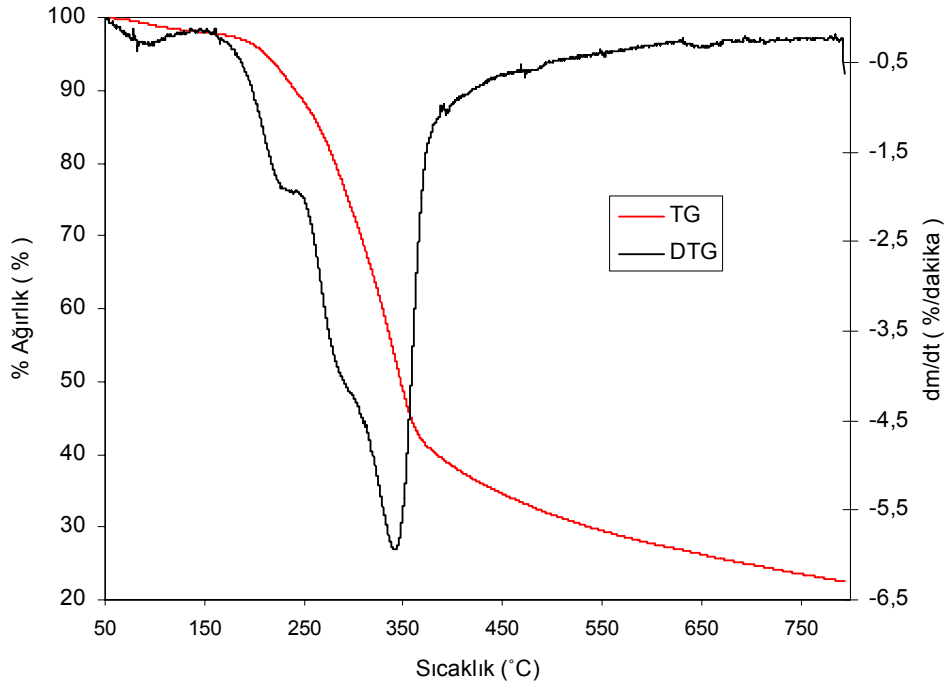


Azot gazı ortamında elde edilen TG eğrisi (Şekil 5.3) ağırlık kaybının dört aşamada gerçekleştiğini göstermektedir. Birinci aşamada, numunenin nem içeriği uzaklaştırılır; yaklaşık 160°C'ye kadar süren bu aralıkta, %1,75 oranında ağırlık kaybı olmuştur. Diğer aşamalardaki ağırlık kayıpları ise Antep fıstığı kabuğunun hemiselüloz, selüloz ve lignin içeriği ile ilgilidir. Hemiselülozun 200-260°C, selülozun 240-350°C, ligninin ise 280-500°C arasında ısıl bozunmalarını büyük oranda tamamladıkları bilinir (González vd., 2009a). Bu bilgi göz önüne alınarak, ikinci, üçüncü ve dördüncü aşamalardaki ağırlık kayıpları açıklanabilir. İkinci aşama 222-298°C arasında gerçekleşir ve toplam ağırlık kaybı yaklaşık olarak %27,08'dir. Bu aralıktaki maksimum ağırlık kaybı hızı yaklaşık olarak 5,59 %/dk'dır ve 263°C'de gerçekleşmiştir. Söz konusu ağırlık kaybının büyük oranda hemiselülozun ısıl bozunmasından kaynaklandığı söylenebilir. Üçüncü aşama 311-365°C'yi kapsar ve bu aralıktaki en yüksek ağırlık kaybı hızı yaklaşık olarak 340°C'de 9,02 %/dk olarak saptanmıştır. Toplam ağırlık kaybının %26,63 olduğu bu aşamada, ağırlık kaybının büyük oranda selüloz olmak üzere, selüloz ve ligninin ısıl bozunmasından kaynaklandığı söylenebilir. Dördüncü aşama 365-800°C aralığını kapsamaktadır. Toplam ağırlık kaybı %14,18'dir ve oldukça yavaş hızda gerçekleşen bu ağırlık kaybı ligninin ısıl bozunması ile açıklanabilir. Yukarıdaki bilgiler ve ligninin piroliz sonrasında ~%40 katı ürün verdiği de göz önünde bulundurularak, antep fıstığı kabuklarının yaklaşık olarak %68,8 holoselüloz (hemiselüloz + selüloz) ve %23,63 lignin içerdiği söylenebilir.

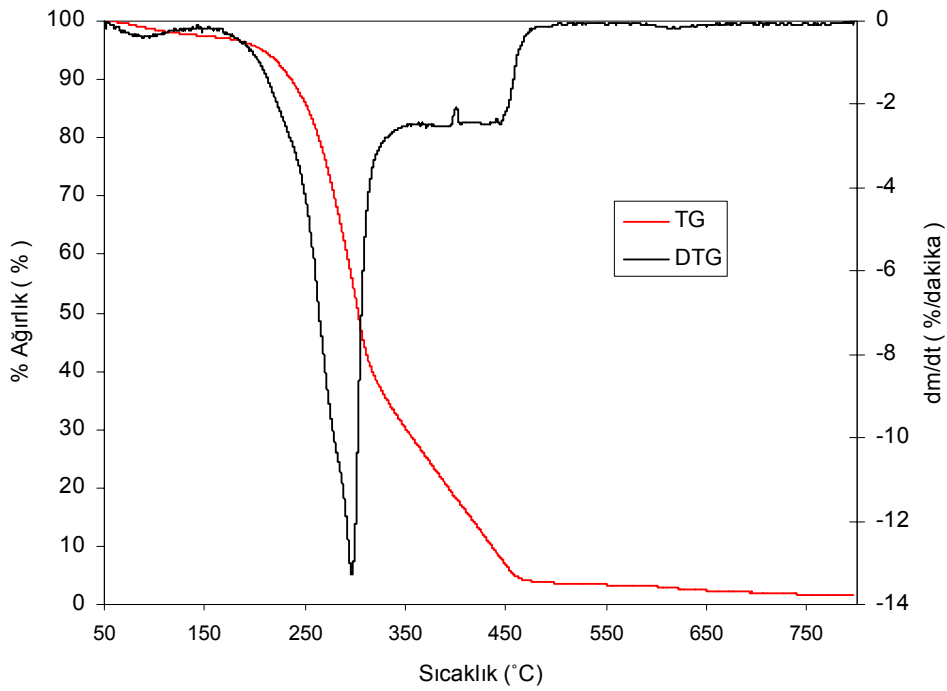
Antep fıstığı kabuğunun azot ve oksijen gazı ortamındaki toplam ağırlık kayıpları sırasıyla %75,48 (Şekil 5.3) ve %99,03'tür (Şekil 5.4). Kül içeriği ise Şekil 5.4'ten ~%0,97 olarak kestirilebilir. Ayrıca, azot ortamında gerçekleştirilen analiz sonucunda elde edilen eğride, eğri sonunda sabit bir ağırlık değerine ulaşamamış olsa da, Antep fıstığı kabuğunun uçucu madde içeriğinin %75,48'den büyük, sabit karbon ve kül toplamının ise %24,52'den düşük bir değerde olduğu söylenebilir. Ağırlık kaybının 650°C'den sonra çok düşük hızda seyretmesi (Şekil 5.3) ve maksimum ağırlık kaybı hızının 340°C'de gerçekleşmesi, piroliz deneylerinde çalışılacak sıcaklık aralığının belirlenmesinde önem taşıyan bulgulardır.

#### **5.2.4.2 Ceviz kabuğunun termogravimetrik analizi**

Ceviz kabuklarının azot ve oksijen gazları ortamında elde edilen TG/DTG eğrileri sırasıyla, Şekil 5.5 ve Şekil 5.6'da verilmektedir. Şekil 5.5'teki TG eğrisi incelendiğinde, ağırlık kaybının üç aşamada gerçekleştiği görülmektedir. Birinci aşama ~150°C'ye kadar olan kısmı kapsar ve numunenin nem içeriğinin uzaklaştırılmasına ilişkindir. Bu aralıktaki ağırlık kaybı yaklaşık olarak %2,1'dir. İkinci aşama, 200-377°C arasında %55,47 toplam ağırlık kaybı ile



Şekil 5.5 Ceviz kabuğunun TG ve DTG eğrileri (azot ortamında)



Şekil 5.6 Ceviz kabuğunun TG ve DTG eğrileri (oksijen ortamında)

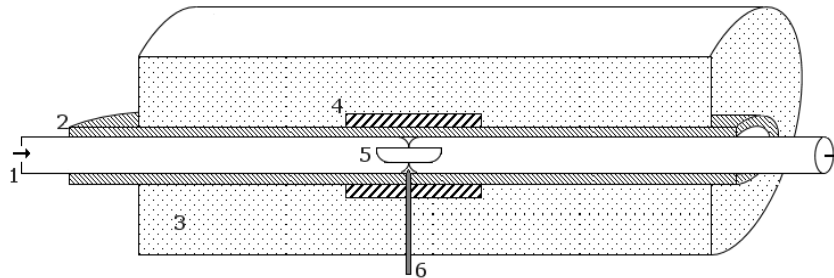
gerçekleşmiştir. Bu ağırlık kaybı, ikinci aşamanın düşük sıcaklıklarında hemiselülozun ısıl bozunmasından, takip eden sıcaklık aralığında ise büyük oranda selülozun ısıl bozunmasından kaynaklanmıştır. İkinci aşamada, maksimum ağırlık kaybı hızına (%5,89 %/dk) 345°C'de ulaşılmıştır. Bu yüksek hızdaki ağırlık kaybı biyokütle atık maddenin selüloz içeriğinden

kaynaklanır. Üçüncü aşama ise 377-800°C aralığını kapsamaktadır. Toplam ağırlık kaybı %18,23'tür ve oldukça yavaş hızda gerçekleşen bu ağırlık kaybı ligninin ısıl bozunması ile açıklanabilir. Yukarıdaki bilgiler ve ligninin piroliz sonrasında ~%40 katı ürün verdiği de göz önünde bulundurularak, ceviz kabuklarının yaklaşık olarak %65,8 holoselüloz (hemiselüloz + selüloz) ve %30,38 lignin içerdiği söylenebilir.

Ceviz kabuklarının azot ve oksijen gazı ortamında gerçekleşen toplam ağırlık kayıpları sırasıyla %77,5 (Şekil 5.5) ve %98,55'tir (Şekil 5.6). Kül içeriği Şekil 5.6'dan %1,45 olarak kestirilebilir. Ayrıca, azot ortamında gerçekleştirilen analiz sonucunda elde edilen eğride (Şekil 5.5), sabit bir ağırlık değerine ulaşılammış olsa da, ceviz kabuklarının uçucu madde içeriğinin %77,5'ten büyük, sabit karbon ve kül toplamının ise %22,5'ten düşük bir değerde olduğu söylenebilir. Ağırlık kaybının 650°C'den sonra düşük hızda seyretmesi (Şekil 5.5) ve maksimum ağırlık kaybı hızının 345°C'de gerçekleşmesi, piroliz deneylerinde çalışılacak sıcaklık aralığının belirlenmesinde göz önünde bulundurulacak bulgulardır.

### 5.3 Kullanılan Cihazlar ve Düzenekler

Deneylerle kullanılan piroliz reaktörü Alser Teknik'te yaptırılan Protherm model boru tipi bir reaktördür. 41 cm çapında ve 72 cm uzunluğunda olan ve eksenini yatay olacak şekilde yerleştirilen reaktörün (Şekil 5.7) merkezinden 5 cm iç çaplı ve 90 cm uzunluğunda mullite malzemesinden yapılmış bir boru geçer. Bu borunun 45 cm'lik orta kısmı, PID kontrol edicinin kontrolünde ısıtılır. Mullite borunun içinden 4 cm iç çaplı ve 102 cm uzunluğunda quartz bir boru geçer. Numune, üzerinde 1 mm çapında delikler bulunan quartz numune kabına konarak reaktörün merkezine yerleştirilebilir. Sıcaklık, numune kabının hemen altında bulunan ısı çifti ile  $\pm 2^\circ\text{C}$  doğrulukla ölçülebilir. Reaktörde çalışılabilecek maksimum sıcaklık 1200°C'dir.



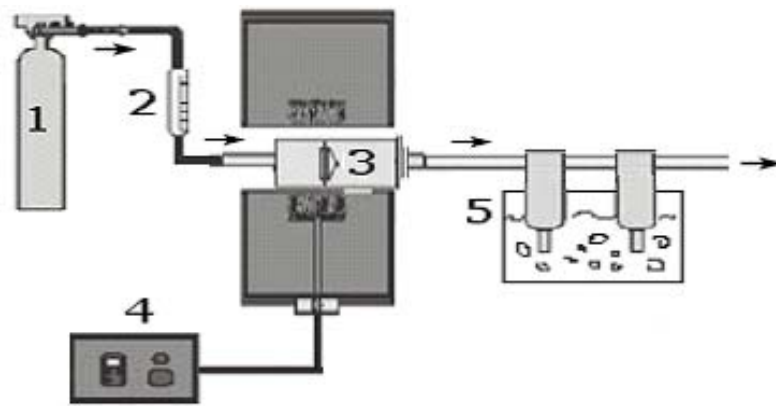
- |                 |                |
|-----------------|----------------|
| 1- Quartz boru  | 4- Isıtıcı     |
| 2- Mullite boru | 5- Numune kabı |
| 3- Yalıtım      | 6- Isılçift    |

Şekil 5.7 Deneylerde kullanılan borusal reaktör

#### 5.4 Deneylerin Yapılışı

1-2 mm parçacık boyutundaki 10 gr biyokütle atık madde numunesi ağırlığı bilinen bir numune kabına konulmuş ve bu kap ısıtılan bölgeye denk gelecek şekilde reaktörün ortasına yerleştirilmiştir. Reaktör çıkışına, sıcaklığı yaklaşık 0°C olan iki adet su-buz karışımı tuzacı yerleştirilmiştir. Bağlantılar tamamlandıktan sonra, sistemden 40 dk süre ile 250 ml/dk debide azot gazı geçirilmiş ve sistemde hava kalmaması sağlanmıştır. Azot debisi istenen değere ayarlandıktan sonra, reaktör 40°C/dk ısıtma hızı ile istenen sıcaklığa ısıtılmıştır. Reaksiyon süresi sonunda ısıtma durdurulmuş ve sıcaklık 130°C'ye düşünceye kadar azot gazı sisteme gönderilmeye devam edilmiştir.

Reaktör soğuduktan sonra, numune kabı reaktörden alınmış ve tartılarak katı ürün (char) ağırlığı ( $Q_{k1}$ ) saptanmıştır. Sıvı ürün veriminin hesaplanması için öncelikle tuzaklar ve bağlantı parçaları tartılmış ve ağırlık farkından bu parçalardaki sıvı ürün ağırlığı ( $Q_{s1}$ ) kaydedilmiştir. Daha sonra katı ürün ve sıvı ürün içeren quartz boru tartılmış ve ağırlığı ( $Q_{ks1}$ ) kaydedilmiştir. Quartz boru tetrahidrofuran ile yıkanarak borudaki sıvı ürün alınmış ve kurutulduktan sonra quartz borunun tartımı ( $Q_{ks2}$ ) alınmıştır.  $Q_{ks2} - Q_{ks1}$  farkından quartz borudaki sıvı ürün miktarı ( $Q_{s2}$ ) belirlenmiştir.  $Q_{s1} + Q_{s2}$  toplamından toplam sıvı ürün miktarı hesaplanmıştır.  $Q_{ks2}$ 'den quartz borunun ağırlığı çıkartılarak, reaksiyon sonrasında quartz boru içinde kalan katı ürün miktarı ( $Q_{k2}$ ) belirlenmiştir.  $Q_{k1} + Q_{k2}$  toplamından toplam katı ürün miktarı hesaplanmıştır. Gaz ürün miktarı ise farktan hesaplanmıştır. Deney düzeneğinin şematik gösterimi Şekil 5.8'de verilmektedir.



- 1) Azot Tüpü    2) Akış ölçer    3) Kuars numune kabı  
4) Sıcaklık kontrol paneli    5) Sıvı ürün tuzakları

Şekil 5.8 Deney düzeneğinin şematik gösterimi

## 6. BULGULAR ve TARTIŞMA

Biyokütle ve biyokütle atık maddelerin piroliz işlemleri, sıcaklık, ısıtma hızı, reaksiyon süresi, reaktör tipi, süpürme gazı cinsi ve debisi, besleme özellikleri, katalizör tipi ve miktarı gibi parametrelerin etkili olduğu karmaşık işlemlerdir. Bu çalışmada, parçacık boyutu, süpürme gazı cinsi, ve ısıtma hızı sabit tutularak ve katalizör kullanılmayarak, biyokütle atık maddelerin piroliz işlemleri sürdürülmüş, parametre olarak seçilen sıcaklık, reaksiyon süresi ve süpürme gazı debisinin piroliz ürün verimleri üzerindeki etkileri incelenmiştir.

Çalışma altı aşamada yürütülmüştür. Birinci aşamada, seçilen parametrelerin bireysel etkilerini incelemek amacıyla tek değişkenli analiz yöntemi uygulanmıştır. Bu amaçla, iki parametre sabit tutulmuş, diğer parametre beş farklı değerde çalışılmış ve piroliz ürün verimleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. İkinci aşamada, parametrelerin değerlerinin aynı anda değiştirilmesiyle elde edilecek sonuçların göstereceği değişiklikleri araştırmak amacıyla, çok değişkenli analiz yöntemleri olan çeşitli deneysel tasarım planları oluşturulmuş ve belirlenen tasarımlara uygun biçimde deneyler gerçekleştirilmiştir. Üçüncü aşamada, her bir deneysel tasarım planı için elde edilen sonuçlar modellenmiş; gerek istatistiksel analiz yöntemleri gerekse kontrol deneyleri kullanılarak, piroliz ürün verimlerini en doğru biçimde temsil eden model ve bu modeli veren deneysel tasarım planı belirlenmiştir. Dördüncü aşamada, üçüncü aşamada belirlenen deneysel tasarım planından elde edilen sonuçlar kullanılarak, optimizasyon çalışması yapılmıştır. Beşinci aşamada, termogravimetrik analiz verilerine dayalı kinetik çalışması gerçekleştirilmiştir. Altıncı ve son aşamada ise elde edilen katı ve sıvı ürünlerin analizleri gerçekleştirilmiştir.

Sıvı, gaz ve katı ürün verimleri ve toplam dönüşüm yüzdeleri aşağıdaki ifadelerle hesaplanmıştır:

$$\text{Sıvı ürün (S) \% 'si} = [S/B]*100 \quad (6.1)$$

$$\text{Gaz ürün (G) \% 'si} = [G/B]*100 \quad (6.2)$$

$$\text{Katı ürün (K) \% 'si} = [K/B]*100 \quad (6.3)$$

$$\text{Toplam dönüşüm (TD) \% 'si} = 100 - (S+G) \% 'si \quad (6.4)$$

Burada B, piroliz işlemine beslenen biyokütle atık maddenin miktarıdır. Sıvı, gaz ve katı ürün miktarları Bölüm 5.4'te açıklandığı gibi alınan tartımlar temelinde ağırlık farklarından hesaplanmıştır. Bütün deneylerden elde edilen sonuçlar, Antep fıstığı kabuğu için Çizelge 6.1'de, ceviz kabuğu için Çizelge 6.2'de toplu olarak verilmektedir.

Çizelge 6.1 Antep fıstığı kabuğu ile yapılan deneylerin toplu sonuçları

DENEY NO	T* (°C)	RS* (dk)	SGD* (ml/dk)	S* (% ağı.)	G* (% ağı.)	K* (% ağı.)	TD* (% ağı.)
1	350	10	50	50,51	18,05	31,44	68,56
2	350	10	250	51,93	17,28	30,79	69,21
3	350	10	450	49,44	20,38	30,18	69,82
4	350	30	50	46,87	22,70	30,43	69,57
5	350	30	250	48,53	20,68	30,79	69,21
6	350	30	450	50,65	19,09	30,26	69,74
7	350	50	50	48,82	21,10	30,08	69,92
8	350	50	250	51,52	18,58	29,90	70,10
9	350	50	450	48,58	21,52	29,90	70,10
10	425	20	150	49,88	23,31	26,81	73,19
11	425	20	350	49,76	23,28	26,96	73,04
12	425	30	250	51,52	21,49	26,99	73,01
13	425	40	150	52,79	20,45	26,76	73,24
14	425	40	350	42,71	30,43	26,86	73,14
15	500	10	50	51,65	24,16	24,19	75,81
16	500	10	250	52,96	22,36	24,68	75,32
17	500	10	450	52,25	23,45	24,30	75,70
18	500	20	250	53,08	22,45	24,47	75,53
19	500	30	50	53,08	22,14	24,78	75,22
20	500	30	150	53,36	22,47	24,17	75,83
21	500	30	250	52,43	23,07	24,50	75,50
22	500	30	250	52,98	23,16	23,86	76,14
23	500	30	250	52,96	22,15	24,89	75,11
24	500	30	250	52,06	23,28	24,66	75,34
25	500	30	250	52,86	22,40	24,74	75,26
26	500	30	250	53,09	21,36	25,55	74,45
27	500	30	350	51,57	25,30	23,13	76,87
28	500	30	450	46,31	29,67	24,02	75,98
29	500	40	250	51,16	24,27	24,57	75,43
30	500	50	50	49,77	26,72	23,51	76,49
31	500	50	250	50,13	25,84	24,03	75,97
32	500	50	450	49,17	27,52	23,31	76,69
33	575	20	150	48,88	27,78	23,34	76,66
34	575	20	350	46,53	31,20	22,27	77,73
35	575	30	250	49,37	27,75	22,88	77,12
36	575	40	150	48,53	28,07	23,40	76,60
37	575	40	350	49,25	26,36	24,39	75,61
38	650	10	50	48,99	28,22	22,79	77,21
39	650	10	250	49,27	28,68	22,05	77,95
40	650	10	450	48,78	29,14	22,08	77,92
41	650	30	50	47,06	30,40	22,54	77,46
42	650	30	250	47,77	29,81	22,42	77,58
43	650	30	450	46,20	32,00	21,80	78,20
44	650	50	50	46,59	30,98	22,43	77,57
45	650	50	250	47,50	30,68	21,82	78,18
46	650	50	450	45,73	32,52	21,75	78,25

\*T=Sıcaklık, RS=Reaksiyon süresi, SGD=Süpürme gazı debisi,  
S=Sıvı ürün, G=Gaz ürün, K=Katı ürün, TD=Toplam dönüşüm.

Çizelge 6.2 Ceviz kabuğu ile yapılan deneylerin toplu sonuçları

DENEY NO	T* (°C)	RS* (dk)	SGD* (ml/dk)	S* (% ağı.)	G* (% ağı.)	K* (% ağı.)	TD* (% ağı.)
47	350	10	50	45,15	21,04	33,81	66,19
48	350	10	250	45,88	19,48	34,64	65,36
49	350	10	450	44,40	21,91	33,69	66,31
50	350	30	50	45,83	19,84	34,33	65,67
51	350	30	250	44,11	21,96	33,93	66,07
52	350	30	450	42,28	25,17	32,55	67,45
53	350	50	50	44,35	22,27	33,38	66,62
54	350	50	250	46,13	20,44	33,43	66,57
55	350	50	450	43,01	23,99	33,00	67,00
56	425	20	150	47,54	21,62	30,84	69,16
57	425	20	350	44,08	26,15	29,77	70,23
58	425	30	250	45,38	24,95	29,67	70,33
59	425	40	150	42,28	28,73	28,99	71,01
60	425	40	350	46,37	24,10	29,53	70,47
61	500	10	50	49,47	23,12	27,41	72,59
62	500	10	250	47,14	25,11	27,75	72,25
63	500	10	450	45,75	26,65	27,60	72,40
64	500	20	250	47,39	25,63	26,98	73,02
65	500	30	50	48,00	24,55	27,45	72,55
66	500	30	150	48,20	24,58	27,22	72,78
67	500	30	250	45,36	27,52	27,12	72,88
68	500	30	250	45,24	27,47	27,29	72,71
69	500	30	250	45,35	28,01	26,64	73,36
70	500	30	250	45,72	27,09	27,19	72,81
71	500	30	250	45,56	27,43	27,01	72,99
72	500	30	250	44,73	28,05	27,22	72,78
73	500	30	350	45,09	27,75	27,16	72,84
74	500	30	450	43,52	29,95	26,53	73,47
75	500	40	250	44,85	27,99	27,16	72,84
76	500	50	50	49,13	23,69	27,18	72,82
77	500	50	250	44,67	28,34	26,99	73,01
78	500	50	450	43,80	28,66	27,54	72,46
79	575	20	150	45,28	28,22	26,50	73,50
80	575	20	350	43,53	30,15	26,32	73,68
81	575	30	250	45,02	28,17	26,81	73,19
82	575	40	150	45,06	29,19	25,75	74,25
83	575	40	350	42,64	31,04	26,32	73,68
84	650	10	50	46,96	27,64	25,40	74,60
85	650	10	250	44,79	30,22	24,99	75,01
86	650	10	450	43,90	31,50	24,60	75,40
87	650	30	50	44,42	29,52	26,06	73,94
88	650	30	250	42,23	31,92	25,85	74,15
89	650	30	450	40,33	34,87	24,80	75,20
90	650	50	50	44,66	30,44	24,90	75,10
91	650	50	250	42,15	33,22	24,63	75,37
92	650	50	450	40,55	34,80	24,65	75,35

\*T=Sıcaklık, RS=Reaksiyon süresi, SGD=Süpürme gazı debisi, S=Sıvı ürün, G=Gaz ürün, K=Katı ürün, TD=Toplam dönüşüm.

## 6.1 Piroliz Parametrelerinin Ürün Dağılımına Bireysel Etkileri

### 6.1.1 Sıcaklığın etkisi

Biyokütle maddelerin pirolizinde önemli olan faktörlerin başında sıcaklık gelmektedir (Şensöz ve Angın, 2008a). Dolayısıyla, bu çalışmadaki ilk deneyler, sıcaklığın piroliz ürün verimleri üzerindeki etkisinin incelenmesi amacıyla yapılmıştır. Çeşitli çalışmalarda farklı biyokütle maddelerin piroliz işlemlerinde kullanılan sıcaklık aralıkları Çizelge 6.3'te gösterilmektedir. Çizelgede verilen değerler, kullanılacak reaktörün çalışma aralığı ve Bölüm 5.2.4'te bahsedilen TGA çalışmalarına ait bulgular gözönüne alınarak, çalışma aralığı olarak 350-650°C seçilmiştir.

Çizelge 6.3 Çeşitli piroliz çalışmalarında kullanılan sıcaklık aralıkları

Biyokütle atık madde	Çalışılan sıcaklık aralığı (°C)	Kaynak
Ayçiçeği kabuğu	400-700	Demirbaş, 2006
Ayçiçeği küspesi	400-700	Gerçel, 2002a; Gerçel, 2002b
Badem kabuğu	300-800	Demirbaş, 2006; González vd., 2005
Cashew kabuğu	400-600	Das ve Ganesh, 2003
Ceviz kabuğu	400-700	Demirbaş, 2006
Fındık kabuğu	400-700	Demirbaş, 2006; Pütün vd., 1999
Kiraz çekirdeği	300-800	González vd., 2003
Kolza tohumu	400-700	Onay ve Koçkar, 2004
Lignin	350-800	Ferdous vd., 2001
Palmiye kabuğu	400-600	Islam vd., 1999
Pamuk çekirdeği	400-700	Özbay vd., 2001
Pamuk sapı	400-700	Pütün vd., 2005b
Pirinç yaprakları	400-600	Williams ve Nugranad, 2000
Üzüm küspesi	400-800	Encinar vd., 1997a
Yalancı safran çekirdeği	400-700	Beis vd., 2002

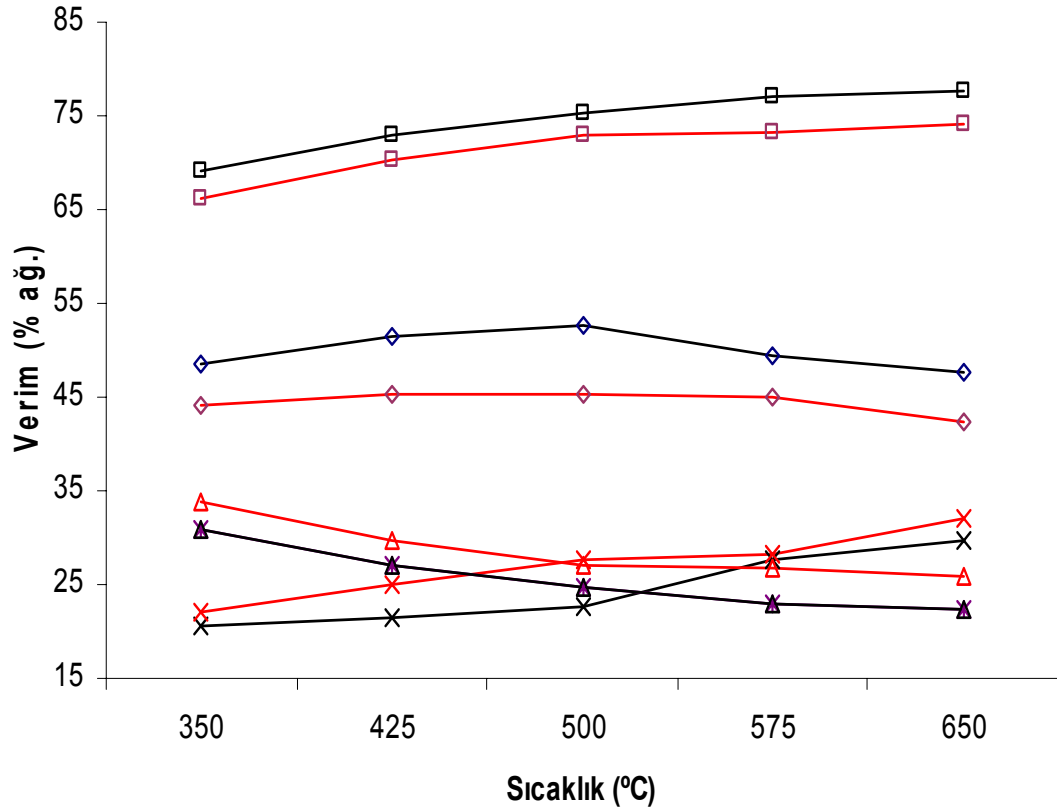
Sıcaklığın verimler üzerindeki etkisini incelemek için yapılan deneylerde reaksiyon süresi ve süpürme gazı debisi sabit tutulmuştur. Reaksiyon süresi 30 dk ve süpürme gazı debisi 250 ml/dk iken, sırasıyla 350, 425, 500, 575 ve 650°C sıcaklık değerlerinde çalışılmıştır. Deneylerde kullanılan biyokütle atık madde miktarı 10 gr'dır. Isıtma hızı tüm deneylerde 40°C/dk'dır. Elde edilen bulgular Çizelge 6.4 ve Şekil 6.1'de gösterilmektedir.



Çizelge 6.4 Sıcaklığın piroliz ürün verimleri üzerindeki etkisi

DENEY NO		T (°C)	S (% ağı.)		G (% ağı.)		K (% ağı.)		TD (% ağı.)	
AK	CK		AK	CK	AK	CK	AK	CK	AK	CK
5	51	350	48,53	44,11	20,68	21,96	30,79	33,93	69,21	66,07
12	58	425	51,52	45,38	21,49	24,95	26,99	29,67	73,01	70,33
21*	67*	500	52,73	45,33	22,57	27,60	24,70	27,07	75,30	72,93
35	81	575	49,37	45,02	27,75	28,17	22,88	26,81	77,12	73,19
42	88	650	47,77	42,23	29,81	31,92	22,42	25,85	77,58	74,15

AK – Antep fıstığı kabuğu, CK – Ceviz kabuğu, \* aynı şartlarda tekrar edilen altı deneyin sonuçlarının ortalama değeri



— Antep fıstığı kabuğu, — Ceviz Kabuğu;  
□ – Toplam dönüşüm, ◇ - Sıvı ürün verimi, × - Gaz ürün verimi, Δ – Katı ürün verimi

Şekil 6.1 Sıcaklığın piroliz ürün verimleri üzerindeki etkisi

Sıcaklığın Antep fıstığı kabuğu ve ceviz kabuğu piroliz ürün verimleri üzerinde belirgin bir etkisinin olduğu gözlenmiştir (Çizelge 6.4, Şekil 6.1). 350°C’de Antep fıstığı kabuğu için %69,21 ve ceviz kabuğu için %66,07 olan toplam dönüşüm, sıcaklığın artırılması ile artış

göstererek 650°C'de sırasıyla, %77,58 ve %74,15 değerlerine ulaşmıştır. Her iki biyokütle atık madde için de toplam dönüşümde gözlenen artış birbirine yakın değerler olup, bu değer Antep fıstığı kabuğu için %8,37, ceviz kabuğu içinse %8,08'dir. Sıcaklık artışı sonucu orijinal biyokütle maddenin yapısında bulunan daha büyük molekül ağırlıklı bileşenlerin parçalanması ve ayrıca piroliz esnasında oluşan gazı alınmış katı ürünün (char) ikincil bozunma reaksiyonlarının yer alması toplam dönüşümü arttırmıştır. İki biyokütle atık madde için de 350°C'de yaklaşık %65-70 toplam dönüşüm değerlerinin elde edilmesi, bu maddeleri oluşturan selüloz ve hemiselüloz bileşenleri ile açıklanabilir. Selüloz 200-400°C, hemiselüloz 200-260°C arasında bozunmasını tamamladığından (Peters ve Bruch, 2003) ve bu iki bileşenin toplam miktarı biyokütle maddelerin ağırlıkça yaklaşık %60-65'ini oluşturduğundan, 350°C'de sözkonusu toplam dönüşüm değerlerine ulaşılması beklenen sonuçlar olarak yorumlanabilir.

Sıcaklığın 350°C'den 500°C'ye artırılması ile Antep fıstığı kabuğunun sıvı ürün verimi %48,53'ten maksimum değeri olan %52,73'e yükselmiştir. Benzer şekilde ceviz kabuğunun sıvı ürün verimi 350°C'de %44,11 olup, maksimum değerine (%45,38) 425°C'de ulaşmıştır. Sıcaklığın 500°C'den 650°C'ye artırılması ile sıvı ürün verimi Antep fıstığı kabuğu için %47,77'ye, ceviz kabukları içinse %42,23'e düşmüştür. 500°C'den sonraki sıcaklık arttırmalarında her iki biyokütle atık madde içinde gaz ürün veriminin artması ve katı ürün veriminin azalması göz önüne alındığında, 500°C üzerinde sıvı ürün verimlerinde gözlenen düşüşlerin nedeni uçucuların bir kısmının ikincil bozunma reaksiyonlarıyla gaz ürünlere dönüşmesi şeklinde açıklanabilir.

Gaz ürün verimi sıcaklığın artırılması ile iki biyokütle atık madde için de artış göstermiştir. 350°C'de Antep fıstığı kabuğu ve ceviz kabuğu için sırasıyla %20,68 ve %21,96 olan gaz ürün verimi, 650°C'de %29,81 ve %31,92 değerlerine yükselmiştir. Gaz ürün veriminin, 350-500°C arasındaki artışı, bu sıcaklık aralığında sadece katı ürün veriminde düşüş gözlemlendiğinden, orijinal biyokütle atık maddelerin bozunmasına ve piroliz işlemi esnasında oluşan katı ürünün ikincil bozunma reaksiyonlarına bağlanabilir. Gaz ürün veriminin 500-650°C arasındaki artışı ise bu sıcaklık aralığında hem katı ürün hem de sıvı ürün veriminde düşüş meydana geldiğinden, orijinal biyokütle atık maddelerin bozunmaları ve piroliz işlemi esnasında oluşan katı ürünün ikincil reaksiyonlarının yanı sıra, yoğunlaşmış sıvı ürün verebilecek uçucuların ikincil reaksiyonlarının varlığını da göstermektedir.

Katı ürün verimi sıcaklık artışı ile iki biyokütle atık madde için de düşüş göstermiştir. 350°C'de Antep fıstığı kabuğu ve ceviz kabuğu için sırasıyla %30,79 ve %33,93 olan verim,

650°C'ye çıkıldığında sırasıyla, %22,42 ve %25,85 değerlerine gerilemiştir. Bu durum sıcaklık artışının oluşan katı ürünün ikincil parçalanma reaksiyonlarına sebep olduğunu göstermektedir. 500-650°C arasında sadece gaz ürün veriminde artış gözlenmesi, bu sıcaklık aralığında, piroliz işlemi esnasında oluşan katı ürünün gaz ürünlere dönüştüğünü işaret etmektedir.

Literatürde, bu çalışmada elde edilen sonuçlara benzer sonuçlar gösteren çalışmalar bulunmaktadır. Uçar ve Karagöz (2009), nar çekirdeklerinin pirolizini sabit yataklı reaktörde gerçekleştirerek maksimum sıvı ürün verimini 500-600°C elde ettiklerini, artan sıcaklıkla sıvı ürün veriminin düştüğünü, tüm sıcaklık aralığında sıcaklık artışının katı ürün veriminde azalışa, gaz ürün veriminde ise artışa neden olduğunu belirtmişlerdir. Başka bir çalışmada (Demirbaş, 2006) ayçiçeği, badem, ceviz ve fındık kabuklarının pirolizi gerçekleştirilmiş, sıcaklık artışının katı ürün verimini düşürdüğü, gaz ürün verimini arttırdığı, sıvı ürün veriminin ise 425-500°C arasında maksimum değerine ulaştığı, daha sonraki sıcaklık arttırmalarında ise düşüş gösterdiği rapor edilmiştir. Sıcaklık artışının katı ürün veriminin azalmasına, gaz ürün veriminin ise artmasına sebep olan bir başka piroliz çalışması da Apaydın-Varol ve çalışma arkadaşları (2007) tarafından gerçekleştirilmiştir. Antep fıstığı kabuğunun pirolizinin gerçekleştirildiği çalışmalarda, maksimum sıvı ürün veriminin 500-550°C arasında elde edildiği, sıcaklığın daha yüksek değerlere çıkartılmasıyla verimin düştüğü belirtilmiştir. Zabaniotou ve ark. (2000) pamuk artıklarının piroliz çalışmasını yüksek ısıtma hızında gerçekleştirerek, artan sıcaklık ile katı ürün veriminin azaldığını, gaz ürün veriminin ise arttığını bildirmişlerdir. Kolza saplarının pirolizinin gerçekleştirildiği çalışmada (Karaosmanoğlu vd., 1999) artan sıcaklık ile pirolitik yağ veriminin artış gösterdiği, sulu faz veriminin maksimum değerine 550°C'de ulaşıldığı, daha sonraki sıcaklık artışlarında ise düşüş olduğu bildirilmiştir. Şensöz ve Kaynar (2006), soya fasulyesi kekinin piroliz çalışmasını gerçekleştirerek, sıcaklık artışının katı ürün verimini düşürdüğünü, gaz ürün verimini ise arttırdığını belirtmişlerdir. Maksimum biyoyağ veriminin 400°C'de elde edildiği, daha sonraki sıcaklık arttırmalarında ise düşüş gösterdiği verilen bilgiler arasındadır. Phan ve ark. (2008) çeşitli atıkların pirolizini gerçekleştirerek, maksimum sıvı ürün veriminin odun ve tekstil atıkları için 600°C, karton atıkları içinse 500°C'de elde edildiğini, tüm sıcaklık aralığında sıcaklık artışının gaz ürün verimini arttırırken katı ürün verimini azalttığını tespit etmişlerdir. Wei ve çalışma arkadaşları (2006), çam ağacı kabukları, şeftali çekirdekleri, baklagil ve tütün saplarının piroliz çalışmasında, gaz ürün veriminin çalıştıkları sıcaklık aralığında sıcaklık artışı ile arttığını, katran ve katı ürün veriminin ise azaldığını belirtmişlerdir. Özbay vd., (2008) meyve suyu üretiminde oluşan atıkların piroliz çalışmasını

gerçekleştirerek, maksimum sıvı ürün veriminin 550°C’de elde edildiğini, artan sıcaklığın gaz ve oluşan su verimini arttırırken, katı ürün verimini azalttığını bildirmişlerdir. Şehrsel atıkların pirolizinin incelendiği bir çalışmada (Buah vd., 2007) sıcaklık artışının yağ ve gaz verimini arttırdığı, katı ürün verimini ise düşürdüğü belirtilmektedir. Kanalizasyon atıklarının pirolize tabii tutulduğu çalışmalarda (Sánchez, vd., 2009; Park vd., 2010) katı ürün veriminin artan sıcaklık ile düşüş gösterdiği, sıvı ürün veriminin ise maksimum değerine 450°C’de ulaştığı belirtilmiştir. Demirbaş (2004c) çeşitli tarımsal atıklardan katı ürün eldesi için gerçekleştirdiği piroliz çalışmasında, sıcaklık artışının katı ürün veriminde düşüşe sebep olduğunu belirtmiştir. Park ve arkadaşları (2008), çam ağacının piroliz çalışmasında katı ürün veriminin sıcaklık artışı ile sürekli düşüş gösterdiğini, sıvı ürün veriminin 450°C’de maksimum değere ulaşp sonraki sıcaklıklarda düşüş gösterdiğini, gaz veriminin ise 450°C’de düşüş gösterip daha sonra yükselen sıcaklıkla arttığını tespit etmişlerdir. Aspir tohumlarının pirolizini çalışan Onay (2007b), katı ürün veriminin sıcaklık artışı ile düşüş gösterdiğini, sıvı ürün veriminin maksimum değerinin 600°C’de elde edildiğini, gaz ürün veriminin ise 500°C’de düşüş gösterdikten sonra artan sıcaklık ile artış gösterdiğini belirtmiştir. Aguiar ve arkadaşları (2008) portakal kabuklarının piroliz çalışmalarında artan sıcaklığın katran veriminde çok hafif bir artışa sebep olduğunu, gaz ürün ve su miktarının belirgin bir şekilde artarken katı ürün veriminin düşüş gösterdiğini saptamışlardır. Yang ve ark. (2006), palmye ağaçlarından yağ eldesi esnasında çıkan atıkların pirolizini yüksek sıcaklıklarda (>500°C) pirolize tabii tuttuklarında sıvı ve katı ürün veriminin artan sıcaklıkla belirgin bir şekilde düştüğünü, gaz ürün veriminin ise arttığını bildirmişlerdir. Şensöz (2003) çam ağacı kabuklarının pirolizini gerçekleştirirken katı ürün veriminin artan sıcaklık ile düşüş gösterdiğini, sıvı ürün veriminin ise 450°C’ye kadar artış ve sonraki sıcaklıklarda ise düşüş sergilediğini belirtmiştir. Demirbaş (2007) dört farklı biyokütle atık maddenin pirolizini gerçekleştirerek, tüm biyokütle maddeler için maksimum sıvı veriminin yaklaşık 525°C civarında elde edildiğini bildirmiştir.

### **6.1.2 Reaksiyon süresinin etkisi**

Ürün verimleri üzerindeki bireysel etkisi incelenen ikinci parametre reaksiyon süresidir. Literatürde farklı biyokütle atık maddelerle yapılan çalışmalarda seçilen reaksiyon süreleri Çizelge 6.5’te gösterilmektedir. Bu değerler göz önüne alınarak, bu çalışmada etkisi incelenecek reaksiyon süresi aralığı 10-50 dk seçilmiştir.

Çizelge 6.5 Çeşitli piroliz çalışmalarında kullanılan reaksiyon süreleri

Biyokütle atık madde	Çalışılan reaksiyon süresi (dk)	Kaynak
Badem kabuğu	30	González vd., 2005
Fındık kabukları	30*	Pütün vd., 1999
Kırmızı çam kabuğu	30*	Şensöz ve Can, 2002
Kolza tohumu	30*	Onay ve Koçkar, 2004
Lignin	30	Ferdous vd., 2001
Pamuk çekirdeği	30*	Pütün vd., 2006
Soya fasülyesi keki	30*	Pütün vd., 2002
Tütün ve mısır atıkları	15-60	Encinar vd., 1997b
Üzüm ve zeytin küspesi	30	Encinar vd., 1997a; Encinar vd., 1998
Yaban enginarı	30	Encinar vd., 2000
Zeytin artıkları	30*	Pütün vd., 2005a
Zeytin çekirdeği	15	Blanco vd., 2002

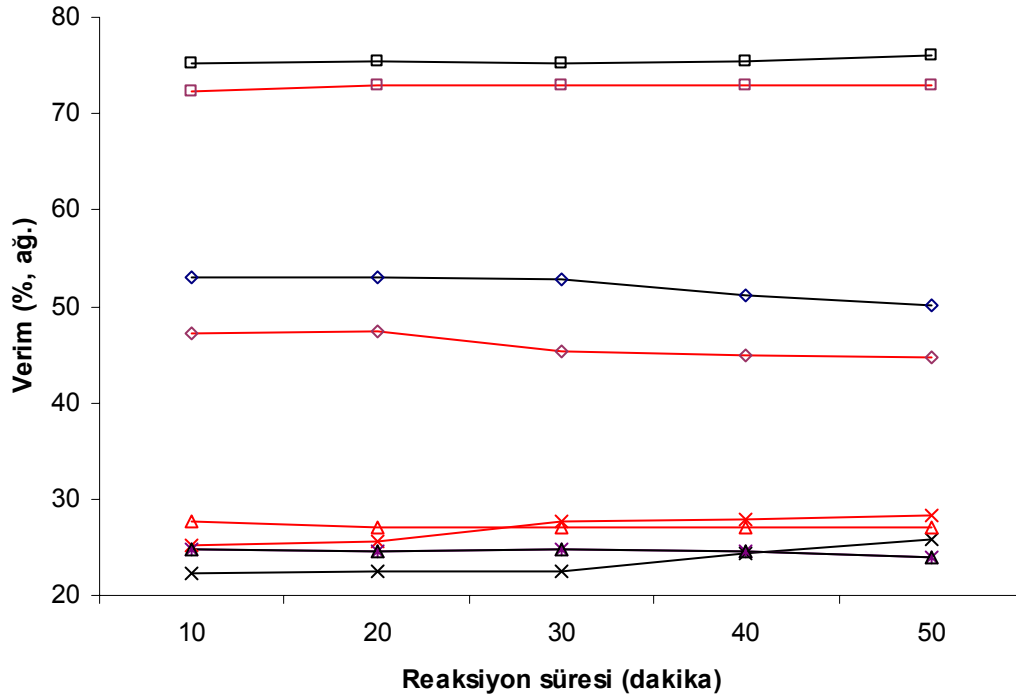
\* 30 dk ya da gaz çıkışı bitene kadar.

Reaksiyon süresinin piroliz ürün verimleri üzerindeki etkisini incelemek amacıyla, sıcaklık ve süpürme gazı debisi sabit tutulmuştur. Reaksiyon sıcaklığı 500°C ve süpürme gazı debisi 250 ml/dk iken, sırasıyla 10, 20, 30, 40 ve 50 dk'lık reaksiyon sürelerinde çalışılmıştır. Deneylerde kullanılan Antep fıstığı kabuğu ve ceviz kabuğu miktarı 10 gr'dır. Isıtma hızı tüm deneylerde 40°C/dk'dır. Elde edilen bulgular Çizelge 6.6 ve Şekil 6.2'de gösterilmektedir.

Çizelge 6.6 Reaksiyon süresinin piroliz ürün verimleri üzerindeki etkisi

DENEY NO		RS (dk)	S (% ağı.)		G (% ağı.)		K (% ağı.)		TD (% ağı.)	
AK	CK		AK	CK	AK	CK	AK	CK	AK	CK
16	62	10	52,96	47,14	22,36	25,11	24,68	27,75	75,32	72,25
18	64	20	53,08	47,39	22,45	25,63	24,47	26,98	75,53	73,02
21*	67*	30	52,73	45,33	22,57	27,60	24,70	27,07	75,30	72,93
29	75	40	51,16	44,85	24,27	27,99	24,57	27,16	75,43	72,84
31	77	50	50,13	44,67	25,84	28,34	24,03	26,99	75,97	73,01

AK – Antep fıstığı kabuğu, CK – Ceviz kabuğu; \* aynı şartlarda tekrar edilen altı deneyin sonuçlarının ortalama değeri



— Antep fıstığı kabuğu, — Ceviz Kabuğu;  
 □ – Toplam dönüşüm, ◇ - Sıvı ürün verimi, × - Gaz ürün verimi, Δ – Katı ürün verimi

Şekil 6.2 Reaksiyon süresinin piroliz ürün verimleri üzerindeki etkisi

Reaksiyon süresinin piroliz ürün verimleri üzerindeki etkisi incelendiğinde, Antep fıstığı kabuğu ve ceviz kabuğunun toplam dönüşümleri üzerinde belirgin bir etkisinin olmadığı gözlenmiştir (Şekil 6.2). Antep fıstığı kabuğu ve ceviz kabuğu için 10 dk'lık piroliz işlemi uygulandığında toplam dönüşüm değerleri sırasıyla %75,32 ve %72,25 iken, reaksiyon süresi 50 dk'ya çıkarıldığında bu değerler çok az bir artış göstererek %75,92 ve %73,01 değerlerine ulaşmıştır. Uygulanan ısıtma hızında (40°C/dk) yüksek piroliz dönüşümlerine ulaşmak için 10 dk'lık reaksiyon süresinin yeterli olduğu söylenebilir. Biyokütle maddelerin bileşenleri piroliz hızında önemli rol oynamaktadır. Literatürde belirtildiği gibi, yüksek selüloz içerikli maddelerin piroliz hızı da yüksek olmaktadır (Gani ve Naruse, 2007). Antep fıstığı kabuğu ve ceviz kabuğunun yüksek oranda selüloz ve hemiselüloz içermesi, çalışılan en düşük reaksiyon süresinde oldukça yüksek piroliz dönüşümlerine ulaşılmasını sağlamıştır. Daha yüksek dönüşüm değerlerine ulaşılabilmesi için, içerdiği benzen halkaları sebebiyle selüloz ve hemiselüloza göre daha zor bozulan lignin (Sharma vd., 2004) için de yüksek oranda bozunmanın sağlanması gerekir. Ligninin tam bozunması için 500°C'den yüksek sıcaklıklar gerektiğinden, reaksiyon süresinin 50 dk'ya kadar çıkarılması toplam dönüşüm değerini belirgin bir şekilde arttırmamıştır.

Antep fıstığı kabuğunun sıvı ürün verimi 10 dk'lık reaksiyon süresinde %52,96 iken reaksiyon süresi 20 dk'ya çıkarıldığında çok düşük bir artış ile %53,08'e ulaşmış, daha da arttırılan reaksiyon süreleriyle düşüş göstererek %50,13'e gerilemiştir. Sıvı ürün verimi ceviz kabuğunda da benzer bir eğilim göstererek, reaksiyon süresi 10 dk'dan 20 dk'ya çıkarıldığında çok az miktarda artış göstermiş ve %47,14'ten %47,39'a ulaşmış, reaksiyon süresinin 20 dk'dan 50 dk'ya çıkarılmasıyla ise %44,67'ye düşmüştür. Reaksiyon süresinin 30-50 dk arasında olduğu deneylerde, elde edilen katı ürün verimi sabit olduğundan ve gaz ürün verimi artış gösterdiğinden, söz konusu reaksiyon sürelerinde piroliz esnasında oluşan uçucuların ikincil bozunma reaksiyonlarıyla daha düşük molekül ağırlıklı gaz ürünlere dönüştüğü söylenebilir. Bu durum, yüksek oranda sıvı ürün verimi elde etmek için kısa süreli reaksiyon sürelerinin seçilmesi gerektiğini işaret etmektedir.

Reaksiyon süresinin 10 dk'dan 50 dk'ya arttırılması ile iki biyokütle atık madde için de elde edilen gaz ürün verimi artış göstermiştir. Piroliz işlemi 10 dk'lık reaksiyon süresinde gerçekleştirildiğinde Antep fıstığı kabuğu için %22,36 ve ceviz kabuğu için %25,11 olan gaz ürün verimi, reaksiyon süresi 50 dk'ya çıkarıldığında sırasıyla, %25,84 ve %28,34 değerlerine yükselmiştir. Reaksiyon sürelerinin 30, 40 ve 50 dk olduğu deneylerde katı ürün verimi iki biyokütle atık madde içinde neredeyse sabit bir değerde seyrettiğinden ve sıvı ürün verimleri düşüş gösterdiğinden, bu reaksiyon sürelerinde gaz ürün verimindeki artışın yoğunlaşabilecek uçucuların parçalanmasından kaynaklandığı söylenebilir.

Reaksiyon sürelerinin arttırılması katı ürün verimleri üzerinde belirgin bir etkiye sebep olmamıştır. Katı ürün verimi Antep fıstığı kabuğu ve ceviz kabuğu için sırasıyla ~%24,5 ve ~%27 değerlerinde sabit kalmıştır. Biyokütle maddelerin pirolizinde selüloz içeriğinin daha çok katran ve gaz ürün oluşumuna sebep olduğu bilinmektedir (Lv vd., 2010). Ayrıca ısıl kararlılığı selüloz ve hemiselüloza göre daha yüksek olan ligninin katı ürün (char) oluşumuna katkısı bilinmektedir (Velden vd., 2010). Ligninin ısıl yolla bozunması 300°C civarında başladığından ve 800°C'de dahi hala devam ettiğinden, 500°C'de gerçekleştirilen deneylerde reaksiyon süresi 10 dk'dan 50 dk'ya çıkarılsa da, çalışılan sıcaklıkta katı ürün oluşumu mevcut değerlerde kısıtlanmaktadır.

Literatürde, bu çalışmadaki sonuçlarla paralellik gösteren sonuçların elde edildiği çalışmalar bulunmaktadır. Paradela ve çalışma arkadaşları (2009), lastik, plastik ve ormansal atıkların piroliz işleminde reaksiyon süresi arttırıldıkça ürün verimlerinde belirgin bir artış gözlemlenemediklerini; gaz ürün miktarının süre arttırımı ile hafif bir artış gösterdiğini; sıvı ürün veriminin ise 15 dk'lık reaksiyon süresinde maksimum değerine ulaşmış sonraki artışlarda

düşüş gösterdiğini bildirmişlerdir. Bir başka çalışmada (Brossard vd., 2000) şeker kamışı briketlerinin yavaş pirolizinde reaksiyon süresinin etkisi 0-30 dk aralığında taranmış, maksimum sıvı ürün verimi elde edilebilmesi için düşük reaksiyon sürelerinde çalışılması gerektiği belirtilmiştir. Diğer bir çalışmada (Encinar vd., 1997b), mısır, üzüm, ayçiçeği ve tütün gibi tarımsal atıkların pirolizinde reaksiyon süresi 15-60 dk aralığında çalışılmış ve 30 dk üzerindeki reaksiyon sürelerinin ürün verimleri üzerinde belirgin bir etkisi olmadığı belirtilmiştir.

### 6.1.3 Süpürme gazı debisinin etkisi

Antep fıstığı kabuğu ve ceviz kabuğunun piroliz çalışmasında ürün verimleri üzerindeki bireysel etkisi incelenen üçüncü parametre süpürme gazı debisidir. Birçok farklı çalışmada da olduğu gibi (Encinar vd., 1997a; Pütün vd., 1999; Encinar vd., 2000; Yorgun vd., 2001a; Beis vd., 2002; Pütün vd., 2002; Zanzi vd., 2002; Chen vd., 2003; Müller-Hagedorn vd., 2003; Cetin vd., 2004; Onay ve Koçkar, 2004; Schröder, 2004; Guerrero vd., 2005; Pütün vd., 2005b; Haykiri-Acma, 2006) süpürme gazı olarak azot gazı kullanılmıştır. Bu çalışmada kullanılan piroliz sistemine benzer sistemlerin kullanıldığı çeşitli çalışmalarda farklı biyokütle maddelerin piroliz işlemlerinde kullanılan süpürme gazı debileri Çizelge 6.7’de gösterilmektedir. Bu değerler göz önüne alınarak, bu çalışmada kullanılan süpürme gazı debisi aralığı 50-450 ml/dk olarak belirlenmiştir.

Çizelge 6.7 Çeşitli piroliz çalışmalarında kullanılan süpürme gazı debileri

<b>Biyokütle atık madde</b>	<b>Süpürme gazı debisi (ml/dk)</b>	<b>Kaynak</b>
Ayçiçeği küspesi	25-400	Gerçel, 2002a; Yorgun vd., 2001a
Badem kabuğu	200	González vd., 2005
Fındık kabukları	50-400	Pütün vd., 1999
Kırmızı çam kabuğu	50-300	Şensöz ve Can, 2002
Kiraz çekirdeği	200	González vd., 2003
Kolza tohumu	50-400	Onay ve Koçkar, 2004
Mısır ve tütün artıkları	200	Encinar vd., 1997b
Pamuk çekirdeği	50-400	Pütün vd., 2006
Soya fasülyesi keki	50-400	Pütün vd., 2002
Yaban enginarı	100-300	Encinar vd., 2000
Zeytin atıkları	50-400	Pütün vd., 2005a

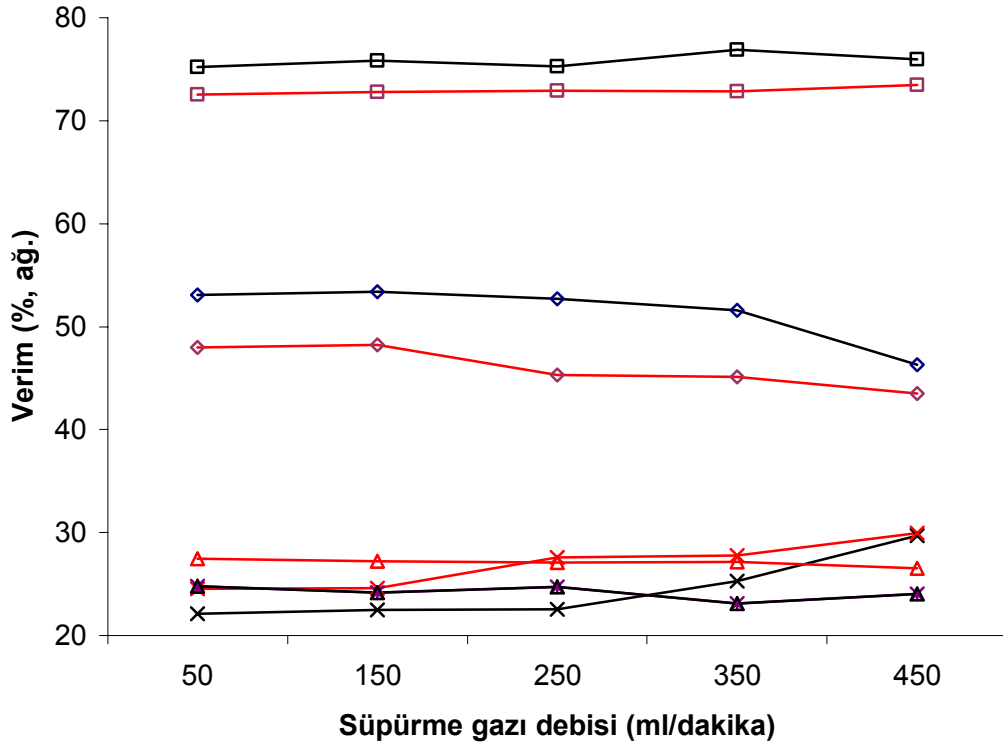


Süpürme gazı debisinin piroliz ürünlerinin verimleri üzerindeki etkisini gözlemek amacıyla sıcaklık ve reaksiyon süresi sabit tutulmuştur. Reaksiyon sıcaklığı 500°C ve reaksiyon süresi 30 dk iken, sırasıyla 50, 150, 250, 350 ve 450 ml/dk'lık süpürme gazı debileriyle çalışılmıştır. Deneyleerde kullanılan biyokütle madde miktarı 10 gr'dır. Isıtma hızı tüm deneyleerde 40°C/dk'dır. Elde edilen bulgular Çizelge 6.8 ve Şekil 6.3'te gösterilmektedir.

Çizelge 6.8 Süpürme gazı debisinin piroliz ürün verimleri üzerindeki etkisi

DENEY NO		SGD (ml/dk)	S (% ağı.)		G (% ağı.)		K (% ağı.)		TD (% ağı.)	
AK	CK		AK	CK	AK	CK	AK	CK	AK	CK
19	65	50	53,08	48,00	22,14	24,55	24,78	27,45	75,22	72,55
20	66	150	53,36	48,20	22,47	24,58	24,17	27,22	75,83	72,78
21*	67*	250	52,73	45,33	22,57	27,60	24,70	27,07	75,30	72,93
27	73	350	51,57	45,09	25,30	27,75	23,13	27,16	76,87	72,84
28	74	450	46,31	43,52	29,67	29,95	24,02	26,53	75,98	73,47

AK – Antep fıstığı kabuğu, CK – Ceviz kabuğu; \* aynı şartlarda tekrar edilen altı deneyin sonuçlarının ortalama değeri



— Antep fıstığı kabuğu, — Ceviz Kabuğu;  
□ – Toplam dönüşüm, ◇ - Sıvı ürün verimi, × - Gaz ürün verimi, Δ – Katı ürün verimi

Şekil 6.3 Süpürme gazı debisinin piroliz ürün verimleri üzerindeki etkisi

Süpürme gazı debisinin piroliz ürün verimleri etkisi incelendiğinde (Şekil 6.3), toplam dönüşümün bu parametrenin değiştirilmesinden etkilenmediği görülmektedir. Süpürme gazı debisi 50 ml/dk iken Antep fıstığı kabuğu ve ceviz kabuğu için sırasıyla %75,22 ve %72,55 olarak tespit edilen piroliz dönüşümü, süpürme gazı debisi 450 ml/dk'ya çıkarıldığında %75,98 ve %73,47 olarak hesaplanmıştır. 50-450 ml/dk arasındaki değerlerde toplam dönüşüm için düzenli bir artış gözlenmemiştir. Toplam dönüşüm temel olarak sıcaklık değişimlerinden etkilenmekte, süpürme gazı debisi toplam dönüşümü oluşturan gaz ve sıvı ürün verimlerinde belirleyici olmaktadır.

Sıvı ürün verimi, Antep fıstığı kabuğunun pirolizi 50 ml/dk debide çalışıldığında %53,08 iken debi 150 ml/dk'ya çıkarıldığında çok az bir artış göstererek %53,36 olmuştur. Debinin arttırılması ile sıvı ürün verimi düşüş göstererek 450 ml/dk'lık süpürme gazı debisinde %46,31'e gerilemiştir. Ceviz kabuğunun pirolizinde de benzer sonuç gözlenmiştir. 50 ml/dk azot gazı debisinde %48 olan sıvı ürün verimi, debinin 150 ml/dk'ya çıkartılmasıyla %48,20'ye çıkmış, daha sonraki debi arttırmalarında düşüş göstererek, 450 ml/dk değerinde %43,52'ye gerilemiştir. Piroliz esnasında gerçekleşen önemli olaylardan biri, yeni oluşan ve reaksiyon ortamından uzaklaştırılan sıcak piroliz buharlarının ayrışan katı ile etkileşmesidir. Bu etkileşim katı ürün oluşumuna sebep olan ekzotermik reaksiyonları da içerir. Süpürme gazı debisi piroliz esnasında oluşan buharların reaksiyon ortamında kalma süresini etkilediğinden; yüksek debilerde, oluşan ürünlerin reaksiyon ortamından hızla uzaklaştırılması sağlanır ve böylece katı ürün oluşumu ve parçalanma (kraking) gibi ikincil reaksiyonların gerçekleşmesi en az orana düşürülmüş olur (Beaumont ve Schwob, 1984; Williams ve Besler, 1993; Antal ve Varhegyi, 1995). Bu durum süpürme gaz debisinin 50 ml/dk'dan 150 ml/dk'ya çıkarılmasıyla sıvı ürün veriminin artışı açıklamaktadır. Diğer yandan, debinin daha da yüksek değerlere çıkartılmasıyla, piroliz buharlarının yoğunlaştırıcuda kalma süresi azalır ve buharlar yüksek oranda yoğunlaşmayan gazların da etkisiyle yoğunlaşmayabilir (Parihar vd., 2007). Bu mantıkla, debinin 450 ml/dk'ya çıkartılması ile sıvı ürün verimindeki düşüş açıklanabilir.

Gaz ürün verimi, iki biyokütle atık madde için de süpürme gazı debisinin arttırılmasıyla artış göstermiştir. 50 ml/dk süpürme gazı debisinde Antep fıstığı kabuğu ve ceviz kabuğu için %22,14 ve %24,55 olan gaz ürün verimi, debi 450 ml/dk'ya çıkartıldığında sırasıyla, %29,67 ve %29,95 değerlerine yükselmiştir. 50 ve 150 ml/dk'lık debilerin kullanıldığı deneylerde hem sıvı hem de gaz ürün veriminin artması, bu debilerdeki gaz ürün verimi artışının, yoğunlaşmayan buharların bozunmakta olan katı ile etkileşimlerinin ve ikincil parçalanma

reaksiyonlarının minimize edildiğini göstermektedir. 250-450 ml/dk debi aralığında gerçekleştirilen deneylerde, gaz ürün verimindeki artış, yukarıda yapılan açıklamaya ilaveten, yoğunlaşabilecek uçucuların yoğunlaştırıcuda kısa sürede kalmasından dolayı bu debilerde piroliz sistemini gaz ürün olarak terk ettiğini işaret etmektedir.

Katı ürün verimi süpürme gazı debisinin değiştirilmesiyle belirgin bir değişim göstermemiştir. 50 ml/dk debide Antep fıstığı kabuğu ve ceviz kabuğu için %24,78 ve %27,45 olan katı ürün verimi, 450 ml/dk değerinde süpürme gazı debisi ile çalışıldığında sırasıyla %24,02 ve %26,53 olarak saptanmıştır.

Literatürde, bu çalışmada elde edilen sonuçlarla paralellik gösteren sonuçlar bildirilmiştir. Zeytin küspesinin piroliz çalışmasında süpürme gazı debisinin 50 cm<sup>3</sup>/dk'dan 150 cm<sup>3</sup>/dk'ya çıkarılmasıyla yağ verimi artmış, ancak debinin 200 cm<sup>3</sup>/dk'ya yükseltilmesiyle biyoyağ verimi düşüş göstermiştir. Gaz ürün veriminin artan süpürme gazı debileriyle artış, katı ürün veriminin ise yaklaşık %3'lük bir düşüş gösterdiği kaydedilmiştir (Şensöz vd., 2006). Keten tohumu küspesinin pirolizinde süpürme gazı debisi 50 cm<sup>3</sup>/dk'dan 100 cm<sup>3</sup>/dk'ya çıkarıldığında, sıvı ürün veriminin arttığı ancak debinin daha da artırılması ile verimin artış göstermediği belirtilmiştir (Acıkgöz vd., 2004). Tsai ve çalışma arkadaşları (2007a) pirinç kabuklarının hızlı pirolizinde, sıvı ürün veriminin süpürme gazı debisinin 500 cm<sup>3</sup>/dk'dan 1500 cm<sup>3</sup>/dk'ya çıkarılması ile çok az bir artış gösterdiğini; ancak, ileri arttırmalarda belirgin bir değişim gözlemediklerini bildirmişlerdir. Onay ve arkadaşları (2001) kolza tohumunun hızlı pirolizinde, süpürme gazı debisini 25-400 cm<sup>3</sup>/dk aralığında çalışmışlar ve 50 cm<sup>3</sup>/dk'nın üzerindeki debilerde sıvı ürün veriminde değişim gözlemediklerini bildirmişlerdir. Uzun ve Sarioğlu (2009) mısır saplarının hızlı pirolizini katalizör varlığında farklı süpürme gazı debilerinde gerçekleştirerek, sıvı ürün veriminin 400 cm<sup>3</sup>/dk'ya kadar arttırılan debilerde artış gösterdiğini, daha sonraki arttırmalarda ise düşüş sergilediğini; gaz ürün veriminin ise 200 cm<sup>3</sup>/dk ve üstü debilerde artış gösterdiğini bildirmişlerdir. Onay ve Koçkar (2006) kolza tohumunun flaş pirolizinde, süpürme gazı debisinin 50 cm<sup>3</sup>/dk'dan 200 cm<sup>3</sup>/dk'ya çıkarılması ile yağ veriminin arttığını ve sonraki arttırmalarda düşüş gösterdiğini; katı ürün veriminin ise süpürme gazı debisinin değiştirilmesinden etkilenmediğini belirtmiştir. Kolza tohumu ile yapılan bir başka çalışmada (Özçimen ve Karaosmanoğlu, 2004) yavaş piroliz işleminde süpürme gazı debisinin 50-150 cm<sup>3</sup>/dk aralığında arttırılmasıyla katran veriminin arttığı, daha sonraki debilerde çok az bir düşüş gösterdiği; katı ürün veriminin ise süpürme gazı debisinin değiştirilmesinden etkilenmediği saptanmıştır. Kolza tohumunun diğer bir piroliz çalışmasında (Onay ve Koçkar, 2003), düşük ısıtma hızında süpürme gazı debisinin

50 cm<sup>3</sup>/dk'dan 200 cm<sup>3</sup>/dk'ya çıkarılmasıyla yağ verimi artarken gaz verimi düşüş; 200 cm<sup>3</sup>/dk'dan 400 cm<sup>3</sup>/dk'ya arttırılmasıyla ise yağ verimi düşerken gaz verimi artış göstermiştir. Katı ürün veriminin ise çalışılan süpürme gaz debisi aralığında belirgin bir değişim göstermediği belirtilmiştir.

## 6.2 Deneysel Tasarım

Çalışmanın ilk aşamasında seçilen parametrelerin bireysel etkileri tek değişkenli analiz yöntemi kullanılarak incelenmiştir. İkinci aşamada parametre değerlerinin aynı anda değiştirilmesi ile elde edilecek verimlerin göstereceği değişiklikleri saptamak amacıyla, çok değişkenli analiz yöntemleri olan deneysel tasarım yöntemleri uygulanmıştır. Bu aşamadaki deneyler geliştirilen deneysel tasarım planları çerçevesinde gerçekleştirilmiştir.

Bu çalışmada, deneysel tasarım yöntemleri olarak, farklı çalışmalarda (Borgund ve Barth, 1999; Zhuang vd., 2001; Karaca vd., 2002; Barbooti vd., 2004; Açıkalin vd., 2005; Aguiar vd., 2008; Gratuito vd., 2008; Özçimen ve Ersoy-Meriçboyu, 2008; Özyurtkan vd., 2008; He vd., 2009; Wiggers vd., 2009) da uygulanan 2<sup>k</sup> Faktöriyel Tasarım, Box-Behnken Tasarımı, Merkezi Bileşik Tasarım ve 3<sup>k</sup> Faktöriyel Tasarım yöntemleri seçilmiştir. Her bir deneysel tasarım planı aynı deneysel çalışma aralığına oturtularak elde edilen modelleri karşılaştırarak ilgili çalışma aralığındaki ürün verim dağılımlarını en doğru şekilde temsil eden yöntemi belirlemek amacıyla, birden fazla deneysel tasarım yöntemi uygulanmıştır. Bu şekilde, benzer çalışmalarda kullanılması uygun olabilecek bir deneysel tasarım yöntemi saptanarak, literatürde eksikliği farkedilen bir çalışmanın yapılacağı düşünülmüştür.

Bu çalışmada kullanılan tüm deneysel tasarım yöntemleri, elde edilen model denklemlerinin istatistiksel olarak incelenebilmesine olanak tanımaktadır. İncelenmek üzere seçilen parametreler aşağıdaki şekilde kodlanmıştır:

<i>Sıcaklık (T, °C)</i>	: $x_1$
<i>Reaksiyon süresi (RS, dk)</i>	: $x_2$
<i>Süpürme gazı debisi (SGD, ml/dk)</i>	: $x_3$

Bu faktörlerin çalışma aralıkları, literatür araştırmaları da göz önünde bulundurularak, sıcaklık için 350-650°C, reaksiyon süresi için 10-50 dk ve süpürme gazı debisi için 50-450 ml/dk olarak seçilmiştir. Çalışma aralıklarının belirlenmesinde faydalanılan kaynaklar Bölüm 6.1'de verilmiştir.

$2^k$  Faktöryel Tasarım için kodlamalar çalışma aralıklarının en düşük değerinde -1 ve en yüksek değerinde +1 olacak şekilde yapılmıştır. Box-Behnken Tasarımı, Merkezi Bileşik Tasarım ve  $3^k$  Faktöryel Tasarım için deneysel değerlerin kodlanmış değerleri Eşitlik (4.2)'den faydalanılarak hesaplanmıştır. Bu eşitlik temelinde Box-Behnken ve  $3^k$  Faktöryel Tasarım için elde edilen formüller Eşitlik (6.5)'de, Merkezi Bileşik Tasarım için elde edilen formüller ise Eşitlik (6.6)'da verilmektedir.

$$x_1 = \frac{T - 500}{150} \quad x_2 = \frac{RS - 30}{20} \quad x_3 = \frac{SGD - 250}{200} \quad (6.5)$$

$$x_1 = \frac{T - 500}{75} \quad x_2 = \frac{RS - 30}{10} \quad x_3 = \frac{SGD - 250}{100} \quad (6.6)$$

$2^k$  Faktöryel Tasarım için çalışma aralıklarının en düşük ve en yüksek değerlerine göre belirlenen ve Box-Behnken Tasarımı ile  $3^k$  Faktöryel Tasarım için Eşitlik (6.5)'ten, Merkezi Bileşik Tasarım için ise Eşitlik (6.6)'dan faydalanılarak hesaplanan seviye değerleri Çizelge 6.9'da verilmektedir.

Çizelge 6.9 Deneysel tasarım yöntemleri için incelenen faktörlerin seviye değerleri

SEVİYE	T (°C)	RS (dk)	SGD (ml/dk)
<i>2<sup>k</sup> Faktöryel Tasarım</i>			
-1	350	10	50
+1	650	50	450
<i>Box-Behnken Tasarımı</i>			
-1	350	10	50
0	500	30	250
+1	650	50	450
<i>Merkezi Bileşik Tasarım</i>			
-2	350	10	50
-1	425	20	150
0	500	30	250
+1	575	40	350
+2	650	50	450
<i>3<sup>k</sup> Faktöryel Tasarım</i>			
-1	350	10	50
0	500	30	250
+1	650	50	450

Deneysel tasarım planları gereği yapılan deneylerde elde edilen bulgular Çizelge 6.10, Çizelge 6.11, Çizelge 6.12 ve Çizelge 6.13'te verilmektedir.

Çizelge 6.10  $2^k$  Faktöryel Tasarıma uygun yapılan deneylerin sonuçları

DENEY NO	$x_1$	$x_2$	$x_3$	S		G		K		TD		
				(% , ağı.)		(% , ağı.)		(% , ağı.)		(% , ağı.)		
AK	CK			AK	CK	AK	CK	AK	CK	AK	CK	
1	47	-1	-1	-1	50,51	45,15	18,05	21,04	31,44	33,81	68,56	66,19
3	49	-1	-1	+1	49,44	44,40	20,38	21,91	30,18	33,69	69,82	66,31
7	53	-1	+1	-1	48,82	44,35	21,10	22,27	30,08	33,38	69,92	66,62
9	55	-1	+1	+1	48,58	43,01	21,52	23,99	29,90	33,00	70,10	67,00
38	84	+1	-1	-1	48,99	46,96	28,22	27,64	22,79	25,40	77,21	74,60
40	86	+1	-1	+1	48,78	43,90	29,14	31,50	22,08	24,60	77,92	75,40
44	90	+1	+1	-1	46,59	44,66	30,98	30,44	22,43	24,90	77,57	75,10
46	92	+1	+1	+1	45,73	40,55	32,52	34,80	21,75	24,65	78,25	75,35

AK – Antep fıstığı kabuğu, CK – Ceviz kabuğu.

Çizelge 6.11 Box-Behnken Tasarımına uygun yapılan deneylerin sonuçları

DENEY NO	$x_1$	$x_2$	$x_3$	S		G		K		TD		
				(% , ağı.)		(% , ağı.)		(% , ağı.)		(% , ağı.)		
AK	CK			AK	CK	AK	CK	AK	CK	AK	CK	
45	91	+1	+1	0	47,50	42,15	30,68	33,22	21,82	24,63	78,18	75,37
39	85	+1	-1	0	49,27	44,79	28,68	30,22	22,05	24,99	77,95	75,01
8	54	-1	+1	0	51,52	46,13	18,58	20,44	29,90	33,43	70,10	66,57
2	48	-1	-1	0	51,93	45,88	17,28	19,48	30,79	34,64	69,21	65,36
43	89	+1	0	+1	46,20	40,33	32,00	34,87	21,80	24,80	78,20	75,20
41	87	+1	0	-1	47,06	44,42	30,40	29,52	22,54	26,06	77,46	73,94
6	52	-1	0	+1	50,65	42,28	19,09	25,17	30,26	32,55	69,74	67,45
4	50	-1	0	-1	46,87	45,83	22,70	19,84	30,43	34,33	69,57	65,67
32	78	0	+1	+1	49,17	43,80	27,52	28,66	23,31	27,54	76,69	72,46
30	76	0	+1	-1	49,77	49,13	26,72	23,69	23,51	27,18	76,49	72,82
17	63	0	-1	+1	52,25	45,75	23,45	26,65	24,30	27,60	75,70	72,40
15	61	0	-1	-1	51,65	49,47	24,16	23,12	24,19	27,41	75,81	72,59
21	67	0	0	0	52,43	45,36	23,07	27,52	24,50	27,12	75,50	72,88
22	68	0	0	0	52,98	45,24	23,16	27,47	23,86	27,29	76,14	72,71
23	69	0	0	0	52,96	45,35	22,15	28,01	24,89	26,64	75,11	73,36
24	70	0	0	0	52,06	45,72	23,28	27,09	24,66	27,19	75,34	72,81
25	71	0	0	0	52,86	45,56	22,40	27,43	24,74	27,01	75,26	72,99

AK – Antep fıstığı kabuğu, CK – Ceviz kabuğu.

Çizelge 6.12 Merkezi Bileşik Tasarıma uygun yapılan deneylerin sonuçları

DENEY NO		$x_1$	$x_2$	$x_3$	S (%, ağı.)		G (%, ağı.)		K (%, ağı.)		TD (%, ağı.)	
AK	CK				AK	CK	AK	CK	AK	CK	AK	CK
10	56	-1	-1	-1	49,88	47,54	23,31	21,62	26,81	30,84	73,19	69,16
11	57	-1	-1	+1	49,76	44,08	23,28	26,15	26,96	29,77	73,04	70,23
13	59	-1	+1	-1	52,79	42,28	20,45	28,73	26,76	28,99	73,24	71,01
14	60	-1	+1	+1	42,71	46,37	30,43	24,10	26,86	29,53	73,14	70,47
33	79	+1	-1	-1	48,88	45,28	27,78	28,22	23,34	26,50	76,66	73,50
34	80	+1	-1	+1	46,53	43,53	31,20	30,15	22,27	26,32	77,73	73,68
36	82	+1	+1	-1	48,53	45,06	28,07	29,19	23,40	25,75	76,60	74,25
37	83	+1	+1	+1	49,25	42,64	26,36	31,04	24,39	26,32	75,61	73,68
5	51	-2	0	0	48,53	44,11	20,68	21,96	30,79	33,93	69,21	66,07
42	88	+2	0	0	47,77	42,23	29,81	31,92	22,42	25,85	77,58	74,15
16	62	0	-2	0	52,96	47,14	22,36	25,11	24,68	27,75	75,32	72,25
31	77	0	+2	0	50,13	44,67	25,84	28,34	24,03	26,99	75,97	73,01
19	65	0	0	-2	53,08	48,00	22,14	24,55	24,78	27,45	75,22	72,55
28	74	0	0	+2	46,31	43,52	29,67	29,95	24,02	26,53	75,98	73,47
21	72	0	0	0	52,43	44,73	23,07	28,05	24,50	27,22	75,50	72,78
23	67	0	0	0	52,96	45,36	22,15	27,52	24,89	27,12	75,11	72,88
22	68	0	0	0	52,98	45,24	23,16	27,47	23,86	27,29	76,14	72,71
24	69	0	0	0	52,06	45,35	23,28	28,01	24,66	26,64	75,34	73,36
25	70	0	0	0	52,86	45,72	22,40	27,09	24,74	27,19	75,26	72,81
26	71	0	0	0	53,09	45,56	21,36	27,43	25,55	27,01	74,45	72,99

AK – Antep fıstığı kabuğu, CK – Ceviz kabuğu.

### 6.3 Model Denklemlerinin Geliştirilmesi ve Uygunluğunun Kontrol Edilmesi

Deneysel tasarım ışığında yapılan deneylerden elde edilen cevapların, faktörlerin fonksiyonu olarak tanımlanıp, model denkleminin oluşturulması için çeşitli polinom modelleri kullanılır. Bu polinomlar, elde edilen sistem cevabının parametre değerlerinin aynı anda değiştirilmesinden nasıl etkilendiğini gösterir.  $2^k$  Faktöryel Tasarımlarda kullanılan model ve Merkezi Bileşik Tasarım gibi cevap yüzeyi verebilen tasarımlarda genellikle kullanılan model sırasıyla, Eşitlik (6.7) ve Eşitlik (6.8)'de verilmektedir (Box ve Draper, 1987; Rafiqul vd., 2000).

Çizelge 6.13 3<sup>k</sup> Faktöryel Tasarıma uygun yapılan deneylerin sonuçları

DENEY NO		x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>3</sub>	S (%, ağı.)		G (%, ağı.)		K (%, ağı.)		TD (%, ağı.)	
AK	CK				AK	CK	AK	CK	AK	CK	AK	CK
1	47	-1	-1	-1	50,51	45,15	18,05	21,04	31,44	33,81	68,56	66,19
3	49	-1	-1	+1	49,44	44,40	20,38	21,91	30,18	33,69	69,82	66,31
7	53	-1	+1	-1	48,82	44,35	21,10	22,27	30,08	33,38	69,92	66,62
9	55	-1	+1	+1	48,58	43,01	21,52	23,99	29,90	33,00	70,10	67,00
38	84	+1	-1	-1	48,99	46,96	28,22	27,64	22,79	25,40	77,21	74,60
40	86	+1	-1	+1	48,78	43,90	29,14	31,50	22,08	24,60	77,92	75,40
44	90	+1	+1	-1	46,59	44,66	30,98	30,44	22,43	24,90	77,57	75,10
46	92	+1	+1	+1	45,73	40,55	32,52	34,80	21,75	24,65	78,25	75,35
2	48	-1	-1	0	51,93	45,88	17,28	19,48	30,79	34,64	69,21	65,36
8	54	-1	+1	0	51,52	46,13	18,58	20,44	29,90	33,43	70,10	66,57
39	85	+1	-1	0	49,27	44,79	28,68	30,22	22,05	24,99	77,95	75,01
45	91	+1	+1	0	47,50	42,15	30,68	33,22	21,82	24,63	78,18	75,37
4	50	-1	0	-1	46,87	45,83	22,70	19,84	30,43	34,33	69,57	65,67
6	52	-1	0	+1	50,65	42,28	19,09	25,17	30,26	32,55	69,74	67,45
41	87	+1	0	-1	47,06	44,42	30,40	29,52	22,54	26,06	77,46	73,94
43	89	+1	0	+1	46,20	40,33	32,00	34,87	21,80	24,80	78,20	75,20
15	61	0	-1	-1	51,65	49,47	24,16	23,12	24,19	27,41	75,81	72,59
17	63	0	-1	+1	52,25	45,75	23,45	26,65	24,30	27,60	75,70	72,40
30	76	0	+1	-1	49,77	49,13	26,72	23,69	23,51	27,18	76,49	72,82
32	78	0	+1	+1	49,17	43,80	27,52	28,66	23,31	27,54	76,69	72,46
5	51	-1	0	0	48,53	44,11	20,68	21,96	30,79	33,93	69,21	66,07
42	88	+1	0	0	47,77	42,23	29,81	31,92	22,42	25,85	77,58	74,15
16	62	0	-1	0	52,96	47,14	22,36	25,11	24,68	27,75	75,32	72,25
31	77	0	+1	0	50,13	44,67	25,84	28,34	24,03	26,99	75,97	73,01
19	65	0	0	-1	53,08	48,00	22,14	24,55	24,78	27,45	75,22	72,55
28	74	0	0	+1	46,31	43,52	29,67	29,95	24,02	26,53	75,98	73,47
21	67	0	0	0	52,43	45,36	23,07	27,52	24,50	27,12	75,50	72,88
22	68	0	0	0	52,98	45,24	23,16	27,47	23,86	27,29	76,14	72,71
23	69	0	0	0	52,96	45,35	22,15	28,01	24,89	26,64	75,11	73,36
24	70	0	0	0	52,06	45,72	23,28	27,09	24,66	27,19	75,34	72,81
25	71	0	0	0	52,86	45,56	22,40	27,43	24,74	27,01	75,26	72,99

AK – Antep fıstığı kabuğu, CK – Ceviz kabuğu.



$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \sum_{j>i}^k \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^k \sum_{j>i}^k \sum_{k>j}^k \beta_{ijk} x_i x_j x_k \quad (6.7)$$

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j>i}^k \beta_{ij} x_i x_j \quad (6.8)$$

Burada Y, sistemin cevabı;  $\beta_0$ , sabit;  $\beta_i$ ,  $\beta_{ii}$ ,  $\beta_{ij}$ ,  $\beta_{ijk}$  her bir faktörün katsayısı;  $x_i$ ,  $x_j$ ,  $x_k$  ise kodlanmış değişkenler (faktörler),  $k$  ise faktör sayısıdır. Eşitlik (6.7) ve (6.8) üç faktör için düzenlenirse aşağıdaki eşitlikler elde edilir:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \beta_{123} x_1 x_2 x_3 \quad (6.9)$$

$$Y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \beta_{33} x_3^2 \quad (6.10)$$

Eşitlik (6.9)'da verilen model Üç Faktör Etkileşimli Model (3FI – 3 Factor Interaction), Eşitlik (6.10) ise İkinci Dereden Polinom (Quadratic) Modeli olarak isimlendirilir. Yeterli sayıda deney içeren deneysel tasarım yöntemlerinde kullanılabilen bir diğer model kübik modeldir ve açık hali Eşitlik (6.11)'de verilmektedir.

$$Y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \beta_{33} x_3^2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \beta_{111} x_1^3 + \beta_{222} x_2^3 + \beta_{333} x_3^3 + \beta_{123} x_1 x_2 x_3 + \beta_{112} x_1^2 x_2 + \beta_{113} x_1^2 x_3 + \beta_{122} x_1 x_2^2 + \beta_{133} x_1 x_3^2 + \beta_{223} x_2^2 x_3 + \beta_{233} x_2 x_3^2 \quad (6.11)$$

Bu çalışmada,  $2^k$  Faktöryel Tasarım ile model eldesi için Eşitlik (6.9), Box-Behnken ve Merkezi Bileşik Tasarım yöntemleri ile model eldesi için Eşitlik (6.10) eşitliği,  $3^k$  Faktöryel Tasarım ile model elde etmek içinse Eşitlik (6.11) kullanılmıştır.

Model oluşturmak için gerekli katsayıların hesaplanması amacıyla kullanılan regresyon analizinde, Design Expert yazılımı kullanılmıştır. Ürün verimlerinin hesaplanmasında yukarıda belirtilen polinomal ifadelerde, her bir katsayı için F-anlamlılık testi kapsamında, istenen kriter olan %90 önemlilik derecesini ( $\alpha = 0,1$ ) sağlamayan katsayıya ait terimler modelden çıkartılmıştır. F-anlamlılık testi Bölüm 4.4.3'te anlatıldığı şekilde yapılabilir. Ancak, bu çalışmada, kullanılan Design Expert yazılımı her bir katsayı için bu testi uygulayıp modelden çıkartılması gereken terimleri belirttiğinden, ayrıca bir hesaplama yapılmamıştır.

Deneysel elde edilen sonuçlar ile model denklemleri olarak elde edilen polinomlar arasındaki uygunluk derecesini anlayabilmek için *kalanların toplamına* ve *korelasyon katsayılarına* bakılmıştır. Kalanların toplamının ( $\sum e$ ) 0'a, korelasyon katsayısının ( $R$ ) ise 1'e

yakınlık derecesi, elde edilen model denklemlerinin sonuçları ile deneysel bulgular arasındaki yakınlık derecesini göstermiştir. Ayrıca, elde edilen bütün model denklemleri, istatistiksel anlamları açısından uygunluklarının test edilmesi amacıyla, varyans analizine (ANOVA) tabi tutulmuştur.

### 6.3.1 $2^k$ Faktöryel Tasarımla elde edilen modeller

#### 6.3.1.1 Toplam dönüşüm için model denklemleri

Şekil 4.1’de temsili olarak gösterilen faktöryel noktaların deneysel verileri kullanılarak, cevap fonksiyonunun (Eşitlik 6.9) katsayılarını veren regresyon analizi yapıldıktan ve F-anlamlılık testine uymayan terimler elendikten sonra toplam dönüşüm için geliştirilen model denklemleri Antep fıstığı kabuğu için Eşitlik (6.12)’de, ceviz kabuğu içinse Eşitlik (6.13)’te verilmektedir.

$$Y_{TDAFK} = 73,67 + 4,07x_1 + 0,29x_2 + 0,35x_3 \quad (6.12)$$

$$Y_{TDCK} = 70,82 + 4,29x_1 + 0,20x_2 + 0,19x_3 \quad (6.13)$$

Antep fıstığı kabuğu ve ceviz kabuğunun toplam dönüşüm model denklemleri için ( $Y_{TDAFK}$ ,  $Y_{TDCK}$ ), kalanların toplamı sırasıyla -0,01 ve 0,01, korelasyon katsayıları ise sırasıyla 0,997 ve 0,998 olarak bulunmuştur. Varyans analizinin sonuçları Çizelge 6.14’te gösterilmektedir.

Çizelge 6.14  $2^k$  Faktöryel Tasarımla elde edilen toplam dönüşüm denklemi için ANOVA analizi sonuçları

Madde	KAYNAK	SERBESTLİK DERECEŚİ ( $\nu$ )	KARELERİN TOPLAMI (SS)	ORTALAMA KARE (MS)	F ORANI
AK	MODEL	3	134,12	44,71	441,6
	KALAN	4	0,40	0,10	
	TOPLAM	7	134,52		
CK	MODEL	3	147,93	49,31	1057,85
	KALAN	4	0,19	0,05	
	TOPLAM	7	148,12		

Varyans analizi sonucunda Design Expert yazılımıyla Antep fıstığı kabuğu ve ceviz kabuğunun toplam dönüşüm modelleri için hesaplanan P değerleri (P value) 0,01’den küçük olduğu için elde edilen her iki model denklemi de %99 önem seviyesi şartını sağlamaktadır. Sağlanması istenen önem seviyesi %95 olduğundan, model denklemlerinde herhangi bir değişikliğe gidilmesine gerek olmadığına karar verilmiştir.

### 6.3.1.2 Sıvı ürün verimi için model denklemleri

Deneysel tasarıma uygun olarak yapılan deneylerde (Çizelge 6.10) elde edilen sıvı ürün verim değerleri regresyon analizine tabi tutulduktan ve F-anamlılık testine uymayan terimler elendikten sonra sıvı ürün verimleri için geliştirilen model denklemleri, Antep fıstığı kabuğu için Eşitlik (6.14)'te, ceviz kabuğu içinse Eşitlik (6.15)'de verilmektedir.

$$Y_{SAFK} = 48,43 - 0,91x_1 - 1,00x_2 - 0,30x_3 - 0,36x_1x_2 \quad (6.14)$$

$$Y_{SCK} = 44,12 - 0,11x_1 - 0,98x_2 - 1,16x_3 - 0,43x_1x_2 - 0,63x_1x_3 \quad (6.15)$$

Antep fıstığı kabuğu ve ceviz kabuğunun sıvı ürün verimi model denklemleri için ( $Y_{SAFK}$ ,  $Y_{SCK}$ ), kalanların toplamı sırasıyla 0,01 ve 0,02, korelasyon katsayıları ise sırasıyla 0,983 ve 0,984 olarak bulunmuştur. Varyans analizinin sonuçları Çizelge 6.15'te gösterilmektedir.

Çizelge 6.15 2<sup>k</sup> Faktöryel Tasarımla elde edilen sıvı ürün verimi denklemleri için ANOVA analizi sonuçları

Madde	KAYNAK	SERBESTLİK DERECESESİ (ν)	KARELERİN TOPLAMI (SS)	ORTALAMA KARE (MS)	F ORANI
AK	MODEL	4	16,35	4,09	43,01
	KALAN	3	0,29	0,10	
	TOPLAM	7	16,64		
CK	MODEL	5	23,21	4,64	25,60
	KALAN	2	0,36	0,18	
	TOPLAM	7	23,57		

Varyans analizi sonucunda Design Expert yazılımıyla Antep fıstığı kabuğu ve ceviz kabuğunun sıvı ürün verimi modelleri için hesaplanan P değerleri sırasıyla, 0,0056 ve 0,038'dir. Bu değerlere göre, ceviz kabuğu sıvı ürün verimi modeli için hesaplanan P değeri 0,05'ten küçük olduğu için %95, Antep fıstığı kabuğu içinse 0,01'den küçük olduğu için %99 önem seviyesi şartını sağlamaktadır. Sağlanması istenen önem seviyesi %95 olduğundan model denklemlerinde herhangi bir değişikliğe gidilmesine gerek olmadığına karar verilmiştir.

### 6.3.1.3 Gaz ürün verimi için model denklemleri

Deneysel tasarıma uygun olarak yapılan deneylerde (Çizelge 6.10) elde edilen gaz ürün verim değerleri regresyon analizine tabi tutulduktan ve F-anamlılık testine uymayan terimler elendikten sonra gaz ürün verimleri için geliştirilen model denklemleri, Antep fıstığı kabuğu için Eşitlik (6.16)'da, ceviz kabuğu içinse Eşitlik (6.17)'de verilmektedir.

$$Y_{GAFK} = 25,24 + 4,98x_1 + 1,29x_2 + 0,65x_3 \quad (6.16)$$

$$Y_{GCK} = 26,70 + 4,40x_1 + 1,18x_2 + 1,35x_3 + 0,35x_1x_2 + 0,70x_1x_3 \quad (6.17)$$

Antep fıstığı kabuğu ve ceviz kabuğunun gaz ürün verimi model denklemleri için ( $Y_{GAFK}$ ,  $Y_{GCK}$ ), kalanların toplamı sırasıyla -0,01 ve -0,01, korelasyon katsayıları ise sırasıyla 0,993 ve 0,998 olarak bulunmuştur. Varyans analizinin sonuçları Çizelge 6.16'da gösterilmektedir.

Çizelge 6.16 2<sup>k</sup> Faktöryel Tasarımla elde edilen gaz ürün verimi denklemi için ANOVA analizi sonuçları

Madde	KAYNAK	SERBESTLİK DERECEŚİ (v)	KARELERİN TOPLAMI (SS)	ORTALAMA KARE (MS)	F ORANI
AK	MODEL	3	214,84	71,61	191,74
	KALAN	4	1,49	0,37	
	TOPLAM	7	216,33		
CK	MODEL	5	185,23	37,05	304,74
	KALAN	2	0,24	0,12	
	TOPLAM	7	185,47		

Varyans analizi sonucunda Design Expert yazılımıyla Antep fıstığı kabuğu ve ceviz kabuğunun gaz ürün verimi modelleri için hesaplanan P değerleri sırasıyla, 0,0001 ve 0,0033'dür. Bu değerlere göre, gerek ceviz kabuğu sıvı ürün verimi modeli için hesaplanan P değeri gerekse Antep fıstığı kabuğu sıvı ürün verimi modeli için hesaplanan P değeri 0,01'den küçük olduğu için elde edilen iki model de %99 önem seviyesi şartını sağlamaktadır. Sağlanması istenen önem seviyesi %95 olduğundan model denklemlerinde herhangi bir değişikliğe gidilmesine gerek olmadığına karar verilmiştir.

#### 6.3.1.4 Katı ürün verimi için model denklemleri

Deneysel tasarıma uygun olarak yapılan deneylerde (Çizelge 6.10) elde edilen katı ürün verim değerleri regresyon analizine tabi tutulduktan ve F-anlamlılık testine uymayan terimler elendikten sonra katı ürün verimleri için geliştirilen model denklemleri, Antep fıstığı kabuğu için Eşitlik (6.18)'de, ceviz kabuğu içinse Eşitlik (6.19)'da verilmektedir.

$$Y_{KAFK} = 26,33 - 4,07x_1 - 0,29x_2 - 0,35x_3 \quad (6.18)$$

$$Y_{KCK} = 29,18 - 4,29x_1 - 0,20x_2 - 0,19x_3 \quad (6.19)$$

Antep fıstığı kabuğu ve ceviz kabuğunun katı ürün verimi model denklemleri için ( $Y_{KAFK}$ ,  $Y_{KCK}$ ), kalanların toplamı sırasıyla 0,01 ve -0,01, korelasyon katsayıları ise sırasıyla 0,997 ve 0,998 olarak bulunmuştur. Varyans analizinin sonuçları Çizelge 6.17'de gösterilmektedir.

Çizelge 6.17 2<sup>k</sup> Faktöryel Tasarımla elde edilen katı ürün verimi denklemi için ANOVA analizi sonuçları

Madde	KAYNAK	SERBESTLİK DERECESESİ (ν)	KARELERİN TOPLAMI (SS)	ORTALAMA KARE (MS)	F ORANI
AK	MODEL	3	134,12	44,71	441,59
	KALAN	4	0,40	0,10	
	TOPLAM	7	134,52		
CK	MODEL	3	147,93	49,31	1057,85
	KALAN	4	0,19	0,05	
	TOPLAM	7	148,12		

Varyans analizi sonucunda Design Expert yazılımıyla Antep fıstığı kabuğu ve ceviz kabuğunun katı ürün verimi modelleri için hesaplanan P değerleri 0,0001'den küçüktür. Her iki biyokütle atık maddenin katı ürün verimi modelleri için hesaplanan P değeri 0,01'den küçük olduğu için elde edilen iki model de %99 önem seviyesi şartını sağlamaktadır. Sağlanması istenen önem seviyesi %95 olduğundan model denklemlerinde herhangi bir değişikliğe gidilmesine gerek olmadığına karar verilmiştir.

### 6.3.2 Box-Behnken Tasarımıyla elde edilen modeller

#### 6.3.2.1 Toplam dönüşüm için model denklemleri

Şekil 4.3'te temsili olarak gösterilen noktaların deneysel verileri kullanılarak cevap fonksiyonunun katsayılarını veren regresyon analizi yapıldıktan ve F-anlamlılık testine uymayan terimler elendikten sonra toplam dönüşüm için geliştirilen model denklemleri, Antep fıstığı kabuğu için Eşitlik (6.20)'de, ceviz kabuğu içinse Eşitlik (6.21)'de verilmektedir.

$$Y_{TDAFK} = 75,47 + 4,15x_1 + 0,35x_2 + 0,13x_3 - 2,02x_1^2 + 0,41x_2^2 + 0,29x_3^2 \quad (6.20)$$

$$Y_{TDCK} = 72,78 + 4,31x_1 + 0,23x_2 + 0,31x_3 - 2,21x_1^2 \quad (6.21)$$

Antep fıstığı kabuğu ve ceviz kabuğunun toplam dönüşüm model denklemleri için ( $Y_{TDAFK}$ ,  $Y_{TDCK}$ ), kalanların toplamı sırasıyla 0,02 ve 0,01, korelasyon katsayıları ise sırasıyla

0,994 ve 0,981 olarak bulunmuştur. Varyans analizinin sonuçları Çizelge 6.18’de gösterilmektedir.

Çizelge 6.18 Box-Behnken Tasarımıyla elde edilen toplam dönüşüm denklemi için ANOVA analizi sonuçları

Madde	KAYNAK	SERBESTLİK DERECEŚİ ( $\nu$ )	KARELERİN TOPLAMI (SS)	ORTALAMA KARE (MS)	F ORANI
AK	MODEL	6	156,37	26,06	259,58
	KALAN	10	1,00	0,10	
	TOPLAM	16	157,37		
CK	MODEL	4	170,39	42,59	150,94
	KALAN	12	3,39	0,28	
	TOPLAM	16	173,78		

Varyans analizi sonucunda Design Expert yazılımıyla Antep fıstığı kabuğu ve ceviz kabuğunun toplam dönüşüm modelleri için hesaplanan P değerleri (P value) 0,0001’den küçük bulunmuştur. P değerleri 0,01’den küçük olduğundan elde edilen her iki model denklemi de %99 önem seviyesi şartını sağlamaktadır. Sağlanması istenen önem seviyesi %95 olduğundan model denklemlerinde herhangi bir değişikliğe gidilmesine gerek olmadığına karar verilmiştir.

### 6.3.2.2 Sıvı ürün verimi için model denklemleri

Deneysel tasarıma uygun olarak yapılan deneylerde (Çizelge 6.11) elde edilen sıvı ürün verim değerleri regresyon analizine tabi tutulduktan ve F-anlamlılık testine uymayan terimler elendikten sonra sıvı ürün verimleri için geliştirilen model denklemleri, Antep fıstığı kabuğu için Eşitlik (6.22)’de, ceviz kabuğu içinse Eşitlik (6.23)’te verilmektedir.

$$Y_{SAFK} = 52,74 - 1,37x_1 - 0,89x_2 + 0,37x_3 - 1,16x_1x_3 - 2,80x_1^2 - 2,14x_3^2 \quad (6.22)$$

$$Y_{SCK} = 45,46 - 1,05x_1 - 0,58x_2 - 2,09x_3 - 0,72x_1x_2 - 0,40x_2x_3 - 2,26x_1^2 + 1,56x_2^2 \quad (6.23)$$

Antep fıstığı kabuğu ve ceviz kabuğunun sıvı ürün verimi model denklemleri için ( $Y_{SAFK}$ ,  $Y_{SCK}$ ), kalanların toplamı sırasıyla 0,07 ve -0,03, korelasyon katsayıları ise sırasıyla 0,949 ve 0,989 olarak bulunmuştur. Varyans analizinin sonuçları Çizelge 6.19’da gösterilmektedir.

Çizelge 6.19 Box-Behnken Tasarımıyla elde edilen sıvı ürün verimi denklemi için ANOVA analizi sonuçları

Madde	KAYNAK	SERBESTLİK DERECESESİ ( $\nu$ )	KARELERİN TOPLAMI (SS)	ORTALAMA KARE (MS)	F ORANI
AK	MODEL	6	83,22	13,87	31,45
	KALAN	10	4,41	0,44	
	TOPLAM	16	87,63		
CK	MODEL	7	79,51	11,36	121,65
	KALAN	9	0,84	0,09	
	TOPLAM	16	80,35		

Varyans analizi sonucunda Design Expert yazılımıyla Antep fıstığı kabuğu ve ceviz kabuğunun sıvı ürün verimi modelleri için hesaplanan P değerleri 0,0001'den küçüktür. Her iki biyokütle atık maddenin sıvı ürün verimi modeli için hesaplanan P değeri 0,01'den küçük olduğu için %99 önem seviyesi şartı sağlanmaktadır. Sağlanması planlanan önem seviyesi %95 olduğundan model denklemlerinde herhangi bir değişikliğe gidilmesine gerek olmadığına karar verilmiştir.

### 6.3.2.3 Gaz ürün verimi için model denklemleri

Deneysel tasarıma uygun olarak yapılan deneylerde (Çizelge 6.11) elde edilen gaz ürün verim değerleri regresyon analizine tabi tutulduktan ve F-anlamlılık testine uymayan terimler elendikten sonra gaz ürün verimleri için geliştirilen model denklemleri, Antep fıstığı kabuğu için Eşitlik (6.24)'te, ceviz kabuğu içinse Eşitlik (6.25)'de verilmektedir.

$$Y_{GAFK} = 22,90 + 5,51x_1 + 1,24x_2 - 0,24x_3 + 1,30x_1x_3 + 0,80x_1^2 + 2,46x_3^2 \quad (6.24)$$

$$Y_{GCK} = 27,44 + 5,36x_1 + 0,82x_2 + 2,40x_3 + 0,51x_1x_2 - 1,75x_2^2 \quad (6.25)$$

Antep fıstığı kabuğu ve ceviz kabuğunun gaz ürün verimi model denklemleri için ( $Y_{GAFK}$ ,  $Y_{GCK}$ ), kalanların toplamı sırasıyla -0,06 ve -0,08, korelasyon katsayıları ise sırasıyla 0,984 ve 0,986 olarak bulunmuştur. Varyans analizinin sonuçları Çizelge 6.20'de gösterilmektedir.

Design Expert yazılımıyla Antep fıstığı kabuğu ve ceviz kabuğunun gaz ürün verimi modelleri için hesaplanan P değerleri 0,0001 değerinden küçüktür. Biyokütle atık maddelerin gaz ürün verimi modelleri için hesaplanan P değerleri 0,01'den küçük olduğu için elde edilen iki model de %99 önem seviyesi şartını sağlamaktadır. İstenen önem seviyesi %95 olduğundan model denklemlerinde bir değişiklik yapılmasına gerek olmadığına karar verilmiştir.

Çizelge 6.20 Box-Behnken Tasarımıyla elde edilen gaz ürün verimi denklemi için ANOVA analizi sonuçları

Madde	KAYNAK	SERBESTLİK DERECESESİ (v)	KARELERİN TOPLAMI (SS)	ORTALAMA KARE (MS)	F ORANI
AK	MODEL	6	291,99	48,67	100,06
	KALAN	10	4,86	0,49	
	TOPLAM	16	296,85		
CK	MODEL	5	295,40	59,08	155,76
	KALAN	11	4,17	0,38	
	TOPLAM	16	299,57		

#### 6.3.2.4 Katı ürün verimi için model denklemleri

Deneysel tasarıma uygun olarak yapılan deneylerde (Çizelge 6.11) elde edilen katı ürün verim değerleri regresyon analizine tabi tutulduktan ve F-anlamlılık testine uymayan terimler elendikten sonra katı ürün verimleri için geliştirilen model denklemleri, Antep fıstığı kabuğu için Eşitlik (6.26)'da, ceviz kabuğu içinse Eşitlik (6.27)'de verilmektedir.

$$Y_{KAFK} = 24,53 - 4,15x_1 - 0,35x_2 - 0,13x_3 + 2,02x_1^2 - 0,41x_2^2 - 0,29x_3^2 \quad (6.26)$$

$$Y_{KCK} = 27,22 - 4,31x_1 - 0,23x_2 - 0,31x_3 + 2,21x_1^2 \quad (6.27)$$

Antep fıstığı kabuğu ve ceviz kabuğunun katı ürün verimi model denklemleri için ( $Y_{KAFK}$ ,  $Y_{KCK}$ ), kalanların toplamı sırasıyla -0,02 ve -0,01, korelasyon katsayıları ise sırasıyla 0,994 ve 0,981 olarak bulunmuştur. Varyans analizinin sonuçları Çizelge 6.21'de gösterilmektedir.

Çizelge 6.21 Box-Behnken Tasarımıyla elde edilen katı ürün verimi denklemi için ANOVA analizi sonuçları

Madde	KAYNAK	SERBESTLİK DERECESESİ (v)	KARELERİN TOPLAMI (SS)	ORTALAMA KARE (MS)	F ORANI
AK	MODEL	6	156,37	26,06	259,58
	KALAN	10	1,00	0,10	
	TOPLAM	16	157,37		
CK	MODEL	4	170,39	42,59	150,94
	KALAN	12	3,39	0,28	
	TOPLAM	16	173,78		

Varyans analizi sonucunda Design Expert yazılımıyla Antep fıstığı kabuğu ve ceviz kabuğunun katı ürün verimi modelleri için hesaplanan P değerleri 0,0001'den küçüktür. Her iki biyokütle atık maddenin katı ürün verimi modelleri için hesaplanan P değeri 0,01'den



küçük olduğu için elde edilen iki model de %99 önem seviyesi şartını sağlamaktadır. Sağlanması istenen önem seviyesi %95 olduğundan model denklemlerinde herhangi bir değişikliğe gidilmesine gerek olmadığına karar verilmiştir.

### 6.3.3 Merkezi Bileşik Tasarımla elde edilen modeller

#### 6.3.3.1 Toplam dönüşüm için model denklemleri

Şekil 4.2’de temsili olarak gösterilen noktaların deneysel verileri kullanılarak cevap fonksiyonunun katsayılarını veren regresyon analizi yapıldıktan ve F-anlamlılık testine uymayan terimler elendikten sonra toplam dönüşüm için geliştirilen model denklemleri Antep fıstığı kabuğu için Eşitlik (6.28)’de, ceviz kabuğu içinse Eşitlik (6.29)’da verilmektedir.

$$Y_{TDAFK} = 75,41 + 1,91x_1 - 0,033x_2 + 0,072x_3 - 0,51x_1^2 \quad (6.28)$$

$$Y_{TDCK} = 72,81 + 1,90x_1 + 0,27x_2 + 0,12x_3 - 0,30x_2x_3 - 0,70x_1^2 \quad (6.29)$$

Antep fıstığı kabuğu ve ceviz kabuğunun toplam dönüşüm model denklemleri için ( $Y_{TDAFK}$ ,  $Y_{TDCK}$ ), kalanların toplamı sırasıyla 0,25 ve 0,01, korelasyon katsayıları ise sırasıyla 0,935 ve 0,979 olarak bulunmuştur. Varyans analizinin sonuçları Çizelge 6.22’de gösterilmektedir.

Çizelge 6.22 Merkezi Bileşik Tasarımla elde edilen toplam dönüşüm denklemi için ANOVA analizi sonuçları

Madde	KAYNAK	SERBESTLİK DERECEŚİ (v)	KARELERİN TOPLAMI (SS)	ORTALAMA KARE (MS)	F ORANI
AK	MODEL	5	73,37	14,67	131,78
	KALAN	14	1,56	0,11	
	TOPLAM	19	74,93		
CK	MODEL	4	65,46	16,37	53,57
	KALAN	15	4,58	0,31	
	TOPLAM	19	70,04		

Varyans analizi sonucunda Design Expert yazılımıyla Antep fıstığı kabuğu ve ceviz kabuğunun toplam dönüşüm modelleri için hesaplanan P değerleri (P value) 0,0001’den küçük bulunmuştur. P değerleri 0,01 den küçük olduğundan elde edilen her iki model denklemi de %99 önem seviyesi şartını sağlamaktadır. Sağlanması planlanan önem seviyesi %95 olduğundan model denklemlerinde herhangi bir değişikliğe gidilmesine gerek olmadığına karar verilmiştir.

### 6.3.3.2 Sıvı ürün verimi için model denklemleri

Deneysel tasarıma uygun olarak yapılan deneylerde (Çizelge 6.12) elde edilen sıvı ürün verim değerleri regresyon analizine tabi tutulduktan ve F-anamlılık testine uymayan terimler elendikten sonra sıvı ürün verimleri için geliştirilen model denklemleri, Antep fıstığı kabuğu için Eşitlik (6.30)'da, ceviz kabuğu içinse Eşitlik (6.31)'de verilmektedir.

$$Y_{SAFK} = 51,82 - 0,22x_1 - 0,46x_2 - 1,59x_3 - 1,22x_1^2 - 0,84x_3^2 \quad (6.30)$$

$$Y_{SCK} = 45,41 - 0,47x_1 - 0,56x_2 - 0,78x_3 - 0,60x_1x_3 + 0,86x_2x_3 - 0,61x_1^2 \quad (6.31)$$

Antep fıstığı kabuğu ve ceviz kabuğunun sıvı ürün verimi model denklemleri için ( $Y_{SAFK}$ ,  $Y_{SCK}$ ), kalanların toplamı sırasıyla -4,45 ve -0,84, korelasyon katsayıları ise sırasıyla 0,586 ve 0,749 olarak bulunmuştur. Varyans analizinin sonuçları Çizelge 6.23'te gösterilmektedir.

Çizelge 6.23 Merkezi Bileşik Tasarımla elde edilen sıvı ürün verimi denklemi için ANOVA analizi sonuçları

Madde	KAYNAK	SERBESTLİK DERECEŚİ ( $\nu$ )	KARELERİN TOPLAMI (SS)	ORTALAMA KARE (MS)	F ORANI
AK	MODEL	5	94,38	18,87	3,97
	KALAN	14	66,56	4,75	
	TOPLAM	19	160,94		
CK	MODEL	6	37,29	6,22	6,45
	KALAN	13	12,52	0,96	
	TOPLAM	19	49,81		

Varyans analizi sonucunda Design Expert yazılımıyla Antep fıstığı kabuğu ve ceviz kabuğunun sıvı ürün verimi modelleri için hesaplanan P değerleri sırasıyla 0,0188 ve 0,0025'tir. Ceviz kabuğunun sıvı ürün verimi modelinin P değeri 0,01'den küçük olduğu için bu model %99 önem seviyesi şartını sağlamaktadır. Antep fıstığı kabuğunun sıvı ürün veriminin P değeri ise 0,05'ten küçük olduğu için %95 önem seviyesi şartını sağlamaktadır. Sağlanması planlanan önem seviyesi %95 olduğundan model denklemlerinde herhangi bir değişikliğe gidilmesine gerek olmadığına karar verilmiştir.

### 6.3.3.3 Gaz ürün verimi için model denklemleri

Deneysel tasarıma uygun olarak yapılan deneylerde (Çizelge 6.12) elde edilen gaz ürün verim değerleri regresyon analizine tabi tutulduktan ve F-anamlılık testine uymayan terimler

elendikten sonra gaz ürün verimleri için geliştirilen model denklemleri, Antep fıstığı kabuğu için Eşitlik (6.32)'de, ceviz kabuğu içinse Eşitlik (6.33)'te verilmektedir.

$$Y_{GAFK} = 24,23 + 2,14x_1 + 0,42x_2 + 1,67x_3 + 0,76x_3^2 \quad (6.32)$$

$$Y_{GCK} = 27,33 + 2,37x_1 + 0,84x_2 + 0,91x_3 - 1,16x_2x_3 \quad (6.33)$$

Antep fıstığı kabuğu ve ceviz kabuğunun gaz ürün verimi model denklemleri için ( $Y_{GAFK}$ ,  $Y_{GCK}$ ), kalanların toplamı sırasıyla 4,74 ve 0,81, korelasyon katsayıları ise sırasıyla 0,591 ve 0,867 olarak bulunmuştur. Varyans analizinin sonuçları Çizelge 6.24'te gösterilmektedir.

Çizelge 6.24 Merkezi Bileşik Tasarımla elde edilen gaz ürün verimi denklemi için ANOVA analizi sonuçları

Madde	KAYNAK	SERBESTLİK DERECESESİ (v)	KARELERİN TOPLAMI (SS)	ORTALAMA KARE (MS)	F ORANI
AK	MODEL	4	136,25	34,06	5,42
	KALAN	15	94,34	6,29	
	TOPLAM	19	230,59		
CK	MODEL	4	124,84	31,21	24,55
	KALAN	15	19,07	1,27	
	TOPLAM	19	143,91		

Varyans analizi sonucunda Design Expert yazılımıyla Antep fıstığı kabuğu ve ceviz kabuğunun gaz ürün verimi modelleri için hesaplanan P değerleri sırasıyla 0,0067 ve <0,0001'dir. İki biyokütle atık maddenin de sıvı ürün verimi modelinin P değeri 0,01'den küçük olduğu için elde edilen modeller %99 önem seviyesi şartını sağlamaktadır. Sağlanması planlanan önem seviyesi %95 olduğundan model denklemlerinde herhangi bir değişikliğe gidilmesine gerek olmadığına karar verilmiştir.

#### 6.3.3.4 Katı ürün verimi için model denklemleri

Deneysel tasarıma uygun olarak yapılan deneylerde (Çizelge 6.12) elde edilen katı ürün verim değerleri regresyon analizine tabi tutulduktan ve F-anlamlılık testine uymayan terimler elendikten sonra katı ürün verimleri için geliştirilen model denklemleri, Antep fıstığı kabuğu için Eşitlik (6.34)'te, ceviz kabuğu içinse Eşitlik (6.35)'de verilmektedir.

$$Y_{KAFK} = 24,58 - 1,92x_1 + 0,046x_2 - 0,084x_3 + 0,51x_1^2 \quad (6.34)$$

$$Y_{KCK} = 27,19 - 1,90x_1 - 0,27x_2 - 0,12x_3 + 0,29x_2x_3 + 0,70x_1^2 \quad (6.35)$$

Antep fıstığı kabuğu ve ceviz kabuğunun katı ürün verimi model denklemleri için ( $Y_{KAFK}$ ,  $Y_{KCK}$ ), kalanların toplamı sırasıyla -0,25 ve -0,01, korelasyon katsayıları ise sırasıyla 0,932 ve 0,979 olarak bulunmuştur. Varyans analizinin sonuçları Çizelge 6.25'te gösterilmektedir.

Çizelge 6.25 Merkezi Bileşik Tasarımla elde edilen katı ürün verimi denklemi için ANOVA analizi sonuçları

Madde	KAYNAK	SERBESTLİK DERECESİ ( $\nu$ )	KARELERİN TOPLAMI (SS)	ORTALAMA KARE (MS)	F ORANI
AK	MODEL	4	66,23	16,56	51,12
	KALAN	15	4,86	0,32	
	TOPLAM	19	71,09		
CK	MODEL	5	73,34	14,67	131,78
	KALAN	14	1,56	0,11	
	TOPLAM	19	74,90		

Varyans analizi sonucunda Design Expert yazılımıyla Antep fıstığı kabuğu ve ceviz kabuğunun katı ürün verimi modelleri için hesaplanan P değerleri 0,0001'den küçüktür. Her iki biyokütle atık maddenin katı ürün verimi modelleri için hesaplanan P değeri 0,01'den küçük olduğu için elde edilen iki model de %99 önem seviyesi şartını sağlamaktadır. Sağlanması istenen önem seviyesi %95 olduğundan model denklemlerinde herhangi bir değişikliğe gidilmesine gerek olmadığına karar verilmiştir.

### 6.3.4 3<sup>k</sup> Faktöryel Tasarımla elde edilen modeller

#### 6.3.4.1 Toplam dönüşüm için model denklemleri

Deneysel tasarıma uygun olarak yapılan deneylerde (Çizelge 6.13) elde edilen toplam dönüşüm değerleri regresyon analizine tabi tutulduktan ve F-anlamlılık testine uymayan terimler elendikten sonra toplam dönüşüm için geliştirilen model denklemleri, Antep fıstığı kabuğu için Eşitlik (6.36)'da, ceviz kabuğu içinse Eşitlik (6.37)'de verilmektedir.

$$Y_{TDAFK} = 75,61 + 4,12x_1 + 0,32x_2 + 0,25x_3 - 2,09x_1^2 + 0,28x_2^2 \quad (6.36)$$

$$Y_{TDCK} = 72,79 + 4,02x_1 + 0,23x_2 + 0,45x_3 - 2,16x_1^2 + 0,32x_1^2x_3 + 0,38x_1x_2^2 - 0,58x_2^2x_3 \quad (6.37)$$

Antep fıstığı kabuğu ve ceviz kabuğunun toplam dönüşüm model denklemleri için ( $Y_{TDAFK}$ ,  $Y_{TDCK}$ ), kalanların toplamı sırasıyla -0,25 ve 0,05, korelasyon katsayıları ise sırasıyla 0,992 ve 0,993 olarak bulunmuştur. Varyans analizinin sonuçları Çizelge 6.26'da gösterilmektedir.

Çizelge 6.26 3<sup>k</sup> Faktöryel Tasarımla elde edilen toplam dönüşüm denklemi için ANOVA analizi sonuçları

Madde	KAYNAK	SERBESTLİK DERECESESİ ( $\nu$ )	KARELERİN TOPLAMI (SS)	ORTALAMA KARE (MS)	F ORANI
AK	MODEL	5	339,82	67,96	648,96
	KALAN	25	2,62	0,10	
	TOPLAM	30	342,44		
CK	MODEL	7	368,29	52,61	471,68
	KALAN	23	2,57	0,11	
	TOPLAM	30	370,86		

Varyans analizi sonucunda Design Expert yazılımıyla Antep fıstığı kabuğu ve ceviz kabuğunun toplam dönüşüm modelleri için hesaplanan P değerleri (P value) 0,0001'den küçük bulunmuştur. P değerleri 0,01'den küçük olduğundan elde edilen her iki model denklemi de %99 önem seviyesi şartını sağlamaktadır. Sağlanması planlanan önem seviyesi %95 olduğundan model denklemlerinde herhangi bir değişikliğe gidilmesine gerek olmadığına karar verilmiştir.

#### 6.3.4.2 Sıvı ürün verimi için model denklemleri

Deneysel tasarıma uygun olarak yapılan deneylerde (Çizelge 6.13) elde edilen sıvı ürün verim değerleri regresyon analizine tabi tutulduktan ve F-anlamlılık testine uymayan terimler elendikten sonra sıvı ürün verimleri için geliştirilen model denklemleri, Antep fıstığı kabuğu için Eşitlik (6.38)'de, ceviz kabuğu içinse Eşitlik (6.39)'da verilmektedir.

$$Y_{SAFK} = 52,15 - 1,05x_1 - 1,00x_2 - 1,13x_3 - 2,51x_1^2 - 1,56x_3^2 + 1,17x_1^2x_3 \quad (6.38)$$

$$Y_{SCK} = 45,53 - 1,16x_1 - 0,83x_2 - 2,25x_3 - 0,53x_1x_2 - 0,47x_1x_3 - 2,33x_1^2 + 1,13x_2^2 + 0,85x_1^2x_3 + 0,81x_1x_3^2 \quad (6.39)$$

Antep fıstığı kabuğu ve ceviz kabuğunun sıvı ürün verimi model denklemleri için ( $Y_{SAFK}$ ,  $Y_{SCK}$ ), kalanların toplamı sırasıyla -0,04 ve 0,01, korelasyon katsayıları ise sırasıyla 0,753 ve 0,933 olarak bulunmuştur. Varyans analizinin sonuçları Çizelge 6.27'de gösterilmektedir.

Çizelge 6.27 3<sup>k</sup> Faktöryel Tasarımla elde edilen sıvı ürün verimi denklemi için ANOVA analizi sonuçları

Madde	KAYNAK	SERBESTLİK DERECEŚİ (v)	KARELERİN TOPLAMI (SS)	ORTALAMA KARE (MS)	F ORANI
AK	MODEL	6	123,89	20,65	12,19
	KALAN	24	40,66	1,69	
	TOPLAM	30	164,55		
CK	MODEL	9	124,86	13,87	32,39
	KALAN	21	8,99	0,43	
	TOPLAM	30	133,85		

Varyans analizi sonucunda Design Expert yazılımıyla Antep fıstığı kabuğu ve ceviz kabuğunun sıvı ürün verimi modelleri için hesaplanan P değerleri 0,0001'den küçüktür. İki biyokütle atık maddenin de sıvı ürün verimi modelinin P değeri 0,01'den küçük olduğu için modeller %99 önem seviyesi şartını sağlamaktadır. Sağlanması planlanan önem seviyesi %95 olduğundan model denklemlerinde herhangi bir değişikliğe gidilmesine gerek olmadığına karar verilmiştir.

#### 6.3.4.3 Gaz ürün verimi için model denklemleri

Deneysel tasarıma uygun olarak yapılan deneylerde (Çizelge 6.13) elde edilen gaz ürün verim değerleri regresyon analizine tabi tutulduktan ve F-anamlılık testine uymayan terimler elendikten sonra gaz ürün verimleri için geliştirilen model denklemleri, Antep fıstığı kabuğu için Eşitlik (6.40)'ta, ceviz kabuğu içinse Eşitlik (6.41)'de verilmektedir.

$$Y_{GAFK} = 23,69 + 5,17x_1 + 1,32x_2 + 0,60x_3 + 1,85x_3^2 \quad (6.40)$$

$$Y_{GCK} = 27,33 + 5,58x_1 + 1,07x_2 + 2,68x_3 + 0,40x_1x_2 + 0,47x_1x_3 - 1,08x_2^2 - 1,03x_1x_3^2 - 1,07x_2^2x_3 \quad (6.41)$$

Antep fıstığı kabuğu ve ceviz kabuğunun gaz ürün verimi model denklemleri için ( $Y_{GAFK}$ ,  $Y_{GCK}$ ), kalanların toplamı sırasıyla 0,04 ve 0,03, korelasyon katsayıları ise sırasıyla 0,913 ve 0,977 olarak bulunmuştur. Varyans analizinin sonuçları Çizelge 6.28'de gösterilmektedir.

Çizelge 6.28 3<sup>k</sup> Faktöryel Tasarımla elde edilen gaz ürün verimi denklemi için ANOVA analizi sonuçları

Madde	KAYNAK	SERBESTLİK DERECESİ (ν)	KARELERİN TOPLAMI (SS)	ORTALAMA KARE (MS)	F ORANI
AK	MODEL	4	544,73	136,18	67,85
	KALAN	26	52,18	2,01	
	TOPLAM	30	596,91		
CK	MODEL	8	542,80	67,85	119,49
	KALAN	22	12,49	0,57	
	TOPLAM	30	555,29		

Design Expert yazılımıyla Antep fıstığı kabuğu ve ceviz kabuğunun gaz ürün verimi modelleri için hesaplanan P değerleri 0,0001'den küçüktür. İki biyokütle atık maddenin de sıvı ürün verimi modelinin P değeri 0,01'den küçük olduğu için modeller %99 önem seviyesi şartını sağlamaktadır. Sağlanması planlanan önem seviyesi %95 olduğundan model denklemlerinde herhangi bir değişikliğe gidilmesine gerek olmadığına karar verilmiştir.

#### 6.3.4.4 Katı ürün verimi için model denklemleri

Deneysel tasarıma uygun olarak yapılan deneylerde (Çizelge 6.13) elde edilen katı ürün verim değerleri regresyon analizine tabi tutulduktan ve F-anlamlılık testine uymayan terimler elendikten sonra katı ürün verimleri için geliştirilen model denklemleri, Antep fıstığı kabuğu için Eşitlik (6.42)'de, ceviz kabuğu içinse Eşitlik (6.43)'te verilmektedir.

$$Y_{KAFK} = 24,39 - 4,12x_1 - 0,32x_2 - 0,26x_3 + 2,09x_1^2 - 0,28x_2^2 \quad (6.42)$$

$$Y_{KCK} = 27,21 - 4,02x_1 - 0,23x_2 - 0,45x_3 + 2,16x_1^2 - 0,32x_1^2x_3 - 0,38x_1x_2^2 + 0,58x_2^2x_3 \quad (6.43)$$

Antep fıstığı kabuğu ve ceviz kabuğunun katı ürün verimi model denklemleri için ( $Y_{KAFK}$ ,  $Y_{KCK}$ ), kalanların toplamı sırasıyla 0,25 ve -0,05, korelasyon katsayısı ise sırasıyla 0,992 ve 0,993 olarak bulunmuştur. Varyans analizinin sonuçları Çizelge 6.29'da gösterilmektedir.

Varyans analizi sonucunda Design Expert yazılımıyla Antep fıstığı kabuğu ve ceviz kabuğunun katı ürün verimi modelleri için hesaplanan P değerleri 0,0001'den küçüktür. Her iki biyokütle atık maddenin katı ürün verimi modelleri için hesaplanan P değeri 0,01'den küçük olduğu için elde edilen iki model de %99 önem seviyesi şartını sağlamaktadır. Sağlanması istenen önem seviyesi %95 olduğundan model denklemlerinde herhangi bir değişikliğe gidilmesine gerek olmadığına karar verilmiştir.

Çizelge 6.29 3<sup>k</sup> Faktöryel Tasarımla elde edilen katı ürün verimi denklemi için ANOVA analizi sonuçları

Madde	KAYNAK	SERBESTLİK DERECESESİ ( $\nu$ )	KARELERİN TOPLAMI (SS)	ORTALAMA KARE (MS)	F ORANI
AK	MODEL	5	339,82	67,96	648,96
	KALAN	25	2,62	0,10	
	TOPLAM	30	342,44		
CK	MODEL	7	368,29	52,61	471,68
	KALAN	23	2,57	0,11	
	TOPLAM	30	370,86		

İstatistiksel inceleme sonucunda farklı deneysel tasarım yöntemleri ile elde edilen tüm modellerin %95 önem seviyesinde olduğu görülmektedir. Türetilen modeller toplu olarak Çizelge 6.30'da verilmektedir. Modeller toplu olarak karşılaştırıldığında, farklı deneysel tasarımlardan elde edilen modellerdeki ana etkilerin ( $x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_3$ ) katsayı işaretlerinde bazı farklılıklar göze çarpmaktadır. Bu durum çok düşük katsayıya sahip ana etkilerde gözlemlendiğinden sistematik olmayan deneysel hatalara bağlanabilir.

### 6.3.5 Elde edilen modellerin kontrol deneyleri kullanılarak karşılaştırılması

Bölüm 6.3'te elde edilen sonuçlar, elde edilen tüm deneysel tasarım modellerinin istatistiksel olarak aranan %95 önem seviyesi şartını sağladığını göstermektedir. Çalışmanın bu kısmında, elde edilen tüm deneysel bulguları en doğru şekilde temsil eden model denklemlerinin hangi deneysel tasarım yöntemi ile elde edildiğini belirlemek amacıyla, modellerin türetilmesinde kullanılmamış olan kontrol deneylerinin bulguları türetilen model denklemlerinden hesaplanan sonuçlarla karşılaştırılmıştır (Çizelge 6.31, 6.32, 6.33 ve 6.34). Modeller kullanılarak hesaplanan değerlerle kontrol deneylerinde elde edilen bulgular kullanılarak, her bir model için minimum, maksimum ve ortalama hatalar belirlenmiş, en düşük hata değerlerini veren model ve ilgili deneysel tasarım yöntemi saptanmıştır.

Toplam dönüşüm değerleri için farklı deneysel tasarım yöntemlerinden elde edilen modeller kullanılarak hesaplanan değerler, kontrol deneylerine ait bulgular ve % hata olarak verilen bu değerler arasındaki farklar Çizelge 6.31'de gösterilmektedir. 2<sup>k</sup> Faktöryel Tasarımdan elde edilen toplam dönüşüm modelinden (model 1) elde edilen değerlerdeki minimum, maksimum ve ortalama hata değerleri sırasıyla, %0,31, %3,94 ve %2,46 olarak bulunmuştur. Box-Behnken Tasarımı kullanılarak elde edilen toplam dönüşüm modelinde (model 2) minimum hata %0,08, maksimum hata %1,64, ortalama hata ise %0,49'dur. Bu değerler Merkezi Bileşik Tasarımdan türetilen model denklemi için (model 3) %0,03, %1,81 ve



%0,46; 3<sup>k</sup> Faktöryel Tasarımdan elde edilen model denklemi (model 4) içinse %0,01, %1,48 ve %0,44'tür. Bu sonuçlar ışığında, kontrol deneylerinde elde edilen bulgulara en yakın

Çizelge 6.30 Türetilen modeller

2 <sup>k</sup> Faktöryel Tasarım modelleri
Antep fıstığı kabuğu
$Y_{TDAFK} = 73,67 + 4,07x_1 + 0,29x_2 + 0,35x_3$ $Y_{SAFK} = 48,43 - 0,91x_1 - 1,00x_2 - 0,30x_3 - 0,36x_1x_2$ $Y_{GAFK} = 25,24 + 4,98x_1 + 1,29x_2 + 0,65x_3$ $Y_{KA FK} = 26,33 - 4,07x_1 - 0,29x_2 - 0,35x_3$
Ceviz kabuğu
$Y_{TDCK} = 70,82 + 4,29x_1 + 0,20x_2 + 0,19x_3$ $Y_{SCK} = 44,12 - 0,11x_1 - 0,98x_2 - 1,16x_3 - 0,43x_1x_2 - 0,63x_1x_3$ $Y_{GCK} = 26,70 + 4,40x_1 + 1,18x_2 + 1,35x_3 + 0,35x_1x_2 + 0,70x_1x_3$ $Y_{KCK} = 29,18 - 4,29x_1 - 0,20x_2 - 0,19x_3$
Box-Behnken Tasarım modelleri
Antep fıstığı kabuğu
$Y_{TDAFK} = 75,47 + 4,15x_1 + 0,35x_2 + 0,13x_3 - 2,02x_1^2 + 0,41x_2^2 + 0,29x_3^2$ $Y_{SAFK} = 52,74 - 1,37x_1 - 0,89x_2 + 0,37x_3 - 1,16x_1x_3 - 2,80x_1^2 - 2,14x_3^2$ $Y_{GAFK} = 22,90 + 5,51x_1 + 1,24x_2 - 0,24x_3 + 1,30x_1x_3 + 0,80x_1^2 + 2,46x_3^2$ $Y_{KA FK} = 24,53 - 4,15x_1 - 0,35x_2 - 0,13x_3 + 2,02x_1^2 - 0,41x_2^2 - 0,29x_3^2$
Ceviz kabuğu
$Y_{TDCK} = 72,78 + 4,31x_1 + 0,23x_2 + 0,31x_3 - 2,21x_1^2$ $Y_{SCK} = 45,46 - 1,05x_1 - 0,58x_2 - 2,09x_3 - 0,72x_1x_2 - 0,40x_2x_3 - 2,26x_1^2 + 1,56x_2^2$ $Y_{GCK} = 27,44 + 5,36x_1 + 0,82x_2 + 2,40x_3 + 0,51x_1x_2 - 1,75x_2^2$ $Y_{KCK} = 27,22 - 4,31x_1 - 0,23x_2 - 0,31x_3 + 2,21x_1^2$
Merkezi Bileşik Tasarım modelleri
Antep fıstığı kabuğu
$Y_{TDAFK} = 75,41 + 1,91x_1 - 0,033x_2 + 0,072x_3 - 0,51x_1^2$ $Y_{SAFK} = 51,82 - 0,22x_1 - 0,46x_2 - 1,59x_3 - 1,22x_1^2 - 0,84x_3^2$ $Y_{GAFK} = 24,23 + 2,14x_1 + 0,42x_2 + 1,67x_3 + 0,76x_3^2$ $Y_{KA FK} = 24,58 - 1,92x_1 + 0,046x_2 - 0,084x_3 + 0,51x_1^2$
Ceviz kabuğu
$Y_{TDCK} = 72,81 + 1,90x_1 + 0,27x_2 + 0,12x_3 - 0,30x_2x_3 - 0,70x_1^2$ $Y_{SCK} = 45,41 - 0,47x_1 - 0,56x_2 - 0,78x_3 - 0,60x_1x_3 + 0,86x_2x_3 - 0,61x_1^2$ $Y_{GCK} = 27,33 + 2,37x_1 + 0,84x_2 + 0,91x_3 - 1,16x_2x_3$ $Y_{KCK} = 27,19 - 1,90x_1 - 0,27x_2 - 0,12x_3 + 0,29x_2x_3 + 0,70x_1^2$

Çizelge 6.30 (devam)

3 <sup>k</sup> Faktöryel Tasarım modelleri
Antep fıstığı kabuğu
$Y_{TDAFK} = 75,61 + 4,12x_1 + 0,32x_2 + 0,25x_3 - 2,09x_1^2 + 0,28x_2^2$
$Y_{SAFK} = 52,15 - 1,05x_1 - 1,00x_2 - 1,13x_3 - 2,51x_1^2 - 1,56x_3^2 + 1,17x_1^2x_3$
$Y_{GAFK} = 23,69 + 5,17x_1 + 1,32x_2 + 0,60x_3 + 1,85x_3^2$
$Y_{KAfk} = 24,39 - 4,12x_1 - 0,32x_2 - 0,26x_3 + 2,09x_1^2 - 0,28x_2^2$
Ceviz kabuğu
$Y_{TDCK} = 72,79 + 4,02x_1 + 0,23x_2 + 0,45x_3 - 2,16x_1^2 + 0,32x_1^2x_3 + 0,38x_1x_2^2 - 0,58x_2^2x_3$
$Y_{SCK} = 45,53 - 1,16x_1 - 0,83x_2 - 2,25x_3 - 0,53x_1x_2 - 0,47x_1x_3 - 2,33x_1^2 + 1,13x_2^2$ $+ 0,85x_1^2x_3 + 0,81x_1x_3^2$
$Y_{GCK} = 27,33 + 5,58x_1 + 1,07x_2 + 2,68x_3 + 0,40x_1x_2 + 0,47x_1x_3 - 1,08x_2^2 - 1,03x_1x_3^2$ $- 1,07x_2^2x_3$
$Y_{KCK} = 27,21 - 4,02x_1 - 0,23x_2 - 0,45x_3 + 2,16x_1^2 - 0,32x_1^2x_3 - 0,38x_1x_2^2 + 0,58x_2^2x_3$

değerleri veren model denklemini 3<sup>k</sup> Faktöryel Tasarımdan elde edilen model denklemdir (model 4). Merkezi Bileşik Tasarım ve Box-Behnken Tasarımından elde edilen model denklemleri, 3<sup>k</sup> Faktöryel Tasarımdan elde edilen model denklemine yakın hassasiyette sonuçlar vermiş, en yüksek hata yüzdelerine ise 2<sup>k</sup> Faktöryel Tasarımdan türetilen model denkleminde rastlanmıştır.

Çizelge 6.32’de türetilen sıvı ürün verimi modellerinden hesaplanan değerler, kontrol deneylerine ait bulgular ve % hata cinsinden verilen aralarındaki farklar gösterilmektedir. 2<sup>k</sup> Faktöryel Tasarımdan elde edilen sıvı ürün verimi modeli (model 1) için bulunan minimum, maksimum ve ortalama hata değerleri sırasıyla, %0,79, %7,26 ve %4,11’dir. Bu değerler Box-Behnken Tasarımı kullanarak türetilen sıvı ürün verimi modeli için (model 2) daha düşük değerler olup %0,09, %4,02 ve %1,98 olarak hesaplanmıştır. Merkezi Bileşik Tasarımdan elde edilen sıvı ürün verimi modeli için (model 3) minimum hata %0,00, maksimum hata %4,23 ve ortalama hata ise %1,75’tir. 3<sup>k</sup> Faktöryel Tasarım ile türetilen model (model 4) için hesaplanan bu değerler %0,03, %3,30 ve %1,46’dır. Bu sonuçlara göre kontrol deneylerine ait bulguları en doğru şekilde temsil eden model 3<sup>k</sup> Faktöryel Tasarımdan elde edilen modeldir (model 4). Merkezi Bileşik Tasarım ve Box-Behnken Tasarımından türetilen modeller, 3<sup>k</sup> Faktöryel Tasarımdan elde edilen model denklemine yakın hassasiyette sonuçlar vermiştir ve daha az deney yapılarak gerçekleştirildiklerinden kullanımları uygundur. 2<sup>k</sup> Faktöryel Tasarımdan elde edilen sıvı ürün verimi modeli ise en yüksek hata değerlerini veren model olarak saptanmıştır.

Çizelge 6.31 Türetilen toplam dönüşüm modellerinden hesaplanan değerlerin kontrol deneylerine ait bulgularla karşılaştırılması

Kontrol deneyleri şartları	Deneysel bulgular	Model 1		Model 2		Model 3		Model 4											
		AK	CK	AK	CK	AK	CK	AK	CK										
T(°C)	RS SGD (ml/dk)																		
500	30	75,83	72,78	73,50	70,73	3,08	2,82	75,48	72,63	0,46	0,21	75,34	72,69	0,65	0,12	75,49	72,57	0,45	0,30
500	30	76,87	72,84	73,85	70,92	3,94	2,64	75,61	72,94	1,64	0,13	75,48	72,93	1,81	0,12	75,74	73,02	1,48	0,24
500	20	75,53	73,02	73,53	70,72	2,65	3,15	75,40	72,67	0,18	0,49	75,44	72,54	0,12	0,66	75,52	72,68	0,01	0,47
500	40	75,43	72,84	73,82	70,92	2,14	2,64	75,75	72,90	0,42	0,08	75,38	73,08	0,07	0,33	75,84	72,91	0,54	0,09
425	30	73,01	70,33	71,64	68,68	1,88	2,35	72,89	70,07	0,16	0,37	72,99	70,21	0,03	0,17	73,03	70,24	0,02	0,13
575	30	77,12	73,19	75,71	72,97	1,83	0,31	77,04	74,38	0,10	1,63	76,81	74,01	0,40	1,12	77,15	74,26	0,04	1,46

T=Sıcaklık, RS=Reaksiyon süresi, SGD=Süpürme gazı debisi, AK=Antep fıstığı kabuğu, CK=Ceviz kabuğu, Model 1=2<sup>k</sup> Faktöryel Tasarımla türetilen model, Model 2=Box-Behnken Tasarımla türetilen model, Model 3=Merkezi Bileşik Tasarımla türetilen model, Model 4=3<sup>k</sup> Faktöryel Tasarımla türetilen model.

Çizelge 6.32 Türetilen sıvı ürün verimi modellerinden hesaplanan değerlerin kontrol deneylerine ait bulgularla karşılaştırılması

Kontrol deneyleri şartları	Deneysel bulgular	Model 1		Model 2		Model 3		Model 4											
		AK	CK	AK	CK	AK	CK	AK	CK										
T(°C)	RS SGD (ml/dk)																		
500	30	53,36	48,20	48,58	44,70	0,79	7,26	52,02	46,51	2,51	3,52	52,57	46,19	1,48	4,17	52,72	46,66	1,21	3,21
500	30	51,57	45,09	48,28	43,54	6,38	3,44	52,39	44,42	1,59	1,50	49,39	44,63	4,23	1,02	51,59	44,41	0,03	1,52
500	20	53,08	47,39	48,93	44,61	3,25	5,87	53,19	46,14	0,20	2,64	52,28	45,97	1,51	3,00	52,26	46,23	1,54	2,45
500	40	51,16	44,85	47,93	43,63	6,87	2,72	52,30	45,56	2,22	1,58	51,36	44,85	0,39	0,00	51,26	45,40	0,20	1,22
425	30	51,52	45,38	48,89	44,18	5,11	2,66	52,73	45,42	2,34	0,09	50,82	45,27	1,36	0,24	52,05	45,53	1,02	0,33
575	30	49,37	45,02	47,98	44,07	2,83	2,12	51,36	44,37	4,02	1,44	50,38	44,33	2,05	1,53	51,00	44,37	3,30	1,45

T=Sıcaklık, RS=Reaksiyon süresi, SGD=Süpürme gazı debisi, AK=Antep fıstığı kabuğu, CK=Ceviz kabuğu, Model 1=2<sup>k</sup> Faktöryel Tasarımla türetilen model, Model 2=Box-Behnken Tasarımla türetilen model, Model 3=Merkezi Bileşik Tasarımla türetilen model, Model 4=3<sup>k</sup> Faktöryel Tasarımla türetilen model.

Çizelge 6.33 Türettilen gaz ürün verimi modellerinden hesaplanan değerlerin kontrol deneylerine ait bulgularla karşılaştırılması

Kontrol deneyleri şartları	Deneysel bulgular	Model 1		Model 2		Model 3		Model 4											
		AK	CK	AK	CK	AK	CK	AK	CK										
T(°C)	RS SGD (ml/dk)	AK	CK	AK <td>CK</td> <td>AK <td>CK</td> <td>AK <td>CK</td> </td></td>	CK	AK <td>CK</td> <td>AK <td>CK</td> </td>	CK	AK <td>CK</td>	CK										
500	30 150	22,47	24,58	24,92	26,03	10,88	5,88	23,64	26,24	5,18	6,75	23,32	26,42	3,78	7,49	23,85	25,99	6,15	5,74
500	30 350	25,30	27,75	25,57	27,38	1,05	1,35	23,40	28,64	7,53	3,21	26,66	28,24	5,38	1,77	24,45	28,67	3,35	3,32
500	20 250	22,45	25,63	24,60	26,11	9,55	1,87	22,28	26,59	0,76	3,76	23,81	26,49	6,06	3,36	23,03	26,80	2,58	4,55
500	40 250	24,27	27,99	25,89	27,29	6,65	2,50	23,52	27,41	3,09	2,06	24,65	28,17	1,57	0,64	24,35	27,87	0,33	0,45
425	30 250	21,49	24,95	22,75	24,50	5,86	1,80	20,35	24,76	5,33	0,76	22,09	24,96	2,79	0,04	21,11	24,27	1,79	2,73
575	30 250	27,75	28,17	27,73	28,90	0,07	2,59	25,86	30,12	6,83	6,92	26,37	29,70	4,97	5,43	26,28	29,95	5,32	5,96

T=Sıcaklık, RS=Reaksiyon süresi, SGD=Süpürme hızı, SGD=Süpürme hızı, AK=Antep fıstığı kabuğu, CK=Ceviz kabuğu, Model 1=2<sup>ku</sup> Faktöryel Tasarım türetilen model, Model 2=Box-Behnken Tasarımıyla türetilen model, Model 3=Merkezi Bileşik Tasarım türetilen model, Model 4=3<sup>ku</sup> Faktöryel Tasarım türetilen model.

Çizelge 6.34 Türettilen katı ürün verimi modellerinden hesaplanan değerlerin kontrol deneylerine ait bulgularla karşılaştırılması

Kontrol deneyleri şartları	Deneysel bulgular	Model 1		Model 2		Model 3		Model 4											
		AK	CK	AK	CK	AK	CK	AK	CK										
T(°C)	RS SGD (ml/dk)	AK	CK	AK <td>CK</td> <td>AK <td>CK</td> <td>AK <td>CK</td> </td></td>	CK	AK <td>CK</td> <td>AK <td>CK</td> </td>	CK	AK <td>CK</td>	CK										
500	30 150	24,17	27,22	26,51	29,28	9,66	7,55	24,52	27,38	1,46	0,57	24,66	27,31	2,04	0,33	24,52	27,44	1,45	0,79
500	30 350	23,13	27,16	26,16	29,09	13,08	7,09	24,39	27,07	5,46	0,35	24,50	27,07	5,91	0,33	24,26	26,99	4,89	0,64
500	20 250	24,47	26,98	26,48	29,28	8,19	8,52	24,60	27,34	0,54	1,32	24,53	27,46	0,26	1,78	24,48	27,33	0,04	1,28
500	40 250	24,57	27,16	26,19	29,08	6,57	7,07	24,25	27,11	1,29	0,20	24,63	26,92	0,23	0,88	24,16	27,10	1,67	0,24
425	30 250	26,99	29,67	28,37	31,33	5,09	5,58	27,11	29,93	0,44	0,87	27,01	29,79	0,07	0,40	26,97	29,76	0,06	0,30
575	30 250	22,88	26,81	24,30	27,04	6,18	0,84	22,96	25,62	0,35	4,45	23,17	25,99	1,27	3,06	22,85	25,74	0,12	3,99

T=Sıcaklık, RS=Reaksiyon süresi, SGD=Süpürme hızı, SGD=Süpürme hızı, AK=Antep fıstığı kabuğu, CK=Ceviz kabuğu, Model 1=2<sup>ku</sup> Faktöryel Tasarım türetilen model, Model 2=Box-Behnken Tasarımıyla türetilen model, Model 3=Merkezi Bileşik Tasarım türetilen model, Model 4=3<sup>ku</sup> Faktöryel Tasarım türetilen model.

Gaz ürün verimleri için elde edilen modeller kullanılarak hesaplanan değerler, kontrol deneylerine ait bulgular ve % hata cinsinden bu değerler arasındaki farklar Çizelge 6.33'te gösterilmektedir.  $2^k$  Faktöryel Tasarım planından elde edilen gaz ürün verimi modeli (model 1) için hesaplanan minimum hata %0,07, maksimum hata %10,88 ve ortalama hata %4,18'dir. Modelden hesaplanan değer ile deneysel bulgular arasında %10,88 değerinde bir sapma olması bu modelin kullanımının uygun olmadığını göstermektedir. Box-Behnken Tasarımından türetilen gaz ürün verimi modelinde (model 2) minimum, maksimum ve ortalama hata değerleri sırasıyla, %0,76, %7,53 ve %4,34'tür. Merkezi Bileşik Tasarımdan türetilen gaz ürün verimi modelinde (model 3) bu değerler %0,04, %7,49 ve %3,61 olarak bulunmuştur.  $3^k$  Faktöryel Tasarımdan elde edilen gaz ürün verimi modeli (model 4) için hesaplanan minimum hata %0,33, maksimum hata ve ortalama hata için ise sırasıyla, %6,15 ve %3,52'dir. Bu sonuçlara dayanarak, deneysel bulguları en az hatayla temsil eden model  $3^k$  Faktöryel Tasarımdan elde edilen modeldir (model 4). Diğer yandan Merkezi Bileşik Tasarım ve Box-Behnken Tasarımından türetilen modellerdeki hata değerleri model 4'ten hesaplanan değerlere yakındır ve daha az sayıda deney gerçekleştirerek elde edilmişlerdir.

Çizelge 6.34'te farklı deneysel tasarım yöntemlerinden türetilen katı ürün verimi modellerinden elde edilen değerler, kontrol deneylerinde elde edilen bulgular, % hata cinsinden model ile deneyden elde edilen değerler arasındaki farklar gösterilmektedir.  $2^k$  Faktöryel Tasarımdan elde edilen katı ürün verimi modeli (model 1) için bulunan minimum, maksimum ve ortalama hata değerleri sırasıyla, %0,84, %13,08 ve %7,12'dir. Hesaplanan değerler ile deneyden elde edilen bulgular arasında %13,08 gibi yüksek bir değerde sapma gözlenmesi bu modelin kullanımının uygun olmadığını işaret etmektedir. Box-Behnken Tasarımından elde edilen katı ürün verimi modelinde (model 2) daha düşük hatalar gözlenmiştir. Minimum, maksimum ve ortalama hata değerleri sırasıyla, %0,20, %5,46 ve %1,44'tür. Merkezi Bileşik Tasarımdan türetilen modelde bu değerler %0,07, %5,91 ve %1,38'dir.  $3^k$  Faktöryel Tasarımdan elde edilen katı ürün verimi modeli (model 4) için hesaplanan minimum hata %0,04, maksimum hata %4,89 ve ortalama hata %1,29'dur. Bu sonuçlara göre, deneysel bulgulara en yakın değerleri veren model,  $3^k$  Faktöryel Tasarımdan elde edilen modeldir (model 4). Diğer yandan, Merkezi Bileşik Tasarım ve Box-Behnken Tasarımından elde edilen modeller için hesaplanan hatalar, daha az sayıda deney yapılarak türetilmelerine rağmen kabul edilebilir seviyelerdedir.

### 6.3.6 Model denklemlerinin yorumlanması

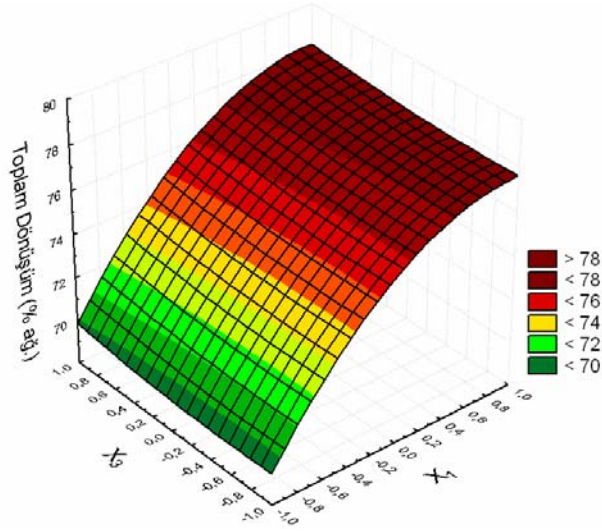
Bölüm 6.3.5'te kontrol deneylerine ait bulguların modelden hesaplanan değerlerle karşılaştırılması sonucunda, çalışma aralığındaki deneysel bulguları en az hatayla temsil eden modellerin  $3^k$  Faktoriyel Tasarımdan elde edildiği belirlenmiştir.  $3^k$  Faktöryel Tasarımdan elde edilen modeller toplu olarak Çizelge 6.35'te verilmektedir.

Çizelge 6.35  $3^k$  Faktöryel Tasarım modelleri

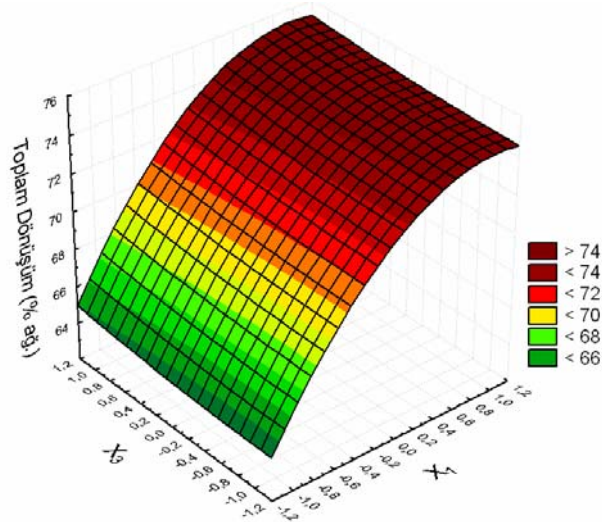
Antep fıstığı kabuğu	
$Y_{TDAFK} = 75,61 + 4,12x_1 + 0,32x_2 + 0,25x_3 - 2,09x_1^2 + 0,28x_2^2$	
$Y_{SAFK} = 52,15 - 1,05x_1 - 1,00x_2 - 1,13x_3 - 2,51x_1^2 - 1,56x_3^2 + 1,17x_1^2x_3$	
$Y_{GAFK} = 23,69 + 5,17x_1 + 1,32x_2 + 0,60x_3 + 1,85x_3^2$	
$Y_{KAfk} = 24,39 - 4,12x_1 - 0,32x_2 - 0,26x_3 + 2,09x_1^2 - 0,28x_2^2$	
Ceviz kabuğu	
$Y_{TDCK} = 72,79 + 4,02x_1 + 0,23x_2 + 0,45x_3 - 2,16x_1^2 + 0,32x_1^2x_3 + 0,38x_1x_2^2 - 0,58x_2^2x_3$	
$Y_{SCK} = 45,53 - 1,16x_1 - 0,83x_2 - 2,25x_3 - 0,53x_1x_2 - 0,47x_1x_3 - 2,33x_1^2 + 1,13x_2^2$ $+ 0,85x_1^2x_3 + 0,81x_1x_3^2$	
$Y_{GCK} = 27,33 + 5,58x_1 + 1,07x_2 + 2,68x_3 + 0,40x_1x_2 + 0,47x_1x_3 - 1,08x_2^2 - 1,03x_1x_3^2 - 1,07x_2^2x_3$	=
$Y_{KCK} = 27,21 - 4,02x_1 - 0,23x_2 - 0,45x_3 + 2,16x_1^2 - 0,32x_1^2x_3 - 0,38x_1x_2^2 + 0,58x_2^2x_3$	

Her iki biyokütle atık madde için toplam dönüşüm modelleri ( $Y_{TDAFK}$ ,  $Y_{TDCK}$ ) incelendiğinde ana etkilere ( $x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_3$ ) ilişkin katsayılarının pozitif değerlerde olması, sıcaklık, reaksiyon süresi ve süpürme gazı debisinin artırılmasının toplam dönüşümde artışa neden olacağını göstermektedir. Toplam dönüşüm modellerinde en yüksek katsayılar,  $x_1$ , yani sıcaklık etkisinin katsayılarıdır. Bu durum, iki biyokütle atık madde için de toplam dönüşüm değerinde en etkili faktörün sıcaklık olduğunu göstermektedir. Reaksiyon süresi ( $x_2$ ) ve süpürme gazı debisinin ( $x_3$ ) katsayıları sıcaklığın katsayısıyla kıyaslandığında oldukça düşüktür. Bir başka deyişle, reaksiyon süresi ve süpürme gazı debisinin değiştirilmesi, sıcaklığın değiştirilmesi ile toplam dönüşüm değerinde gözlenen pozitif etkiden daha az etkiye sebep olacaktır. Toplam dönüşümüne ilişkin modelden yapılan bu çıkarımlar, bireysel etkilerin incelendiği çalışmaların bulguları ile tam uyum içindedir. Sıcaklığın  $350^\circ\text{C}$ 'den  $650^\circ\text{C}$ 'ye çıkarılmasıyla toplam dönüşüm değerleri Antep fıstığı kabuğu için %8,37 ceviz kabuğu içinse %8,08 artmıştır (Çizelge 6.4). Reaksiyon süresi (Çizelge 6.6) ve süpürme gazı debisinin artırılması (Çizelge 6.8) ile toplam dönüşümde meydana gelen artışlar %0,5-1,7 arasında olmuştur.

Toplam dönüşüm cevabını sıcaklık ( $x_1$ ) ve süpürme gazı debisi ( $x_3$ ) faktörleriyle ilişkilendiren STATISTICA yazılımı kullanılarak oluşturulmuş cevap yüzeyi Şekil 6.4'te verilmektedir. Bu cevap yüzeylerinden çıkarılan sonuç, gerek Antep fıstığı kabuğu gerekse ceviz kabuğu piroliz dönüşümlerinin sıcaklık değişiminden oldukça fazla etkilendiği ve maksimum toplam dönüşüm değerine sıcaklık kodlanmış değerinin 0,6-1 (590-650°C) değerleri arasında ulaşıldığıdır. Bu bölge Şekil 6.4'te koyu kahverengi ile gösterilmektedir ve bu bölgede toplam dönüşüm Antep fıstığı kabuğu için %78, ceviz kabuğu için %74'den yüksektir.



(a) Antep fıstığı kabuğu



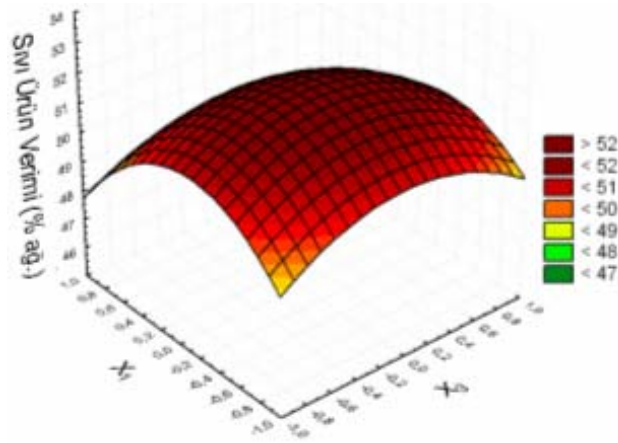
(b) Ceviz kabuğu

Şekil 6.4 Toplam dönüşüm için cevap yüzeyleri

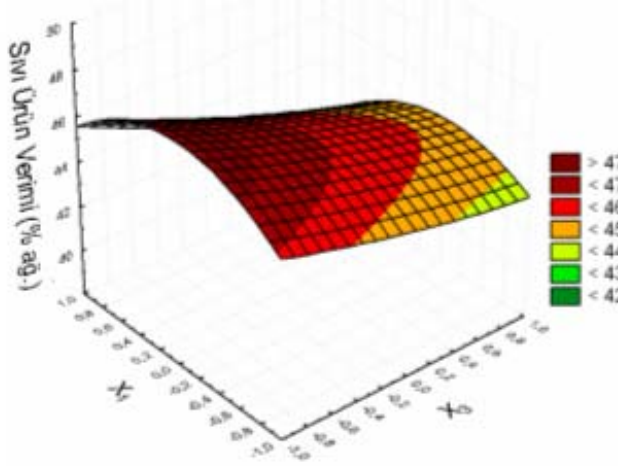
Antep fıstığı kabuğu ve ceviz kabuğu sıvı ürün verimi modelleri ( $Y_{SAFK}$ ,  $Y_{SCK}$ ) incelendiğinde ana etkilerin katsayılarının negatif değerlerde olması, sıcaklık ( $x_1$ ), reaksiyon süresi ( $x_2$ ) ve süpürme gazı debisinin ( $x_3$ ) artırılmasının sıvı ürün veriminde azalmaya neden olacağını göstermektedir. İki biyokütle atık madde için de en büyük katsayı süpürme gazının debisinin katsayısıdır. Bu durum, sıvı ürün veriminde en etkili faktörün süpürme gazı debisi olduğunu göstermektedir. İkinci etkili faktör ise her iki biyokütle atık madde için de sıcaklıktır ( $x_1$ ). Reaksiyon süresinin ( $x_2$ ) katsayısı her iki biyokütle atık madde için elde edilen modelde sıcaklık katsayısına yakın değerlerdedir ve reaksiyon süresinin değişiminin sıvı ürün verimine etkisinin sıcaklığın değiştirilmesiyle gözlenen değişimlere yakın değerlerde olacağını ifade etmektedir. Bireysel etkilerin incelendiği çalışmalarda süpürme gazı debisinin ( $x_3$ ) 150 ml/dk'dan 450 ml/dk'ya çıkarılmasıyla Antep fıstığı kabuğu ve ceviz kabuğu sıvı ürün verimlerinde meydana gelen düşüşler sırasıyla %7,05 ve %4,68'tir. Süpürme gazına ilişkin bu çalışma aralığında gözlenen bulgular model ile uyum içindedir. Ancak debinin 50 ml/dk'dan 150 ml/dk'ya çıkarıldığı çalışmalarda, iki biyokütle atık maddenin de sıvı ürün verimlerinde çok az da olsa (yaklaşık %0,25) artış gözlenmiştir. Bireysel çalışmalarda sıcaklığın 500°C'den 650°C'ye yükseltilmesiyle Antep fıstığı kabuğu sıvı ürün veriminde gözlenen düşüş %4,96; sıcaklığın 425°C'den 650°C'ye yükseltilmesiyle ceviz kabuğu sıvı ürün veriminde gözlenen düşüş ise %3,15'tir. Bu değerler süpürme gazının debisinin değiştirilmesiyle meydana gelen düşüşlerle kıyaslandığında daha düşüktür ve her iki biyokütle atık maddenin sıvı ürün verimi modellerinde de süpürme gazı debisinin katsayısının ( $x_1$ ), sıcaklığın katsayısından ( $x_2$ ) daha büyük olması ile uyum içindedir. Diğer yandan, bireysel etkilerin gözlendiği çalışmalarda, sıcaklığın ceviz kabukları için 350°C'den 425°C'ye, Antep fıstığı kabuğu için 350°C'den 500°C'ye çıkarılmasıyla sıvı ürün veriminde artışların gözlenmesi model ile ters düşmektedir. Bireysel etkilerin incelendiği çalışmalarda reaksiyon süresinin 20 dk'dan 50 dk'ya çıkarılması ile sıvı ürün verimlerinde Antep fıstığı kabuğu için %2,95, ceviz kabuğu için ise %2,72'lik azalmalara sebep olmuştur. Bu düşüşler, süpürme gazı debisi ve sıcaklığın değiştirilmesi ile meydana gelen düşüşlerle kıyaslandığında daha azdır ve bu da modellerde ana etkiler içinde en düşük katsayının reaksiyon süresine ( $x_2$ ) ait olmasını doğrulamaktadır.

Sıvı ürün verimini sıcaklık ( $x_1$ ) ve süpürme gazı debisi ( $x_3$ ) faktörleriyle ilişkilendiren STATISTICA yazılımı ile oluşturulmuş cevap yüzeyi Şekil 6.5'te verilmektedir. Bu cevap yüzeylerinden çıkarılan sonuç, gerek Antep fıstığı kabuğu gerekse ceviz kabuğu sıvı ürün verimlerinin, sıcaklık ve süpürme gazı debisinin değişiminden belirgince etkilendiğidir. Ceviz kabuğu için maksimum sıvı ürün veriminin elde edildiği koyu kahverengi alan





(a) Antep fıstığı kabuğu



(b) Ceviz kabuğu

Şekil 6.5 Sıvı ürün verimi için cevap yüzeyleri

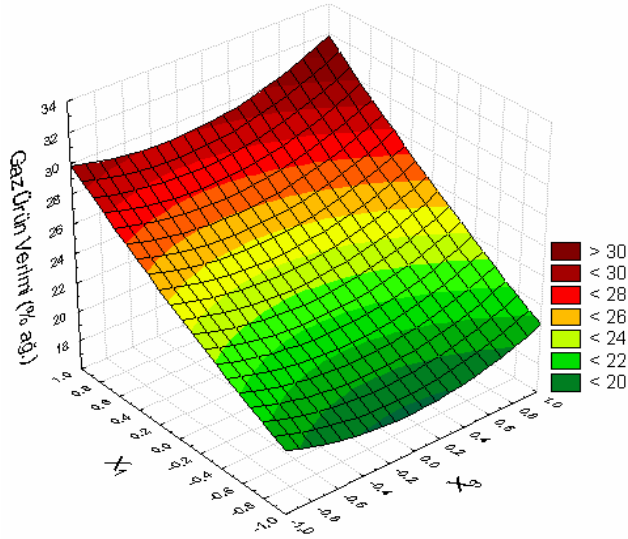
incelenirse, bu alanda sıcaklığın  $-0,3$  ile  $+0,3$  ( $455-545^{\circ}\text{C}$ ), süpürme gazı debisinin ise  $-1,0$  ile  $-0,7$  ( $50-110$  ml/dk) arasında değiştiği görülebilir. Bu bölgede sıvı ürün veriminin  $\%47$ 'den büyük olduğu gözükmemektedir. Antep fıstığı kabuğunun sıvı ürün verimi için ise farklı bir cevap yüzeyi elde edilmiştir ve bu farklılık süpürme gazı debisinin ceviz kabuğuna kıyasla daha geniş bir aralıkta sıvı ürün verimine etki etmesinden kaynaklanmaktadır. Maksimum sıvı ürünün elde edileceği alan her iki faktörün de merkez değerlerinin etrafında kümelenmiştir ve sıcaklık için  $-0,2$  ile  $0,2$  ( $470-530^{\circ}\text{C}$ ), süpürme gazı debisi içinse  $-0,4$  ile  $0,4$  ( $170-330$  ml/dk) kodlanmış değerleri arasındadır. Koyu kahverengi ile belirtilen bu alanda sıvı ürün veriminin  $\%52$ 'den büyük olduğu görülmektedir.

Antep fıstığı kabuğu ve ceviz kabuğu gaz ürün verimi modelleri ( $Y_{\text{GAFK}}$ ,  $Y_{\text{GCK}}$ ) incelendiğinde ana etkilere ilişkin katsayıların her iki biyokütle atık madde için de pozitif değerlerde olması,

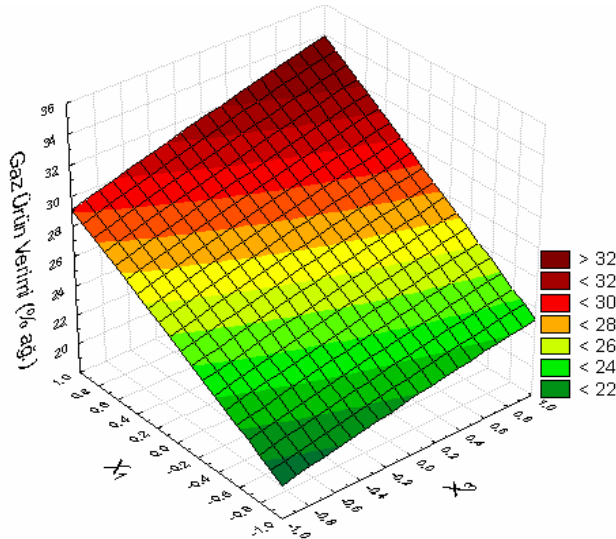
piroliz sonucu elde edilecek gaz ürün miktarının sıcaklık ( $x_1$ ), reaksiyon süresi ( $x_2$ ) ve süpürme gazı debisi ( $x_3$ ) ile artacağını göstermektedir. Gaz ürün verimi modelleri incelendiğinde en yüksek katsayıya (5,58 ve 5,17) sahip ana etkinin sıcaklık ( $x_1$ ) olduğu görülmektedir. Bunun anlamı, sıcaklığın gaz ürün veriminde en etkili faktör olduğudur. Bireysel etkilerin incelendiği çalışmalarda sıcaklığın artırılması ile gaz ürün verimleri Antep fıstığı kabuğu ve ceviz kabuğu için sırasıyla %9,13 ve %9,96 artış göstermiştir. Reaksiyon süresinin artırılması, Antep fıstığı kabuğunda %3,48, ceviz kabuğunda ise %3,23 artışa sebep olurken, süpürme gazı debisinin artırılması ile Antep fıstığı kabuğu ve ceviz kabuğu gaz ürün verimlerinde gözlenen artışlar sırasıyla, %7,53 ve %5,4'tür. Bireysel etkilerin incelendiği çalışmalar, gaz ürün veriminde etkili faktör sıralamasının  $x_1 > x_3 > x_2$  olduğunu göstermektedir. Ceviz kabuğu gaz ürün verimi modeli bireysel çalışmalardan elde edilen bulgularla birebir uyum göstermektedir. Antep fıstığı kabuğu gaz ürün verimi modeline göre ise reaksiyon süresinin, süpürme gazı debisine göre daha etkili bir faktör olduğu sonucu çıkmaktadır.

Gaz ürün verimini sıcaklık ( $x_1$ ) ve süpürme gazı debisi ( $x_3$ ) faktörleriyle ilişkilendiren STATISTICA yazılımı ile oluşturulmuş cevap yüzeyi Şekil 6.6'da verilmektedir. Bu cevap yüzeylerinden çıkarılan sonuç, iki biyokütle atık maddeden piroliz işlemi sonucunda oluşan gaz ürün veriminin sıcaklık ve süpürme gazı debisinin değişiminden kuvvetli bir biçimde etkilendiğidir. Ceviz kabuğu için maksimum gaz ürün veriminin elde edildiği koyu kahverengi alan incelendiğinde, bu alanda sıcaklığın 0,8 ve 1,0 (620-650°C), süpürme gazı debisinin ise 0,7 ile 1,0 arasında (390-450 ml/dk) arasında değiştiği görülür. Bu bölgede gaz ürün veriminin %32'den büyük olduğu gözükmektedir. Antep fıstığı kabuğunun gaz ürün verimi için de benzer bir cevap yüzeyi elde edilmiştir. Maksimum gaz ürün veriminin elde edildiği alan sıcaklık için 0,7 ile 1,0 (605-650°C), süpürme gazı debisi içinse 0,6 ile 1,0 (370-450 ml/dk) kodlanmış değerleri arasındadır. Koyu kahverengi ile gösterilen bu alanda sıvı ürün veriminin %30'dan büyük olduğu görülmektedir.

Antep fıstığı kabuğu ve ceviz kabuğu katı ürün verimi modelleri ( $Y_{KAFK}$ ,  $Y_{KCK}$ ) incelendiğinde, ana etkilerin katsayılarının her iki atık biyokütle için de negatif değerlerde olması piroliz sonucu oluşan katı ürün miktarının sıcaklık ( $x_1$ ), reaksiyon süresi ( $x_2$ ) ve süpürme gazı debisinin ( $x_3$ ) artırılması ile azalacağını göstermektedir. Katı ürün verimi modelleri incelendiğinde her iki atık biyokütle için de en yüksek katsayıya sahip faktörün sıcaklık ( $x_1$ ) olduğu görülmektedir. Sıcaklık faktörünün katsayısının diğerlerine kıyasla büyük olması katı ürün veriminde en önemli faktörün sıcaklık olduğunu gösterir. İki biyokütle atık



(a) Antep fıstığı kabuğu



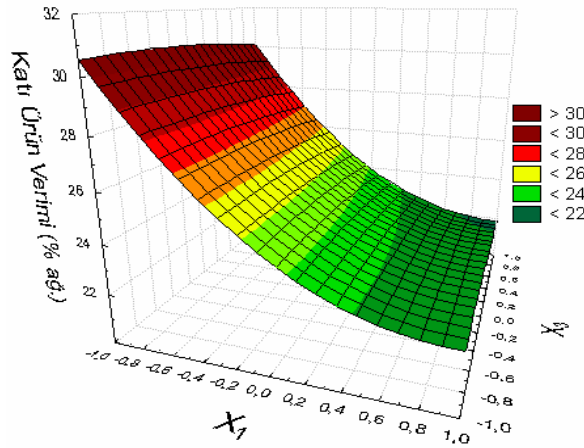
(b) Ceviz kabuğu

Şekil 6.6 Gaz ürün verimi için cevap yüzeyleri

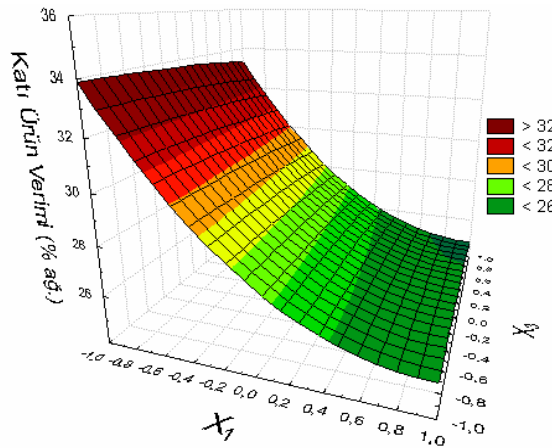
madde için de sıcaklık katsayısı ile karşılaştırıldığında reaksiyon süresi ( $x_2$ ) ve süpürme gazı debisi ( $x_3$ ) katsayıları oldukça düşüktür. Bu durumda, reaksiyon süresinin ve süpürme gazı debisinin artırılması ile katı ürün veriminde gözlenen azalma, sıcaklığın artırılması ile gözlenen azalmaya kıyasla oldukça düşük olur. Bireysel etkileri veren bulgular, modelin yansıttığı bu durum ile birebir örtüşmektedir. Sıcaklığın artırılması ile Antep fıstığı kabuğu ve ceviz kabuğu katı ürün verimlerinde sırasıyla %8,37 ve %8,08'lik düşüş gözlenirken, reaksiyon süresinin artırılmasıyla %0,65 ve %0,76 ve süpürme gazı debisinin artırılması ile %0,76 ve %0,92'lik düşüşler gözlenmiştir. Bireysel etkilerin incelendiği kısımdan elde edilen bu değerler, faktörlerin önem sırasını  $x_1 > x_3 > x_2$  şeklinde tanımlamaktadır. Ceviz kabuğu katı

ürün verimi modeli bu sıralama ile birebir örtüşmekte, Antep fıstığı kabuğu için ise  $x_1 > x_2 > x_3$  sıralaması gözlenmektedir.

Katı ürün verimi cevabını sıcaklık ( $x_1$ ) ve süpürme gazı debisi ( $x_3$ ) faktörleriyle ilişkilendiren STATISTICA yazılımı ile oluşturulmuş cevap yüzeyi Şekil 6.7’de verilmektedir. Bu cevap yüzeylerinden çıkarılan sonuç, gerek Antep fıstığı kabuğu gerekse ceviz kabuğu piroliz katı ürün verimlerinin sıcaklık değişiminden oldukça fazla etkilendiği ve maksimum katı ürün verimine sıcaklık için -1,0 ile -0,8 (350-380°C) kodlanmış değerleri aralığında ulaşıldığıdır. Bu bölge Şekil 6.7’de koyu kahverengi ile gösterilmektedir. Süpürme gazı debisinin değişiminin katı ürün verimi üzerinde etkisinin olmadığı gözlenmektedir. Söz konusu bölgede katı ürün verimi Antep fıstığı kabuğu için %30, ceviz kabuğu için ise %32’den yüksektir.



(a) Antep fıstığı kabuğu



(b) Ceviz kabuğu

Şekil 6.7 Katı ürün verimi için cevap yüzeyleri

Şekil 6.4, Şekil 6.5, Şekil 6.6 ve Şekil 6.7’de verilen cevap yüzeyleri  $3^k$  Faktöryel Tasarımdan elde edilen sonuçlarla çizilen cevap yüzeyleridir. Ayrıca,  $3^k$  Faktöryel Tasarımdan çizilen cevap yüzeyleriyle örtüşen sonuçlar verip vermeyeceğini araştırmak amacıyla, Merkezi Bileşik Tasarım ve Box-Behnken Tasarımı deney sonuçları kullanılarak cevap yüzeyleri çizilmiştir. İlgili grafikler Ek 1’de verilmektedir. Merkezi Bileşik Tasarımdan Antep fıstığı kabuğu için elde edilen gaz ürün cevap yüzeyindeki farklılık haricinde, tüm cevap yüzeylerinin benzer ve uyumlu olduğu saptanmıştır.

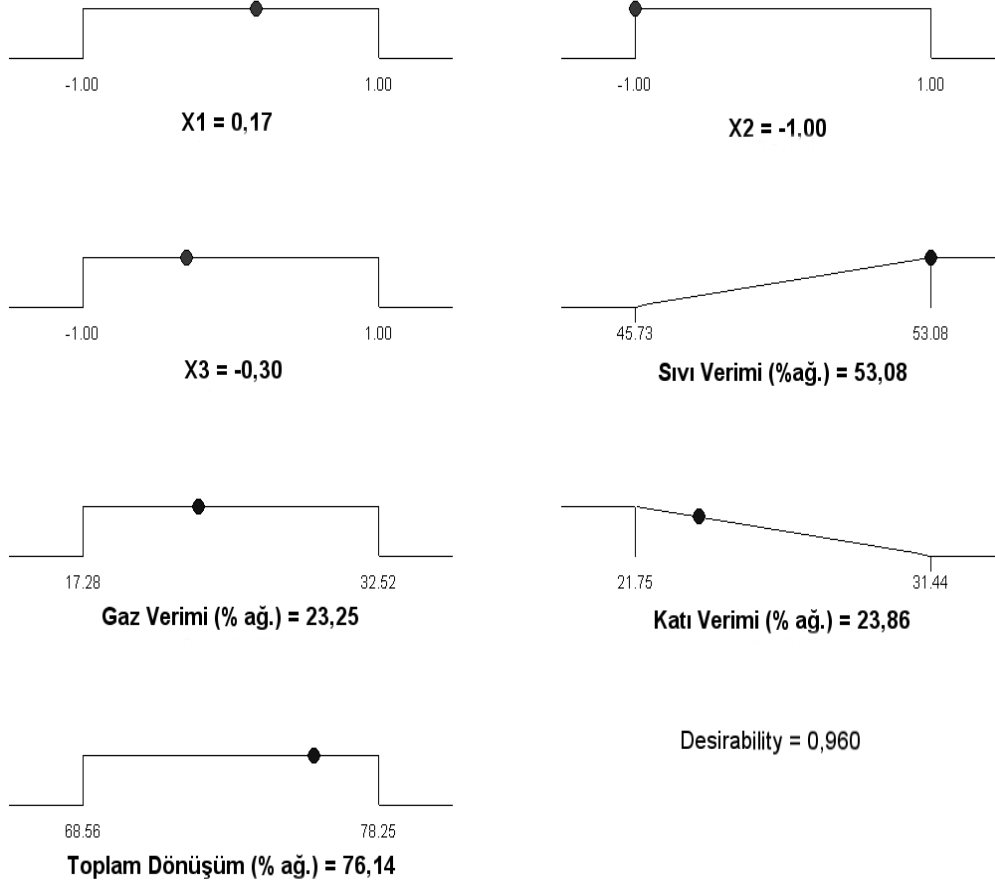
#### 6.4 Optimizasyon

Antep fıstığı kabuğu ve ceviz kabuğunun piroliz işlemlerinin optimizasyonu toplam dönüşüm, sıvı ürün verimi, gaz ürün verimi, katı ürün verimi şeklinde dört farklı cevap içermesinden dolayı, Çekicilik Fonksiyonları yaklaşımı kullanılarak yapılmıştır. Çekicilik Fonksiyonlarının oluşturulmasında Design Expert isimli yazılım kullanılmıştır. Çekicilik Fonksiyonlarının elde edilmesinde uygulanan kriterler, maksimum sıvı ürün verimi, minimum katı ürün verimi ve çalışma aralığı içinde elde edilen toplam dönüşüm ve gaz ürün verimidir. Söz konusu kriterler çerçevesinde Design Expert tarafından önerilen çözümler arasında en yüksek global çekicilik fonksiyonu değerine sahip olanı, ilgili parametre değerlerinin çalışma aralığı içinde olması da kontrol edilerek, optimum çözüm olarak seçilmiştir.

Antep fıstığı kabuğu için elde edilen ve Şekil 6.8’de verilen optimum çözüm  $D=0,960$  değerine sahiptir ve  $526^{\circ}\text{C}$  reaksiyon sıcaklığında ( $x_1=0,17$ ), 10 dk reaksiyon süresinde ( $x_2=-1,0$ ) ve 190 ml/dk azot gazı debisinde ( $x_3=-0,30$ ), %76,14 toplam dönüşüm, %53,08 sıvı ürün verimi, %23,25 gaz ürün verimi ve %23,86 katı ürün verimi değerlerini göstermektedir.

Ceviz kabuğu için elde edilen ve Şekil 6.9’de verilen optimum çözüm,  $D=0,971$  değerine ve  $547^{\circ}\text{C}$  reaksiyon sıcaklığında ( $x_1=0,31$ ), 11 dk reaksiyon süresinde ( $x_2=-0,95$ ) ve 50 ml/dk azot gazı debisinde ( $x_3=-1,00$ ), %73,76 toplam dönüşüm, %49,47 sıvı ürün verimi, %24,79 gaz ürün verimi ve %26,24 katı ürün verimi değerlerine sahiptir.

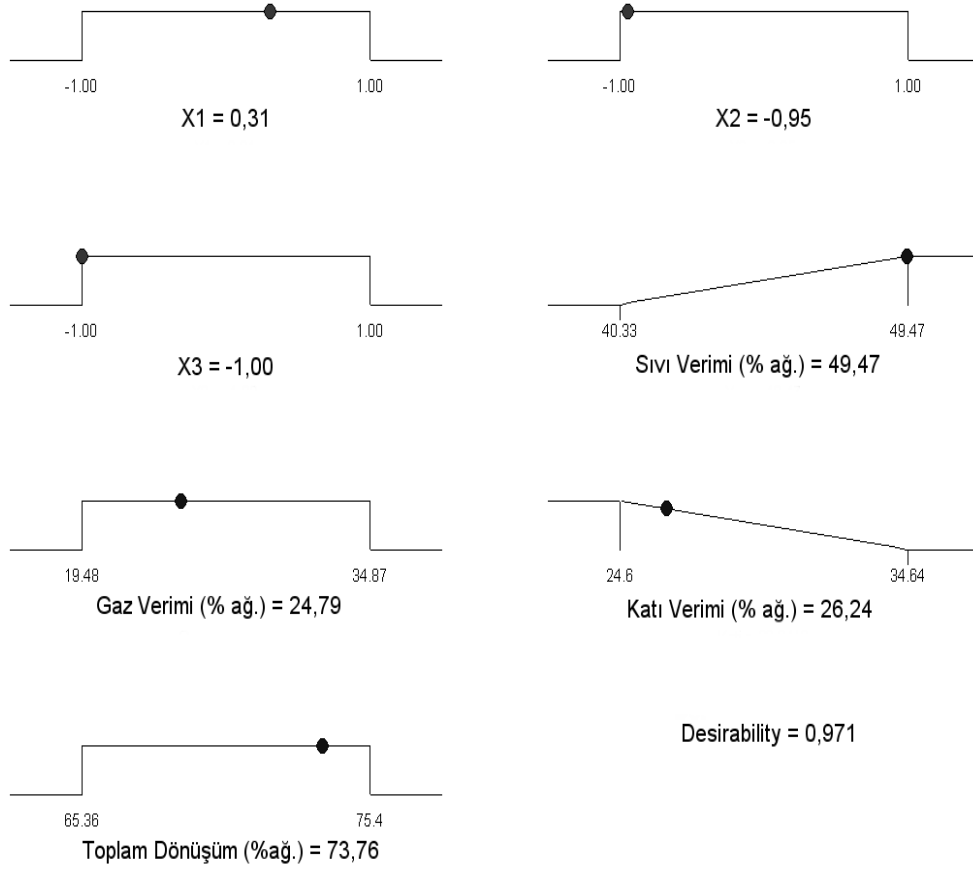
Çok daha az deney gerektirmelerine rağmen  $3^k$  Faktöryel Tasarıma yakın hassasiyette sonuçlar verdiklerinden, optimizasyonda nasıl sonuçlar vereceklerini belirlemek amacıyla, optimizasyon şartları yukarıda belirlenen kriterlerle aynı olmak üzere; Merkezi Bileşik Tasarım ve Box-Behnken Tasarımları temelinde yapılan deneylerin sonuçları kullanılarak da optimizasyon çalışması yapılmıştır. Elde edilen optimum çözüm grafikleri Ek 1’de verilmektedir.



Şekil 6.8 Antep fıstığı kabuğu için elde edilen optimum çözüm

Merkezi Bileşik Tasarım temelinde Antep fıstığı kabuğu ve ceviz kabuğu için elde edilen optimum koşullar sırasıyla,  $x_1=0,14$  ( $511^{\circ}\text{C}$ ),  $x_2=-1,00$  (20 dk),  $x_3=-0,93$  (157 ml/dk) ve  $x_1=0,24$  ( $518^{\circ}\text{C}$ ),  $x_2=-1,00$  (20 dk),  $x_3=-1,00$  (150 ml/dk)'dır. Bu şartlarda elde edilen toplam dönüşüm, sıvı ürün verimi, gaz ürün verimi ve katı ürün verimi, Antep fıstığı kabuğu ve ceviz kabuğu için sırasıyla 76,54, 52,98, 23,23, 24,34 ve 72,54, 47,61, 25,01, 27,46 olup,  $3^k$  Faktöryel Tasarıma elde edilenlere (Şekil 6.8 ve Şekil 6.9) yakın sonuçlar verdiği görülmektedir.

Box-Behnken Tasarımı temelinde Antep fıstığı kabuğu ve ceviz kabuğu için elde edilen optimum koşullar sırasıyla,  $x_1=0,23$  ( $535^{\circ}\text{C}$ ),  $x_2=-1,00$  (10 dk),  $x_3=-0,27$  (196 ml/dk) ve  $x_1=0,20$  ( $530^{\circ}\text{C}$ ),  $x_2=-1,00$  (10 dk),  $x_3=-1,00$  (50 ml/dk)'dır. Bu şartlarda elde edilen toplam dönüşüm, sıvı ürün verimi, gaz ürün verimi ve katı ürün verimi, Antep fıstığı kabuğu ve ceviz kabuğu için sırasıyla 76,38, 52,98, 23,15, 23,62 ve 73,01, 49,13, 23,44, 26,99'dur. Bunların  $3^k$  Faktöryel Tasarımda elde edilenlerle çok yakın değerler olduğu görülmektedir.



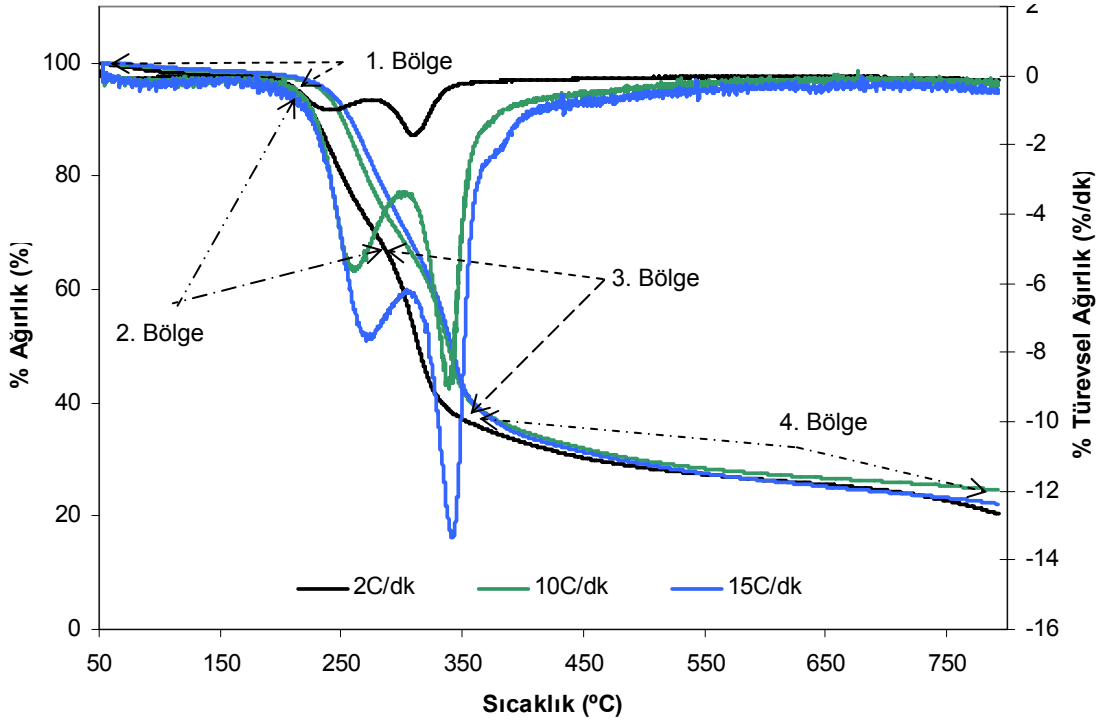
Şekil 6.9 Ceviz kabuğu için elde edilen optimum çözüm

## 6.5 Kinetik Çalışması

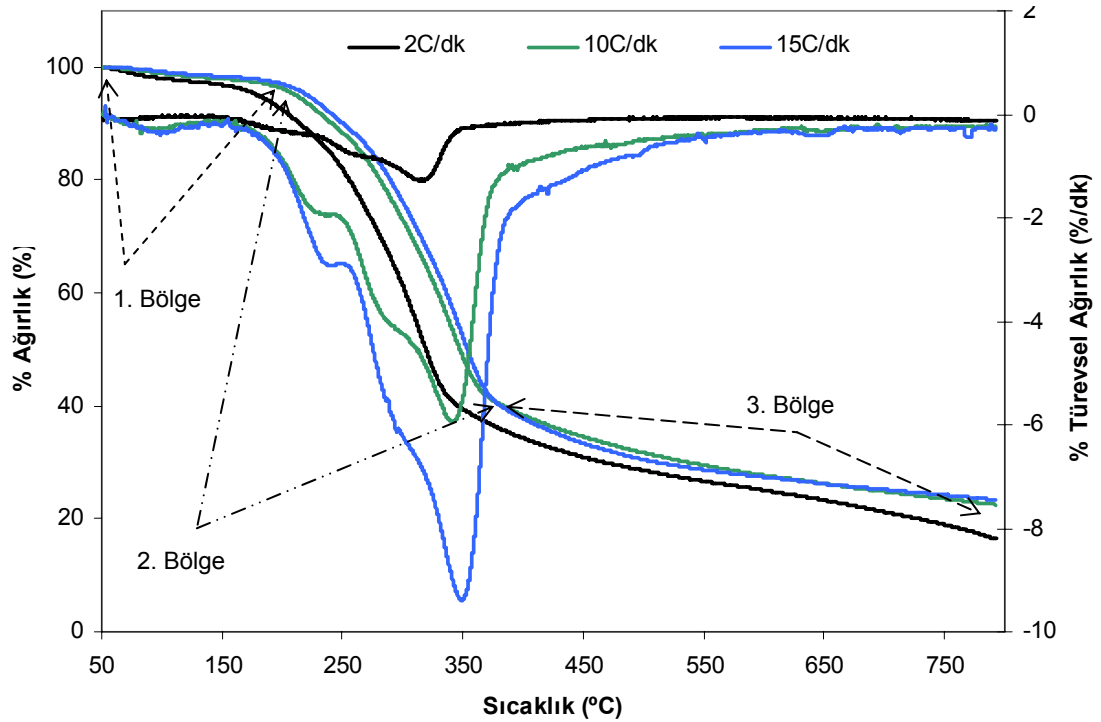
Termokimyasal dönüşüm prosesleri uygulanarak biyokütle maddelerden katı, sıvı ve gaz yakıt üretimine uygun sistemlerin tasarlanabilmesi için, biyokütle maddelerin piroliz kinetiğinin bilinmesi gerekir. Piroliz bir katı faz bozunma tepkimesidir ve kinetiği termoanalitik yöntemlerle incelenebilir. Termogravimetrik analiz bu yöntemlerden birisidir. Termogravimetrik analizde, numune, kontrollü atmosferde sıcaklık değişimine maruz bırakılır ve ağırlığında meydana gelen değişimler ölçülür. Bu çalışmada, ısıl bozunma tepkimelerinin kinetik incelemelerinde yaygınca kullanılan ve numunelerin ağırlıklarında meydana gelen değişimlerin sıcaklığın belirli bir hızda değiştiği bir ortamda ölçüldüğü Dinamik Termogravimetri yöntemi kullanılmıştır. Antep fıstığı kabuğu ve ceviz kabuğu numuneleri azot gazı ortamında 2, 10 ve 15°C/dk ısıtma hızlarında 800°C'ye kadar ısıtılmış, elde edilen TG/DTG eğrilerinden Arrhenius, Coats-Redfern ve Horowitz-Metzger yöntemleri kullanılarak kinetik değişkenler hesaplanmıştır.

### 6.5.1 TG/DTG eğrileri

Antep fıstığı kabuğu ve ceviz kabuğu numunelerine yapılan termogravimetrik analiz sonucunda elde edilen TG/DTG eğrileri sırasıyla, Şekil 6.10 ve Şekil 6.11’de verilmektedir.



Şekil 6.10 Antep fıstığı kabuğu için farklı ısıtma hızlarında elde edilen TG/DTG eğrileri



Şekil 6.11 Ceviz kabuğu için farklı ısıtma hızlarında elde edilen TG/DTG eğrileri



TG eğrileri incelendiğinde pirolizin, Antep fıstığı kabuğu için dört, ceviz kabuğu için ise üç bölgede gerçekleştiği görülmektedir. Bu bölgeler Şekil 6.10 ve Şekil 6.11’de kesikli çizgilerle gösterilmektedir. Bu bölgelerin hangi içeriklerden kaynaklandığı Bölüm 5.2.4’te anlatıldığından burada tekrar bahsedilmemektedir. Ağırlık kaybının büyük kısmı Antep fıstığı kabuğu için 2. ve 3. bölgelerde, ceviz kabuğu için ise 2. bölgede yer alır. Bir başka deyişle, temel piroliz reaksiyonları, Antep fıstığı kabuğu için 2. ve 3. bölgede, ceviz kabuğu için ise 2. bölgede gerçekleşir. Bu bölgelerin başlangıç-bitiş sıcaklıkları ( $T_i$ - $T_s$ ), bölgelerdeki maksimum ağırlık kaybı hızları ( $A_k$ ) ve gerçekleştiği sıcaklıklar ( $T_{maks}$ ) artan ısıtma hızı ( $\beta$ ) ile artış gösterir. Değerleri Çizelge 6.36’da verilmektedir.

Çizelge 6.36 Piroliz bölgelerine ait çeşitli özelliklerin ısıtma hızı ile değişmesi

<b>Antep fıstığı kabuğu</b>						
<b>Bölge</b>	2. Bölge			3. Bölge		
<b><math>\beta</math> (<math>^{\circ}\text{C}/\text{dk}</math>)</b>	2	10	15	2	10	15
$T_i$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	196	222	225	281	311	318
$T_s$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	269	298	299	340	365	371
$T_{maks}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	244	263	275	310	340	342
$A_k$ ( $\%/dk$ )	0,99	5,59	7,57	1,72	9,02	13,30
<b>Ceviz kabuğu</b>						
<b>Bölge</b>	2. Bölge					
<b><math>\beta</math> (<math>^{\circ}\text{C}/\text{dk}</math>)</b>	2	10				15
$T_i$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	175	200				205
$T_s$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	346	377				389
$T_{maks}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	318	345				351
$A_k$ ( $\%/dk$ )	1,27	5,89				9,36

### 6.5.2 Kinetik değişkenlerin hesaplanması

Biyokütle maddelerin piroliz prosesi aşağıdaki reaksiyon ile ifade edilebilir:



Çalışılan bölgelerde (Çizelge 6.36) temel olarak hemiselüloz ve selüloz bileşenleri bozduğundan ve bu bileşenlerin ısıl bozunma reaksiyonları genellikle kimyasal kinetik modeli ile ifade edildiğinden; piroliz hızı aşağıda verilen hız eşitliği ile hesaplanabilir:

$$d\alpha/dt = k(1 - \alpha)^n \quad (6.45)$$

Burada,  $\alpha$ , dönüşüm (veya bozunma oranı),  $k$ , hız sabiti,  $n$  ise reaksiyon mertebesidir.  $w_0$ ,  $w_\infty$  ve  $w_t$  sırasıyla, tepkime başlangıcındaki, tepkime sonundaki ve  $t$  anındaki numune ağırlığı olmak üzere, dönüşüm,  $\alpha = (w_0 - w_t)/(w_0 - w_\infty)$  ifadesinden hesaplanabilir (Müller-Hagedorn vd., 2003). (6.45)'de biyokütlenin dönüşüm hızı  $da/dt$ , sabit sıcaklıkta biyokütlenin dönüşümü, hız sabiti ve reaksiyon mertebesinin fonksiyonu olarak ifade edilir. Hız sabitinin yerine Arrhenius eşitliği ( $k = Ae^{(-E/RT)}$ ) konursa,

$$da/dt = A(1 - \alpha)^n e^{(-E/RT)} \quad (6.46)$$

eşitliği elde edilir. Burada,  $A$ , pre-eksponansiyel faktör (ya da frekans çarpanı),  $E$ , reaksiyonun aktivasyon enerjisi,  $R$  ise gaz sabitidir. Piroliz prosesi sabit sıcaklıkta değil de belirli bir ısıtma hızında gerçekleşiyorsa, ısıtma hızı ( $\beta = dT/dt$ ) da devreye girer ve aşağıdaki eşitlik elde edilir:

$$da/(1 - \alpha)^n = (A/\beta)e^{(-E/RT)} dT \quad (6.47)$$

(6.47) eşitliği termogravimetrik analiz verilerinden kinetik parametrelerin hesaplanmasında kullanılan temel eşitliktir (Alvarez ve Vázquez, 2004; Janković vd., 2005).

### 6.5.2.1 Arrhenius yöntemi

Eşitlik (6.47) her iki tarafın logaritması alınarak doğrusallaştırılırsa, aşağıdaki eşitlik elde edilir:

$$\ln (da/dT) - n \ln(1-\alpha) = \ln (A/\beta) - E/RT \quad (6.48)$$

Uygun reaksiyon mertebesi  $n$  için eşitliğin sol tarafı ( $\ln (da/dT) - n \ln(1-\alpha)$ ) ile  $(1/T)$  arasında çizilen grafiğin bir doğru olması gerekir; bu doğrunun eğiminden aktivasyon enerjisi  $E$  ve kayımından ise pre-eksponansiyel faktör  $A$  hesaplanabilir. Bu çalışmada, Çizelge 6.36'da belirtilen bölgelere ait kinetik parametrelerin hesaplanabilmesi için öncelikle uygun reaksiyon mertebelerinin tüm ısıtma hızları için bulunması gerekmiştir. Bu amaçla, tüm bölgelerde, çeşitli  $n$  değerleri için elde edilen doğruların korelasyon katsayıları ( $R^2$ ) hesaplanmıştır. Daha sonra,  $R^2$ 'ye karşı  $n$  grafikleri çizilmiş ve en yüksek  $R^2$  değerini veren  $n$ 'ler ilgili bölgelerin reaksiyon mertebeleri olarak atanmıştır. Hesaplanan  $n$  değerleri kullanılarak tüm bölgeler için ( $\ln (da/dT) - n \ln(1-\alpha)$ )'ya karşı  $(1/T)$  doğruları çizilmiştir. Bu doğruların eğiminden ve kayımından sırasıyla,  $E$  ve  $A$  değerleri hesaplanmıştır.  $10^\circ\text{C}/\text{dk}$  ısıtma hızı için çizilen  $R^2$ - $n$  ve ( $\ln (da/dT) - n \ln(1-\alpha) - (1/T)$ ) grafikleri Ek 2'de (Şekil Ek 2.1, Şekil Ek 2.2) verilmektedir.  $2^\circ\text{C}/\text{dk}$  ısıtma hızı için çizilen ( $\ln (da/dT) - n \ln(1-\alpha) - (1/T)$ ) grafiğinde doğruyu oluşturan

gruplaşmış noktalar dışında gruptan uzak ve serpilmiş noktalar bulunduğundan,  $n$ 'nin  $R^2$  değerlerine göre hesaplanması mümkün olmamıştır. Bu nedenle, Arrhenius yöntemi ile  $2^\circ\text{C}/\text{dk}$  ısıtma hızı için kinetik değişkenler hesaplanamamıştır. Arrhenius yönteminden bulunan değerler, diğer yöntemlerden bulunan değerlerle karşılaştırmalı olarak Bölüm 6.5.2.4'te verilmektedir.

### 6.5.2.2 Coats-Redfern yöntemi

Coats-Redfern yönteminde, Eşitlik (6.47)'nin integrali alınır ve eksponansiyel kısmın analitik bir çözümü olmadığı için, bu integral asimtotik seri açılımı ile yaklaşık olarak temsil edilir (Ebrahimi-Kahrizsangi ve Abbasi, 2008). Bazı sadeleştirmeler de yapıldıktan sonra elde edilen eşitlik, Eşitlik (6.49)'da verilmektedir (Aly vd., 2009):

$$\ln G(\alpha) = -E/RT + \ln [(AR)/(\beta E)] \quad (6.49)$$

Burada,  $n = 1$  ise,  $G(\alpha) = -(\ln(1-\alpha))/T^2$ ;  $n \neq 1$  ise,  $G(\alpha) = (1-(1-\alpha)^{1-n})/((1-n)T^2)$ 'dir. Uygun reaksiyon mertebesi  $n$  için  $\ln G(\alpha)$  ile  $(1/T)$  arasında çizilen grafiğin bir doğru çıkması gerekmektedir. Bu doğrunun eğiminden aktivasyon enerjisi  $E$  ve kayımından ise pre-eksponansiyel faktör  $A$  hesaplanabilir. Bu çalışmada, Çizelge 6.36'da belirtilen bölgelere ait kinetik parametrelerin hesaplanabilmesi için öncelikle uygun reaksiyon mertebeleri tüm ısıtma hızları için bulunmuştur. Bunun için, tüm bölgelerde, çeşitli  $n$  değerleri için elde edilen doğruların korelasyon katsayıları ( $R^2$ ) hesaplanmıştır. Daha sonra,  $R^2$ 'ye karşı  $n$  grafikleri çizilmiş ve en yüksek  $R^2$  değerini veren  $n$ 'ler ilgili bölgelerin reaksiyon mertebeleri olarak atanmıştır. Hesaplanan  $n$  değerleri kullanılarak tüm bölgeler için  $\ln G(\alpha)$ 'ya karşı  $(1/T)$  doğruları çizilmiştir. Bu doğruların eğiminden ve kayımından sırasıyla,  $E$  ve  $A$  değerleri hesaplanmıştır.  $10^\circ\text{C}/\text{dk}$  ısıtma hızı için oluşturulan  $R^2$ - $n$  ve  $\ln G(\alpha) - (1/T)$  grafikleri Ek 2'de (Şekil Ek 2.3, Şekil Ek 2.4) verilmektedir. Coats-Redfern yönteminden bulunan değerler, diğer yöntemlerden bulunan değerlerle karşılaştırmalı olarak Bölüm 6.5.2.4'te verilmektedir.

### 6.5.2.3 Horowitz-Metzger yöntemi

Bir integral yöntemi olan Horowitz-Metzger yönteminde kullanılan denklem Eşitlik (6.50)'de verilmektedir (Janković vd., 2005).

$$\ln G(\alpha) = (E\Phi)/(RT_s^2) + \ln [(ART_s^2)/(\beta E)] - E/(RT_s) \quad (6.50)$$

Burada,  $T_s$  referans sıcaklıktır ve termogravimetrik analiz sonucu elde edilen eğride, eğimin en yüksek olduğu sıcaklıktır.  $\Phi$  ise  $T-T_s$ 'ye eşittir.  $n = 1$  ise,  $G(\alpha) = -\ln(1-\alpha)$  ve  $n \neq 1$  ise,

$G(\alpha) = (1-(1-\alpha)^{(1-n)})/(1-n)$  olur. Uygun reaksiyon mertebesi  $n$  için  $\ln G(\alpha)$  ile  $\Phi$  arasında çizilen grafiğin bir doğru çıkması gerekmektedir. Bu doğrunun eğiminden aktivasyon enerjisi  $E$  ve kayımından ise pre-eksponansiyel faktör  $A$  hesaplanabilir. Bu çalışmada, Çizelge 6.36'da belirtilen bölgelere ait kinetik parametrelerin hesaplanabilmesi için öncelikle uygun reaksiyon mertebelerinin tüm ısıtma hızları için bulunması gerekmiştir. Bu amaçla, tüm bölgelerde, çeşitli  $n$  değerleri için elde edilen doğruların korelasyon katsayıları ( $R^2$ ) hesaplanmıştır. Daha sonra,  $R^2$ 'ye karşı  $n$  grafikleri çizilmiş ve en yüksek  $R^2$  değerini veren  $n$ 'ler ilgili bölgelerin reaksiyon mertebeleri olarak atanmıştır. Hesaplanan  $n$  değerleri kullanılarak tüm bölgeler için  $\ln G(\alpha)$ 'ya karşı  $\Phi$  doğruları çizilmiştir. Bu doğruların eğiminden ve kayımından sırasıyla,  $E$  ve  $A$  değerleri hesaplanmıştır.  $10^\circ\text{C}/\text{dk}$  ısıtma hızı için oluşturulan  $R^2$ - $n$  ve  $\ln G(\alpha) - \Phi$  grafikleri Ek 2'de (Şekil Ek 2.5, Şekil Ek 2.6) verilmektedir. Horowitz-Metzger yönteminden bulunan değerler, diğer yöntemlerden bulunan değerlerle birlikte karşılaştırmalı olarak Bölüm 6.5.2.4'te verilmektedir.

#### 6.5.2.4 Antep fıstığı kabuğu ve ceviz kabuğu için değerleri hesaplanan kinetik değişkenler

Antep fıstığı kabuğu ve ceviz kabuğu için farklı yöntemlerle hesaplanan kinetik değişkenler toplu olarak sırasıyla, Çizelge 6.37 ve Çizelge 6.38'te verilmektedir.

Çizelge 6.37 Antep fıstığı kabuğu için farklı yöntemlerle değerleri hesaplanan kinetik değişkenler

Yöntem	$\beta$ ( $^\circ\text{C}/\text{dk}$ )	$\alpha$	$n$		Log $A$ ( $\text{dk}^{-1}$ )		$E$ (kJ/mol)		$R^2$	
			2B	3B	2B	3B	2B	3B	2B	3B
Arrhenius	10	0,1-0,9	1,32	1,61	12,57	26,46	132,7	308,8	0,9806	0,9896
	15	0,1-0,9	0,86	1,83	10,22	29,20	109,4	339,8	0,9858	0,9931
Coats-Redfern	2	0,1-0,9	1,55	1,64	14,95	22,93	156,0	264,3	0,9985	0,9997
	10	0,1-0,9	1,85	1,60	17,35	27,49	180,3	321,0	0,9983	0,9995
Horowitz-Metzger	15	0,1-0,9	1,52	1,90	15,46	32,13	161,8	374,2	0,9990	0,9993
	2	0,1-0,9	1,75	1,82	17,40	25,57	179,3	292,9	0,9983	0,9996
Horowitz-Metzger	10	0,1-0,9	2,05	1,75	19,43	30,36	200,9	353,8	0,9982	0,9996
	15	0,1-0,9	1,58	2,09	17,24	35,45	179,9	412,8	0,9985	0,9994

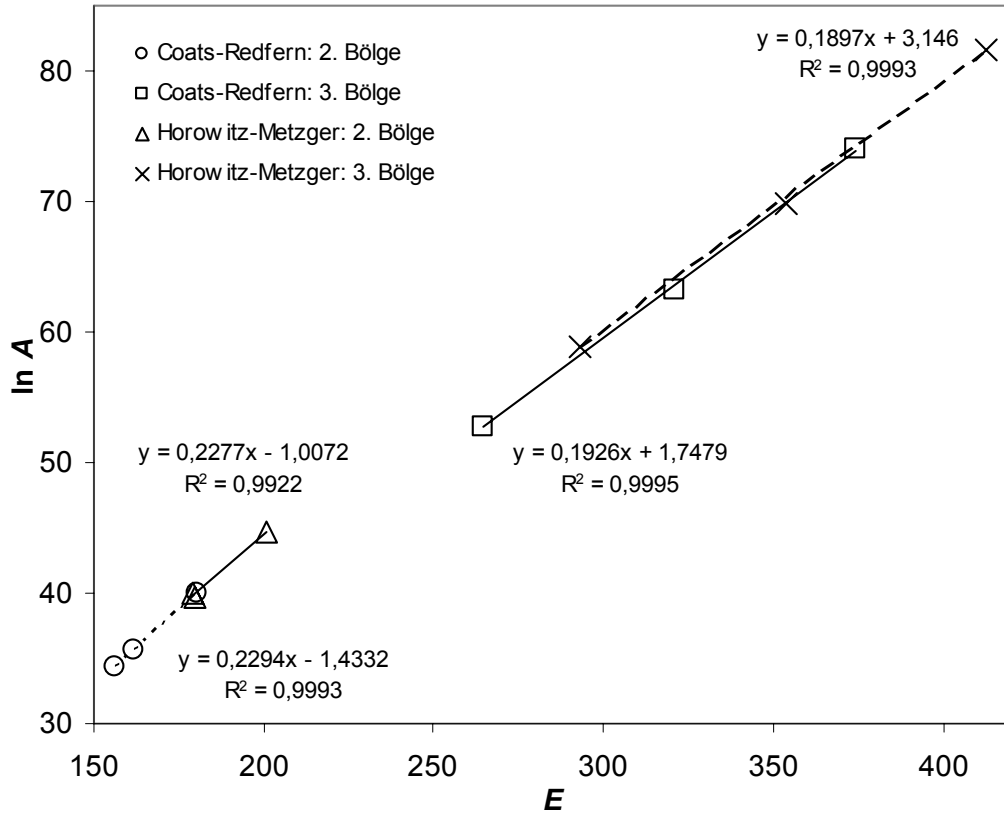
2B: 2.Bölge; 3B: 3. Bölge

Çizelge 6.38 Ceviz kabuğu için farklı yöntemlerle değerleri hesaplanan kinetik değişkenler

Yöntem	$\beta$ (°C/dk)	$\alpha$	$n$	Log $A$ (dk <sup>-1</sup> )	$E$ (kJ/mol)	$R^2$
Arrhenius	10	0,1-0,9	0,45	3,15	45,7	0,9745
	15	0,1-0,9	0,44	3,43	47,7	0,9822
Coats- Redfern	2	0,1-0,9	0,49	2,57	45,6	0,9994
	10	0,1-0,9	0,59	3,48	49,8	0,9993
	15	0,1-0,9	0,52	3,56	49,8	0,9995
Horowitz- Metzger	2	0,1-0,9	0,86	5,26	72,4	0,9988
	10	0,1-0,9	0,96	6,23	78,4	0,9988
	15	0,1-0,9	0,90	6,24	78,0	0,9990

Çizelge 6.37'den faydalanılarak, Antep fıstığı kabuğunun 2. ve 3. piroliz bölgelerinde Arrhenius, Coats-Redfern ve Horowitz-Metzger yöntemleri kullanılarak ortalama aktivasyon enerjileri, sırasıyla, 121, 166, 187 kJ/mol ve 324, 320, 353 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Benzer şekilde ortalama Log  $A$  değerleri de 11,40, 15,92, 18,02 ve 27,83, 27,52, 30,46 dk<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur. İkinci bölgede, Coats-Redfern ve Horowitz-Metzger yöntemleri birbirine yakın sonuçlar vermiş, Arrhenius yönteminden hesaplanan sonuçlar ise nispeten düşük çıkmıştır. Üçüncü bölgede ise Arrhenius ve Coats-Redfern yöntemlerinden elde edilen sonuçlar oldukça uyumlu olup, Horowitz-Metzger yönteminden elde edilen sonuçlar nispeten yüksek çıkmıştır. Uygulanan tüm yöntemlerle ikinci bölgenin aktivasyon enerjisi, üçüncü bölgenin aktivasyon enerjisinden düşük hesaplanmıştır. İkinci ve üçüncü bölgelerdeki ağırlık kayıplarına büyük oranda neden olan bileşenler sırasıyla, hemiselüloz ve selüloz olduğundan; ayrıca, hemiselülozun ısıl kararlılığının selüloza göre düşük olduğu bilindiğinden, bu durum beklenildiği gibi oluşmuştur. İkinci bölgede, ısıtma hızı 2°C/dk'den 10°C/dk'ya yükseltildiğinde aktivasyon enerjisi ve Log  $A$  değerleri artmış; 10°C/dk'dan 15°C/dk'ya çıkıldığında ise düşüş göstermişlerdir. Üçüncü bölgede ise ısıtma hızının artması ile aktivasyon enerjisi ve Log  $A$  değerleri sürekli artmıştır. Aktivasyon enerjisi ile Log  $A$  değeri arasındaki doğrusal ilişki, literatürde "Kinetik Denkleme Etkisi" (Kinetic Compensation Effect) olarak adlandırılır ve büyük aktivasyon enerjisinin genellikle büyük bir frekans çarpanı ile denklendiğini belirtilir. Mekanizması halen açıklanamamış (L'vov, 2007) olan bu etki,  $a$  ve  $b$ 'nin sabitler olduğu  $\ln A = aE + b$  eşitliği ile temsil edilir (Aly, 2009).  $\ln A - E$

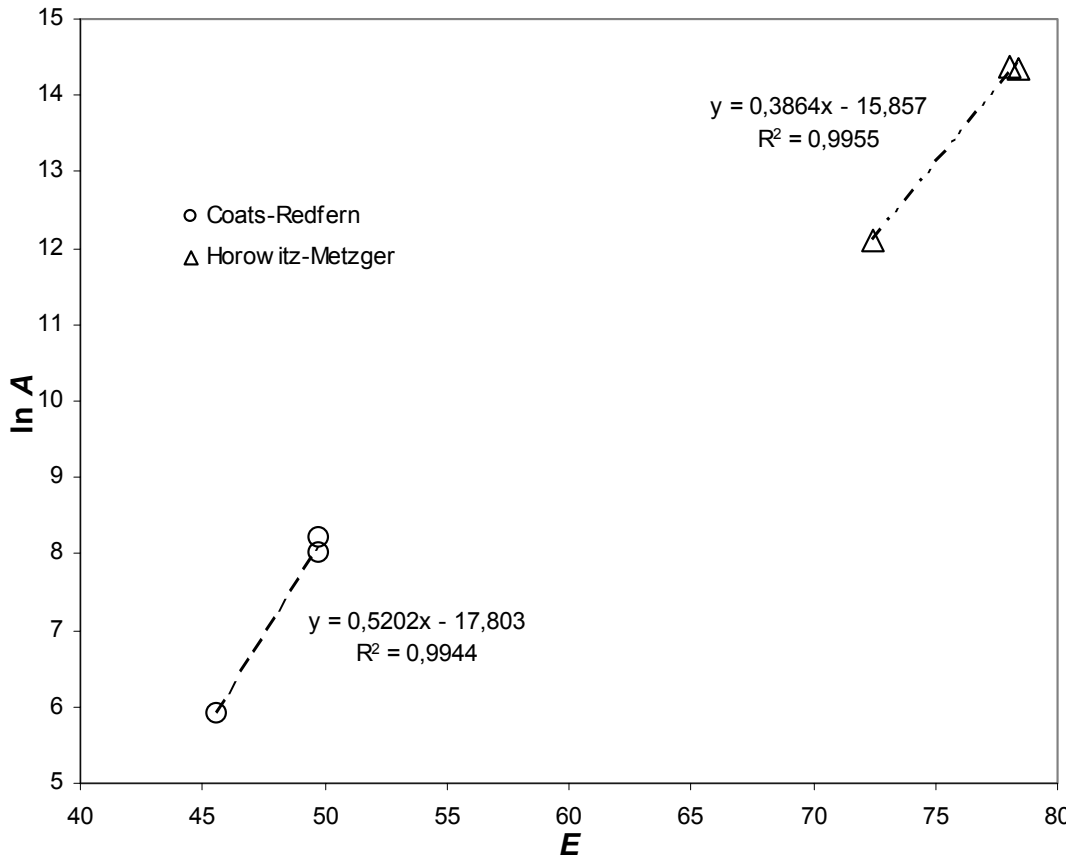
grafiğinde bir doğru elde edilmesi, Kinetik Denkleme Etkisinin varlığını göstermektedir. Coats-Redfern ve Horowitz-Metzger yöntemleri için çizilen  $\ln A - E$  grafiği Şekil 6.12’de verilmektedir. Şekilden görüldüğü gibi, Antep fıstığı kabuğunun 2. ve 3. piroliz bölgelerinde Kinetik Denkleme Etkisi, kullanılan iki yöntemde de belirgindir. Hesaplanan kinetik değişkenler Tonbul’un (2008) Coats-Redfern yöntemini kullanarak hesapladığı sonuçlar (2. Bölge = 124-149 kJ/mol, 10,78-13,15 dk<sup>-1</sup>; 3. Bölge = 248-262 kJ/mol, 20,59-21,71 dk<sup>-1</sup>) ile karşılaştırıldığında; 2. bölgede yakın sonuçların elde edildiği, 3. bölgede ise daha yüksek sonuçların elde edildiği görülebilir.



Şekil 6.12 Antep fıstığı kabuğu için Kinetik Denkleme Etkisi

Çizelge 6.38’den faydalanılarak, ceviz kabuğunun 2. piroliz bölgesi için Arrhenius, Coats-Redfern ve Horowitz-Metzger yöntemleri kullanılarak hesaplanan ortalama aktivasyon enerjileri ve Log  $A$  değerleri sırasıyla, 47, 48, 76 kJ/mol ve 3,29, 3,20, 5,91 dk<sup>-1</sup>’dir. Ortalama değerler göz önüne alındığında, Arrhenius ve Coats-Redfern yöntemlerinin birbirine çok yakın değerler verdiği, Horowitz-Metzger yönteminde ise nispeten daha yüksek değerlerin elde edildiği görülmektedir. Isıtma hızı 2°C/dk’dan 10°C/dk’ya yükseltildiğinde aktivasyon enerjisi ve Log  $A$  değerleri artmış; 10°C/dk’dan 15°C/dk’ya çıkıldığında ise bu değerler

hemen hemen sabit kalmıştır. Antep fıstığı kabuğunda gözlenen Kinetik Denkleme Etkisi ceviz kabuğunda da görülmektedir (Şekil 6.13). Ayrıca, ceviz kabuğu için hesaplanan aktivasyon enerjilerinin Antep fıstığı kabuğu için hesaplanan aktivasyon enerjilerinden çok daha düşük olması, aynı şartlarda gerçekleştirilecek piroliz işleminin ceviz kabuğu ile daha hızlı gerçekleşeceğini göstermektedir. Yuan ve Liu'nun (2007) çalışmalarında hesapladığı değerler ile (120 kJ/mol, 9,48 dk<sup>-1</sup>) karşılaştırıldığında, ceviz kabuğu için hesaplanan kinetik değişken değerlerinin düşük oldukları görülmektedir.



Şekil 6.13 Ceviz kabuğu için Kinetik Denkleme Etkisi

## 6.6 Ürün Analizleri

### 6.6.1 Katı ürün analizleri

#### 6.6.1.1 SEM analizleri ve yüzey alanları

Antep fıstığı ve ceviz kabuklarından elde edilen katı ürünlerin SEM görüntüleri, İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü Merkez Laboratuvarı'nda, Jeol JSM-

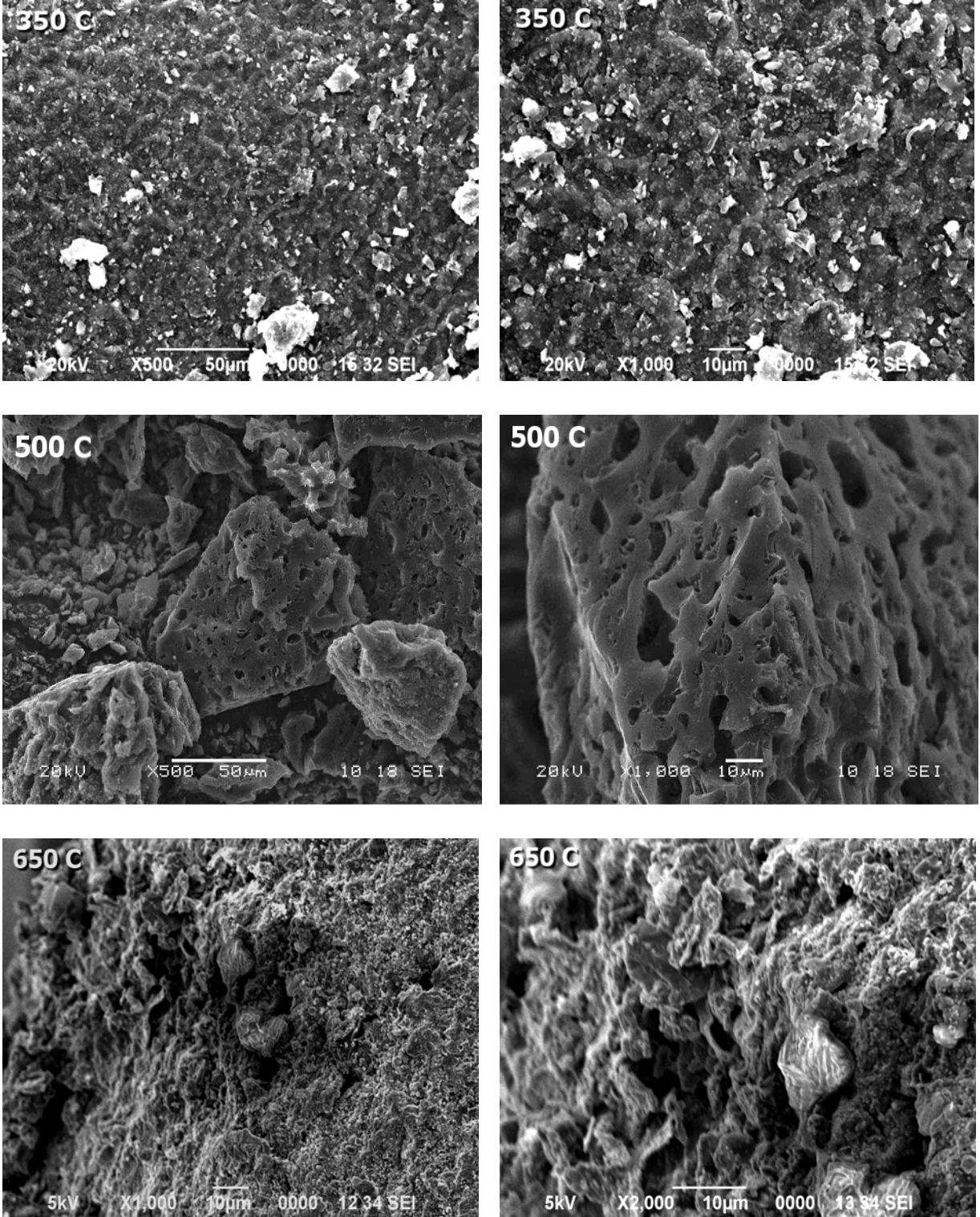
6390LV model cihaz kullanılarak elde edilmiştir. Yüzey alanları ise Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü'nde, Costech Sorptometer 1042 model cihazda yapılan analizler sonucunda belirlenmiştir. Katı ürünler, yüzey alanı ölçümleri gerçekleştirilmeden önce, He gazı ortamında 90°C'de 6 saat süre ile degaz işlemine tabi tutulmuştur.

### ***Antep fıstığı kabuğu piroliz katı ürünlerinin SEM analizleri ve yüzey alanları***

Antep fıstığı kabuğunun 30 dk reaksiyon süresi, 250 ml/dk süpürme gazı debisi, 40°C/dk ısıtma hızı ve farklı reaksiyon sıcaklıklarında (350, 500, 650°C) gerçekleştirilen piroliz deneylerinden elde edilen katı ürünlerine ait SEM görüntüleri Şekil 6.14'te verilmektedir. 350°C reaksiyon sıcaklığında elde edilen katı ürün düzenli sayılabilecek girintili ve çıkıntılı bir yüzeye sahiptir; ancak, yüzeyde belirgin oluk ya da deliklere rastlanmamıştır. 500°C'de elde edilen katı ürünün dış yüzey mikro fotoğraflarından, piroliz sıcaklığının artması sonucu yüzey yapısının belirgin fakat düzensiz bir biçimde bozulduğu ve yüzeyde farklı büyüklüklerde parçacıklar ile makro gözeneklerin oluştuğu gözlenmiştir. 650°C'de gerçekleştirilen piroliz deneyi sonucunda elde edilen katı ürünün ise düşük sıcaklıklarda elde edilen katı ürünlere göre daha yüksek oranda bozunmuş düzensiz bir yüzey yapısına sahip olduğu ve gözenekliliğinin arttığı gözlenmiştir. Bu durum, piroliz sıcaklığı arttıkça biyokütle atık maddenin yapısından uzaklaştırılan uçucu madde miktarının artması ile açıklanabilir. Ayrıca, 350°C'de gerçekleştirilen deneyde elde edilen katı ürünün yapısında kolayca gözlenebilen açık renkteki parçacıkların elektron dağılımları (EDS) incelenmiş ve bu kısımların yüksek oranda sodyum ve klor içerdiği saptanmıştır.

BET yüzey alanı ölçümleri, 350, 500 ve 650°C'de elde edilen piroliz katı ürünlerinin sırasıyla, 0,22, 2,69 ve 6,56 m<sup>2</sup>/g yüzey alanına sahip olduğunu göstermiştir. Sıcaklık artışı ile Antep fıstığı kabuğunun yapısında bulunan hidrokarbonlar uçucu madde olarak ortamdan uzaklaştırıldığından, gözeneklilik ve dolayısıyla yüzey alanı artmıştır. Elde edilen sonuçlar SEM görüntüleriyle uyum içindedir. Yüzey alanının uygun değerlerde olması, katı ürün örneklerinin aktif karbon olarak kullanılabilmesi açısından önemli bir özelliktir. Bu değerler, Antep fıstığı kabuğundan elde edilen piroliz katı ürünlerinin doğrudan aktif karbon olarak kullanımı için düşüktür. Aktif karbon olarak kullanılabilmesi için çeşitli aktivasyon yöntemlerinin uygulanması gerekmektedir.



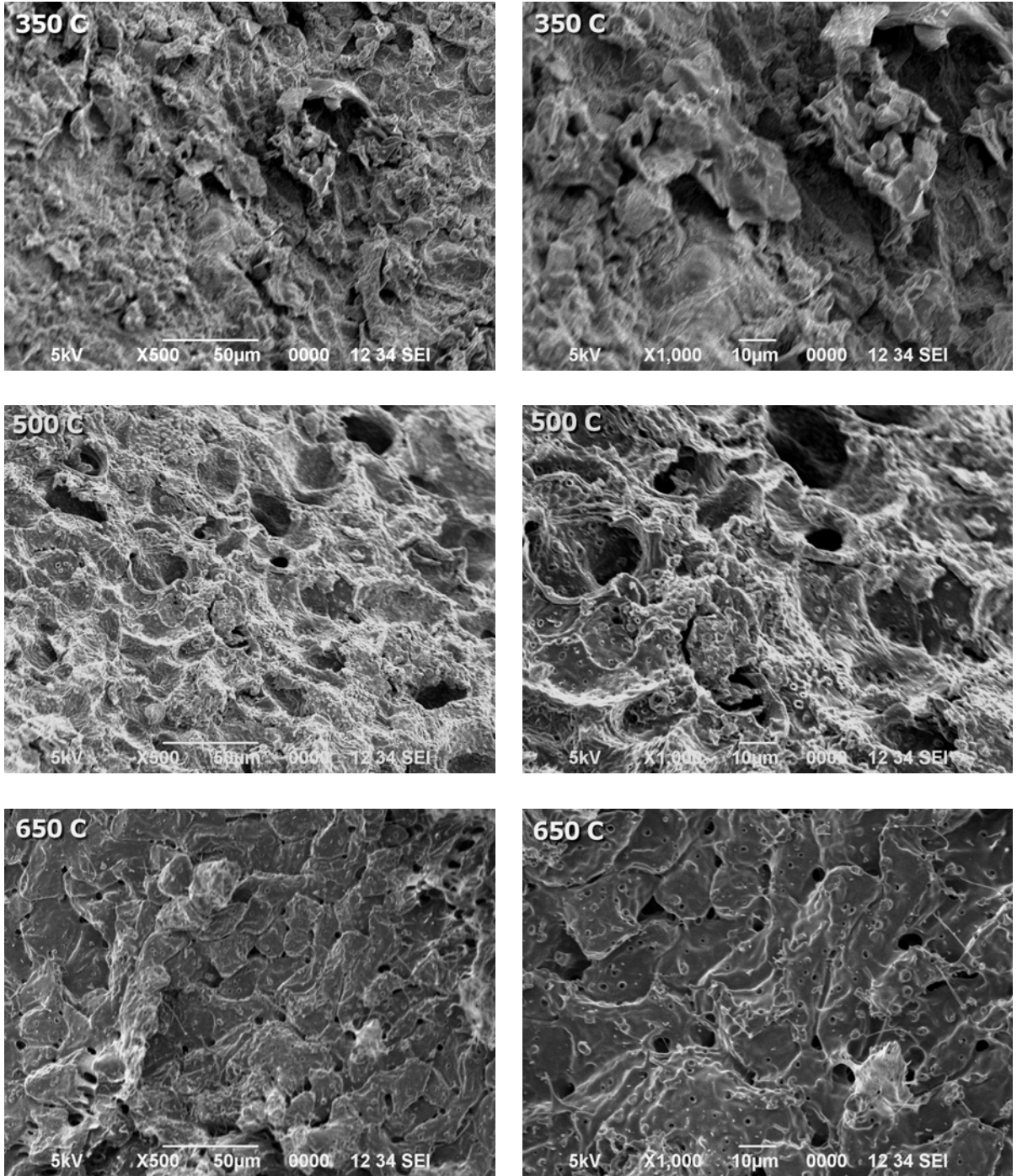


Şekil 6.14 Antep fıstığı kabuğundan farklı sıcaklıklarda elde edilen katı ürünlerin çeşitli yaklaştırma oranlarındaki SEM görüntüleri

### ***Ceviz kabuğu piroliz katı ürünlerinin SEM analizleri ve yüzey alanları***

Reaksiyon süresinin, süpürme gazı debisinin ve ısıtma hızının sırasıyla, 30 dk, 250 ml/dk ve 40°C/dk değerlerinde sabitlendiği; reaksiyon sıcaklığının ise 350, 500 ve 650°C olduğu deneylerde elde edilen ceviz kabuğu piroliz katı ürünlerine ait SEM görüntüleri Şekil 6.15'te verilmektedir. 350°C reaksiyon sıcaklığında elde edilen katı ürün oldukça düzensiz bir yüzey yapısına sahiptir. Yüzeyin farklı büyüklüklerde çukurlar ve parçacıklar içerdiği görülmektedir. Gözenek oluşumu ise yok denecek kadar azdır. 500°C'de elde edilen katı ürünün yüzey yapısı, 350°C'de elde edilen katı ürünün yüzey yapısına göre daha düzenlidir. Yüzeyin dalgalı ve kraterler içeren bir yapıda olduğu görülmektedir. Kraterler arasına serpişmiş az sayıda nispeten büyük çapta delikler ve yüzey geneline dağılmış makro gözenekler bulunmaktadır. 650°C'de elde edilen katı ürünün mikro fotoğrafları incelendiğinde, yüzey yapısının düşük sıcaklıklarda elde edilen katı ürünlere göre daha düzenli olduğu görülmektedir. 500°C'de elde edilen katı ürünün yüzeyinde gözlenen kraterler 650°C'de elde edilen katı ürünün yüzeyinde gözlenmemiş ve yerini ince katmanların üst üste gelerek oluşturduğu tabakalı bir yapıya bırakmıştır. Bu durum, 500°C'de oluşan kraterlerin yüksek kısımlarının sıcaklık artışı ile eriyik oluşturması ve altındaki katmanın üstüne yığılması ile açıklanabilir. Ayrıca, 650°C'de elde edilen katı ürünün tabakalı yüzey yapısının geneline yayılmış olan nispeten büyük çaptaki delikler ve çok sayıdaki makro gözenek, gözenekliliğin ve dolayısıyla yüzey alanının düşük sıcaklıklarda elde edilen katı ürünlere göre arttığını göstermektedir. Yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilen piroliz işleminde, daha fazla miktarda uçucu madde ortamı terk ettiğinden, daha gözenekli bir yapı oluşumu beklenen bir durumdur.

BET yüzey alanı ölçümleri, 350, 500 ve 650°C'de elde edilen piroliz katı ürünlerinin sırasıyla, 0,18, 1,01 ve 4,00 m<sup>2</sup>/g yüzey alanına sahip olduğunu göstermiştir. Sıcaklık artışı ile ceviz kabuğunun yapısında bulunan hidrokarbonlar uçucu madde olarak ortamdan uzaklaştırıldığından yüzey alanı artmıştır. Sonuçlar SEM görüntüleri ile uyumludur. Yüzey alanının uygun değerlerde olması, katı ürün örneklerinin aktif karbon olarak kullanılabilmesi açısından önemli bir özelliktir. Ölçülen değerler, ceviz kabuğundan elde edilen piroliz katı ürünlerinin doğrudan aktif karbon olarak kullanılmalılarının uygun olmadığını göstermektedir. Diğer yandan, çeşitli aktivasyon yöntemleri uygulandıktan sonra aktif karbon olarak kullanım potansiyelleri araştırılabilir.



Şekil 6.15 Ceviz kabuğundan farklı sıcaklıklarda elde edilen katı ürünlerin çeşitli yaklaştırma oranlarındaki SEM görüntüleri

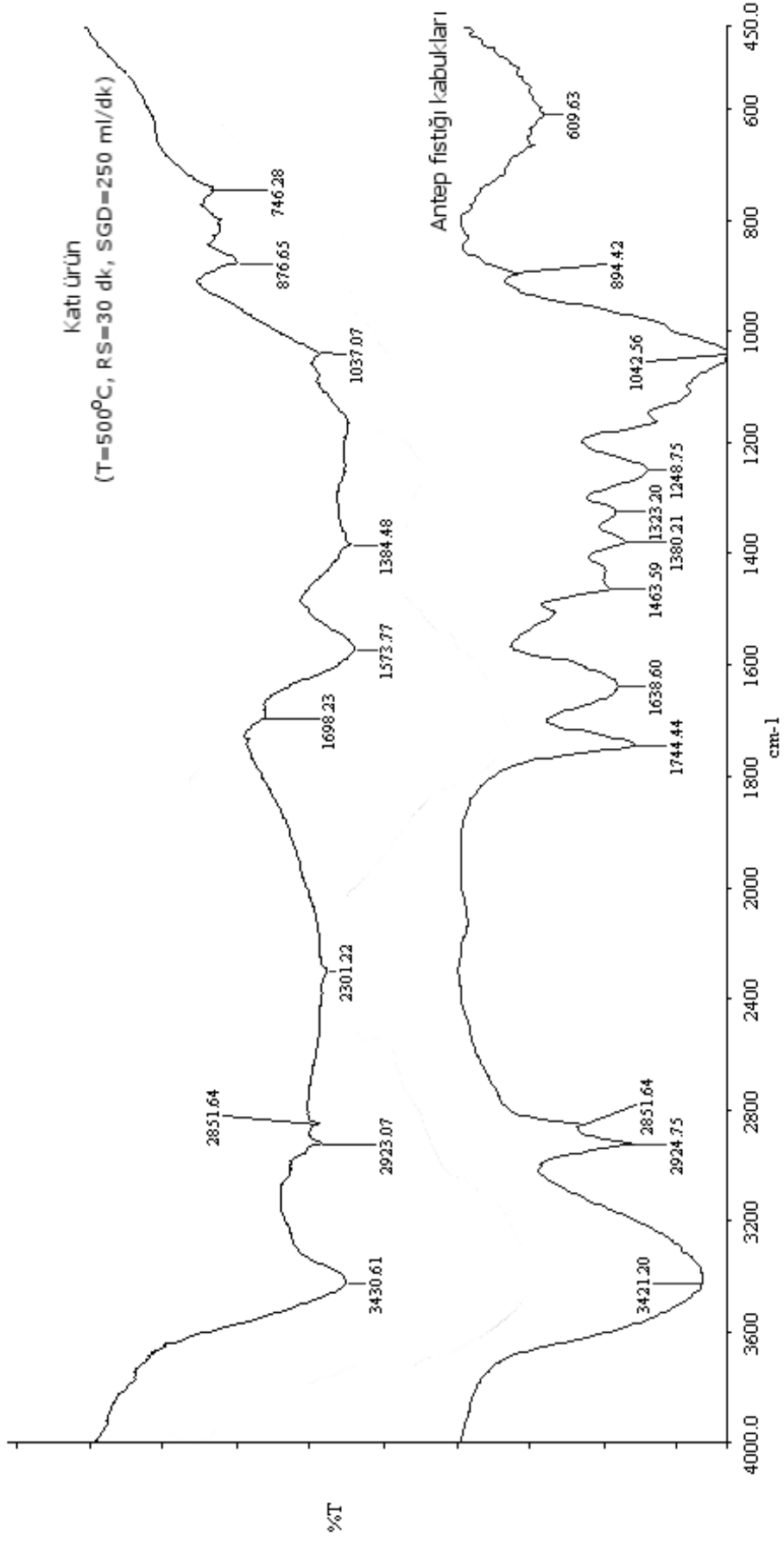
#### 6.6.1.2 FTIR analizleri

Antep fıstığı ve ceviz kabuklarından piroliz işlemi sonunda elde edilen katı ürünlerin FTIR analizleri, Bölüm 5.2.3'te açıklanan şekilde gerçekleştirilmiştir.

### ***Antep fıstığı kabuğu piroliz katı ürünlerinin FTIR analizleri***

Şekil 6.16'da, Antep fıstığı kabuğunun ve 500°C reaksiyon sıcaklığı, 30 dk reaksiyon süresi, 250 ml/dk süpürme gazı debisi ve 40°C/dk ısıtma hızı şartlarında gerçekleştirilen piroliz deneyinde elde edilen katı ürünün FTIR spektrumları verilmektedir. Spektrumlar genel anlamda karşılaştırıldığında, Antep fıstığı kabuğunda gözlenen bazı piklerin katı üründe hiç gözlenmediği, bir çoğunun ise katı ürün spektrumunda daha düşük şiddette olduğu görülmektedir. 3430-3420  $\text{cm}^{-1}$  aralığında gözlenen pikin şiddeti katı üründe belirgin bir şekilde azalmıştır. Bu pik, alkol, fenol ve/veya su içeriğine bağlı O-H geriliminden kaynaklandığından, katı ürünün alkol, fenol ve/veya su içeriğinin Antep fıstığı kabuğuna göre daha az olduğu söylenebilir. Antep fıstığı kabuğunda 2925 ve 2852  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenen ve sırasıyla, metilen gruplarındaki asimetric ve simetric C-H geriliminden kaynaklanan piklerin şiddetinin katı üründe oldukça düşük şiddette olması, katı ürünün Antep fıstığı kabuğu ile karşılaştırıldığında daha az oranda alifatik içeriğe sahip olduğunu belirtmektedir. Antep fıstığı kabuğunda belirgin olan, karbonil geriliminden kaynaklanan ve aldehit-keton gruplarının varlığını işaret eden 1744  $\text{cm}^{-1}$  piki, katı üründe görülmemektedir. Sadece katı üründe 1698  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenen çok hafif şiddetteki pik ise katı ürünün az da olsa keton içerebileceğini işaret eder [6]. Antep fıstığı kabuğunda 1639  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenen ancak, katı üründe bulunmayan pik ise Antep fıstığı kabuğundaki C=C olefinik bağların piroliz esnasında parçalanmasına bağlanabilir. 1574  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyunda sadece katı üründe gözlenen orta şiddetteki pik, aromatik yapıdaki iskelet titreşiminden kaynaklanır (Yadav, 2005). 1464 ve 1380  $\text{cm}^{-1}$ 'de Antep fıstığı kabuğunda gözlenen pikler sırasıyla, metilen makaslamaından ve metil gruplarındaki simetric C-H eğilmesinden kaynaklanır. Bu iki pikten ilkinin hiç gözükmemesi, ikincisinin ise şiddetinin büyük oranda azalması, katı ürünün alifatik içeriğinin Antep fıstığı kabuğunun alifatik içeriğine kıyasla daha düşük oranda olduğunu desteklemektedir. 1300-1000  $\text{cm}^{-1}$  bant aralığında Antep fıstığı kabuğunda belirgin olarak gözlenen pikler, katı üründe neredeyse hiç gözükmemektedir. Bu durum, katı ürünün Antep fıstığı kabuğu ile karşılaştırıldığında, daha az oranda alkol, fenol, ester ve eter grubu içerdiğini belirtmektedir. 876 ve 747  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyunda katı üründe gözlenen pikler ise aromatik yapıdaki düzlem dışı C-H eğilmesinden kaynaklanmaktadır.

Antep fıstığı kabuğundan 30 dk reaksiyon süresi, 250 ml/dk süpürme gazı debisi, 40°C/dk ısıtma hızı ve çeşitli reaksiyon sıcaklıklarında (350, 425, 500, 575 ve 650°C) elde edilen katı ürünlerin FTIR analizleri gerçekleştirilerek, reaksiyon sıcaklığının elde edilen katı ürün bileşimi üzerindeki etkilerinin araştırılması hedeflenmiştir. Bu amaçla gerçekleştirilen FTIR



Şekil 6.16 Antep fıstığı kabuğu ile piroliz katı ürününün FTIR spektrumları

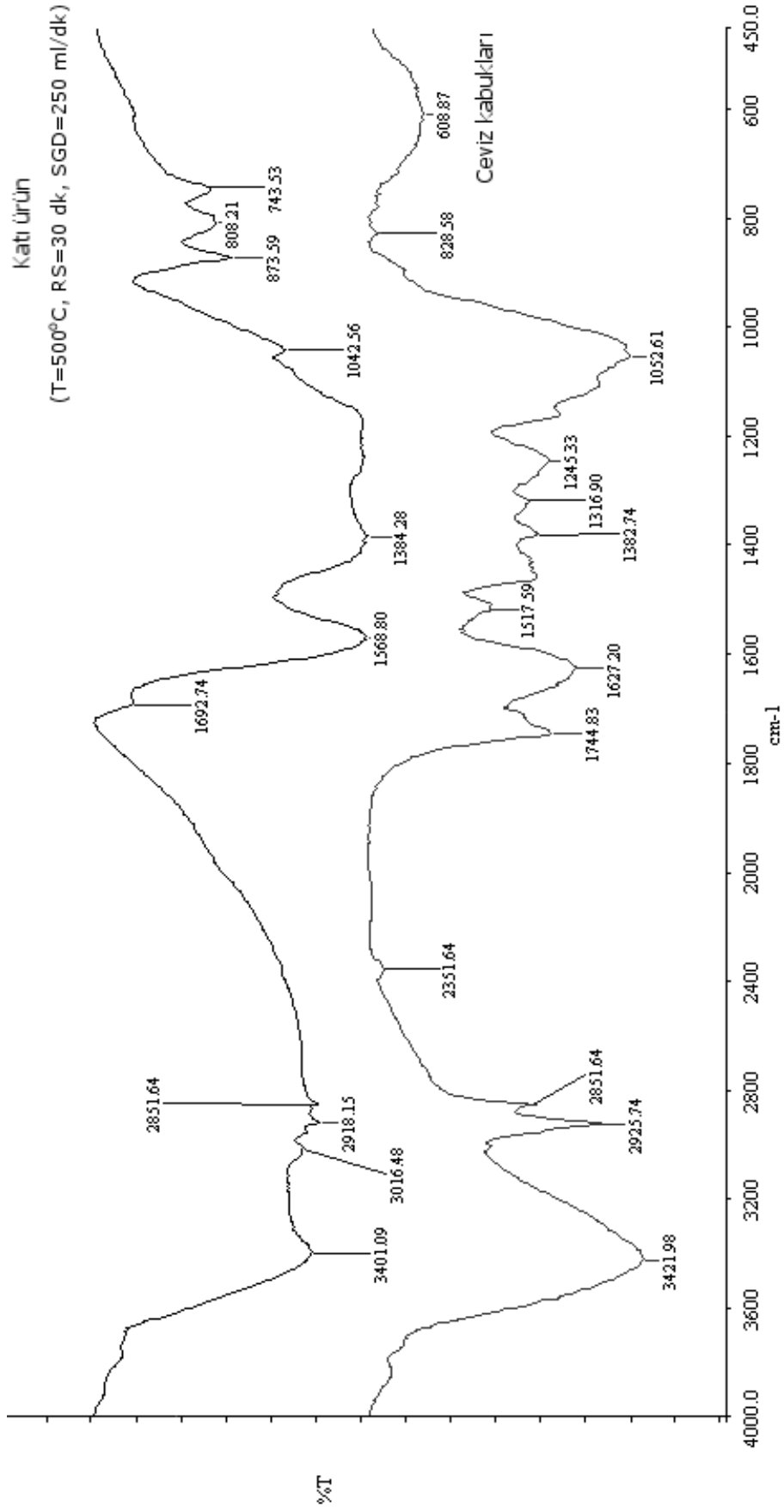
analizlerine ait spektrumlar Şekil Ek 3.1’de verilmektedir. 3430-3410  $\text{cm}^{-1}$  bant aralığında gözlenen ve hidroksil gruplarındaki O-H titreşimlerinden kaynaklanan pikler, tüm katı ürün örneklerinde benzer şiddette gözlenmiştir. 2920  $\text{cm}^{-1}$  civarındaki pikler, 350 ve 425°C reaksiyon sıcaklıklarında elde edilen katı ürünlerde belirgin olup, daha yüksek sıcaklıklarda elde edilen katı ürünlere ait piklerin şiddetinin ise sıcaklık artışı ile azaldığı gözlenmiştir. Bu durum, piroliz sıcaklığının artması ile elde edilen katı ürünlerin alifatikliğinin azaldığını göstermektedir. 1580  $\text{cm}^{-1}$  civarında gözlenen pikin şiddetinin 350°C’den 425°C’ye geçişte hafif oranda artması aromatikliğin arttığını; ancak daha yüksek sıcaklıklarda elde edilen katı ürünlere ait pik şiddetinin sıcaklık artışı ile azalması aromatikliğin azaldığını göstermektedir. Benzer şekilde, aromatik yapıdan kaynaklanan ve 876 ile 746  $\text{cm}^{-1}$  dalga boylarında gözlenen piklerin şiddeti, 500°C’ye kadar olan piroliz sıcaklıklarında elde edilen katı ürünlerde sıcaklık artışı ile artış göstermiş; ancak, daha yüksek sıcaklık ürünlerinde sıcaklık artışı ile düşüşe geçmiştir. Ayrıca, 350-500°C aralığında elde edilen katı ürünlere ait spektrumlardaki piklerin düşük şiddette de olsa, Antep fıstığı kabuğuna ait spektrumlarda gözlenen piklere benzemesi, piroliz işleminin söz konusu sıcaklık aralığında sonlanmadığını göstermektedir. Reaksiyon sıcaklığındaki artış ile elde edilen katı ürünlerin alifatikliğinin azalıp aromatikliğinin artması ve düşük sıcaklıklarda elde edilen katı ürünlere ait spektrumların Antep fıstığı kabuğuna ait spektrumlara benzerlik göstermesi, Apaydin-Varol ve arkadaşlarının (2007) Antep fıstığı kabuğunun yavaş piroliz çalışması kapsamında farklı sıcaklıklarda elde ettikleri katı ürünlerin FTIR spektrumlarında da görülmektedir.

Reaksiyon süresi ve süpürme gazı debisinin katı ürün bileşimi üzerindeki etkilerini incelemek amacıyla sırasıyla, 500°C reaksiyon sıcaklığı, 250 ml/dk süpürme gaz debisi, 10, 20, 30, 40, 50 dk reaksiyon sürelerinde ve 500°C reaksiyon sıcaklığı, 30 dk reaksiyon süresi, 50, 150, 250, 350, 450 ml/dk süpürme gazı debilerinde elde edilen katı ürünlerin FTIR analizleri yapılmıştır. Elde edilen spektrumlar Şekil Ek 3.2 ve Şekil Ek 3.3’te verilmektedir. Artan reaksiyon süresi ya da süpürme gazı debisi koşullarında elde edilen katı ürünlere ait spektrumlarda belirgin ve düzenli değişimler gözlenmemiştir. Bu durum, katı ürün özelliklerine etkili olan temel parametrenin sıcaklık olduğunu göstermektedir.

### ***Ceviz kabuğu piroliz katı ürünlerinin FTIR analizleri***

Ceviz kabuğu ve ceviz kabuğundan 500°C reaksiyon sıcaklığı, 30 dk reaksiyon süresi, 250 ml/dk süpürme gazı debisi ve 40°C/dk ısıtma hızı şartlarında elde edilen katı ürünün

FTIR spektrumları Şekil 6.17’de verilmektedir. Spektrumlar genel olarak karşılaştırıldığında, ceviz kabuğunda gözlenen bazı piklerin piroliz katı ürününde hiç oluşmadığı, bazılarının ise oldukça düşük şiddette olduğu görülmektedir. 3420-3400  $\text{cm}^{-1}$  bant aralığında, ceviz kabuğunda daha şiddetli olduğu gözlenen pik, katı ürünün ceviz kabuğuna göre daha az oranda alkol, fenol ve/veya nem içerdiğini belirtmektedir. 2920, 2850 ve 1383  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyları civarında sırasıyla, metilen grubu asimetrik C-H gerilimi, metilen grubu simetrik C-H gerilimi ve metil grubu simetrik C-H eğilmesinden kaynaklanan pikler ceviz kabuğunda belirginken, piroliz katı ürününde oldukça düşük şiddete sahiptirler. Bu durum, katı ürünün alifatikliğinin ceviz kabuğuna göre oldukça az olduğunu göstermektedir. 2351  $\text{cm}^{-1}$ ’de sadece ceviz kabuğunda gözlenen ve  $\text{C}\equiv\text{C}$  gerilimine ya da alifatik bağlardaki titreşime (González vd., 2009b) bağlanan pik, ısıl bozunma esnasında parçalanmış ve katı üründe gözlenmemiştir. 1745  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyunda sadece ceviz kabuğunda gözlenen pik karakteristik bir piktir ve karbonil gruplarındaki  $\text{C}=\text{O}$  titreşiminden kaynaklanmaktadır. 1693  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyunda hafif şiddette ve sadece katı üründe görülen pik ise keton yapısındaki  $\text{C}=\text{O}$  gerilimi nedeniyle oluşmaktadır. 1745 ve 1693  $\text{cm}^{-1}$ ’deki dalga boylarında gözlenen bu durum değerlendirilirse, ceviz kabuğunun yapısında bulunan aldehit-keton gruplarının büyük bir kısmının piroliz esnasında ceviz kabuğunun yapısından uzaklaştırıldığı söylenebilir. 1627  $\text{cm}^{-1}$ ’de ceviz kabuğunda görülen ve alken yapısındaki  $\text{C}=\text{C}$  titreşiminden kaynaklanan pikin katı üründe bulunmaması,  $\text{C}=\text{C}$  bağlarının piroliz esnasında koparıldığını göstermektedir. 1518  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyunda ceviz kabuğunda hafif şiddette gözlenen ve aromatik yapıdan kaynaklanan pik katı üründe görülmesi de, 1569  $\text{cm}^{-1}$ ’de sadece katı üründe orta şiddette görülen ve yine aromatik yapıdan kaynaklanan pikin varlığı, katı ürünün aromatik içeriğinin ceviz kabuğuna oranla daha fazla olduğuna bağlanabilir. 1317  $\text{cm}^{-1}$ ’de ceviz kabuğunda görülen ve selüloz yapısındaki C-H ve siringol türevlerindeki C-O titreşimlerine bağlanan pikler katı üründe gözlenmemiştir. Selüloz, ısıl bozunmasını 200-400°C arasında tamamladığından, 500°C’de elde edilen katı üründe selüloz yapısından kaynaklanan piklerin görülmemesi olağan karşılanabilir. 1300-1000  $\text{cm}^{-1}$  bant aralığında ceviz kabuğunda belirgin olarak görülen pikler, katı üründe hemen hemen hiç görülmemektedir. Bu durum, katı ürünün ceviz kabuğuyla karşılaştırıldığında daha az oranda alkol, fenol, ester ve/veya eter grubu içerdiğini göstermektedir. 874, 808 ve 744  $\text{cm}^{-1}$  dalga boylarında katı üründe ceviz kabuğuna göre daha çok belirgin olan pikler düzlem dışı aromatik C-H eğilmesinden kaynaklanmakta ve katı ürünün ceviz kabuğuna göre daha aromatik bir yapıda olduğunu işaret etmektedir. Benzer durum Yang ve Lua’nın (2003) çalışmasında da belirtilmiştir. Son olarak, 609  $\text{cm}^{-1}$ ’de ceviz kabuğunda gözlenen ve C-O-H bükülmesine bağlanan titreşim katı üründe görülmemektedir.



Şekil 6.17 Ceviz kabuğu ile piroliz katı ürününün FTIR spektrumları



Ceviz kabuğundan 30 dk reaksiyon süresi, 250 ml/dk süpürme gazı debisi, 40°C/dk ısıtma hızı ve çeşitli reaksiyon sıcaklıklarında (350, 425, 500, 575 ve 650°C) elde edilen katı ürünlerin FTIR analizleri gerçekleştirilerek, reaksiyon sıcaklığının katı ürün bileşimi üzerindeki etkilerinin araştırılması hedeflenmiştir. Bu amaçla gerçekleştirilen FTIR analizlerine ait spektrumlar Şekil Ek 3.4'te verilmektedir. 3410 cm<sup>-1</sup> civarındaki pikler düşük sıcaklıkta elde edilen piroliz katı ürünlerinde daha belirgin olup özellikle 575 ve 650°C'de elde edilen katı ürünler için bu pikin şiddetinin daha az olduğu görülmektedir. Bu bölgedeki pikler hidroksil grubundaki O-H geriliminden kaynaklandığından, yüksek sıcaklıkta elde edilen katı ürünlerin daha düşük oranda fenol, alkol ve/veya su içerdiği düşünülebilir. Benzer şekilde, 2920 cm<sup>-1</sup> civarındaki pikler düşük sıcaklıkta elde edilen piroliz katı ürünlerinde daha belirgin olup, bu pikler alifatik metil-metilen gruplarından kaynaklandığından, yüksek sıcaklıkta elde edilen katı ürünlerin daha düşük miktarda alifatik hidrokarbon içerdiği söylenebilir. 1580-1560 cm<sup>-1</sup> aralığındaki pikin şiddetinin 350°C'den 425°C'ye geçişte hafif oranda artması, 425°C'de elde edilen katı ürünün 325°C'de elde edilen katı ürüne göre daha aromatik bir yapıda olduğunu göstermektedir. Ancak, daha yüksek sıcaklıklarda elde edilen katı ürünlere ait pik şiddetinin giderek azalması yüksek sıcaklıklarda aromatik yapının bozunduğuna işaret etmektedir. Benzer durum, aromatik içerikten kaynaklanan 874, 808 ve 744 cm<sup>-1</sup> dalga boylarında da görülmektedir. Katı ürünlerin aromatikliği elde edildikleri sıcaklık 500°C'ye yükselirken artmakta; ancak, sonraki sıcaklıklarda pik şiddetleri ve dolayısıyla aromatik içerikleri azalmaktadır. Ayrıca, 350-500°C arasında elde edilen katı ürün spektrumlarındaki piklerin ceviz kabuklarına ait spektrumlarda gözlenen piklere şiddetleri daha az olsa da benzemesi, bu sıcaklıklarda piroliz işleminin tamamlanmadığını göstermektedir.

Reaksiyon süresi ve süpürme gazı debisinin katı ürün bileşimi üzerindeki etkilerini incelemek amacıyla sırasıyla, 500°C reaksiyon sıcaklığı, 250 ml/dk süpürme gaz debisi, 10, 20, 30, 40, 50 dk reaksiyon sürelerinde ve 500°C reaksiyon sıcaklığı, 30 dk reaksiyon süresi, 50, 150, 250, 350, 450 ml/dk süpürme gazı debilerinde elde edilen katı ürünlerin FTIR analizleri yapılmıştır. Elde edilen spektrumlar Şekil Ek 3.5 ve Şekil Ek 3.6'da verilmektedir. Farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen katı ürünlerin spektrumlarında 3410, 2920, 1580-1560 ve 875-745 cm<sup>-1</sup> dalga boylarında düzensiz değişimler gözlenmiştir. Bu değişimler sırasıyla, fenol-alkol-su, alifatik içerik ve aromatik içerikten kaynaklanmaktadır. Ancak, artan ya da azalan reaksiyon süresinin düzenli bir değişikliğe (örneğin, reaksiyon süresi arttıkça alifatikliğin azalması vb.) yol açtığını net bir şekilde ifade etmek mümkün değildir. Reaksiyon süresinin değiştirilmesi ile katı ürün spektrumlarında gözlenen pik şiddetlerindeki değişimler, sıcaklık değişimi ile katı ürün spektrumlarında gözlenen pik şiddetlerindeki değişimlerden

daha azdır. Farklı süpürme gazı debilerinde elde edilen katı ürünlere ait spektrumlarında ise belirgin ve/veya düzenli değişimler gözlenmemiştir. Bu durum, katı ürün özelliklerinde etkili olan temel parametrenin sıcaklık olduğunu göstermektedir.

### 6.6.1.3 Isıl değerler

Antep fıstığı kabuğu ve ceviz kabuğundan, 30 dk reaksiyon süresi, 250 ml/dk süpürme gazı debisi, 40°C/dk ısıtma hızı ve çeşitli reaksiyon sıcaklıklarında (350, 500 ve 650°C) elde edilen katı ürünlere ait ısıl değerler Çizelge 6.39’da verilmektedir.

Çizelge 6.39 Antep fıstığı kabuğu ve ceviz kabuğu piroliz katı ürünlerinin üst ısıl değerleri

Katı ürün kaynağı	Üst ısıl değerler (kcal/kg)		
	350°C	500°C	650°C
Antep fıstığı kabuğu	5947	6634	7115
Ceviz kabuğu	6372	6692	7070

Çizelge 6.39 incelendiğinde, reaksiyon sıcaklıkları arttıkça, katı ürünlere ait ısıl değerlerin de arttığı görülmektedir. Bu durum, reaksiyon sıcaklığının artması ile katı ürünün karbon içeriğinin artmasına ve oksijen içeriğinin azalmasına bağlanabilir. Elde edildikleri reaksiyon sıcaklığı arttıkça katı ürünlerin oksijen içeriklerinin azalması, katı ürünlere ait FTIR spektrumlarında (Şekil Ek 3.1, Şekil Ek 3.4) 1750-1690, 1300-1000  $\text{cm}^{-1}$  aralıklarında gözlenen ve sırasıyla, keton-aldehit, fenol-alkol-ester-eter gruplarından kaynaklanan piklerin şiddetinin artan sıcaklık ile belirgin bir biçimde azalmasıyla da doğrulanabilir.

Çizelge 6.39 incelendiğinde, katı ürünlerin ısıl değerlerinin elde edildikleri biyokütle atık maddelerin ısıl değerlerine (Antep fıstığı kabuğu – 4155 kcal/kg; ceviz kabuğu – 4265 kcal/kg) göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Dolayısıyla, Antep fıstığı kabuğu ve ceviz kabuğuna oranla daha yüksek enerji yoğunluğuna sahip katı ürünler elde edilmiştir.

## 6.6.2 Sıvı ürün analizleri

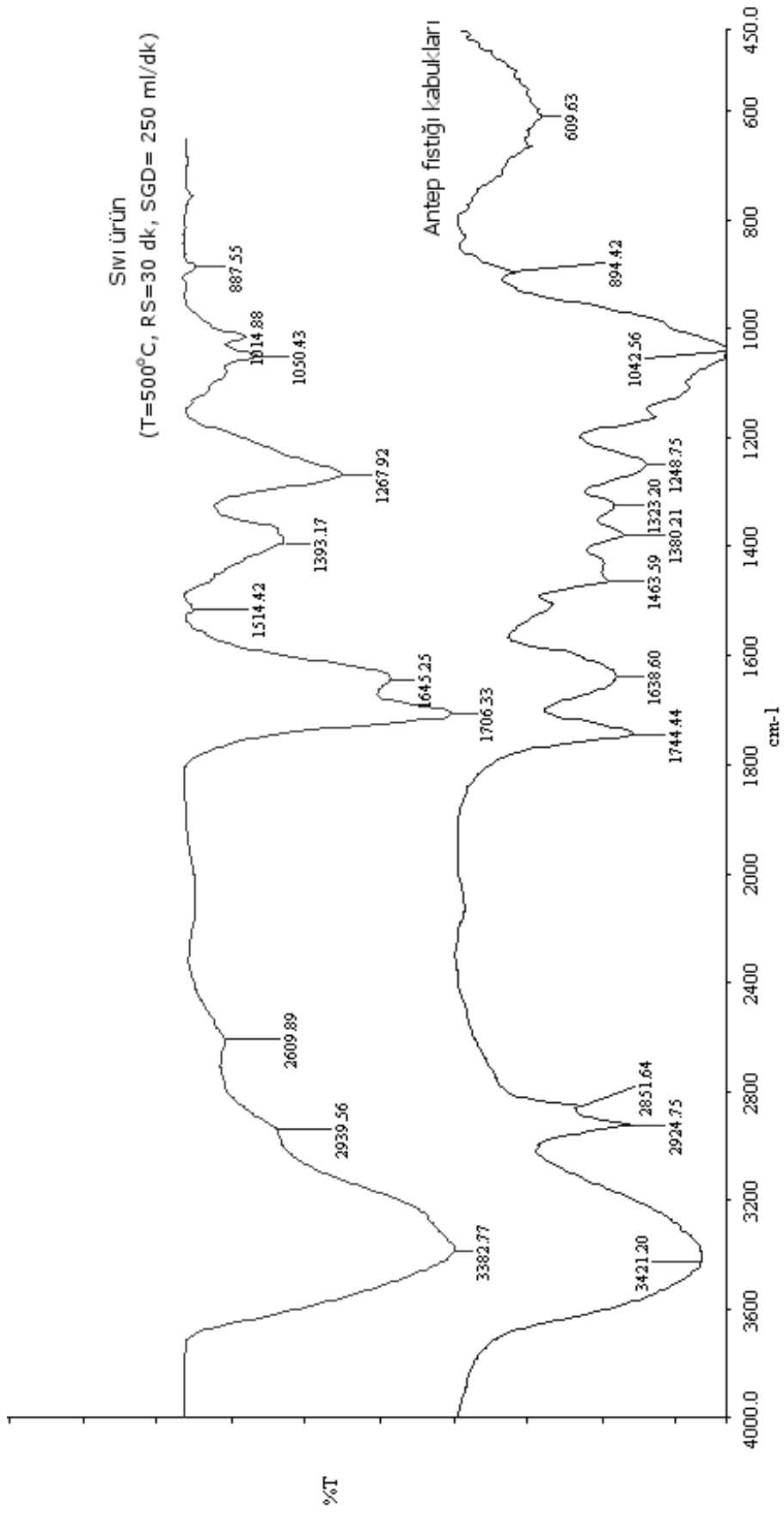
### 6.6.2.1 FTIR analizleri

Antep fıstığı kabuğu ve ceviz kabuğundan piroliz işlemi sonucunda elde edilen sıvı ürünlerin FTIR analizleri, Bölüm 5.2.3’te anlatıldığı şekilde gerçekleştirilmiştir.

### ***Antep fıstığı kabuğu piroliz sıvı ürünlerinin FTIR analizleri***

Antep fıstığı kabuğu ve Antep fıstığı kabuğundan 500°C reaksiyon sıcaklığı, 30 dk reaksiyon süresi, 250 ml/dk süpürme gazı debisi ve 40°C/dk ısıtma hızı şartlarında elde edilen sıvı ürünün FTIR spektrumları Şekil 6.18'de verilmektedir. Spektrumlar genel anlamda karşılaştırıldığında, Antep fıstığı kabuğunda gözlenen piklerin çoğu, piroliz katı ürününün aksine, sıvı üründe de mevcut olup, bazı piklerin şiddeti artarken bir kısmının da azaldığı görülmektedir. Sıvı üründe 3383 cm<sup>-1</sup>'de gözlenen ve O-H geriliminden kaynaklanan pik, Antep fıstığı kabuğuna göre daha şiddetlidir ve sıvı ürünün içerdiği alkol, fenol ve/veya su oranının Antep fıstığı kabuğuna göre daha fazla olduğunu belirtmektedir. Antep fıstığı kabuğunda 2925, 2852 cm<sup>-1</sup>'de gözlenen, metilen gruplarındaki C-H gerilimlerinden kaynaklanan ve alifatik içeriği belirten pikler sıvı üründe gözlenmese de, sıvı üründe 2939 cm<sup>-1</sup>'de hafif şiddette görülen pik alkan yapısındaki -CH<sub>3</sub> ve -CH<sub>2</sub>- titreşimlerinden kaynaklandığından (Şensöz ve Angın, 2008b) sıvı ürünün de alifatik bileşen içerdiği söylenebilir. Sadece sıvı üründe var olan 2610 cm<sup>-1</sup> piki ise karboksil asit yapısındaki -OH titreşimlerine (Erdik, 2007) ya da yapıdaki S-H gerilimine bağlanabilir (Yadav, 2005). Antep fıstığı kabuğunda 1744 cm<sup>-1</sup>'de gözlenen ve karbonil gruplarından kaynaklanan pik, sıvı üründe 1706 cm<sup>-1</sup> dalga boyuna kaymış daha şiddetli bir pik olarak dikkat çekmektedir. Bu durum, sıvı ürünün aldehit, keton içeriğinin Antep fıstığı kabuğuna göre daha fazla olduğunu belirtmektedir. Antep fıstığı kabuğunda 1639, sıvı üründe 1645 cm<sup>-1</sup>'de görülen pikler, gerek Antep fıstığı kabuğunun gerekse sıvı ürünün yapısındaki alkenleri (RCH=CH<sub>2</sub>) işaret etmektedir. 1514 cm<sup>-1</sup> civarında her iki numunede de benzer şiddetlerde görülen pik, aromatik yapıdaki iskelet gerilimine bağlanabilir (Yadav, 2005). 1500-1375 cm<sup>-1</sup> aralığında, sıvı ürün için 1393 cm<sup>-1</sup>'de, Antep fıstığı kabuğunda ise daha hafif şiddette 1464 ve 1380 cm<sup>-1</sup>'de görülen pikler alken gruplarındaki C-H titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. 1300-1000 cm<sup>-1</sup> bant aralığında sıvı ürün ve Antep fıstığı kabuğunda gözlenen titreşimler, her iki numunenin de alkol, fenol, ester ve eter grubu içermesine bağlanabilir. Sıvı üründe 887 cm<sup>-1</sup>'de gözlenen pik ise aromatik içerikten kaynaklanmaktadır (Pütün vd., 2007).

Antep fıstığı kabuğundan 30 dk reaksiyon süresi, 250 ml/dk süpürme gazı debisi, 40°C/dk ısıtma hızı ve çeşitli reaksiyon sıcaklıklarında (350, 425, 500, 575 ve 650°C) elde edilen sıvı ürünlerin FTIR analizleri gerçekleştirilerek, reaksiyon sıcaklığının sıvı ürün bileşimi üzerindeki etkilerinin araştırılması hedeflenmiştir. Bu amaçla gerçekleştirilen FTIR analizlerine ait spektrumlar Şekil Ek 3.7'de verilmektedir. Spektrumlar incelendiğinde, çalışılan tüm sıcaklıklarda elde edilen sıvı ürünlerin birbirine çok benzer ve değişimlerin



Şekil 6.18 Antep fıstığı kabuğu ile piroliz sıvı ürününün FTIR spektrumları

gözlenmediği spektrumlar verdiği görülmektedir. Dolayısıyla, artan reaksiyon sıcaklıklarının, sıvı ürün bileşiminde belirgin bir değişime sebep olmadığı söylenebilir. Antep fıstığı kabuğunun ağırlıkça yaklaşık olarak %69 hemiselüloz ve selüloz içerdiği, sıvı ürün oluşumuna temel katkının bu bileşenler tarafından sağlandığı, bu iki bileşenin ısıl bozunmalarını 350°C'de çok yüksek oranda tamamladığı (Bknz. Bölüm 5.2.4.1), yapıdaki ligninin esas olarak katı ürün oluşumuna katkıda bulunup ısıl bozunmasının çok geniş bir sıcaklık aralığında ve çok yavaş bozunma hızlarında gerçekleştiği bilindiğinden; 350°C ve daha yüksek sıcaklıklarda elde edilen sıvı ürün bileşimlerinin değişmemesi normal karşılanabilir.

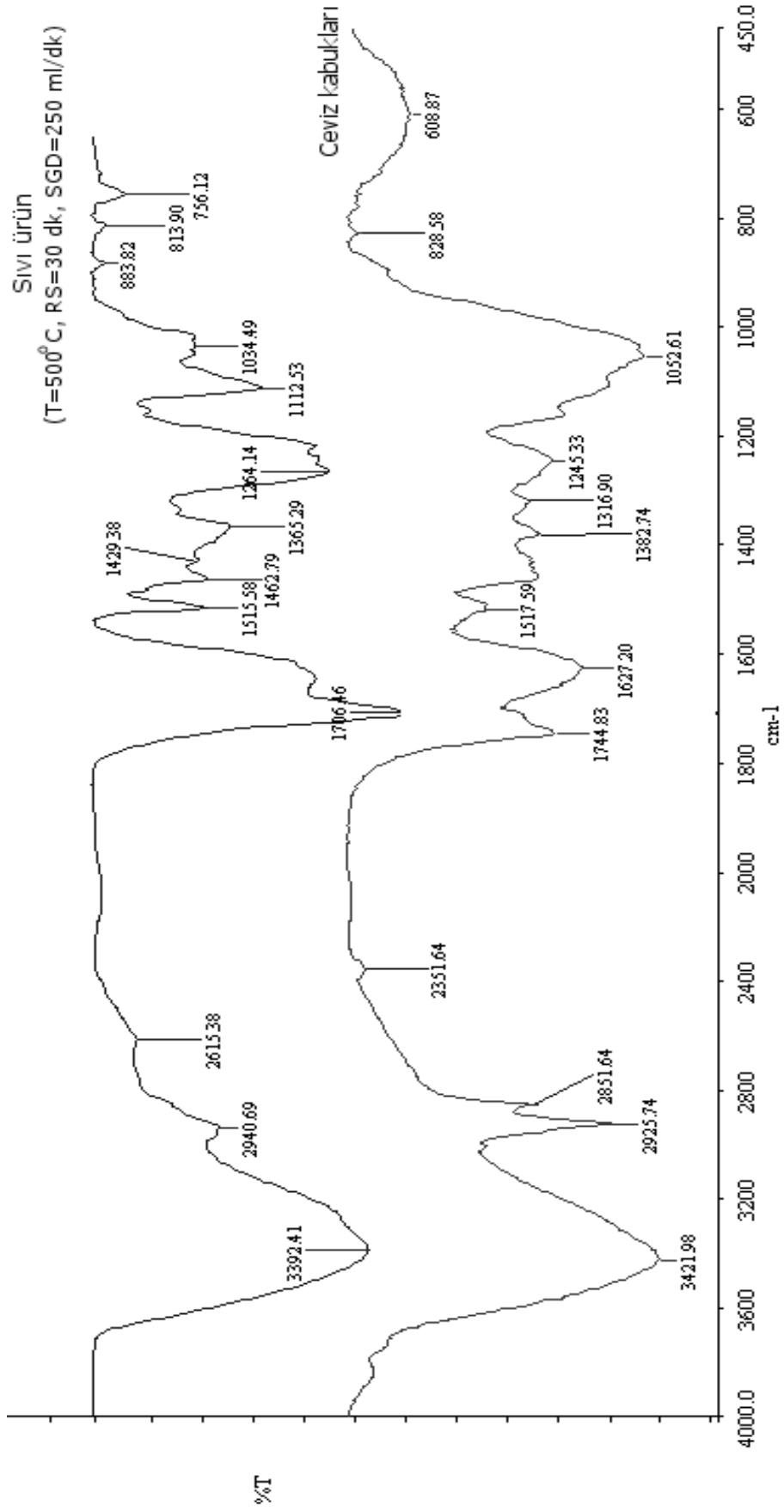
Antep fıstığı kabuğundan 500°C reaksiyon sıcaklığı, 250 ml/dk süpürme gazı debisi, 40°C/dk ısıtma hızı ve çeşitli reaksiyon sürelerinde (10, 20, 30, 40 ve 50 dk) elde edilen sıvı ürünlerin FTIR analizleri gerçekleştirilerek, reaksiyon süresinin sıvı ürün bileşimi üzerindeki etkilerinin araştırılması hedeflenmiştir. Bu amaçla gerçekleştirilen FTIR analizlerine ait spektrumlar Şekil Ek 3.8'de verilmektedir. Spektrumlar incelendiğinde, 2935-2915, 1260-1015 cm<sup>-1</sup> bant aralıklarında sırasıyla, alifatik ve alkol-fenol içeriğiyle ilgili düşük şiddette düzensiz değişimler gözlenmekte ancak değişimler kesin olarak (Örn., reaksiyon süresiyle artan alifatik içerik) açıklanamamaktadır. Piroliz işlemiyle oluşan sıvı ürünler, süpürme gazı ile sürekli olarak ortamdan uzaklaştırıldığından, sıvı ürün veriminin en düşük reaksiyon süresi olan 10 dk süresinde maksimum değerine çok yaklaştığı bilindiğinden (Bknz. Bölüm 6.1.2), reaksiyon süresinin sıvı ürün bileşimi üzerinde etkili olması beklenmemiştir. Bu sebeple, spektrumlarda meydana gelen bu hafif şiddetteki değişimlerin analiz sürecinde oluşan farklılıklardan kaynaklandığı düşünülmektedir. Ceviz kabuğu için farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen sıvı ürünlere ait sonuçlar da (Şekil Ek 3.11) bu yorumu doğrular niteliktedir.

Antep fıstığı kabuğundan 500°C reaksiyon sıcaklığı, 30.dk reaksiyon süresi, 40°C/dk ısıtma hızı ve çeşitli süpürme gazı debilerinde (50, 150, 250, 350 ve 450 ml/dk) elde edilen sıvı ürünlerin FTIR analizleri gerçekleştirilerek, süpürme gazı debisinin sıvı ürün bileşimi üzerindeki etkilerinin araştırılması hedeflenmiştir. Bu amaçla gerçekleştirilen FTIR analizlerine ait spektrumlar Şekil Ek 3.9'da verilmektedir. Spektrumlar incelendiğinde, 50-350 ml/dk süpürme gazı debisi aralığında elde edilen sıvı ürünlere ait spektrumların hemen hemen aynı olduğu görülmektedir. Bu durum, söz konusu aralıkta süpürme gazı debisinin sıvı ürün bileşimi üzerinde etkili olmadığını göstermektedir. Ancak, 450 ml/dk değerinde gerçekleştirilen çalışma sonucu elde edilen sıvı ürüne ait spektrumda, 2938 (alifatik içerik), 1515 (aromatik içerik) ve 1050 (alkol içeriği) cm<sup>-1</sup>'de gözlenen piklerin, düşük süpürme gazı

debilerinde aynı dalga boylarında elde edilen piklere göre daha şiddetli olduğu görülmektedir. Bu durum, sıvı ürünün söz konusu dalga boylarındaki içeriğinin (alifatik, aromatik ve alkol) ikincil parçalanma reaksiyonlarının artan süpürme gazı debisi ile engellenmesi ile açıklanabilir.

### ***Ceviz kabuğu piroliz sıvı ürünlerinin FTIR analizleri***

Şekil 6.19'da, ceviz kabuğu ve ceviz kabuğundan 500°C reaksiyon sıcaklığı, 30 dk reaksiyon süresi, 250 ml/dk süpürme gazı debisi ve 40°C/dk ısıtma hızı şartlarında elde edilen sıvı ürüne ait FTIR spektrumları verilmektedir. İki spektrum da genel anlamda birbirine benzediğinden, sıvı ürünün de ceviz kabuğunda bulunan birçok bileşeni içerdiği söylenebilir. Sıvı üründe 3392  $\text{cm}^{-1}$ 'de, ceviz kabuğunda ise 3422  $\text{cm}^{-1}$ 'de benzer şiddetlerde gözlenen pikler, O-H geriliminden kaynaklanmakta ve alkol, fenol ve/veya su varlığını belirtmektedir. Ceviz kabuğunda 2926, 2852  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenen, metilen gruplarındaki C-H geriliminden kaynaklanan ve alifatik içeriği belirten pikler sıvı üründe görülmemekle birlikte; sıvı ürün için 2941  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyunda hafif şiddette görülen pik alkan yapısındaki  $-\text{CH}_3$  ve  $-\text{CH}_2-$  titreşimlerinden kaynaklanmakta (Pütün vd., 1999) ve dolayısıyla sıvı ürünün de alifatik içeriğe sahip olduğunu göstermektedir. Sadece sıvı üründe 2615  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenen çok hafif şiddetteki pik, S-H gerilimine (Yadav, 2005) ya da karboksilik asit yapısındaki  $-\text{OH}$  titreşimlerine bağlanabilir (Erdik, 2007). Ceviz kabuğunda 1745  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenen ve karbonil gruplarından kaynaklanan pik, sıvı üründe 1706  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyuna kaymış daha şiddetli bir pik olarak göze çarpmaktadır. Bu durum, sıvı ürünün aldehit, keton içeriğinin ceviz kabuğuna göre daha yüksek olmasına bağlanabilir (Onay vd., 2004). Sıvı ürün ve ceviz kabuğunda 1645-1625  $\text{cm}^{-1}$  aralığında gözlenen pikler C=C geriliminden kaynaklanmakta ve alkenlerin varlığını işaret etmektedir. Sıvı üründe 1515  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyunda gözlenen ve ceviz kabuğuna göre oldukça şiddetli olan pik aromatik yapıdaki iskelet geriliminden kaynaklanmaktadır. 1475-1450  $\text{cm}^{-1}$  aralığında sıvı üründe daha belirgin biçimde gözlenen pikler alkan yapısındaki C-H titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Benzer şekilde 1380-1360  $\text{cm}^{-1}$  aralığında sıvı üründe daha şiddetli olduğu görülen pikler yapıdaki  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$  gruplarından kaynaklanmaktadır (Erdik, 2007). 1475-1360  $\text{cm}^{-1}$  aralığı birlikte değerlendirilirse sıvı ürünün alkan içeriğinin ceviz kabuğuna göre daha yüksek olduğu söylenebilir. 1300-1000  $\text{cm}^{-1}$  aralığındaki pikler ise alkol, fenol, ester ve eter gruplarından kaynaklanmakta ve sıvı ürün için elde edilen spektrumda daha şiddetli ve keskin olarak görülmektedir. Bu grupların, sıvı ürün içindeki oranının ceviz kabuğuna göre daha fazla olduğu söylenebilir. Sıvı üründe ceviz kabuğuna göre çok daha belirgin bir biçimde gözlenen ve aromatik içerikten kaynaklanan



Şekil 6.19 Ceviz kabuğu ile piroliz sıvı ürününün FTIR spektrumları

884, 814 ve 756  $\text{cm}^{-1}$  pikleri ise sıvı ürün içindeki aromatik içeriğin ceviz kabuğuna oranla daha fazla olmasına bağlanabilir.

Ceviz kabuğundan, 30 dk reaksiyon süresi, 250 ml/dk süpürme gazı debisi, 40°C/dk ısıtma hızı ve çeşitli reaksiyon sıcaklıklarında (350, 425, 500, 575 ve 650°C) elde edilen sıvı ürünlerin FTIR analizleri gerçekleştirilerek, reaksiyon sıcaklığının sıvı ürün bileşimi üzerindeki etkilerinin araştırılması hedeflenmiştir. Bu amaçla gerçekleştirilen FTIR analizlerine ait spektrumlar Şekil Ek 3.10'da verilmektedir. Spektrumlar incelendiğinde, çalışılan tüm sıcaklıklarda sıvı ürünlerin birbirine çok benzer ve değişimlerin gözlenmediği spektrumlar verdiği görülmektedir. Dolayısıyla, artan reaksiyon sıcaklığının, sıvı ürün bileşiminde belirgin bir değişime sebep olmadığı söylenebilir. Benzer durum Antep fıstığı kabuğu sıvı ürünlerinde de gözlenmiştir. Antep fıstığı kabuğundan elde edilen sıvı ürünler için yapılan açıklama, ceviz kabuğundan elde edilen sıvı ürünler için de geçerlidir.

Ceviz kabuğundan, 500°C reaksiyon sıcaklığı, 250 ml/dk süpürme gazı debisi, 40°C/dk ısıtma hızı ve çeşitli reaksiyon sürelerinde (10, 20, 30, 40 ve 50 dk) elde edilen sıvı ürünlerin FTIR analizleri gerçekleştirilerek, reaksiyon süresinin sıvı ürün bileşimi üzerindeki etkilerinin araştırılması hedeflenmiştir. Bu amaçla gerçekleştirilen FTIR analizlerine ait spektrumlar Şekil Ek 3.11'de verilmektedir. Farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen sıvı ürünlere ait spektrumlarda belirgin ve düzenli değişimler gözlenmemiştir. Bu durum, sıvı ürün bileşiminin çalışılan reaksiyon süresi değerlerinden etkilenmediğini göstermektedir. Piroliz işleminde oluşan sıvı ürünler, süpürme gazı ile sürekli olarak ortamdaki uzaklaştırıldığından, sıvı ürün veriminin en düşük reaksiyon süresi olan 10 dk süresinde maksimum değerine çok yaklaştığı bilindiğinden (Bknz. Bölüm 6.1.2), reaksiyon süresinin sıvı ürün bileşimi üzerinde etkili olmadığı düşünülmektedir.

Ceviz kabuğundan, 500°C reaksiyon sıcaklığı, 30.dk reaksiyon süresi, 40°C/dk ısıtma hızı ve çeşitli süpürme gazı debilerinde (50, 150, 250, 350 ve 450 ml/dk) elde edilen sıvı ürünlerin FTIR analizleri gerçekleştirilerek, süpürme gazı debisinin sıvı ürün bileşimi üzerindeki etkilerinin araştırılması hedeflenmiştir. Bu amaçla gerçekleştirilen FTIR analizlerine ait spektrumlar Şekil Ek 3.12'de verilmektedir. Spektrumlar incelendiğinde, 150-450 ml/dk süpürme gazı debisi aralığında elde edilen sıvı ürünlere ait spektrumların hemen hemen aynı olduğu görülmektedir. Bu durum, söz konusu aralıkta süpürme gazı debisinin sıvı ürün bileşimi üzerinde etkili olmadığını göstermektedir. Ancak, 50 ml/dk değerinde gerçekleştirilen çalışma sonucu elde edilen sıvı ürüne ait spektrumda, 1515 (aromatik içerik), 1216 (ester, fenol içeriği) ve 1110 (alkol içeriği)  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenen piklerin, yüksek süpürme



gazı debilerinde aynı dalga boylarında elde edilen piklere göre daha şiddetli olduğu görülmektedir. Bu durum, sıvı ürünün söz konusu dalga boylarındaki içeriğinin, yüksek süpürme gazı debilerinde soğuk tuzaklarda yoğunlaştırulamadan, sistemi terk ettiğini düşündürmektedir.

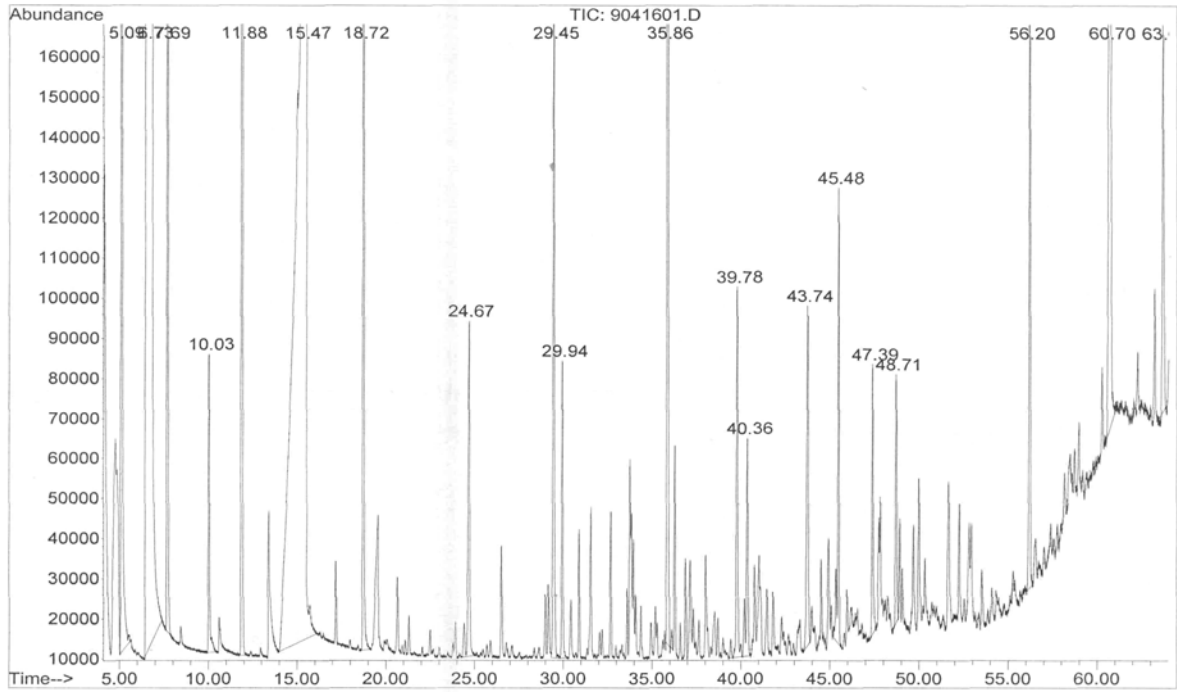
#### **6.6.2.2 GC-MS analizleri**

Antep fıstığı ve ceviz kabuklarından piroliz işlemi sonucunda elde edilen sıvı ürünlerin GC-MS analizleri Marmara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde yaptırılmıştır. Analizlerde kullanılan GC-MS sistemi, Agilent Technologies 6890N GC ve Agilent 5973 Inert Mass Selective Detector'dan oluşmaktadır. Gaz kromatografisinde kullanılan kapiler kolon  $-10^{\circ}\text{C} - 260^{\circ}\text{C}$  arasında çalışmaya imkan sağlayan DB-VRX modeldir ve 60 m uzunluk, 0,25 mm iç çap ve 1,40  $\mu\text{m}$  film kalınlığına sahiptir. Taşıyıcı gaz olarak 10 ml/dk debideki He gazı kullanılmıştır. Fırının başlangıç sıcaklığı  $45^{\circ}\text{C}$  olup bu sıcaklıkta 10 dk beklendikten sonra  $12^{\circ}\text{C}/\text{dk}$  ısıtma hızı ile  $190^{\circ}\text{C}$ 'ye çıkılmıştır. 2 dk'lık bekleme süresini takiben  $6^{\circ}\text{C}/\text{dk}$  ısıtma hızı ile  $225^{\circ}\text{C}$  sıcaklığa ulaşılmış ve sıcaklık 1 dk süre ile sabit tutulmuştur.  $3^{\circ}\text{C}/\text{dk}$  ısıtma hızı ile  $250^{\circ}\text{C}$ 'ye ulaşıldıktan sonra, bu sıcaklıkta 5 dk beklenmiştir. Kromatografik pikler Wiley 7 veri tabanı kullanılarak tanımlanmıştır. Sıvı ürünler GC-MS sistemine metanol ile karıştırıldıktan sonra enjekte edilmiştir.

#### ***Antep fıstığı kabuğu piroliz sıvı ürünlerinin GC-MS analizleri***

Antep fıstığı kabuğundan,  $500^{\circ}\text{C}$  reaksiyon sıcaklığı, 30 dk reaksiyon süresi, 250 ml/dk süpürme gazı debisi ve  $40^{\circ}\text{C}/\text{dk}$  ısıtma hızı şartlarında elde edilen sıvı ürüne ait kromatogram ve kromatogramdan tanımlanan kimyasalların listesi sırasıyla, Şekil 6.20 ve Çizelge 6.40'ta verilmektedir.

Şekil 6.20'da görüldüğü gibi, Antep fıstığı kabuğu piroliz sıvı ürünü çok sayıda farklı organik maddeden oluşan kompleks bir karışımdır. Çizelge 6.40'ta, sıvı üründe bulunduğu saptanan 18 farklı bileşen verilmektedir. Tanımlanan bileşenlerin pik alanı, toplam pik alanının yaklaşık olarak %26,31'idir. Bu oran sıvı ürün kromatogramında bulunan çok sayıda pikin, dolayısıyla da sıvı ürünün içerdiği bileşenin tanımlanamadığını göstermektedir. Tanımlanan bileşenlerin karbon dağılımı  $\text{C}_2\text{-C}_8$  aralığındadır ve molekül ağırlıkları 60-162 arasında değişmektedir. Sıvı ürün içinde bulunduğu saptanan kimyasalların neredeyse tamamı oksijen içermektedir. Bileşenler incelendiğinde, sıvı üründe bulunan başlıca kimyasal grupların karboksilik asitler, fenoller, ketonlar, esterler, aldehitler ve alkoller olduğu görülmektedir. Benzer sonuçlar FTIR analizlerinde de elde edilmiştir. Sıvı ürünün içerdiği oksijenli



Şekil 6.20 Antep fıstığı kabuğu piroliz sıvı ürünün GC-MS kromatogramı

Çizelge 6.40 Antep fıstığı kabuğu piroliz sıvı ürününde bulunan kimyasallar

Pik no.	$t_R^*$ (dk)	Kesin olmayan atama	Ampirik formül**	Molekül ağırlığı**	Alan (%)
3	7,69	Formik asit	$C_2H_4O_2$	60,05	1,38
4	10,03	İzopropil alkol	$C_3H_8O$	60,10	0,35
5	11,88	Asetik asit, metil ester	$C_3H_6O_2$	74,08	2,21
6	15,47	Asetik asit	$C_2H_4O_2$	60,05	9,68
7	18,72	2-propanon, 1-hidroksi	$C_3H_6O_2$	74,08	1,28
8	24,67	1-Hidroksi-2-bütanon	$C_4H_8O_2$	88,11	0,58
9	29,45	2-Furankarboksaldehit	$C_5H_4O_2$	96,08	0,99
10	29,94	Metantioamid, N,N-dimetil	$C_3H_7NS$	89,16	0,37
11	35,86	2(1H)-Pirimidinon,4-amino	$C_4H_5N_3O$	111,10	2,11
12	39,78	2-Siklopenten-1-on, 2-hidroksi-3-metil-	$C_6H_8O_2$	112,13	0,58
13	40,36	İzobütiraldehit	$C_4H_8O$	72,11	0,38
14	43,74	Fenol, 2-metoksi-	$C_7H_8O_2$	124,14	0,57
15	45,48	Hekzanal Dimetil Asetal	$C_8H_{18}O_2$	146,23	0,59
16	47,39	1,2-Benzendiol	$C_6H_6O_2$	110,11	0,34
17	48,71	Fenol, 2-metoksi-4-metil-	$C_8H_{10}O_2$	138,16	0,35
18	56,20	Fenol, 2,6-dimetoksi-	$C_8H_{10}O_3$	154,16	0,92
19	60,70	1,6-Anhidro-beta-D-glukopiranoz	$C_6H_{10}O_5$	162,14	3,03
20	63,68	Asetamid, N-(2-hidroksietil)-	$C_4H_9NO_2$	103,12	0,60
Tanımlanan Toplam Alan:					26,31

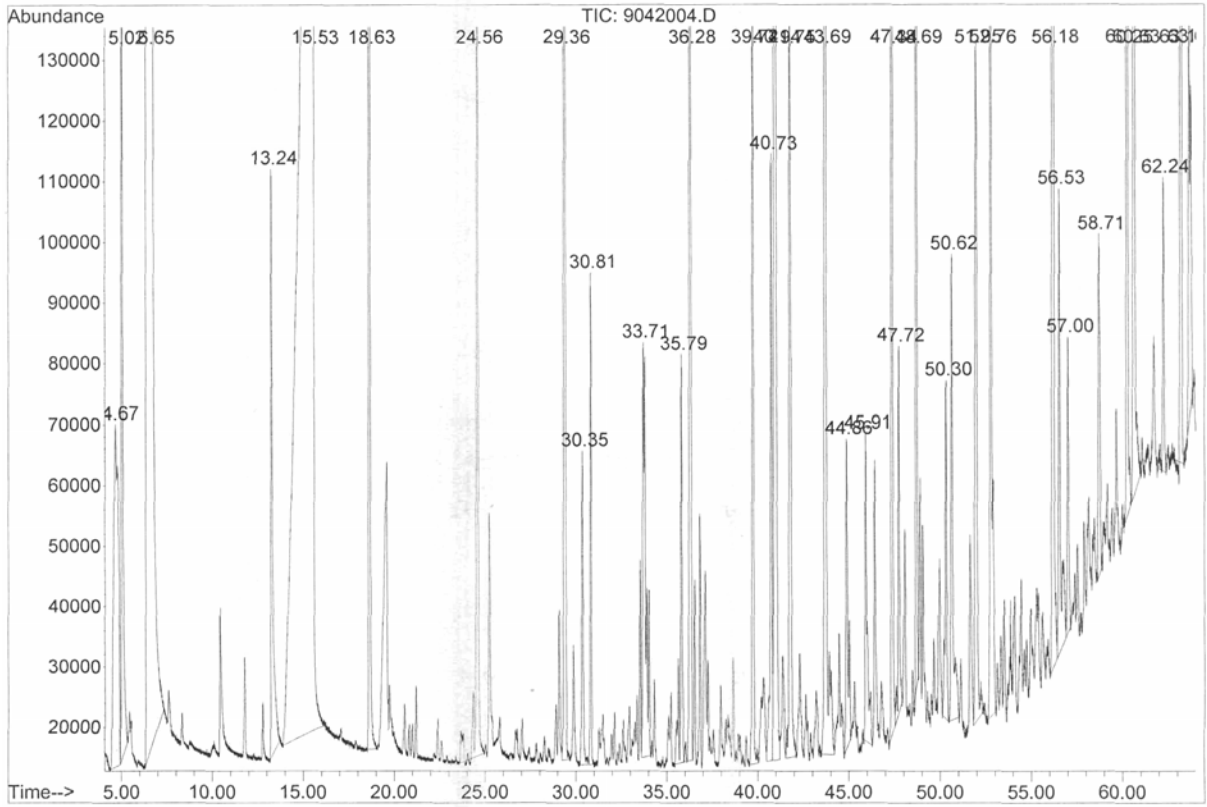
\* Alıkonma süresi; \*\* [7] nolu internet kaynağından alınmıştır.

kimyasallar, depolanma esnasında aldol reaksiyonlarının gerçekleşmesine neden olabilir. Bu reaksiyonlar sonucunda yüksek molekül ağırlıklı moleküller oluşur, viskozite artarken uçuculuk azalır (Mohan vd., 2006). Bu durum, sıvı ürünün alternatif yakıt olarak kullanımı için önemli bir dezavantajdır ve iyileştirme işlemlerine (hidrojenasyon, kreaking vb.) tabi tutulmasının gerekli olduğunu göstermektedir. Pik alanlarına bakılarak, sıvı ürünün önemli oranda asit içerdiği söylenebilir. Asetik asit ve formik asitin pik alanı toplamda %11,06'dır ve bu değer tanımlanan toplam pik alanının yaklaşık %42'sini oluşturmaktadır. Asit içeriği, sıvı ürünün oldukça korozif bir yapıda olduğunu göstermektedir. Bu sebeple, sıvı ürünün depolandığı kapların ve doğrudan yakma işlemi kullanılan kazanların korozif etkiye dayanıklı olmasını gerektirmektedir. Khor ve çalışma arkadaşları da benzer şekilde (2009), palmiye ağacı kaynaklı biyokütle atık maddelerden elde ettikleri biyoyağın asit içeriğinin yüksek olduğunu belirtmişlerdir. Yapılan literatür araştırması, sıvı ürünün içinde bulunduğu saptanan bazı kimyasalların farklı biyokütle maddelerden elde edilen piroliz sıvı ürünlerinde de bulunduğunu göstermiştir. Örneğin, Antep fıstığı kabuğu piroliz sıvı ürününde bulunan 6, 12, 14, 16, 17 ve 18 pik numarasına sahip kimyasallar, Tsai ve arkadaşlarının (2007a) pirinç kabuğundan elde ettikleri piroliz sıvı ürününde de bulunmuştur. Ayrıca, 9 ve 17 pik numaralı kimyasallarla eşit molekül ağırlığına sahip bileşenler pirinç kabuğu sıvı ürününde de bulunmuştur ancak atandıkları kimyasallar farklı olmuştur.

### ***Ceviz kabuğu piroliz sıvı ürünlerinin GC-MS analizleri***

Ceviz kabuğundan, 500°C reaksiyon sıcaklığı, 30 dk reaksiyon süresi, 250 ml/dk süpürme gazı debisi ve 40°C/dk ısıtma hızı şartlarında elde edilen sıvı ürüne ait kromatogram ve kromatogramdan tanımlanan kimyasalların listesi sırasıyla, Şekil 6.21 ve Çizelge 6.41'de verilmektedir.

Şekil 6.21'de görüldüğü gibi, ceviz kabuğundan elde edilen piroliz sıvı ürünü çok sayıda farklı organik maddeden oluşan kompleks bir karışımdır. Çizelge 6.41'de, sıvı üründe bulunduğu saptanan 32 farklı bileşen verilmektedir. Antep fıstığı kabuğundan elde edilen sıvı ürün için tanımlanandan daha fazla bileşen tanımlanmasına rağmen, tanımlanan bileşenlerin pik alanı, toplam pik alanının yaklaşık olarak %39,43'üdür. Bu oran sıvı ürün kromatogramında bulunan çok sayıda pikin, dolayısıyla da sıvı ürünün içerdiği bileşenin, tanımlanamadığını göstermektedir. Tanımlanan bileşenlerin karbon dağılımı C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> aralığındadır ve molekül ağırlıkları 60-182 arasında değişmektedir. Sıvı ürün içinde bulunduğu saptanan kimyasalların tamamı oksijen içermektedir. Bileşenler incelendiğinde, sıvı üründe bulunan başlıca kimyasal grupların, FTIR analizlerinde de belirlendiği şekilde,



Şekil 6.21 Ceviz kabuğu piroliz sıvı ürününün GC-MS kromatogramı

karboksilik asitler, fenoller, ketonlar ve aldehitler olduğu görülmektedir. Fenol ve fenol türevi bileşenlerin varlığı ve miktarı, Antep fıstığı kabuğundan elde edilen sıvı ürüne göre daha belirgin ve fazladır. Sıvı ürünün, Antep fıstığı kabuğu piroliz sıvı ürününe benzer şekilde, önemli oranda oksijen içermesi, depolama esnasında viskozitenin artmasına ve uçuculuğun azalmasına neden olabileceğinden; yakıt olarak kullanılmadan önce iyileştirme işlemlerine (hidrojenasyon, kreaking vb.) tabi tutulmasının gerekli olduğu söylenebilir. Pik alanları incelendiğinde, sıvı ürünün önemli oranda asit içerdiği görülmektedir. En yüksek pik alanına (%9,72) sahip asetik asitin büyük bir kısmını oluşturduğu, sıvı ürünün asit içeriğinin pik alanı toplamda %11,41'dir ve bu değer tanımlanan toplam pik alanının yaklaşık %28,94'ünü oluşturmaktadır. Asit içeriği, sıvı ürünün oldukça korozif bir yapıda olduğunu gösterdiğinden, sıvı ürünün depolandığı kapların ve doğrudan yakma işlemine kullanılan kazanların korozif etkiye dayanıklı olması gerekmektedir. Tsai ve çalışma arkadaşları da (2007a) benzer şekilde, pirinç kabuğu kaynaklı biyokütle atık maddelerden elde ettikleri biyoyağın asetik asit içeriğinin yüksek olduğunu, asetik asite ait pik alanının (%18,5) toplam tanımlanan pik alanının (%64) %28,91'ini oluşturduğunu belirtmişlerdir. Ceviz kabuğu sıvı ürününde bulunan kimyasallar, Antep fıstığı kabuğu sıvı ürününde bulunan kimyasallar ile karşılaştırıldığında, Antep fıstığı kabuğunda bulunduğu tespit edilen kimyasallardan

Çizelge 6.41 Ceviz kabuğu piroliz sıvı ürününde bulunan kimyasallar

Pik no.	t <sub>R</sub> <sup>*</sup> (dk)	Kesin olmayan atama	Ampirik formül <sup>**</sup>	Molekül ağırlığı <sup>**</sup>	Alan (%)
4	13,24	Asetaldehit, hidroksi-	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	60,05	0,54
5	15,53	Asetik asit	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	60,05	9,72
6	18,63	2-propanon, 1-hidroksi-	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	74,08	1,64
7	24,57	1-Hidroksi-2-bütanon	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	88,11	0,90
8	29,37	2-Furankarboksaldehit	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	96,08	1,16
9	30,35	2-Pentanon, 3-etil-	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O	114,19	0,25
10	30,81	2-Propanon, 1-(asetiloksi)-	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	116,12	0,29
11	33,71	2(5H)-Furanon	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	84,07	0,71
12	35,79	2(1H)-Pirimidinon, 4-amino-	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub> O	111,10	0,38
13	36,28	Fenol	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	94,11	0,94
14	39,72	2-Siklopenten-1-on, 2-hidroksi-3-metil	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	112,13	0,70
15	40,73	Fenol, 2-metil-	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	108,14	0,53
16	40,94	2-Pirilidinon, 1-metil-	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> NO	99,13	3,55
17	41,75	Fenol, 4-metil-	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	108,14	0,84
18	43,70	Fenol, 2-metoksi-	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	124,14	2,15
19	44,86	2-Siklopenten-1-on, 3-etil-2-hidroksi-	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	126,15	0,33
20	45,91	Fenol, 2,4-dimetil-	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O	122,16	0,32
21	47,34	1,2-Benzendiol	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	110,11	1,07
22	47,72	(S)-(+)-2',3'-dideoksiribonolakton	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	116,12	0,28
23	48,69	Fenol, 2-metoksi-4-metil-	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	138,16	0,97
24	50,30	Hidrokuinon	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	110,11	0,29
25	50,62	1,2-Benzendiol, 3-metil-	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	124,14	0,48
26	51,95	1,2-Benzendiol, 3-metoksi-	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	140,14	0,79
27	52,76	Benzenetanol, 2-metoksi-	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	152,19	0,98
28	56,18	Fenol, 2,6-dimetoksi-	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	154,16	3,88
29	56,53	Öjenol	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	164,20	0,47
30	57,00	Fenol, 2-metoksi-4-propil-	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	166,22	0,23
31	58,71	Benzaldehit, 4-hidroksi-3-metoksi-	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	152,15	0,31
32	60,24	3-Hidroksi-4-metoksibenzoik asit	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	168,15	1,69
33	60,63	1,6-Anhidro-beta-D-glukopiranoz	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>	162,14	1,34
34	62,24	Etanon, 1-(4-hidroksi-3-metoksifenil)-	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	166,17	0,21
35	63,19	2,3,5-Trimetoksitoluen	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	182,21	1,49
Tanımlanan Toplam Alan:				39,43	

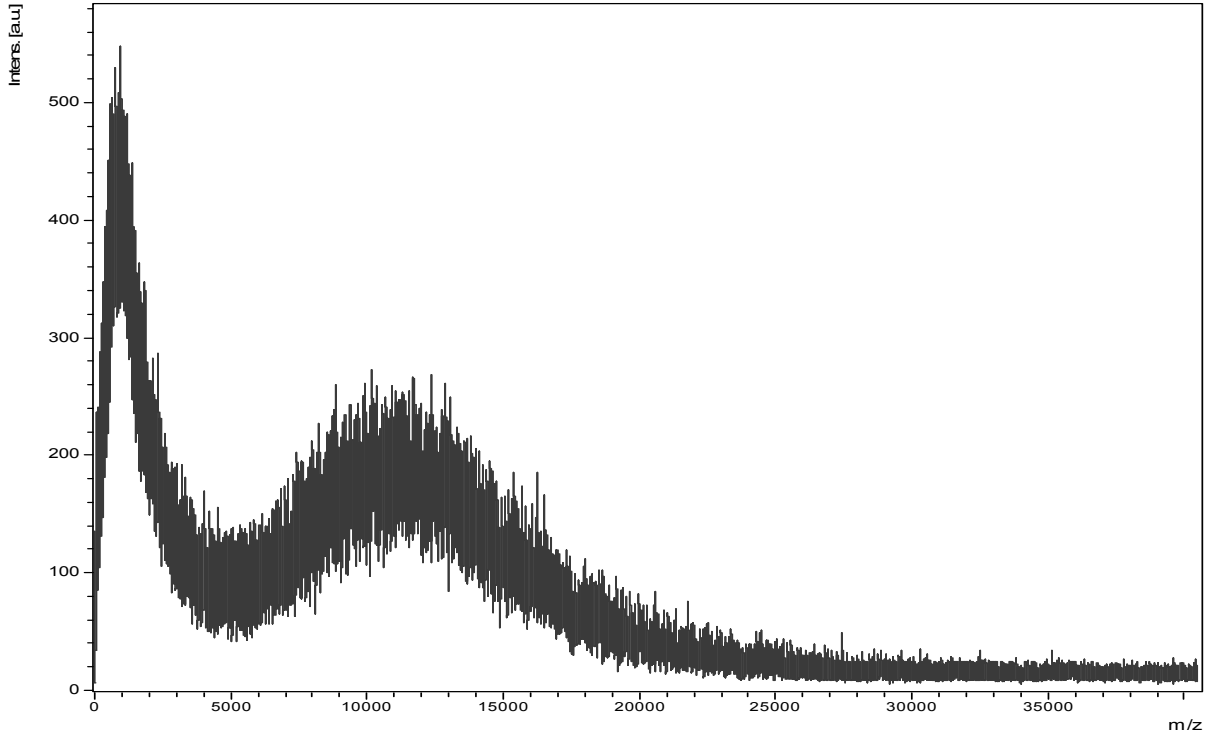
\* Alıkonma süresi; \*\* [7] nolu internet kaynağından alınmıştır.

yarısından fazlasının ceviz kabuğu sıvı ürününde de (Çizelge 6.41: 5, 6, 7, 8, 12, 14, 18, 21, 23, 28, 33 pik numaralı kimyasallar) bulunduğu görülmektedir. Ceviz kabuğu piroliz sıvı ürününün, Antep fıstığı kabuğundan elde edilen sıvı üründen farklı olarak, daha fazla miktarda ve türde benzen türevi bileşen içerdiği görülmektedir. Bu nedenle, ceviz kabuğu piroliz sıvı ürününün Antep fıstığı kabuğu piroliz sıvı ürününe göre daha aromatik bir yapıda olduğu söylenebilir. Antep fıstığı kabuğu ve ceviz kabuğuna ait sıvı ürünlerin FTIR analizleri

karşılaştırıldığında, aromatik içerikten kaynaklanan ve 1515, 890-745  $\text{cm}^{-1}$  aralığında bulunan piklerin ceviz kabuğu piroliz sıvı ürününde belirgin bir biçimde daha şiddetli olmaları, bu tahmini doğrulamaktadır. Yapılan literatür araştırması, ceviz kabuğu piroliz sıvı ürününün içinde bulunduğu saptanan bazı kimyasalların farklı biyokütle maddelerden elde edilen piroliz sıvı ürünlerinde de bulunduğunu göstermektedir. Örneğin, ceviz kabuğu piroliz sıvı ürününde bulunan 11, 13, 14, 15, 17, 18, 20, 21, 24, 25, 28, 29, 33 ve 34 pik numarasına sahip kimyasallar, Garcia-Perez ve çalışma arkadaşlarının (2007) odun endüstrisinin atıklarından elde ettikleri piroliz sıvı ürününde de bulunmuştur. Ayrıca, 23, 27, 30, 31, 32 ve 35 pik numaralı kimyasallarla eşit molekül ağırlığına sahip bileşenler odun atığı piroliz sıvı ürününde de bulunmuştur. Ancak, atandıkları kimyasallar farklı olmuştur.

### 6.6.2.3 MALDI-TOF-MS/LD-MS analizi

Antep fıstığı kabuğundan, 500°C reaksiyon sıcaklığı, 30 dk reaksiyon süresi, 250 ml/dk süpürme gazı debisi ve 40°C/dk ısıtma hızı şartlarında elde edilen sıvı ürünün moleküler kütle spektroskopisi Marmara Üniversitesi Kimya Bölümü'nde yaptırılmıştır. Analizde, Bruker Daltonics Autoflex III model MALDI-TOF-MS (Matrix Assisted Laser Desorption/Ionisation - Time Of Flight - Mass Spectrometry) cihazı kullanılmıştır. Analiz sonucu Şekil 6.22'de verilmektedir.



Şekil 6.22 Antep fıstığı kabuğu piroliz sıvı ürününün LD-MS analizi

GC-MS, Pyrolysis-MS gibi geleneksel kütle spektroskopisi yöntemlerinde düşük molekül ağırlıklarına (yaklaşık 450 amu) sahip bileşenler belirlenebilir. Ancak, numuneler içindeki pek çok ağır bileşen saptanamamaktadır. LD-MS (Laser Desorption Mass Spectrometry) analizleri, diğer birçok teknikte elde edilemeyen büyük kütleli moleküllerin görülmesine imkan tanımaktadır (Bart, 2006). Şekil 6.22 incelendiğinde, nispeten küçük moleküler kütleler 5000 m/z değerine kadar elde edilmekte, ancak, 1000 m/z civarında iyon kümeleri çok daha yoğun oranda görülmektedir. Büyük moleküler kütle iyonları 5000 m/z oranı civarında ortaya çıkmakta, 11000 m/z oranında yoğunlaşmakta ve 25000 m/z oranına kadar devam etmektedir. Bir başka deyişle, sıvı üründe, 5000-25000 amu arasında değişen oldukça yüksek molekül ağırlığına sahip maddelerin bulunduğu saptanmıştır. Literatürde (Mohan vd., 2006), lignin ve selüloz içeriğinden kaynaklanan oligomerik içerik sebebiyle, biyoyağların 5000 ve daha yüksek molekül ağırlığına sahip bileşenleri içerebileceği belirtilmektedir. Ayrıca, biyoyağların depolama ve bekleme süreleri esnasında tekrar polimerleşerek yüksek molekül ağırlıklı maddeler oluşumuna sebep olan bileşenler içerdiği de bilinmektedir. Bu bilgiler ışığında, Antep fıstığı kabuğu sıvı ürününde tespit edilen yüksek molekül ağırlıklı maddelerin oligomerik içerikten ve/veya bekleme esnasında polimerleşme reaksiyonları ile oluşan polimerlerden kaynaklandığı düşünülmektedir.

#### 6.6.2.4 Isıl değerler

Antep fıstığı kabuğu ve ceviz kabuğundan, 500°C reaksiyon sıcaklığı, 30 dk reaksiyon süresi, 250 ml/dk süpürme gazı debisi ve 40°C/dk ısıtma hızı şartlarında elde edilen sıvı ürünlerin ısı değerleri ölçülmüş ve sırasıyla, 4645 ve 4799 kcal/kg olarak bulunmuştur. Sıvı ürünlere ait ısı değerlerinin elde edildikleri biyokütle atık maddelerin ısı değerlerine (Antep fıstığı kabuğu – 4155 kcal/kg; ceviz kabuğu – 4265 kcal/kg) göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Dolayısıyla, Antep fıstığı kabuğu ve ceviz kabuğuna oranla daha yüksek enerji yoğunluğuna sahip sıvı ürünler elde edildiği söylenebilir. Ancak, bu değerler, petrol türevli yakıtların (dizel = ~10900 kcal/kg; ağır fuel-oil = ~10270kcal/kg [8] ) ısı değerlerinin yaklaşık yarısı kadardır.

## 7. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

### 7.1 Sonuçlar

Seçilen parametrelerin Antep fıstığı kabuğu ve ceviz kabuğu piroliz ürün verimleri üzerindeki etkilerinin tek değişkenli analiz yöntemi ile incelendiği çalışmalarda aşağıdaki sonuçlara varılmıştır:

- 30 dk reaksiyon süresi, 250 ml/dk süpürme gazı debisi ve 40°C/dk ısıtma hızında, sıcaklığın 350-650°C aralığında çalışıldığı deneylerde, toplam dönüşümün iki biyokütle atık madde için de sıcaklık artışı ile arttığı, sıvı ürün veriminin Antep fıstığı kabuğu için 500°C, ceviz kabuğu için 425°C'ye kadar artıp sonraki sıcaklık artışlarında düştüğü, gaz ürün veriminin sıcaklık artışı ile iki biyokütle atık madde için de artış gösterdiği, katı ürün veriminin ise iki biyokütle atık madde için de artan sıcaklık ile düşüş gösterdiği gözlemlenmiştir.
- Sıcaklığın 500°C, süpürme gazı debisinin 250 ml/dk ve ısıtma hızının 40°C/dk olarak sabitlendiği ve 10-50 dk aralığında reaksiyon süresinin piroliz ürün verimleri üzerindeki etkilerinin incelendiği deneylerde, toplam dönüşüm ve katı ürün verimlerinin reaksiyon süresi ile hemen hemen hiç değişmediği, sıvı ürün veriminin iki biyokütle atık madde için de 20 dk reaksiyon süresinde maksimum değere ulaştığı ve sonraki süre artışlarında düşüş gösterdiği, gaz ürün verimlerinin ise artan reaksiyon süresi ile artış gösterdiği saptanmıştır.
- 50-450 ml/dk aralığında çalışılarak süpürme gazı debisinin piroliz ürün verimleri üzerindeki etkisinin incelendiği, sıcaklık, reaksiyon süresi, ısıtma hızı değerlerinin sırasıyla 500°C, 30 dk, 40°C/dk'da sabit tutulduğu deneylerde, toplam dönüşüm ve katı ürün verimlerinin süpürme gazı debisinin değiştirilmesinden hemen hemen hiç etkilenmediği, sıvı ürün verimlerinin iki biyokütle atık madde içinde 150 ml/dk'da maksimum değerlerine ulaştığı ve sonraki debi arttırmalarında düşüş gösterdiği, gaz ürün verimlerinin ise artan süpürme gazı debisi ile artış gösterdiği belirlenmiştir.



Piroliz ürün verimlerinin seçilen parametlerden nasıl etkilendiğini belirlemek amacıyla uygulanan çok değişkenli analiz yöntemi kapsamında  $2^k$  Faktöriyel Tasarım, Box-Behnken Tasarımı, Merkezi Bileşik Tasarım ve  $3^k$  Faktöriyel Tasarım planları çerçevesinde deneyler yapılmış, elde edilen bulgular regresyon analizine tabii tutulmuş, ve polinomal ifadeler olarak elde edilen piroliz ürün verimlerinin modelleri incelenerek aşağıdaki sonuçlara varılmıştır:

- Tüm deneysel tasarım yöntemlerinden elde edilen toplam dönüşüm, sıvı, gaz ve katı ürün verim modelleri Varyans Analizi ile istatistiksel olarak incelenmiş ve türetilen tüm modellerin %95 anlamlılık seviyesini sağladığı belirlenmiştir.
- Modellerin türetilmesinde kullanılmayan kontrol deneylerinden elde edilen bulgular, modellerin verdiği sonuçlar ile karşılaştırılmış ve türetilen her bir model için minimum, maksimum ve ortalama hata değerleri hesaplanmıştır. En düşük hata değerlerini verdiği için,  $3^k$  Faktöriyel Tasarımdan elde edilen modellerin deney sonuçlarını en doğru biçimde yansıtan modeller olduğu söylenebilir. Daha az sayıda deney yapılarak gerçekleştirilmelerine rağmen, Box-Behnken Tasarımı ve Merkezi Bileşik Tasarımdan elde edilen modeller için hesaplanan hata değerlerinin,  $3^k$  Faktöriyel Tasarım modelleri için hesaplanan hata değerlerine oldukça yakın oldukları saptanmıştır. Dolayısıyla, bu tasarımların piroliz çalışmalarında ürün verimlerini temsil etmek için kullanılacakları ortaya konmuştur.  $2^k$  Faktöriyel Tasarımdan elde edilen modeller için hesaplanan hata değerlerinin ise en yüksek değerlere sahip olması ve %5'ten büyük hata değerlerine sıkça rastlanması, söz konusu çalışma aralığında piroliz ürün verimlerini temsil etmeye uygun olmadıklarını göstermektedir.
- $3^k$  Faktöriyel Tasarım uygulanarak elde edilen toplam dönüşüm modelleri incelendiğinde, iki biyokütle atık maddenin pirolizinde de, sıcaklığın toplam dönüşüm üzerinde en etkili faktör olduğu görülmüştür. Sıcaklığa ait katsayıların pozitif olması sıcaklık artışının toplam dönüşümü arttıracakını belirtmektedir. Reaksiyon süresi ve süpürme gazı debisinin katsayılarının sıcaklığa ait katsayılara göre çok daha düşük pozitif sayılar olması, arttırılmaları ile birlikte toplam dönüşümde sıcaklık artışı ile elde edilenden oldukça az da olsa artış olacağını ortaya koymaktadır.
- $3^k$  Faktöriyel Tasarım sonucu türetilen sıvı ürün verimi modelleri, iki biyokütle atık madde için de, süpürme gazı debisinin sıvı ürün veriminde en etkili parametre olduğunu göstermiştir. Daha sonra da sırasıyla, sıcaklık ve reaksiyon süresi etkili parametrelerdir. Her iki biyokütle madde için de tüm parametrelerin negatif katsayılara sahip olması, bu parametrelerin artışı ile sıvı ürün verimlerinin azalacağını göstermektedir.

- 3<sup>k</sup> Faktöryel Tasarımla elde edilen gaz ürün verimi modelleri Antep fıstığı kabuğu ve ceviz kabukları için parametrelere ait etki sırasının sıcaklık>reaksiyon süresi>süpürme gazı debisi ve sıcaklık>süpürme gazı debisi>reaksiyon süresi şeklinde olduğunu göstermiştir. Her iki biyokütle atık madde için de sıcaklığın etkisi diğer parametrelere göre oldukça fazladır. Tüm parametrelerin pozitif katsayıya sahip olması parametre değerlerinin arttırılmasıyla gaz ürün veriminin artacağını göstermektedir.
- Katı ürün verimi için 3<sup>k</sup> Faktöryel Tasarım uygulanarak elde edilen modeller, sıcaklığın katı ürün veriminde en etkili parametre olduğunu göstermiştir. Sıcaklığa ait katsayıların negatif olması sıcaklık artışı ile katı ürün veriminin azalacağını göstermiştir. Reaksiyon süresi ve süpürme gazı debisi katsayılarının sıcaklığa göre çok daha düşük negatif sayılar olması, arttırılmaları ile birlikte katı ürün veriminde sıcaklık artışı ile elde edileden oldukça az da olsa düşüş olacağını ortaya koymuştur.
- 3<sup>k</sup> Faktöryel Tasarım sonucu elde edilen modeller sıcaklık ve süpürme gazı debisinin reaksiyon süresine göre daha etkili parametreler olduğunu gösterdiklerinden, bu iki parametreyi toplam dönüşüm ve ürün verimleri ile ilişkilendiren cevap yüzeyi grafikleri ayrı ayrı çizilmiştir. Bu grafiklerden çıkan sonuçlar aşağıda listelenmektedir:
  - Antep fıstığı kabuğu ve ceviz kabuğundan maksimum toplam dönüşüm elde etmek için sıcaklığın 590°C'den yüksek olması gerekmiştir. Bu koşul sağlandığında toplam dönüşüm Antep fıstığı kabuğu için %78, ceviz kabuğu için ise %74 civarında elde edilmiştir.
  - Maksimum sıvı ürün verimi eldesi, Antep fıstığı kabuğu için 470-530°C ve 170-330 ml/dk, ceviz kabuğu için ise 455-545°C ve 50-110 ml/dk değerlerinde reaksiyon sıcaklığı ve süpürme gazı aralıklarında çalışılması ile mümkün olmuştur. Bu şartlar sağlandığında, Antep fıstığı kabuğu ve ceviz kabuğundan elde edilen sıvı ürün verimleri sırasıyla, %52 ve %47'ye ulaşmıştır.
  - Antep fıstığı kabuğu ve ceviz kabuğundan maksimum gaz ürün verimi, sırasıyla 605-650°C, 620-650°C reaksiyon sıcaklığı ve 370-450 ml/dk, 390-450 ml/dk süpürme gazı debisi aralıklarında çalışıldığında elde edilmiştir. Bu şartlarda gaz ürün verimi Antep fıstığı kabuğu için %30, ceviz kabuğu için ise %32 civarında sağlanmıştır.
  - Maksimum katı ürün verimi eldesi için, Antep fıstığı kabuğu ve ceviz kabuğunun pirolizinin 350-380°C reaksiyon sıcaklığında gerçekleştirilmesi gerekmiştir. Bu koşul sağlandığında Antep fıstığı kabuğu için %30, ceviz kabuğu için %32 civarında katı ürün verimi elde edilmiştir.

- Antep fıstığı kabuğu ve ceviz kabuğu piroliz işlemlerinin optimizasyonu Çekicilik Fonksiyonları Yöntemi kullanılarak yapılmıştır. Maksimum sıvı ürün verimi, minimum katı ürün verimi ve çalışma aralığında elde edilen toplam dönüşüm ve gaz ürün verimi olarak belirlenen kriterler ile 3<sup>k</sup> Faktöryel Deneysel Tasarım sonuçları kullanılarak aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:
  - Antep fıstığı kabuğu için elde edilen optimum çözüm, 526°C reaksiyon sıcaklığında, 10 dk reaksiyon süresinde ve 190 ml/dk süpürme gazı debisinde, %76,14 toplam dönüşüm, %53,08 sıvı ürün verimi, %23,25 gaz ürün verimi ve %23,86 katı ürün verimi şeklindedir.
  - Ceviz kabuğu için elde edilen optimum çözüm, 547°C reaksiyon sıcaklığında, 11 dk reaksiyon süresinde ve 50 ml/dk süpürme gazı debisinde, %73,76 toplam dönüşüm, %49,47 sıvı ürün verimi, %24,79 gaz ürün verimi ve %26,24 katı ürün verimi şeklindedir.
  - Çok daha az deney gerektirmelerine rağmen 3<sup>k</sup> Faktöryel Tasarıma yakın hassasiyette sonuçlar veren Merkezi Bileşik Tasarım ve Box-Behnken Tasarımlarına ait deney bulguları kullanılarak yukarıda belirtilen kriterlerle yapılan optimizasyon çalışması sonucu şu sonuçlar elde edilmiştir: Box-Behnken Tasarımı uygulanması sonucu Antep fıstığı kabuğu ve ceviz kabuğu için elde edilen optimum koşullar sırasıyla, 535°C, 10 dk, 196 ml/dk ve 530°C, 10 dk, 50 ml/dk'dır. Bu şartlarda, elde edilen toplam dönüşüm, sıvı ürün verimi, gaz ürün verimi ve katı ürün verimi, Antep fıstığı kabuğu için sırasıyla, 76,38, 52,98, 23,15, 23,62 ve ceviz kabuğu için ise sırasıyla, 73,01, 49,13, 23,44, 26,99'dur. Merkezi Bileşik Tasarımdan Antep fıstığı kabuğu ve ceviz kabuğu için elde edilen optimum koşullar ise sırasıyla, 511°C, 20 dk, 157 ml/dk ve 518°C, 20 dk, 150 ml/dk'dır. Bu şartlarda, elde edilen toplam dönüşüm, sıvı ürün verimi, gaz ürün verimi ve katı ürün verimi Antep fıstığı kabuğu için sırasıyla, 76,54, 52,98, 23,23, 24,34 ve ceviz kabuğu için ise sırasıyla, 72,54, 47,61, 25,01, 27,46'dır.

Antep fıstığı kabuğu ve ceviz kabuğunun piroliz kinetiği termogravimetrik analiz yöntemi ile incelenmiştir. Bu amaçla biyokütle atık maddeler, 2, 10 ve 15°C/dk ısıtma hızlarında 800°C'ye kadar ısıtılmış ve elde edilen TG/DTG eğrilerinden Arrhenius, Coats-Redfern ve Horowitz-Metzger yöntemleri kullanılarak kinetik değişkenler hesaplanmıştır. Sonuçlar aşağıda verilmektedir:

- Antep fıstığı kabuğunun pirolizi dört bölgede gerçekleşmiştir. Birinci bölge nem içeriğinin uzaklaştırılması, ikinci ve üçüncü bölgeler temel olarak sırasıyla, hemiselüloz ve selülozun ısıl bozunması, dördüncü bölge ise ligninin ısıl bozunması sonucu meydana gelen ağırlık kayıpları ile ilgilidir. Isıtma hızının artması ile, bölgelerin başlangıç ve bitiş sıcaklıkları ile maksimum ağırlık kayıplarının gerçekleştiği sıcaklıklar daha yüksek değerlere kaymıştır. Antep fıstığı kabuğunun 2. ve 3. piroliz bölgelerinde Arrhenius, Coats-Redfern ve Horowitz-Metzger yöntemleri kullanılarak ortalama aktivasyon enerjileri, sırasıyla, 121, 166, 187 kJ/mol ve 324, 320, 353 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Benzer şekilde ortalama  $\text{Log } A$  değerleri de 11,40, 15,92, 18,02 ve 27,83, 27,52, 30,46  $\text{dk}^{-1}$  olarak bulunmuştur. Ortalama reaksiyon mertebeleri ise 1,09, 1,64, 1,79 ve 1,72, 1,71, 1,88 olarak hesaplanmıştır.
- Ceviz kabuğunun pirolizi üç bölgede gerçekleşmiştir. Birinci bölge nem içeriğinin uzaklaştırılması, ikinci bölge hemiselüloz ve selülozun ısıl bozunması, üçüncü bölge ise ligninin ısıl bozunması nedeniyle görülen ağırlık kayıpları ile ilgilidir. Isıtma hızının artması ile bölgelerin başlangıç ve bitiş sıcaklıkları ile maksimum ağırlık kayıplarının gerçekleştiği sıcaklıklar daha yüksek değerlere kaymıştır. Ceviz kabuğunun 2. piroliz bölgesi için Arrhenius, Coats-Redfern ve Horowitz-Metzger yöntemleri kullanılarak hesaplanan ortalama aktivasyon enerjileri sırasıyla, 47, 48, 76 kJ/mol ve  $\text{Log } A$  değerleri sırasıyla, 3,29, 3,20, 5,91  $\text{dk}^{-1}$ 'dir. Ortalama reaksiyon mertebeleri ise 0,45, 0,53 ve 0,91 olarak bulunmuştur.
- İki biyokütle atık madde için de farklı ısıtma hızlarında elde edilen aktivasyon enerjisi ile  $\text{Log } A$  değerleri arasında doğrusal değişimler gözlenmiştir. Bu durum, her iki biyokütle atık madde için de Kinetik Denkleme Etkisi'nin varlığını ortaya koymuştur.

Antep fıstığı kabuğu ve ceviz kabuğundan elde edilen katı ve sıvı ürünlerin analiz sonuçları aşağıda verilmektedir:

- Antep fıstığı kabuğu ve ceviz kabuğundan 30 dk reaksiyon süresi, 250 ml/dk süpürme gazı debisi, 40°C/dk ısıtma hızı ve farklı reaksiyon sıcaklıklarında (350, 500, 650°C) gerçekleştirilen piroliz deneylerinde elde edilen katı ürünlere ait SEM görüntüleri, piroliz sıcaklığı arttıkça elde edilen katı ürünün daha gözenekli bir hal aldığını göstermiştir. 350,500 ve 650°C'de elde edilen katı ürünlerin BET yüzey alanı ölçümleri Antep fıstığı kabuğu için sırasıyla, 0,22, 2,69, 6,56  $\text{m}^2/\text{gr}$  ve ceviz kabuğu için sırasıyla, 0,18, 1,01 ve 4,00  $\text{m}^2/\text{gr}$  olup bu durumu doğrulamıştır. Katı ürünlerin doğrudan aktif

karbon olarak kullanılmayacağı ve aktivasyon işlemine tabi tutulmaları gerektiği belirlenmiştir.

- 30 dk reaksiyon süresi, 250 ml/dk süpürme gazı debisi, 40°C/dk ısıtma hızı ve çeşitli reaksiyon sıcaklıklarında (350, 425, 500, 575 ve 650°C) elde edilen katı ürünlerin FTIR analizleri gerçekleştirilerek, reaksiyon sıcaklığının katı ürün bileşimi üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Sıcaklık artışı ile birlikte orijinal hammaddelerde gözlenen piklerin şiddetinin genel olarak azaldığı görülmüştür. Yüksek sıcaklıklarda alifatik içerikten kaynaklanan pik şiddetlerinin azaldığı; 425-500°C'a kadar aromatik içerikten kaynaklanan pik şiddetlerinin hafif oranda arttığı ancak daha yüksek sıcaklıklarda tekrar azaldığı gözlenmiştir.
- Reaksiyon süresi ve süpürme gazı debisinin katı ürün bileşimi üzerindeki etkilerini incelemek amacıyla sırasıyla, 500°C reaksiyon sıcaklığı, 250 ml/dk süpürme gaz debisi, 10, 20, 30, 40, 50 dk reaksiyon sürelerinde ve 500°C reaksiyon sıcaklığı, 30 dk reaksiyon süresi, 50, 150, 250, 350, 450 ml/dk süpürme gazı debilerinde elde edilen katı ürünlerin FTIR analizleri yapılmıştır. FTIR spektrumlarında belirgin ve düzenli değişimler gözlenmemiştir. Bu durum, reaksiyon süresinin ve süpürme gazı debisinin katı ürün bileşiminde belirgin bir rol oynamadığını göstermiştir.
- Antep fıstığı kabuğu ve ceviz kabuğundan, 30 dk reaksiyon süresi, 250 ml/dk süpürme gazı debisi, 40°C/dk ısıtma hızı ve çeşitli reaksiyon sıcaklıklarında (350, 500 ve 650°C) elde edilen katı ürünlere ait ısıl değerler belirlenmiştir. Piroliz sıcaklığı arttıkça katı ürünün ısıl değerinin de arttığı saptanmıştır. Antep fıstığı kabuğu ve ceviz kabuğuna ilişkin katı ürünlerin ısıl değerleri sırasıyla, 5947-7110 ve 6372-7070 kcal/kg aralığında bulunmuştur. Katı ürünlere ait ısıl değerlerin elde edildikleri biyokütle atık maddelerin ısıl değerlerine (Antep fıstığı kabuğu – 4155 kcal/kg; ceviz kabuğu – 4265 kcal/kg) göre oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Dolayısıyla, Antep fıstığı kabuğu ve ceviz kabuğuna oranla daha yüksek enerji yoğunluğuna sahip katı ürünler elde edilmiştir. Bu ısıl değerler, alt bitümlü kömür ile eşdeğer bir katı ürün elde edildiğini göstermiştir.
- 500°C reaksiyon sıcaklığı, 30 dk reaksiyon süresi, 250 ml/dk süpürme gazı debisi, ve 40°C/dk ısıtma hızında elde edilen sıvı ürünlerin FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. Sıvı ürünlerin spektrumları orijinal numune ile kıyaslandığında, katı ürünlerin aksine, orijinal numunedeki piklerin bir çoğunun sıvı üründe de bulunduğu görülmüştür. Antep fıstığı kabuğundan elde edilen sıvı ürünün FTIR spektrumu, Antep fıstığı kabuğu ile karşılaştırıldığında, özellikle aldehit ve keton içeriğinden kaynaklanan piklerin (1706 cm<sup>-1</sup>) şiddetinde belirgin bir artış gözlenmiştir. Ayrıca, sıvı üründe, katı üründe

gözlenmeyen ve karboksil asit ya da S-H gerilimine bağlanabilen pik ( $2610\text{ cm}^{-1}$ ) görülmektedir. Diğer yandan, alkol, fenol, ester, eter içeriğinden kaynaklanan pikler ( $3400\text{ cm}^{-1}$ ,  $1300-1000\text{ cm}^{-1}$ ) kabuklarda olduğu gibi sıvı üründe de bulunmaktadır. Ceviz kabuğundan elde edilen sıvı üründe, Antep fıstığı kabuğu sıvı ürününe ek olarak, aromatik içerikten kaynaklanan piklerin ( $1515$ ,  $884$ ,  $814$ ,  $756\text{ cm}^{-1}$ ) şiddetinin kabuklardaki piklerin şiddetine göre belirgin bir artış gösterdiği gözlenmiştir.

- Reaksiyon sıcaklığı ve süresinin sıvı ürün bileşimi üzerindeki etkilerini incelemek amacıyla sırasıyla, 30 dk reaksiyon süresi, 250 ml/dk süpürme gaz debisi, 350, 425, 500, 575, 650°C reaksiyon sıcaklıklarında ve 500°C reaksiyon sıcaklığı, 250 ml/dk süpürme gazı debisi ve 10, 20, 30, 40, 50 dk reaksiyon sürelerinde elde edilen sıvı ürünlerin FTIR analizleri yapılmıştır. FTIR spektrumlarında belirgin ve düzenli değişimler gözlenmemiştir. Bu durum, reaksiyon sıcaklığı ve süresinin sıvı ürün bileşiminde belirgin bir rol oynamadığını göstermiştir.
- Süpürme gazı debisinin sıvı ürün bileşimi üzerindeki etkilerini incelemek amacıyla, 500°C reaksiyon sıcaklığı, 30 dk reaksiyon süresinde, 50, 150, 250, 350, 450 ml/dk'lık süpürme gazı debilerinde elde edilen sıvı ürünlerin FTIR analizleri yapılmıştır. Antep fıstığı kabuğundan 50-350 ml/dk süpürme gazı debisi aralığında elde edilen sıvı ürün spektrumları birbirine benzerken, 450 ml/dk süpürme gazı debisinde elde edilen sıvı ürünün alifatik, alkol ve aromatik içeriğinden kaynaklanan piklerin şiddetlerinde hafif artış gözlenmiştir. Ceviz kabuğunda ise 150-450 ml/dk süpürme gazı debisi aralığında elde edilen sıvı ürünlerin spektrumları birbirine benzerken, 50 ml/dk süpürme gazı debisinde elde edilen sıvı ürün spektrumunda alkol, aromatik, ester ve fenolden kaynaklanan bazı piklerin şiddetinin daha yüksek olduğu gözlenmiştir.
- 500°C reaksiyon sıcaklığı, 30 dk reaksiyon süresi, 250 ml/dk süpürme gazı debisi ve 40°C/dk ısıtma hızı şartlarında elde edilen sıvı ürünlerin GC-MS analizleri sonucunda, Antep fıstığı kabuğu sıvı ürününde 18, ceviz kabuğu sıvı ürününde ise 32 kimyasal tanımlanmıştır. Tanımlanan kimyasalların tamamına yakınının oksijenli bileşenler olduğu, sıvı ürünlerin başlıca karboksilik asit, fenol, keton, aldehit gruplarından oluştuğu saptanmıştır. Elde edilen sıvı ürünlerde oldukça yüksek oranda asetik asit bulunmuştur. Ceviz kabuğundan elde edilen sıvı ürünün, Antep fıstığı kabuğu sıvı ürününde bulunan kimyasalların yarısından fazlasını içerdiği ve daha fazla benzen türevi aromatik bileşenler ve fenol türevleri içerdiği görülmüştür. Bu bilgiler temelinde sıvı ürünlerin çeşitli kimyasalların eldesinde hammadde olarak kullanılabilir özellikte olduğu düşünülmektedir.

- Antep fıstığı kabuğundan 500°C reaksiyon sıcaklığı, 30 dk reaksiyon süresi, 250 ml/dk süpürme gazı debisi ve 40°C/dk ısıtma hızı şartlarında elde edilen sıvı ürünün MALDI-TOF-MS/LD-MS analizi yapılmış ve 5000-25000 amu arasında değişen oldukça yüksek molekül ağırlığına sahip maddeler saptanmıştır. Bu durum, lignin ve selüloz içeriğinden kaynaklanan oligomerlerin ve/veya depolama ve bekleme süreleri esnasında tekrar polimerleşerek yüksek molekül ağırlıklı maddeler oluşumuna sebep olan bileşenlerin varlığını göstermiştir.
- Antep fıstığı ve ceviz kabuklarından, 500°C reaksiyon sıcaklığı, 30 dk reaksiyon süresi, 250 ml/dk süpürme gazı debisi ve 40°C/dk ısıtma hızı şartlarında elde edilen sıvı ürünlerin ısı değerleri hesaplanmış ve sırasıyla, 4645 ve 4799 kcal/kg olarak bulunmuştur. Dolayısıyla, Antep fıstığı kabuğu ve ceviz kabuğu için sırasıyla, 4155 ve 4265 kcal/kg olan ısı değerlerine göre daha yüksek enerji yoğunluğuna sahip sıvı ürünler elde edilmiştir. Ancak, bu değerler, petrol türevi yakıtların ısı değerlerinin yaklaşık yarısı kadardır.

## 7.2 Öneriler

Çeşitli parametrelerin Antep fıstığı kabuğu ve ceviz kabuğunun piroliz ürün verimleri üzerindeki etkileri tek değişkenli ve çok değişkenli analiz yöntemleri ile incelenmiş, elde edilen deneysel bulgular modellenmiş, optimizasyon çalışmaları yapılmış, kinetik parametre değerleri hesaplanmış, katı ve sıvı ürün analizleri yapılmıştır. Bu alanda yapılan araştırmaları geliştirmek amacıyla, aşağıdaki öneriler doğrultusunda çalışmalar yapılabilir.

- Çalışmalarda farklı biyokütle atık maddelerin pirolizi gerçekleştirilerek, numune özelliklerinin piroliz ürün verimleri üzerindeki etkileri incelenebilir, karşılaştırmalar yapılabilir.
- Çalışmalarda daha yüksek ısıtma hızlarında çalışılmasına imkan tanıyan reaktörler kullanılarak, daha yüksek verimlerde sıvı ürün elde edilebilir. Elde edilen ürünlerin karakterizasyonu yapılarak, yavaş piroliz şartlarında elde edilen ürünlerle karşılaştırma yapılabilir.
- Piroliz işlemi katalizör varlığında gerçekleştirilerek, katalizörün piroliz ürün verimleri ve bileşimleri üzerindeki etkileri incelenebilir.
- Piroliz sıvı ürünleri iyileştirme işlemlerine (hidrojenasyon, parçalama vb.) tabi tutularak, daha kaliteli ve kararlı sıvı yakıtların elde edilmesi sağlanabilir. Elde edilecek yakıtların taşıma yakıtı olarak kullanılabilirliğini belirlemek amacıyla, çeşitli özellikleri (yoğunluk, viskozite, alevlenme noktası vb.) incelenebilir. Piroliz işleminde elde edilen sıvı ürünler

analiz edilmeden önce fraksiyonlarına ayrılabilir. Böylece, sıvı ürün içeriği için daha hassas tanımlamalar yapılabilir.

- Çalışmalarda gaz ürünlerin toplanabileceği bir sistem kullanılarak, elde edilen gaz ürünlerin bileşimleri de incelenebilir.
- Çeşitli yöntemlerle, elde edilen katı ürünlerin aktif karbon üretimine uygunluğu araştırılabilir.



**KAYNAKLAR**

- Acıkgöz, C., Onay, O. ve Kockar, O.M., (2004), "Fast Pyrolysis of Linseed: Product Yields and Compositions", *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 71:417-429.
- Açıklın, K., (2003), *Biyokütle Atık Maddelerin Sıvılaştırılması ve Elde Edilen Ürünlerin Analizi*, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Açıklın, K., Karaca, F. ve Bolat, E., (2005), "Central Composite Rotatable Design for Liquefaction of Pine Barks", *Fuel Processing Technology*, 87(1):17-24.
- Açıkğöz, C. ve Koçkar, O.M., (2007), "Flash Pyrolysis of Linseed for Production of Liquid Fuels", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 78:406-412.
- Aguiar, L., Márquez-Montesinos, F., Gonzalo, A., Sánchez, J.L. ve Arauzo, J., (2008), "Influence of Temperature and Particle Size on the Fixed Bed Pyrolysis of Orange Peel Residues", *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 83:124-130.
- Alvarez, V.A ve Vázquez, A., (2004), "Thermal Degradation of Cellulose Derivatives/Starch Blends and Sisal Fibre Biocomposites", *Polymer Degradation and Stability*, 84:13-21.
- Aly, A.A.M., Osman, A.H., El-Mottaleb, M.A. ve Gouda, G.A.H., (2009), "Thermal Stability and Kinetic Studies of Cobalt (II), Nickel (II), Copper (II), Cadmium (II) and Mercury (II) Complexes Derived from N-Salicylidene Schiff Bases", *J. Chil. Chem. Soc.*, 54(4):349-353.
- Anderson, V.L. ve McLean, R.A., (1974), *Design of Experiments: A Realistic Approach*, Marcel Dekker Inc., New York.
- Angelopoulos, P., Evangelaras, H. ve Koukouvinos, C., (2009), "Small, Balanced, Efficient and Near Rotatable Central Composite Designs", *Journal of Statistical Planning and Inference*, 139:2010-2013.
- Angın, D. ve Şensöz, S. (2004), "Aspir (*Carthamus Tinctorius L.*) Tohumu Pres Küspesinden Sentetik Sıvı Yakıt Eldesi ve Sıvı ürün (Katran) Karakterizasyonu", 5. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, 26-28 Mayıs 2004, İstanbul, 439-448.
- Antal, M.J. ve Varhegyi, G., (1995), "Cellulose Pyrolysis Kinetics: The Current State of Knowledge", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34(3):703-717.
- Apaydin-Varol, E., Pütün, E. ve Pütün, A.E., (2007), "Slow Pyrolysis of Pistachio Shell", *Fuel*, 86:1892-1899.
- Aslan, N., (2007), "Application of Response Surface Methodology and Central Composite Rotatable Design for Modeling the Influence of Some Operating Variables of a Multi-gravity Separation for Coal Cleaning", *Fuel*, 86:769-776.
- Aslan, N., (2008), "Application of Response Surface Methodology and Central Composite Rotatable Design for Modeling and Optimization of a Multi-gravity Separator for Chromite Concentration", *Powder Technology*, 185:80-86.
- Ateş, F., (2004), "Biyokütlenin Sabit Yatak Pirolizine Katalizörün Etkisi", 5. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, 26-28 Mayıs 2004, İstanbul, 467-475.
- Ateş, F., Pütün, A.E. ve Pütün, E., (2001), "Biyokütle Adayı Susam Saplarının Hızlı Piroliziyile Sentetik Sıvı Yakıt Eldesi", 2. Çevre ve Enerji Kongresi, 15-17 Kasım 2001, İstanbul, 173-178.

- Ateş, F., Pütün, E. ve Pütün, A.E., (2004), "Fast Pyrolysis of Sesame Stalk: Yields and Structural Analysis of Bio-oil", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 71(2):779-790.
- Balat, M. ve Balat, H., (2010), "Progress in Biodiesel Processing", *Applied Energy*, 87:1815-1835.
- Balat, M., Balat, M., Kırtay, E. ve Balat, H., (2009), "Main Routes for the Thermo-conversion of Biomass into Fuels and Chemicals. Part 1: Pyrolysis Systems", *Energy Conversion and Management*, 50:3147-3157.
- Barbooti, M.M., Mohamed, T.J., Hussain, A.A. ve Abas, F.O., (2004), "Optimization of Pyrolysis Conditions of Scrap Tires Under Inert Gas Atmosphere", *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 72:165-170.
- Bart, J.C.J., (2006), *Plastic Additives: Advanced Industrial Analysis*, IOS Press, Amsterdam.
- Bassam, N.E., (2010), *Handbook of Bioenergy Crops: A Complete Reference to Species, Development and Applications*, Earthscan, United Kingdom.
- Bassam, N.E. ve Maegaard, P., (2004), *Integrated Renewable Energy for Rural Communities: Planning Guidelines, Technologies and Applications*, Elsevier, Netherlands.
- Basu, P., (2006), *Combustion and Gasification in Fluidized Beds*, CRC Press, Florida.
- Beaumont, O. ve Schwob, Y., (1984), "Influence of Physical and Chemical Parameters on Wood Pyrolysis", *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 23(4):637-641.
- Beis, S.H., Onay, Ö. ve Koçkar, Ö.M., (2002), "Fixed-bed Pyrolysis of Safflower Seed: Influence of Pyrolysis Parameters on Product Yields and Compositions", *Renewable Energy*, 26:21-32.
- Bellomo, M.G. ve Fallico, B., (2007), "Anthocyanins, Chlorophylls and Xanthophylls in Pistachio Nuts (*Pistacia Vera*) of Different Geographic Origins", *Journal of Food Composition and Analysis*, 20:352-359.
- Berk, R.A., (2004), *Regression Analysis: A Constructive Critique*, Sage Publications Inc., USA.
- Bhattacharya, S.C., Salam, P.A. ve Sharma, M., (2000), "Emissions from Biomass Energy Use in Some Selected Asian Countries", *Energy*, 25:169-188.
- Blanco López, M.C., Blanco, C.G., Martínez-Alonso, A. ve Tascón, J.M.D., (2002), "Composition of Gases Released During Olive Stones Pyrolysis", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 65(2):313-322.
- Borgund, A.E. ve Barth, T., (1999), "Effects of Base Catalysis on the Product Distribution from Pyrolysis of Woody Biomass in the Presence of Water", *Organic Geochemistry*, 30:1517-1526.
- Box, G.E.P ve Draper, N.R., (1987), *Empirical Model Building and Response Surfaces*, John Wiley & Sons, New York.
- BP, (2007), *Statistical Review of World Energy*, June 2007.
- Bridgwater, A.V., Meier, D. ve Radlein, D., (1999), "An Overview of Fast Pyrolysis of Biomass", *Organic Geochemistry*, 30:1479-1493.

- Bridgwater, A.V. ve Peacocke, G.V.C., (2000), "Fast Pyrolysis Processes for Biomass", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 4:1-73.
- Brossard, L.E., Cortez, L.A.B., Penedo, M., Bezzon, G. ve Olivares, E., (2000), "Total Condensable Effluents Yield in Slow Pyrolysis of Bagasse Briquettes", *Energy Conversion and Management*, 41:223-233.
- Buah, W.K., Cunliffe, A.M. ve Williams, P.T., (2007), "Characterization of Products from the Pyrolysis of Municipal Solid Waste", *Process Safety and Environmental Protection*, 85(5):450-457.
- Cao, N., Darmstadt, H. ve Roy, C., (2001), "Activated Carbon Produced from Charcoal Obtained by Vacuum Pyrolysis of Softwood Bark Residues", *Energy & Fuels*, 15:1263-1269.
- Cao, Q., Xie, K., Bao, W. ve Shen, S., (2004), "Pyrolytic Behavior of Waste Corn Cob", *Bioresource Technology*, 94(1):83-89.
- Castillo, E., (2007), *Process Optimization: A Statistical Approach*, Springer Science+Business Media, New York.
- Cetin, E., Moghtaderi, B., Gupta, R. ve Wall, T.F., (2004), "Influence of Pyrolysis Conditions on the Structure and Gasification Reactivity of Biomass Chars", *Fuel*, 83:2139-2150.
- Chen, G., Andries, J., Luo, Z. ve Spliethoff, H., (2003), "Biomass Pyrolysis/Gasification for Product Gas Production: The Overall Investigation of Parametric Effects", *Energy Conversion & Management*, 44:1875-1884.
- Chichester, C.O., (1988), *Advances in Food Research*, Volume 32, Academic Press, Inc., London.
- Cho, I. ve Zoh, K., (2007), "Photocatalytic Degradation of Azo Dye (Reactive Red 120) in TiO<sub>2</sub>/UV System: Optimization and Modeling Using a Response Surface Methodology (RSM) Based on the Central Composite Design", *Dyes and Pigments*, 75:533-543.
- Chopra, S., Motwani, S.K., Iqbal, Z., Talegaonkar, S., Ahmad, F.J. ve Khar, R.K., (2007), "Optimisation of Polyherbal Gels for Vaginal Drug Delivery by Box-Behnken Statistical Design", *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 67:120-131.
- Cochran, W.G. ve Cox, G.M., (1957), *Experimental Design*, 2<sup>nd</sup> edition, John Wiley & Sons, New York.
- Çağlar, A. ve Demirbaş, A., (2000), "Conversion of Cotton Cocoon Shell to Liquid Products by Pyrolysis", *Energy Conversion and Management*, 41:1749-1756.
- Dandik, L. ve Aksoy, H.A., (1999), "Effect of Catalysts on the Pyrolysis of Used Oil Carried Out in a Fractionating Pyrolysis Reactor", *Renewable Energy*, 16:1007-1010.
- Das, P. ve Ganesh, A., (2003), "Bio-oil from Pyrolysis of Cashew Nut Shell-A Near Fuel", *Biomass and Bioenergy*, 25(1):113-117.
- DEKTMK, (2008), *Türkiye Enerji Raporu 2007-2008*, Dünya Enerji Konseyi Türk Milli Komitesi.
- DEKTMK, (2009), *Türkiye Enerji Raporu 2009*, Dünya Enerji Konseyi Türk Milli Komitesi.
- Demiral, İ. ve Şensöz, S., (2004), "Fındık Küspesinden Piroliz Yöntemiyle Sentetik Sıvı Yakıt Üretimi", 5. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, 26-28 Mayıs 2004, İstanbul, 501-509.

- Demiral, İ. ve Şensöz, S., (2008), "The Effects of Different Catalysts on the Pyrolysis of Industrial Wastes (Olive and Hazelnut Bagasse)", *Bioresource Technology*, 99:8002-8007.
- Demirbaş, A., (2001), "Biomass Resource Facilities and Biomass Conversion Processing for Fuels and Chemicals", *Energy Conversion and Management*, 42:1357-1378.
- Demirbaş, A., (2004a), "Combustion Characteristics of Different Biomass Fuels", *Progress in Energy and Combustion Science*, 30:219-230.
- Demirbaş, A., (2004b), "Effect of Initial Moisture Content on the Yields of Oily Products from Pyrolysis of Biomass", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 71(2):803-815.
- Demirbaş, A., (2004c), "Effects of Temperature and Particle Size on Bio-char Yield from Pyrolysis of Agricultural Residues", *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 72:243-248.
- Demirbaş, A., (2006), "Effect of Temperature on Pyrolysis Products from Four Nut Shells", *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 76:285-289.
- Demirbaş, A., (2007), "The influence of Temperature on the Yields of Compounds Existing in Bio-oils Obtained from Biomass Samples via Pyrolysis", *Fuel Processing Technology*, 88:591-597.
- Demirbaş, A., (2008), "Importance of Biomass Energy Sources for Turkey", *Energy Policy*, 36:834-842.
- Demirbaş, A., (2009), "Pyrolysis Mechanisms of Biomass Materials", *Energy Sources*, 31:1186-1193.
- Demirbaş, A., (2010), *Biorefineries: for Biomass Upgrading Facilities*, Springer-Verlag London Limited, London.
- Demirbaş, A.H. ve Demirbaş, I., (2007), "Importance of Rural Bioenergy for Developing Countries", *Energy Conversion and Management*, 48:2386-2398.
- Demirbaş, M.F. ve Balat, M., (2007), "Biomass Pyrolysis for Liquid Fuels and Chemicals: A Review", *Journal of Scientific & Industrial Research*, 66:797-804.
- Demirbaş, A., Pehlivan, E. ve Altun, T., (2006), "Potential Evolution of Turkish Agricultural Residues as Bio-gas, Bio-char, Bio-oil Sources", *International Journal of Hydrogen Energy*, 31:613-620.
- Djoudi, W., Aissani-Benissad, F. ve Bourounia-Bacha, S., (2007), "Optimization of Copper Cementation Process by Iron Using Central Composite Design Experiments", *Chemical Engineering Journal*, 133:1-6.
- Dumanli, A.G., Gulyurtlu, I. ve Yürüm, Y., (2007), "Fuel Supply Chain Analysis of Turkey", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11:2058-2082.
- Ebrahimi, A., Zarei, A., Fatahi, R. ve Varnamkhasti, M.G., (2009), "Study on the Morphological and Physical Attributes of Walnuts Used in Mass Models", *Scientia Horticulturae*, 121:490-494.
- Ebrahimi-Kahrizsangi, R. ve Abbasi, M.H., (2008), "Evaluation of Reliability of Coats-Redfern Method for Kinetic Analysis of Non-isothermal TGA", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 18:217-221.

- El-Gayar, M.S. ve McAuliffe, C.A., (1997), "Shellsol as a Processing Liquid in Biomass Liquefaction", *Energy Sources*, 19:665-676.
- Encinar, J.M., Beltrán, F.J., González, J.F. ve Moreno, M.J., (1997b) "Pyrolysis of Maize, Sunflower, Grape and Tobacco Residues", *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 70:400-410.
- Encinar, J.M., Beltran, F.J., Ramiro, A., ve Gonzalez, J.F., (1997a), "Catalyzed Pyrolysis of Grape and Olive Bagasse. Influence of Catalyst Type and Chemical Treatment", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36:4176-4183.
- Encinar, J.M., Beltrán, F.J., Ramiro, A. ve González, J.F., (1998), "Pyrolysis/Gasification of Agricultural Residues by Carbon Dioxide in the Presence of Different Additives: Influence of Variables", *Fuel Processing Technology*, 55:219-233.
- Encinar, J.M., González, J.F. ve González, J., (2000), "Fixed-bed Pyrolysis of *Cynara Cardunculus* L. Product Yields and Compositions", *Fuel Processing Technology*, 68:209-222.
- Erdik, E., (2007), *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*, 4. Baskı, Gazi Kitabevi, Ankara.
- Eren, I. ve Kaymak-Ertekin, F., (2007), "Optimization of Osmotic Dehydration of Potato Using Response Surface Methodology", *Journal of Food Engineering*, 79:344–352.
- Ferdous, D., Dalai, A.K., Bej, S.K., Thring, R.W. ve Bakhshi, N.N., (2001), "Production of H<sub>2</sub> and Medium Btu Gas via Pyrolysis of Lignins in a Fixed-bed Reactor", *Fuel Processing Technology*, 70:9-26.
- Ferreira, S.L.C, Bruns, R.E., Ferreira, H.S., Matos, G.D., David, J.M., Brandao, G.C., Silva, E.G.P., Portugal, L.A., Reis, P.S., Souza, A.S. ve Santos W.N.L., (2007), "Box-Behnken Design: An Alternative for the Optimization of Analytical Methods", *Analytica Chimica Acta*, 597:179-186.
- Fox, J., (1997), *Applied Regression Analysis, Linear Models and Related Methods*, Sage Publications Inc., USA.
- Freund, R.J. ve Wilson, W.J., (1998), *Regression Analysis: Statistical Modeling of a Response Variable*, Academic Press, USA.
- Fu, J.F., Zhao, Y.Q., Xue, X.D., Li, W.C. ve Babatunde, A.O., (2009), "Multivariate-parameter Optimization of Acid Blue-7 Wastewater Treatment by Ti/TiO<sub>2</sub> Photoelectrocatalysis via theBox–Behnken Design", *Desalination*, 243:42-51.
- Fu, P., Hu, S., Xiang, J., Li, P., Huang, D., Jiang, L., Zhang, A. ve Zhang, J., (2010), "FTIR Study of Pyrolysis Products Evolving from Typical Agricultural Residues", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 88:117-123.
- Gamli, Ö.F. ve Hayoğlu, İ., (2007), "The Effect of Different Packaging and Storage Conditions on the Quality of Pistachio Nut Paste", *Journal of Food Engineering*, 78:443-448.
- Ganesh, A. ve Banerjee, R., (2001), "Biomass Pyrolysis for Power Generation – A Potential Technology", *Renewable Energy*, 22:9-14.
- Gani, A. ve Naruse, I., (2007), "Effect of Cellulose and Lignin Content on Pyrolysis and Combustion Characteristics for Several Types of Biomass", *Rewable Energy*, 32:649-661.
- Garcia-Pérez, M., Chaala, A., Pakdel, H., Kretschmer, D. ve Roy, C., (2007), "Characterization of Bio-oils in Chemical Families", *Biomass and Bioenergy*, 31:222-242.

- García-Pérez, M., Chaala, A., Yang, J. ve Roy, C., (2001), "Co-pyrolysis of Sugarcane Bagasse with Petroleum Residue Part I. Thermogravimetric Analysis", *Fuel*, 80:1245-1258.
- Gerçel, H.F., (2002a), "Production and Characterization of Pyrolysis Liquids from Sunflower-pressed Bagasse", *Bioresource Technology*, 85:113-117.
- Gerçel, H.F., (2002b), "The Production and Evaluation of Bio-oils from the Pyrolysis of Sunflower-Oil Cake", *Biomass and Bioenergy*, 23(4):307-314.
- Gokcol, C., Dursun, B., Alboyaci, B. ve Sunan, E., (2009), "Importance of Biomass Energy as alternative to Other Sources in Turkey", *Energy Policy*, 37:424-431.
- González, J.F., Encinar, J.M., Canito, J.L., Sabio, E. ve Chacón, M., (2003), "Pyrolysis of Cherry Stones: Energy Uses of the Different Fractions and Kinetic Study", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 67:165-190.
- González, J.F., Ramiro, A., González-García, C.M., Gañán, J., Encinar, J.M., Sabio, E. ve Rubiales, J., (2005), "Pyrolysis of Almond Shells. Energy Applications of Fractions", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44:3003-3012.
- González, J.F., Román, S., Encinar, J.M. ve Martínez, G., (2009a), "Pyrolysis of Various Biomass Residues and Char Utilization for the Production of Activated Carbons", *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 85:134-141.
- González, J.F., Román, S., González-García, C.M., Nabais, J.M.V. ve Ortiz, A.L., (2009b), "Porosity Development in Activated Carbons Prepared from Walnut Shells by Carbon Dioxide or Steam Activation", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48:7474-7481.
- Goyal, H.B., Seal, D. ve Saxena, R.C., (2008), "Bio-fuels from Thermochemical Conversion of Renewable Resources: A Review", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12:504-517.
- Gratuito, M.K.B., Panyathanmaporn, T., Chumnanklang, R.-A., Sirinuntawittaya, N. ve Dutta, A., (2008), "Production of Activated Carbon from Coconut Shell: Optimization Using Response Surface Methodology", *Bioresource Technology*, 99:4887-4895.
- Gropper, S.S., Smith, J.L. ve Groff, J.L., (2009), *Advanced Nutrition and Advanced Metabolism*, 5<sup>th</sup> Edition, Wadsworth, Cengage Learning, Canada.
- Guaracho, V.V., Kaminari, M.J., Ponte, J.S. ve Ponte, H.A., (2009), "Central Composite Experimental Design Applied to Removal of Lead and Nickel from Sand", *Journal of Hazardous Materials*, 172:1087-1092.
- Guerrero, M., Ruiz, M.P., Alzueta, M.U., Bilbao, R. ve Millera, A., (2005), "Pyrolysis of Eucalyptus at Different Heating Rates: Studies of Char Characterization and Oxidative Reactivity", *J.Anal.Appl.Pyrolysis*, 74:307-314.
- Guo, C., Stine, K.J., Kauffman, J.F. ve Doub, W.H., (2008), "Assessment of the Influence Factors on In Vitro Testing of Nasal Sprays Using Box-Behnken Experimental Design", *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 35:417-426.
- Gülbayır, D.D., (2008), Şeftali Çekirdeği ve Polimer Esaslı Aktif Karbon ile Sulu Çözeltilerden Krom (VI) Giderimi, Doktora Tezi, YTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Güllü, D. ve Demirbaş, A., (2001), "Biomass to Methanol via Pyrolysis Process", *Energy Conversion and Management*, 42(11):1349-1356.

- Haskınacı, Ş., (2003), Ceviz Sektör Araştırması, İstanbul Ticaret Odası.
- Haykiri-Acma, H., (2006), “The Role of Particle Size in the Non-isothermal Pyrolysis of Hazelnut Shell”, *J.Anal.Appl.Pyrolysis*, 75:211-216.
- He, R., Ye, X.P., English, B.C. ve Satrio, J.A., (2009), “Influence of Pyrolysis Condition on Switchgrass Bio-oil Yield and Physicochemical Properties”, *Bioresource Technology*, 100:5305-5311.
- Higman, C. ve Burgt, M.V.D., (2003), *Gasification*, Elsevier Science, USA.
- Hocking, M.B., (2005), *Handbook of Chemical Technology and Pollution Control*, 3<sup>rd</sup> Edition, Academic Press, USA.
- IEA, (2008), *World Energy Outlook*, OECD/IEA, Paris.
- Islam, M.N., Zailani, R. ve Ani, F.N. (1999), “Pyrolytic Oil from Fluidised Bed Pyrolysis of Oil Palm Shell and Its Characterisation”, *Renewable Energy*, 17:73-84.
- Janković, B., Adnadević, B. ve Jovanović, J., (2005), “Non-isothermal Kinetics of Dehydration of Equilibrium Swollen Poly(acrylic acid) Hydrogel”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 82:7-13.
- Ji-Lu, Z., (2007), “Bio-oil from Fast Pyrolysis of Rice Husk: Yields and Related properties and Improvement of the Pyrolysis System”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 80(1): 30-35.
- Jiménez, L. ve González, F., (1991), “Study of the Physical and Chemical Properties of Lignocellulosic Residues with a View to the Production of Fuels”, *Fuel*, 70:947-950.
- Kalinci, Y., Hepbasli, A. ve Dincer, I., (2009), “Biomass-based Hydrogen Production: A Review and Analysis”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34:8799-8817.
- Kaltschmitt, M., Streicher, W. ve Wiese, A., (2007), *Renewable Energy: Technology, Economics and Environment*, Springer Berlin Heidelberg, New York.
- Karaca, F., (2000), Soma Linyitinin Biyokütlele Bir Atıkla Ortak İşlenmesi ve Sıvılaştırma Verimlerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, YTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Karaca, F. ve Bolat, E., (2000), “Coproprocessing of a Turkish Lignite with a Cellulosic Waste Material 1. The Effect of Coprocessing on Liquefaction Yields at Different Reaction Temperatures”, *Fuel Processing Technology*, 64:47-55.
- Karaca, F., Bolat, E. ve Dinçer, S., (2002), “Coproprocessing of a Turkish Lignite with a Cellulosic Waste Material: 3. A Statistical Study on Product Yields and Total Conversion”, *Fuel Processing Technology*, 75(2):117-127.
- Karaosmanoğlu, F. ve Tetik, E., (1999), “Fuel Properties of Pyrolytic Oil of the Straw and Stalk of Rape Plant”, *Renewable Energy*, 16:1090-1093.
- Karaosmanoğlu, F., Tetik, E. ve Göllü, E., (1999), “Biofuel Production Using Slow Pyrolysis of the Straw and Stalk of the Rapeseed Plant”, *Fuel Processing Technology*, 59:1-12.
- Kashaninajad, M. ve Tabil, L.G., (2009), “Resistance of Bulk Pistachio Nuts (Ohadi Variety) to Airflow”, *Journal of Food Engineering*, 90:104-109.
- Keller, P., (2005), *Six Sigma: Demystified*, McGraw Hill, New York.

- Khajeh, M., (2009a), "Application of Box–Behnken Design in the Optimization of a Magnetic Nanoparticle Procedure for Zinc Determination in Analytical Samples by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry", *Journal of Hazardous Materials*, 172:385-389.
- Khajeh, M., (2009b), "Optimization of Microwave-assisted Extraction Procedure for Zinc and Copper Determination in Food Samples by Box-Behnken Design", *Journal of Food Composition and Analysis*, 22:343-346.
- Khor, K.H., Lim, K.O. ve Zainal, Z.A., (2009), "Characterization of Bio-oil: A By-product from Slow Pyrolysis of Oil Palm Empty Fruit Bunches", *American Journal of Applied Sciences*, 6(9):1647-1652.
- Kim, J.W., Sohn, M.H., Kim, D.S., Sohn, S.M. ve Kwon, Y.S., (2001), "Production of Granular Activated Carbon from Waste Walnut Shell and Its Adsorption Characteristics for  $\text{Cu}^{+2}$  Ion", *Journal of Hazardous Materials*, 85(3):301-315.
- Klass, D.L., (1998), *Biomass for Renewable Energy: Fuels and Chemicals*, Academic Press, New York.
- Kleinbaum, D.G., Kupper, L.L., Nizam, A. ve Muller, K.E., (2008), *Applied Regression Analysis and Other Multivariable Methods*, 4th Edition, Duxbury, USA.
- Komiyama, H., Mitsumori, T., Yamaji, K. ve Yamada, K., (2001), "Assessment of Energy Systems by Using Biomass Plantation", *Fuel*, 80:707-715.
- Komor, P., (2004), *Renewable Energy Policy*, The Diebold Institute for Public Policy Studies, Lincoln.
- Kuehl, R.O., (2000), *Design of Experiments: Statistical Principles of Research Design and analysis*, 2<sup>nd</sup> Edition, Duxbury, New York.
- Kües, U., (2007), *Wood Productions, Wood Technology, and Biotechnological Impacts*, Universitätsverlag Göttingen, Germany.
- Labudeas, D.O., Maestri, D.M., Perelló, M., Martínez, M.L. ve Lamarque, A.L., (2008), "Phenolics from Walnut (*Juglans Regia* L.) Kernels: Antioxidant Activity and Interactions with Proteins", *Food Chemistry*, 107:607-612.
- Lewin, M., (2007), *Handbook of Fiber Chemistry*, 3<sup>rd</sup> Edition, CRC Press, Taylor & Francis Group, USA.
- Lua, A.C. ve Yang, T., (2004), "Effects of Activation Temperature on the Textural and Chemical Properties of Potassium Hydroxide Activated Carbon Prepared from Pistachio-nut Shell", *Journal of Colloid and Interface Science*, 274:594-601.
- Lua, A.C. ve Yang, T., (2005), "Characteristics of Activated Carbon Prepared from Pistachio-nut Shell by Zinc Chloride Activation Under Nitrogen and Vacuum Conditions", *Journal of Colloid and Interface Science*, 290:505-513.
- Lundstedt, T., Seifert, E., Abramo, L., Thelin, B., Nyström, Å., Pettersen, J. ve Bergman, R., (1998), "Experimental Design and Optimization", *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 42:3-40.
- Lv, D., Xu, M., Liu, X., Zhan, Z., Li, Z. ve Yao, H., (2010), "Effect of Cellulose, Lignin, Alkali and Alkaline Earth Metallic Species on Biomass Pyrolysis and Gasification", *Fuel Processing Technology*, 91:903-909.



- L'vov, B.V., (2007), *Thermal Decomposition of Solids and Melts: New Thermochemical Approach to the Mechanism, Kinetics and Methodology*, Springer.
- Maldas, D. ve Shiraishi, N., (1997), "Liquefaction of Biomass in the Presence of Phenol and H<sub>2</sub>O Using Alkalies and Salts as the Catalyst", *Biomass and Bioenergy*, 12(4):273-279.
- Marsh, J.T., (2007), *An Introduction to the Chemistry of Cellulose*, 2<sup>nd</sup> Revise Edition, Chapman & Hall, London.
- Martendal, E., Budziak, D. ve Carasek, E., (2007), "Application of Fractional Factorial Experimental and Box-Behnken Designs for Optimization of Single-drop Microextraction of 2,4,6-Trichloroanisole and 2,4,6-Tribromoanisole from Wine Samples", *Journal of Chromatography A*, 1148:131-136.
- Masters, G.M., (2004), *Renewable and Efficient Electric Power Systems*, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey.
- Mexis, S.F., Badeka, A.V., Riganakos, K.A., Karakostas, K.X. ve Kontominas, M.G., (2009), "Effect of Packaging and Storage Conditions on Quality of Shelled Walnuts", *Food Control*, 20:743-751.
- Minowa, T., Kondo, T. ve Sudirjo, S.T., (1998), "Thermochemical Liquefaction of Indonesian Biomass Residues", *Biomass nad Bioenergy*, 14(5/6):517-524.
- Mohan, D., Pittman, C.U. ve Steele, P.H., (2006), "Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review", *Energy & Fuels*, 20:848-889.
- Murwanashyaka, J.N., Pakdel, H. ve Roy, C., (2001), "Seperation of Syringol from Birch Wood-derived Vacuum Pyrolysis Oil", *Seperation and Purification Technology*, 24(1/2):155-165.
- Müller-Hagedorn, M., Bockhorn, H., Krebs, L. ve Müller, U., (2003), "A Comparative Kinetic Study on the Pyrolysis of Three Different Wood Species", *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 68-69:231-249.
- Myers, R.H. ve Montgomery, D.C., (1995), *Response Surface Methodology, Process and Product Optimisation Using Designed Experiments*, John Wiley & Sons, Inc., New York.
- Myers, R.H., Monthomery, D.C. ve Anderson-Cook, C.M., (2009), *Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments*, 3<sup>rd</sup> Edition, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey.
- Nag, A., (2008), *Biofuels Refining and Performance*, McGraw-Hill Companies, New York.
- Oliveira, I., Sousa, A., Ferreira, I.C.F.R., Bento, A., Estevinho, L. ve Pereira, J.A., (2008), "Total Phenols, Antioxidant Potential and Antimicrobial Activity", *Food and Chemical Toxicology*, 46:2326-2331.
- Onay, Ö., (2007a), "Fast and Catalytic Pyrolysis of Pistacia Klinjuk Seed in a Well-Swept Fixed-bed Reactor", *Fuel*, 86:1452-1460.
- Onay, Ö., (2007b), "Influence of Pyrolysis Temperature and Heating Rate on the Production of Bio-oil and Char from Safflower Seed by Pyrolysis Using a Well-swept Fixed-bed Reactor", *Fuel Processing Technology*, 88:523-531.
- Onay, Ö., Beis, S.H. ve Koçkar, Ö.M., (2001), "Fast Pyrolysis of Rape Seed in a Well-swept Fixed Bed Reactor", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 58-59:995-1007.

- Onay, Ö., Beis, S.H. ve Koçkar, Ö.M., (2004), "Pyrolysis of Walnut Shell in a Well Swept Fixed Bed Reactor", *Energy Sources*, 26:771-782.
- Onay, Ö. ve Koçkar, O.M., (2003), "Slow, Fast and Flash Pyrolysis of Rapeseed", *Renewable Energy*, 28:2417-2433.
- Onay, Ö. ve Koçkar, O.M., (2004), "Fixed-bed Pyrolysis of Rapeseed (*Brassica napus* L.)", *Biomass & Bioenergy*, 26:289-299.
- Onay, Ö. ve Koçkar, O.M., (2006), "Pyrolysis of Rapeseed in a Free Fall Reactor for Production of Bio-oil", *Fuel*, 85:1921-1928.
- Ortiz, M.C., Sarabia, L., Herrero, A. ve Sanchez, M.S., (2006), "Vectorial Optimization as a Methodological Alternative to Desirability Function", *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 83:157-168.
- Oruç, Ş., (2003), *Antep Fıstığı Sektör Etüdü*, İstanbul Ticaret Odası.
- Özbay, N., Apaydın-Varol, E., Uzun, B.B. ve Pütün, A.E., (2008), "Characterization of Bio-oil Obtained from Fruit Pulp Pyrolysis", *Energy*, 33:1233-1240.
- Özbay, N., Pütün, A.E., Uzun, B.B. ve Pütün, E., (2001), "Biocrude from Biomass: Pyrolysis of Cottonseed Cake", *Renewable Energy*, 24:615-625.
- Özçimen, D., (2007), *Çeşitli Bitkisel Atıkların Karbonizasyon Yoluyla Değerlendirilmesi*, Doktora Tezi, İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Özçimen, D. ve Ersoy-Meriçboyu, A., (2008), "A Study on Carbonization of Grapeseed and Chestnut Shell", *Fuel Processing Technology*, 89:1041-1046.
- Özçimen, D. ve Karaosmanoğlu, F., (2004), "Production and Characterization of Bio-oil and Biochar from Rapeseed Cake", *Renewable Energy*, 29:779-787.
- Özyurtkan, M.H., Özçimen, D. ve Ersoy-Meriçboyu, A., (2008), "Investigation of the Carbonization Behavior of Hybrid Poplar", *Fuel Processing Technology*, 89:858-863.
- Órfão, J.J.M., Antunes, F.J.A. ve Figueiredo, J.L., (1999), "Pyrolysis Kinetics of Lignocellulosic Materials – Three Independent Reactions Model", *Fuel*, 78:349-358.
- Pandey, A., (2009), *Handbook of Plant Based Biofuels*, CRC Press, Florida.
- Paradela, F., Pinto, F., Ramos, A.M., Gülyurtlu, I. ve Cabrita, I., (2009), "Study of Slow Batch Pyrolysis of Mixtures of Plastics, Tyres and Forestry Biomass Wastes", *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 85:392-398.
- Parihar, M.F., Kamil, M., Goyal, H.B., Gupta, A.K. ve Bhatnagar, A.K., (2007), "An Experimental Study on Pyrolysis of Biomass", *Process Safety and Environmental Protection*, 85(5):458-465.
- Park, H.J., Dong, J., Jeon, J., Park, Y., Yoo, K., Kim, S., Kim, J. ve Kim, S., (2008), "Effects of the Operating Parameters on the Production of Bio-oil in the Fast Pyrolysis of Japanese Larch", *Chemical Engineering Journal*, 143:124-132.
- Park, H.J., Heo, H.S., Park, Y., Yim, J., Jeon, J., Park, J., Ryu, C. ve Kim, S., (2010), "Clean Bio-oil Production from Fast Pyrolysis of Sewage Sludge: Effects of Reaction Conditions and Metal Oxide Catalysts", *Bioresource Technology*, 101:83-85.

- Pasandideh, S.H.R. ve Niaki, S.T.A., (2006), "Multi-response Simulation Optimization Using Genetic Algorithm within Desirability Function Framework", *Applied Mathematics and Computation*, 175:366–382.
- Peters, B. ve Bruch, C., (2003), "Drying and Pyrolysis of Wood Particles: Experiments and Simulation", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 70:233-250.
- Phan, A.N., Ryu, C., Sharifi, V.N. ve Swithenbank, J., (2008), "Characterisation of Slow Pyrolysis Products from Segregated Wastes for Energy Production", *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 81:65-71.
- Pizarro, C., Gonzalez-Saiz, J.M. ve Perez-del-Notario, N., (2006), "Multiple Response Optimisation Based on Desirability Functions of a Microwave-assisted Extraction Method for the Simultaneous Determination of Chloroanisoles and Chlorophenols in Oak Barrel Sawdust", *Journal of Chromatography A*, 1132:8–14.
- Pütün, A.E., Apaydın, E. ve Pütün, E., (2002), "Bio-oil Production from Pyrolysis and Steam Pyrolysis of Soybean-cake: Product Yields and Composition", *Energy*, 27:703-713.
- Pütün, A.E., Özbay, N., Apaydın-Varol, E., Uzun, B.B. ve Ateş, F., (2007), "Rapid and Slow Pyrolysis of Pistachio Shell: Effect of Pyrolysis Conditions on the Product Yields and Characterization of the Liquid Product", *International Journal of Energy Research*, 31:506-514.
- Pütün, A.E., Özbay, N., Önal, E.P. ve Pütün, E., (2005b), "Fixed-bed Pyrolysis of Cotton Stalk for Liquid and Solid Products", *Fuel Processing Technology*, 86:1207-1219.
- Pütün, A.E., Özcan, A. ve Pütün, E., (1999), "Pyrolysis of Hazelnut Shells in a Fixed-bed Tubular Reactor: Yields and Structural Analysis of Bio-oil", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 52:33-49.
- Pütün, A.E., Uzun, B.B., Apaydın, E. ve Pütün, E., (2005a), "Bio-oil from Olive Oil Industry Wastes: Pyrolysis of Olive Residue Under Different Conditions", *Fuel Processing Technology*, 87:25-32.
- Pütün, E., Ateş, F. ve Pütün, A.E., (2008) "Catalytic Pyrolysis of Biomass in Inert and Steam Atmospheres", *Fuel*, 87:815-824.
- Pütün, E., Uzun, B.B. ve Pütün, A.E., (2006), "Fixed-bed Catalytic Pyrolysis of Cotton-seed Cake: Effects of Pyrolysis Temperature, Natural Zeolite Content and Sweeping Gas Flow Rate", *Bioresource Technology*, 97:701-710.
- Rafiqul, I., Lugang, B., Yan, Y. ve Li, T., (2000), "Study on Co-liquefaction of Coal and Bagasse by Factorial Experiment Design Method", *Fuel Processing Technology*, 68:3-12.
- Ragonese, R., Macka, M., Hughes, J. ve Petocz, P., (2002), "The Use of Box-Behnken Experimental Design in the Optimization and Robustness Testing of a Capillary Electrophoresis Method for the Analysis of Ethanbutol Hydrochloride in a Pharmaceutical Formulation", *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 27:995-1007.
- Razavi, S.M.A., Rafe, A., Moghaddam, T.M. ve Amini, A.M., (2007), "Physical Properties of Pistachio Nut and Its Kernel as a Function of Moisture Content and Variety. Part II Gravimetric Properties", *Journal of Food Engineering*, 81:218-225.
- Reijnders, L. ve Huijbregts, M.A.J., (2009), *Biofuels for Road Transport: A Seed to Wheel Perspective*, Springer-Verlag London Limited, London.

- Rekab, K. ve Shaikh, M., (2005), *Statistical Design of Experiments with Engineering Applications*, CRC Press, Florida.
- Roy, C., Chaala, A. ve Darmstadt, H., (1999), "The Vacuum Pyrolysis of Used Tires. End-uses for the Oil and Carbon Black Products", *Journal of Analytical and Applied Products*, 51:201-221.
- Sahai, H. ve Ageel, M.I., (2000), *The Analysis of Variance*, Birkhäuser Boston, USA.
- Saxena, R.C., Seal, D., Kumar, S. ve Goyal, H.B., (2008), "Thermo-chemical Routes for Hydrogen Rich Gas from Biomass: A Review", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12:1909-1927.
- Sánchez, M.E., Menéndez, J.A., Domínguez, A., Pis, J.J., Martínez, O., Calvo, L.F. ve Bernad, P.L., (2009), "Effect of Pyrolysis Temperature on the Composition of the Oils Obtained from Sewage Sludge", *Biomass and Bioenergy*, 33:933-940.
- Schobert, H.H., (2002), *Energy and Society: An Introduction*, Taylor & Francis, New York.
- Schröder, E., (2004), "Experiments on the Pyrolysis of Large Beechwood Particles in Fixed Beds", *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 71:669-694.
- Seferoğlu, S., Seferoğlu, H.G., Tekintaş, F.E. ve Balta, F., (2006), "Biochemical Composition Influenced by Different Locations in Uzun Pistachio cv. (*Pistacia vera* L.) Grown in Turkey", *Journal of Food Composition and Analysis*, 19:461-465.
- Sen, A. ve Srivastava, M., (1990), *Regression Analysis: Theory, Methods and Applications*, Springer-Verlag, New York.
- Seo, D.K., Park, S.S., Hwang, J. ve Yu, T., (2010), "Study of the Pyrolysis of Biomass Using Thermo-gravimetric Analysis (TGA) and Concentration Measurements of the Evolved Species", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, (baskıda).
- Serp, P. ve Figueiredo, J., (2009), *Carbon Materials for Catalysis*, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey.
- Sharma, R.K., Wooten, J.B., Baliga, V.L., Lin, X., Chan, W.G. ve Hajaligol, M.R., (2004), "Characterization of Chars from Pyrolysis of Lignin", *Fuel*, 83:1469-1482.
- Silveira, S., (2005), *Bioenergy - Realizing the Potential*, Elsevier, Great Britain.
- Sims, R.E.H., (2002), *The Brilliance of Bioenergy in Business and in Practice*, James & James (Science Publishers) Ltd., London.
- Smith, W.F., (2005), *Experimental Design for Formulation*, ASA-SIAM Series on Statistics and Applied probability, SIAM, Philadelphia.
- Srinivasan, A. ve Viraraghavan, T., (2008), "Removal of Oil by Walnut Shell Media", *Bioresource Technology*, 17:8217-8220.
- Stuart, B., (2004), *Infrared spectroscopy: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, Chichester.
- Şensöz, S., (2003), "Slow Pyrolysis of Wood Barks from *Pinus Brutia* Ten. and Product Compositions", *Bioresource Technology*, 89:307-311.

- Şensöz, S. ve Angın, D., (2008a) "Pyrolysis of Safflower (*Charthamus Tinctorius* L.) Seed Press Cake: Part 1. The Effects of Pyrolysis Parameters on the Product Yields", *Bioresource Technology*, 99:5492-5497.
- Şensöz, S. ve Angın, D., (2008b), "Pyrolysis of Safflower (*Charthamus Tinctorius* L.) Seed Press Cake in a Fixed-bed Reactor. Part 2. Structural Characterization of Pyrolysis Bio-oils", *Bioresource Technology*, 99:5498-5504.
- Şensöz, S. ve Can, M., (2002), "Pyrolysis of Pine (*Pinus Brutia* Ten.) Chips:1. Effect of Pyrolysis Temperature and Heating Rate on the Product Yields", *Energy Sources*, 24:347-355.
- Şensöz, S., Demiral, İ. ve Gerçel, H.F., (2006), "Olive Bagasse (*Olea Europea* L.) Pyrolysis", *Bioresource Technology*, 97:429-436.
- Şensöz, S. ve Kaynar, İ., (2006), "Bio-oil Production from Soybean (*Glycine Max* L.); Fuel Properties of Bio-oil", *Industrial Crops and Products*, 23:99-105.
- Tan, I.A.W., Ahmad, A.L. ve Hameed, B.H., (2008), "Preparation of Activated Carbons from Coconut Hush: Optimization Study on Removal of 2,4,6-Trichlorophenol Using Response Surface Methodology", *Journal of Hazardous Materials*, 153:709-717.
- Tan, L.L. ve Li, C.Z., (2000), "Formation of NO<sub>x</sub> and SO<sub>x</sub> Precursors During the Pyrolysis of Coal and Biomass. Part I. Effects of Reactor Configuration on the Determined Yields of HCN and NH<sub>3</sub> During Pyrolysis", *Fuel*, 79:1883-1889.
- Tewarson, A., (1990), "Relationship Between Generation of CO and CO<sub>2</sub> and Toxicity of the Environments Created by Materials in Flaming and Nonflaming Fires and Effects of Fire Ventilation", *Characterization and Toxicity of Smoke*, ASTM STP 1082, H.K. Hasegawa, Ed., American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 23-33.
- Thomas, I., (2008), *The Pros and Cons of Biomass Power*, The Rosen Publishing Group, Inc., New York.
- Thring, R.W. ve Breau, J., (1996), "Hydrocracking of Solvolysis Lignin in a Batch Reactor", *Fuel*, 75(7):795-800.
- Tilkat, E., Onay, A., Yıldırım, H. ve Ayaz, E., (2009), "Direct Plant Regeneration from Mature Leaf Explants of Pistachio, *Pistacia Vera* L.", *Scientia Horticulturae*, 121:361-365.
- Toğrul, H. ve Arslan, N., (2007), "Moisture Sorption Isotherms and Thermodynamic Properties of Walnut Kernels", *Journal of Stoned Products Research*, 43:252-264.
- Tonbul, Y., (2008), "Pyrolysis of Pistachio Shell as a Biomass", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 91(2):641-647.
- Trinca, L.A. ve Gilmour, S.G., (2000), "An Algorithm for Arranging Response Surface Designs in Small Blocks", *Computational Statistics & Data Analysis*, 33:25-43.
- Tripathi, P., Srivastava, V.C. ve Kumar, A., (2009), "Optimization of an Azo Dye Batch Adsorption Parameters Using Box-Behnken Design", *Desalination*, 249:1273-1279.
- Tsai, W., Mi, H., Chang, Y., Yang, S. ve Chang, J., (2007b), "Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Biocrudes from Induction-heating Pyrolysis of Biomass Wastes", *Bioresource Technology*, 98:1133-1137.

- Tsai, W.T., Lee, M.K. ve Chang, Y.M., (2007a), "Fast Pyrolysis of Rice Husk: Product Yields and Compositions", *Bioresource Technology*, 98:22-28.
- Tsantili, E., Takidelli, C., Christopoulos, M.V., Lambrinea, E., Rouskas, D. ve Poussos, P.A., (2010), "Physical, Compositional and Sensory Differences in Nuts Among Pistachio (*Pistacia Vera L.*) Varieties", *Scientia Horticulturae*, (Baskıda).
- Twede, D. ve Selke, S.E.M., (2005), *Cartons, Crates and Corrugated Board: Handbook of Paper and Wood Packaging Technology*, DEStech Publications, Inc., Pennsylvania.
- Uçar, S. ve Karagöz, S., (2009), "The Slow Pyrolysis of Pomegranate Seeds: The Effect of Temperature on the Product Yields and Bio-oil Properties", *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 84:151-156.
- Uzun, B.B., Pütün, A.E. ve Pütün, E., (2007), "Composition of Products Obtained via Fast Pyrolysis of Olive-oil Residue: Effect of Pyrolysis Temperature", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 79:147-153.
- Uzun, B.B. ve Sarioğlu, N., (2009), "Rapid and Catalytic Pyrolysis of Corn Stalks", *Fuel Processing Technology*, 90:705-716.
- Vassilev, S.V., Baxter, D., Andersen, L.K. ve Vassileva, C.G., (2010), "An Overview of the Chemical Composition of the Biomass", *Fuel*, 89:913-933.
- Velden, M.V., Baeyens, J., Brems, A., Janssens, B. ve Dewil, R., (2010), "Fundamentals, Kinetics and Endothermicity of the Biomass Pyrolysis Reaction", *Renewable Energy*, 35:232-242.
- Wang, C., Du, Z., Pan, J., Li, J. ve Yang, Z., (2007), "Direct Conversion of Biomass to Bio-petroleum at Low Temperature", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 78:438-444.
- Wang, G.C.S. ve Jain, C.L., (2003), *Regression Analysis: Modeling and Forecasting*, Graceway Publishing Company Inc., New York.
- Wartelle, L.H. ve Marshall, V.E., (2001), "Nutshells as Granular Activated Carbons: Physical, Chemical and Adsorptive Properties", *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 76:451-455.
- WEC, (2007), *Deciding the Future: Energy Policy Scenarios to 2050, Executive Summary*, World Energy Council, London.
- WEC, (2009), *World Energy and Climate Policy:2009 Assessment*, World Energy Council.
- Wei, L., Xu, S., Zhang, L., Zhang, H., Liu, C., Zhu, H. ve Liu, S., (2006), "Characteristics of Fast Pyrolysis of Biomass in a Free Fall Reactor", *Fuel Processing Technology*, 87:863-871.
- Wei, Q., Ma, X., Zhao, Z., Zhang, S. ve Liu, S., (2010), "Antioxidant Activities and Chemical Profiles of Pyrolytic Acids from Walnut Shell", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 88:149-154.
- White, L.P. ve Plaskett, L.G., (1981), *Biomass as Fuel*, Academic Press, London.
- Wiggers, V.R., Meier, H.F., Wisniewski Jr., A., Chivanga Barros, A.A. ve Wolf Maciel, M.R., (2009), "Biofuels from Continuous Fast Pyrolysis of Soybean Oil: A Pilot Plant Study", *Bioresource Technology*, 100:6570-6577.
- Williams, P.T. ve Besler, S., (1993), "The Pyrolysis of Rice Husks in a Thermogravimetric Analyser and Static Batch Reactor", *Fuel*, 72(2):151-159.

- Williams, P.T. ve Nugranad, N., (2000), "Comparison of Products from the Pyrolysis and Catalytic Pyrolysis of Rice Husks", *Energy*, 25:493-513.
- Xu, T. ve Ting, Y., (2004), "Optimisation of Bioleaching of Incinerator Fly Ash by *Aspergillus Niger* – Use of Central Composite Design", *Enzyme and Microbial Technology*, 35:444-454.
- Yadav, L.D.S., (2005), *Organic Spectroscopy*, Anamaya Publishers, New Delhi.
- Yaman, S., (2004), "Pyrolysis of Biomass to Produce Fuels and Chemical Feedstocks", *Energy Conversion and Management*, 45:651-671.
- Yan, Y., Xu, J., Li, T. ve Ren, Z., (1999), "Liquefaction of Sawdust for Liquid Fuel", *Fuel Processing Technology*, 60:135-143.
- Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D.H., Liang, D.T. ve Zheng, C., (2006), "Pyrolysis of Palm Oil Wastes for Enhanced Production of Hydrogen Rich Gases", *Fuel Processing Technology*, 87:935-942.
- Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D.H. ve Zheng, C., (2007), "Characteristics of Hemicellulose, Cellulose and Lignin Pyrolysis", *Fuel*, 86:1781-1788.
- Yang, K. ve El-Haik, B.S., (2009), *Design for Six Sigma: A Roadmap for Product Development*, McGraw-Hill Companies, Inc., USA.
- Yang, T. ve Lua, A.C., (2003), "Characteristics of Activated Carbons Prepared from Pistachio-nut Shells by Physical Activation", *Journal of Colloid and Interface Science*, 267:408-417.
- Yang, Z., Zhang, B., Chen, X., Bai, Z. ve Zhang, H., (2008), "Studies on Pyrolysis of Wheat Straw Residues from Ethanol Production by Solid-state Fermentation", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 81:243-246.
- Yao, Z.-Y., Qi, J.-H. ve Wang, L.-H., (2010), "Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies on the Biosorption of Cu(II) onto Chestnut Shell", *Journal of Hazardous Materials*, 174:137-143.
- Yetilmezsoy, K. ve Demirel, S., (2008), "Artificial Network (ANN) Approach for Modeling of Pb(II) Adsorption from Aqueous Solution by Antep Pistachio (*Pistacia Vera L.*)", *Journal of Hazardous Materials*, 153:1288-1300.
- Yi, S., Su, Y., Qi, B., Su, Z. ve Wan, Y., (2010), "Application of Response Surface Methodology and Central Composite Rotatable Design in Optimizing the Preparation Conditions of Vinyltriethoxysilane Modified Silicate/polydimethylsiloxane Hybrid Pervaporation Membranes", *Separation and Purification Technology*, 71:252-262.
- Yongxi, M.A. ve Hong, Z., (2006), "Analysis of Heat Transfer Performance of Oscillating Heat Pipes Based on a Central Composite Design", *Chinese J. Chem. Eng.*, 14(2):223-228.
- Yorgun, S. (2003), "Fixed-bed Pyrolysis of *Miscanthus Giganteus*: Product Yields and Bio-oil Characterization", *Energy Sources*, 25(8):779-790.
- Yorgun, S., Şensöz, S. ve Koçkar, Ö.M., (2001a), "Characterization of the Pyrolysis Oil Produced in the Slow Pyrolysis of Sunflower-extracted Bagasse", *Biomass & Bioenergy*, 20:141-148.

- Yorgun, S., Şensöz, S. ve Koçkar, Ö.M. (2001b), “Flash Pyrolysis of Sunflower Oil Cake for Production of Liquid Fuels”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 60:1-12.
- Yuan, H.R. ve Liu, R.H., (2007), “Study on the Pyrolysis Kinetics of Walnut Shell”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 89(3):983-986.
- Zabaniotou, A.A., Kantarelis, E.K. ve Theodoropoulos, D.C., (2008a), “Sunflower Shells Utilization for Energetic Purposes in an Integrated Approach of Energy Crops: Laboratory Study Pyrolysis and Kinetics”, *Bioresource Technology*, 99:3174-3181.
- Zabaniotou, A.A., Ioannidou, O., Antonakou, E. ve Lappas, A., (2008b), “Experimental Study of Pyrolysis for Potential Energy, Hydrogen and Carbon Material Production from Lignocellulosic Biomass”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33:2433-2444.
- Zabaniotou, A.A., Roussos, A.I. ve Koroneos, C.J., (2000), “A Laboratory Study of Cotton Gin Waste Pyrolysis”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 56:47-59.
- Zanzi, R., Sjöström, K. ve Björnbom, E., (2002), “Rapid Pyrolysis of Agricultural Residues at High Temperature”, *Biomass&Bioenergy*, 23:357-366.
- Zhang, X., Wang, R., Yang, X. ve Yu, J., (2007), “Central Composite Experimental Design Applied to the Catalytic Aromatization of Isophorone to 3,5-Xylenol”, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 89:45-50.
- Zidan, A.S., Sammour, O.A., Hammad, M.A., Megrab, N.A., Habib, M.J. ve Khan, M.A., (2007), “Quality by Design: Understanding the Formulation Variables of a Cyclosporine A Self-nanoemulsified Drug Delivery Systems by Box–Behnken Design and Desirability Function”, *International Journal of Pharmaceutics*, 332:55-63.
- Zhen, F., (1993), “A Biomass Pyrolysis Gasifier Applicable to Rural China”, *Fuel Science and Technology*, 11(8):1025-1035.
- Zhuang, X.L., Zhang, H.X., Yang, J.Z. ve Qi, H.Y., (2001), “Preparation of Levoglucosan by Pyrolysis of Cellulose and Its Citric Acid Fermentation”, *Bioresource Technology*, 79:63-66.

## **INTERNET KAYNAKLARI**

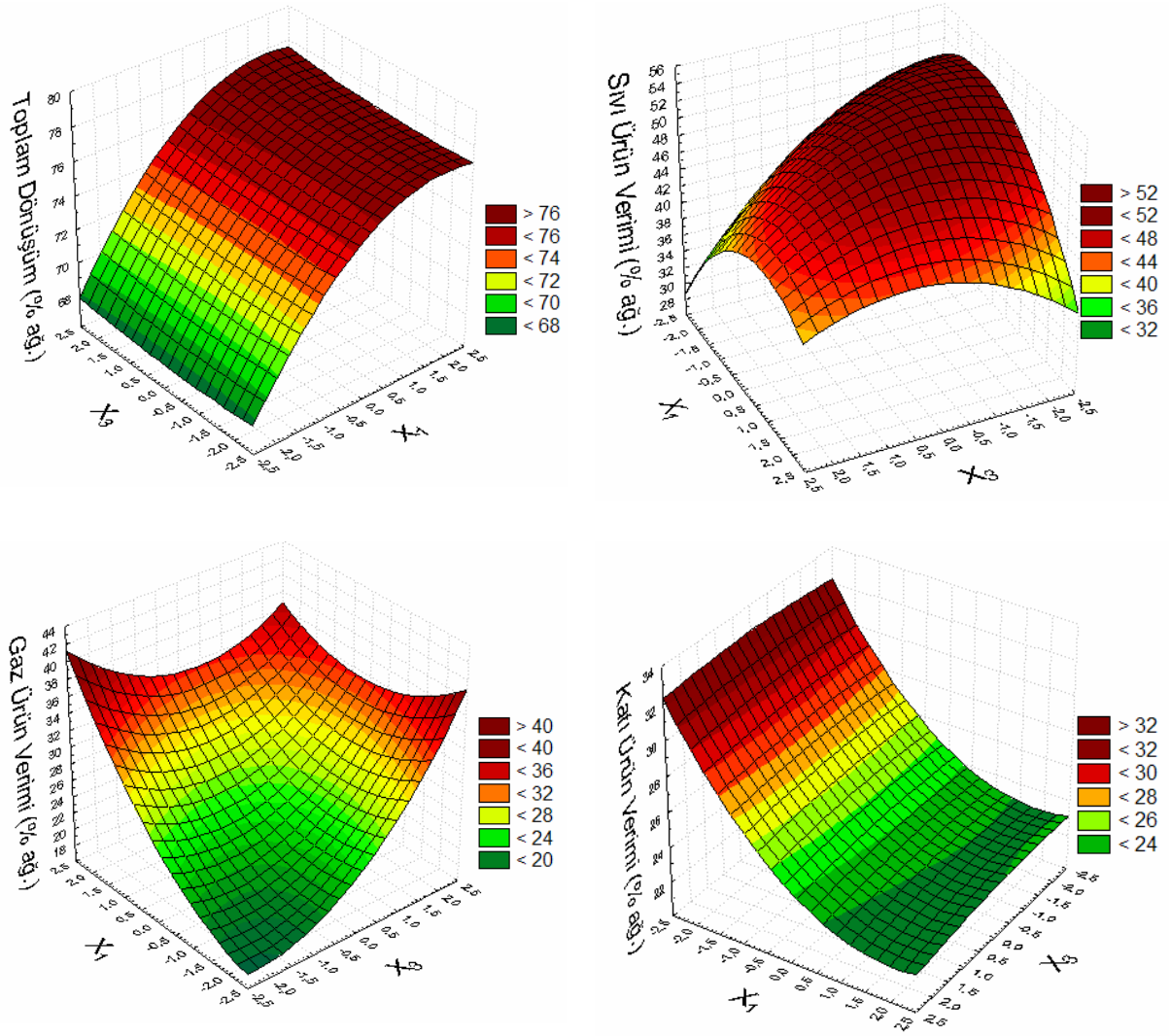
- [1] <http://www.tuik.gov.tr/05/072010>
- [2] <http://www.fao.org/05/07/2010>
- [3] <http://genome.cshlp.org/content/8/10/1085/F2.expansion> 06/08/2010
- [4] <http://www.itl.nist.gov/div898/handbook/pri/section3/pri339.htm> 06/08/2010
- [5] <http://changingminds.org/explanations/research/analysis/f-ratio.htm> 06/08/2010
- [6] <http://www.chem.ucla.edu/~webspectra/irtable.html> 25/07/2010
- [7] <http://webbook.nist.gov/chemistry/> 06/08/2010
- [8] [http://www.kayelaby.npl.co.uk/chemistry/3\\_11/3\\_11\\_4.html](http://www.kayelaby.npl.co.uk/chemistry/3_11/3_11_4.html) 06/08/2010



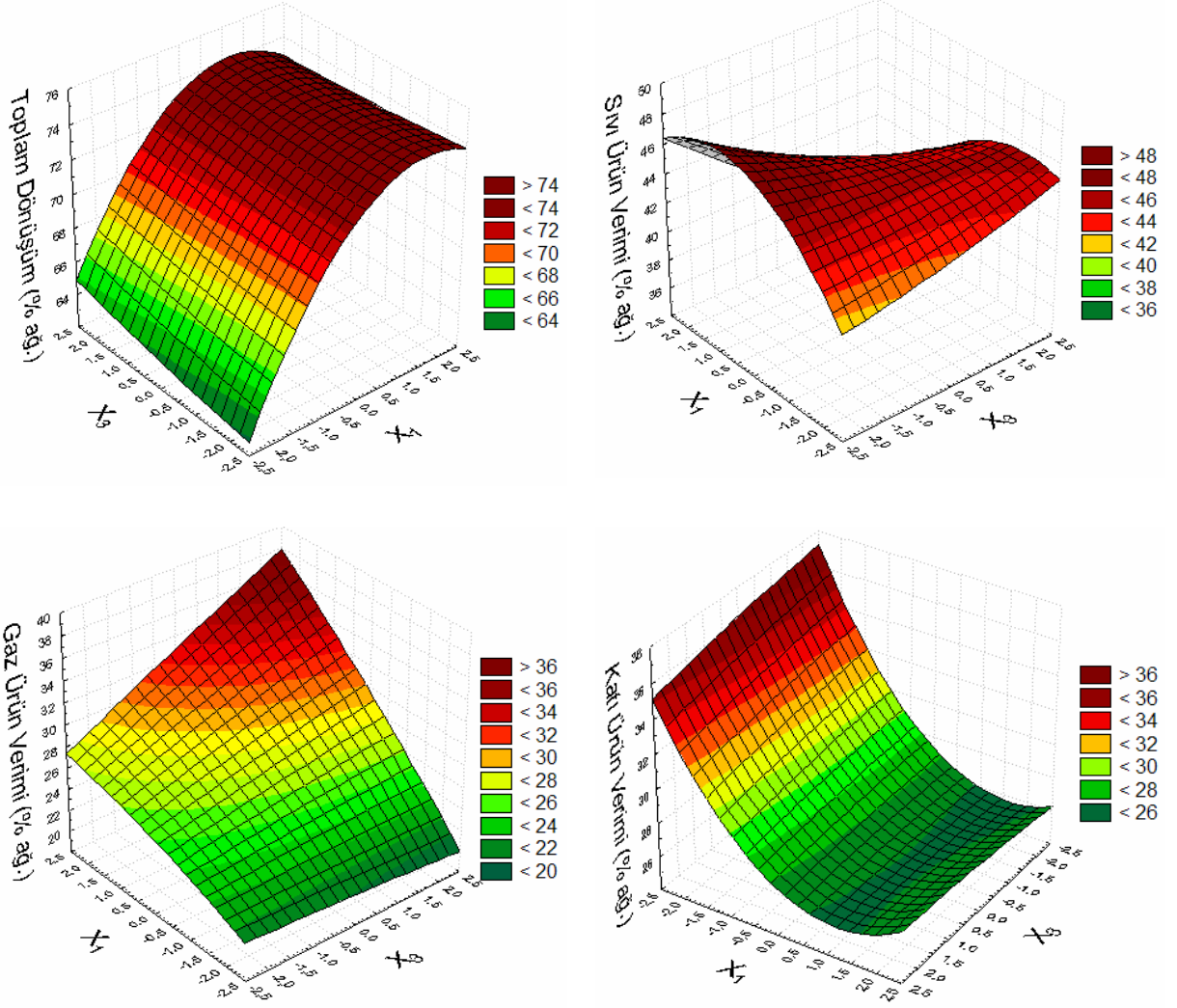
**EKLER**

- Ek 1 Merkezi Bileşik Tasarım ve Box-Behnken Tasarımı'ndan Elde Edilen Cevap Yüzeyi ve Optimum Piroliz Şartları Grafikleri
- Ek 2 Kinetik Çalışmaları Kapsamında Çizilen Grafikler
- Ek 3 FTIR Analizleri

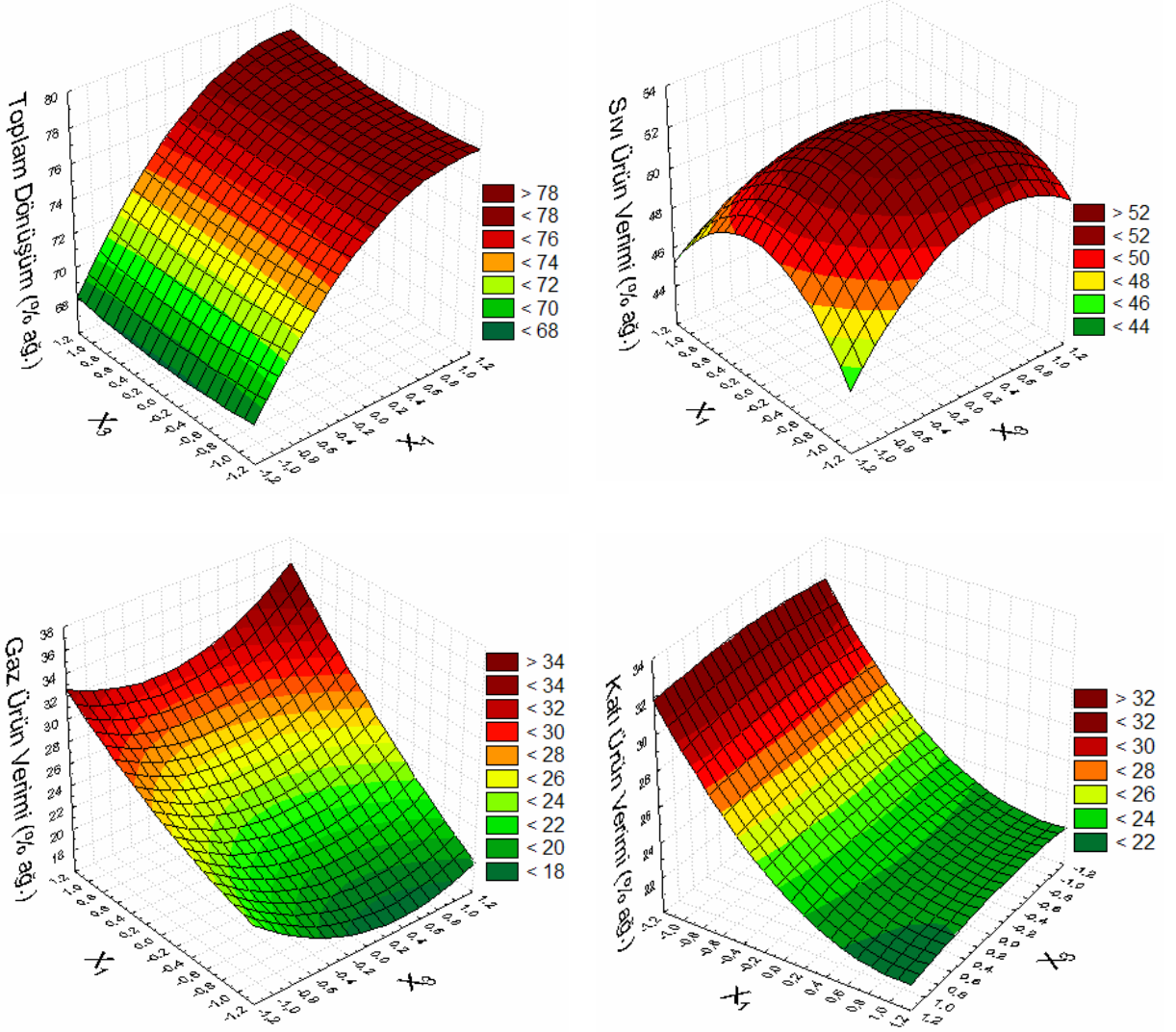
**Ek 1 Merkezi Bileşik Tasarım ve Box-Behnken Tasarımı'ndan Elde Edilen Cevap Yüzeyi ve Optimum Piroliz Şartları Grafikleri**



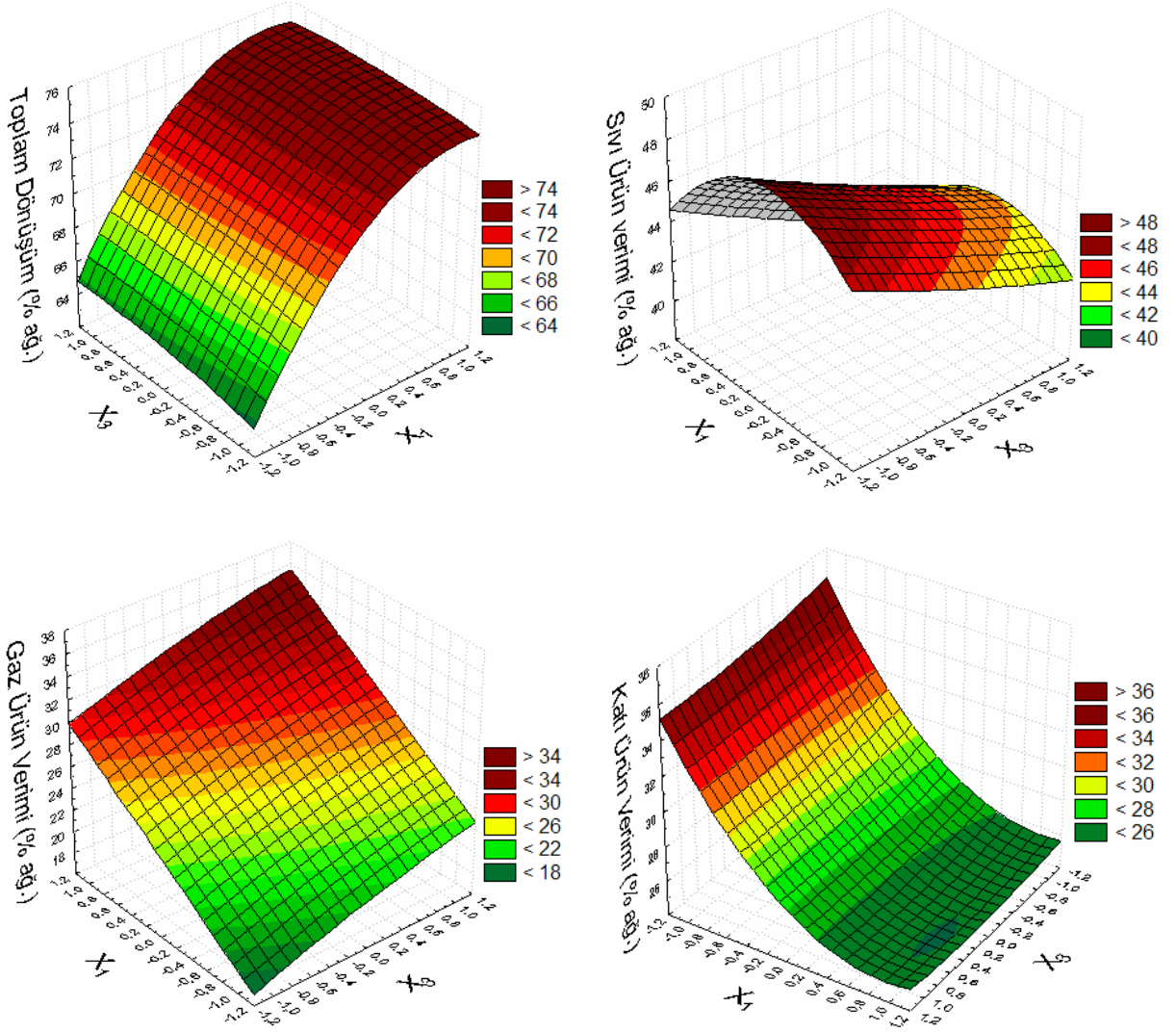
Şekil Ek 1.1 Merkezi Bileşik Tasarım ile Antep fıstığı kabuğu için elde edilen cevap yüzeyi grafikleri



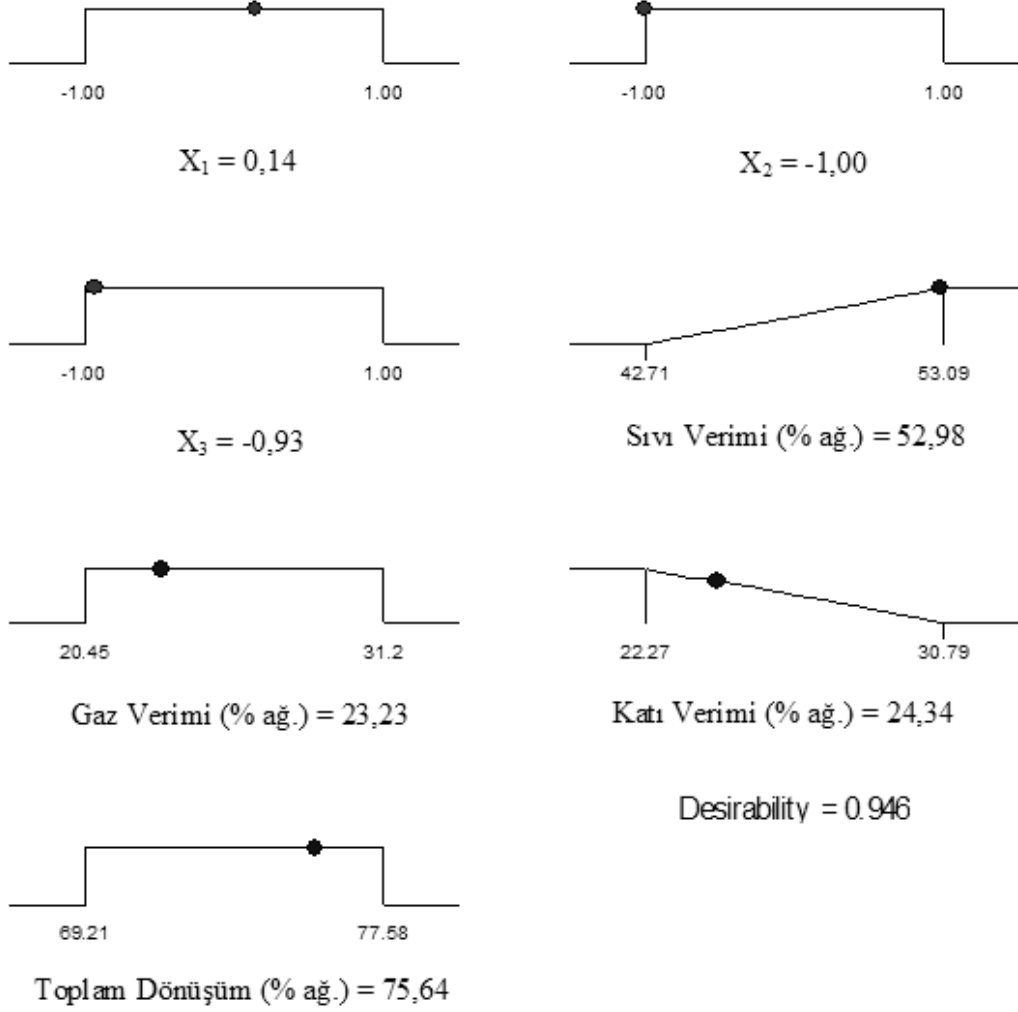
Şekil Ek 1.2 Merkezi Bileşik Tasarım ile ceviz kabuğu için elde edilen cevap yüzeyi grafikleri



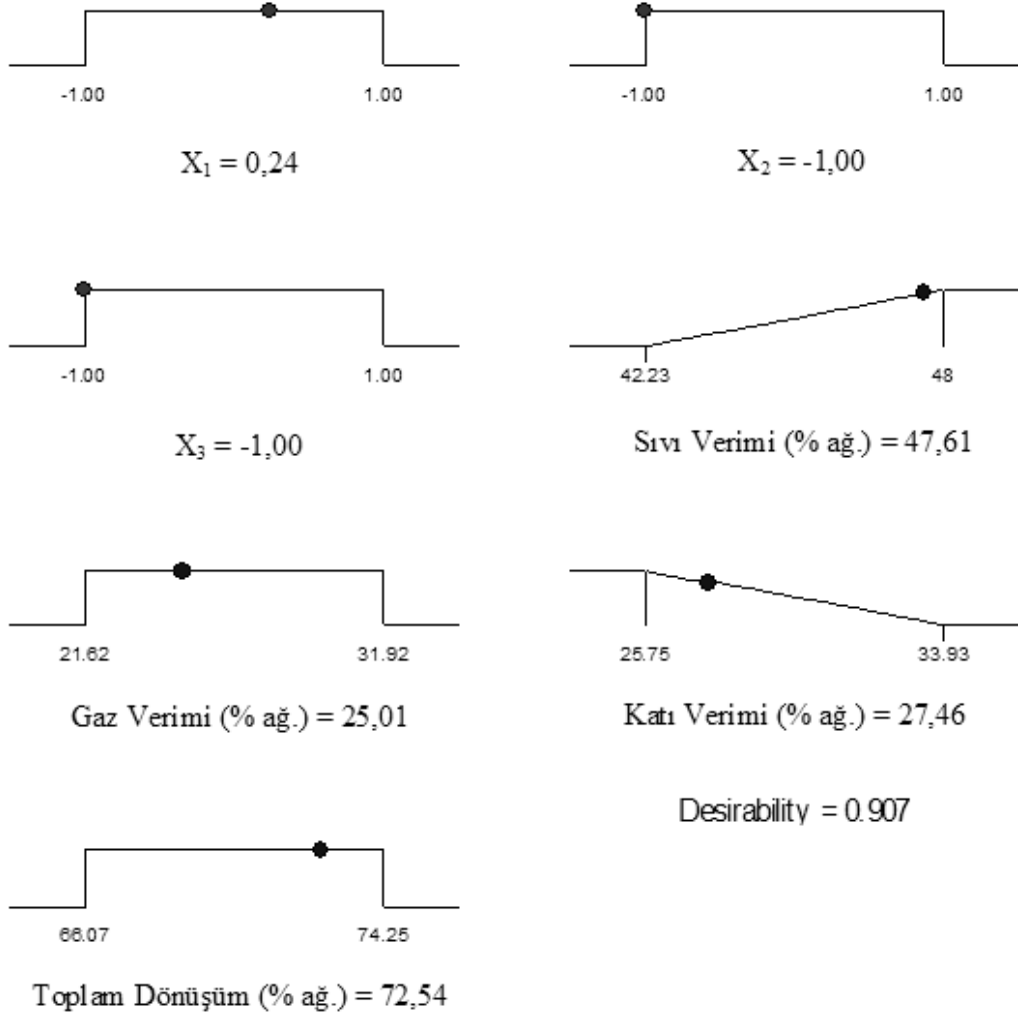
Şekil Ek 1.3 Box-Behnken Tasarımı ile Antep fıstığı kabuğu için elde edilen cevap yüzeyi grafikleri



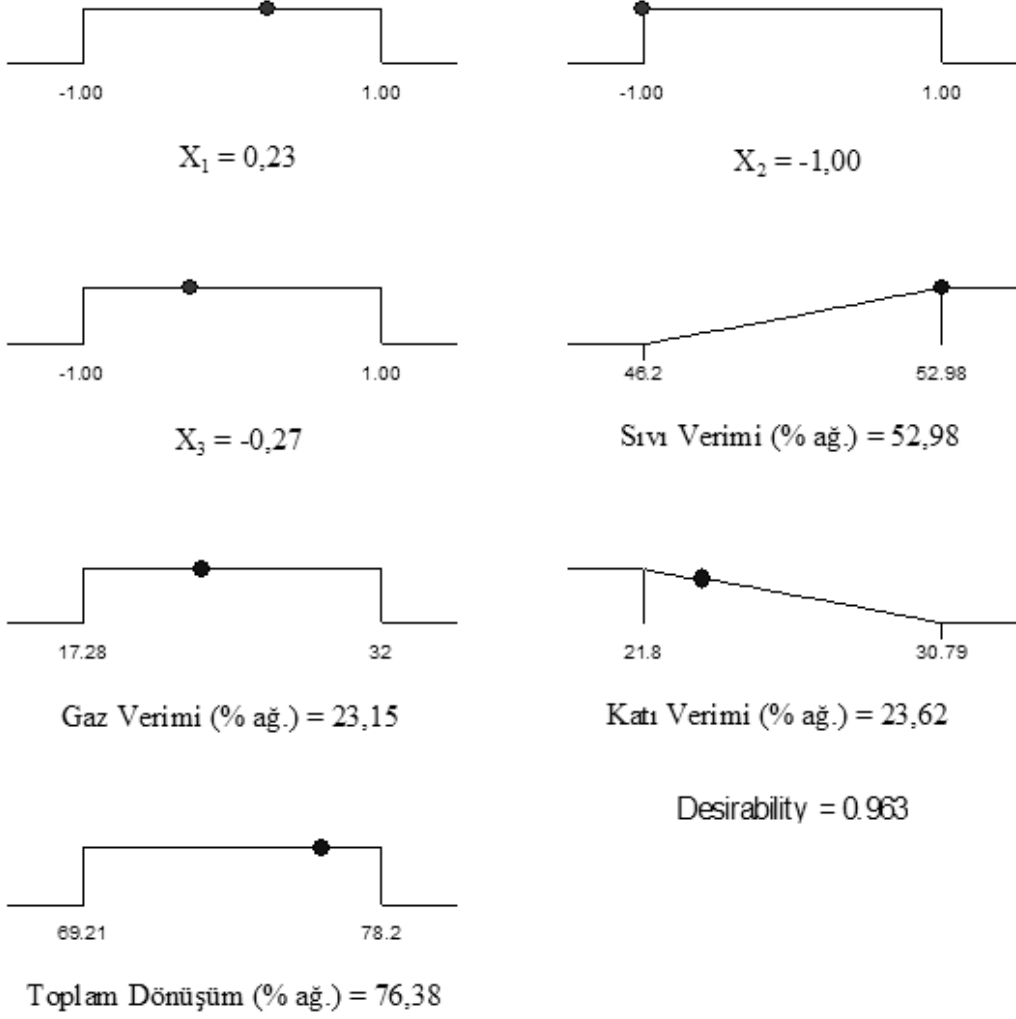
Şekil Ek 1.4 Box-Behnken Tasarımı ile ceviz kabuğu için elde edilen cevap yüzeyi grafikleri



Şekil Ek 1.5 Antep fıstığı kabuğu için Merkezi Bileşik Tasarımdan elde edilen optimum şartlar

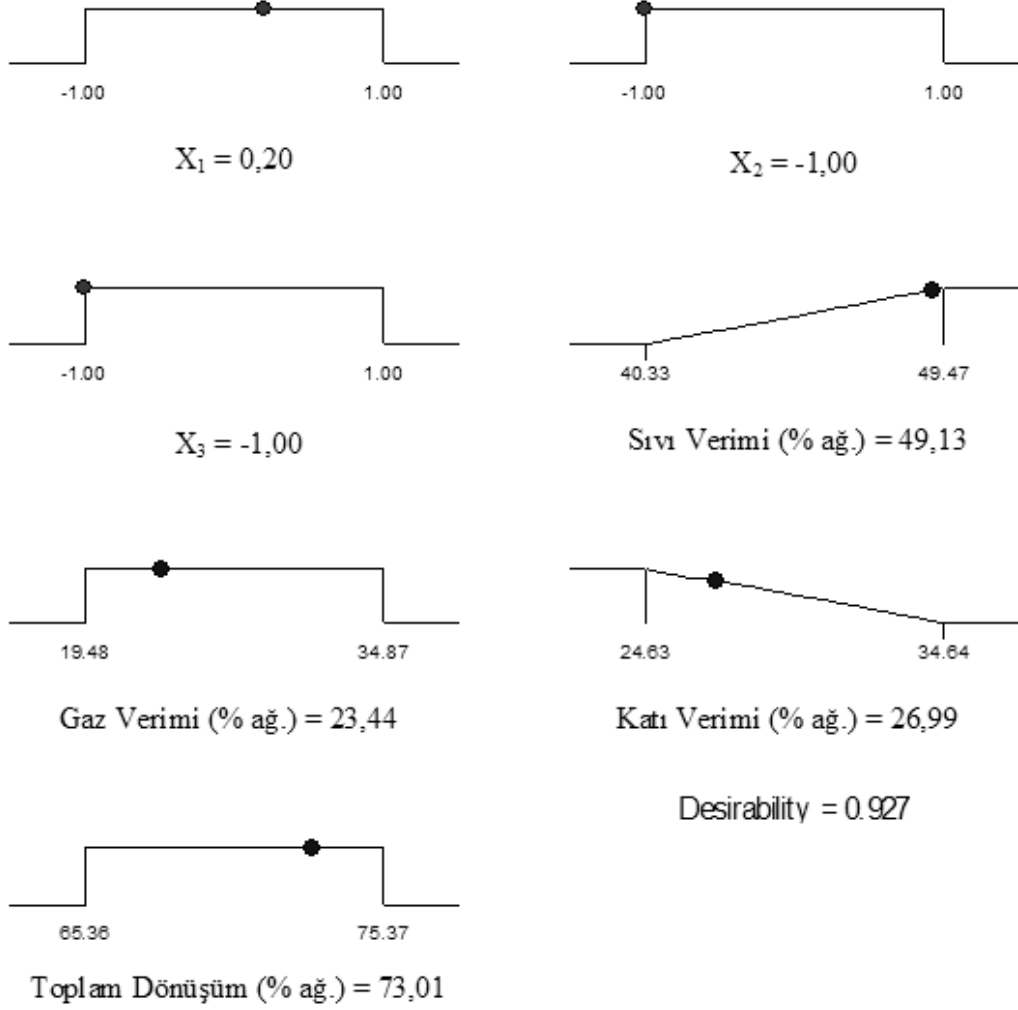


Şekil Ek 1.6 Ceviz kabuğu için Merkezi Bileşik Tasarımdan elde edilen optimum şartlar



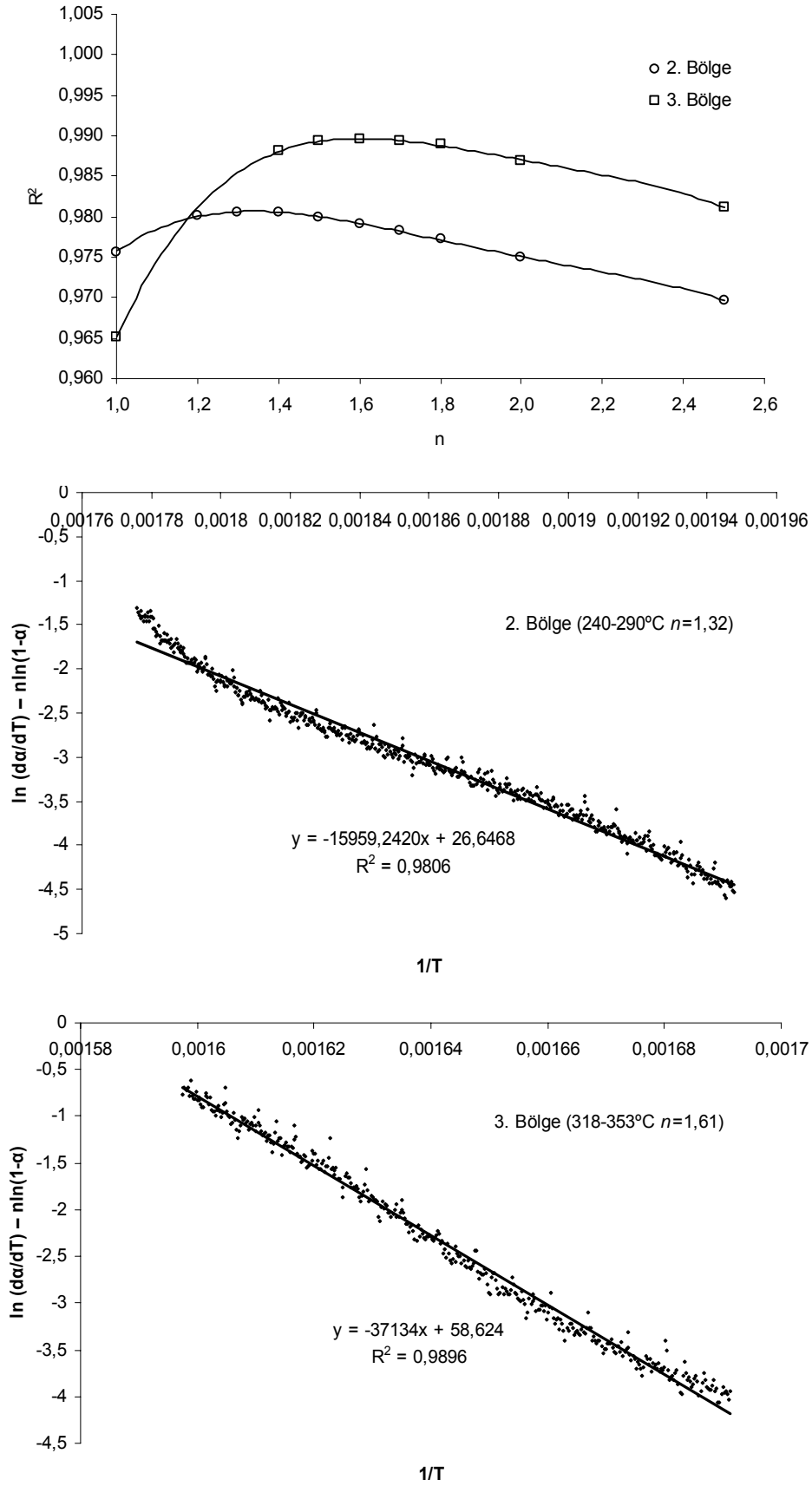
Şekil Ek 1.7 Antep fıstığı kabuğu için Box-Behnken Tasarımından elde edilen optimum şartlar



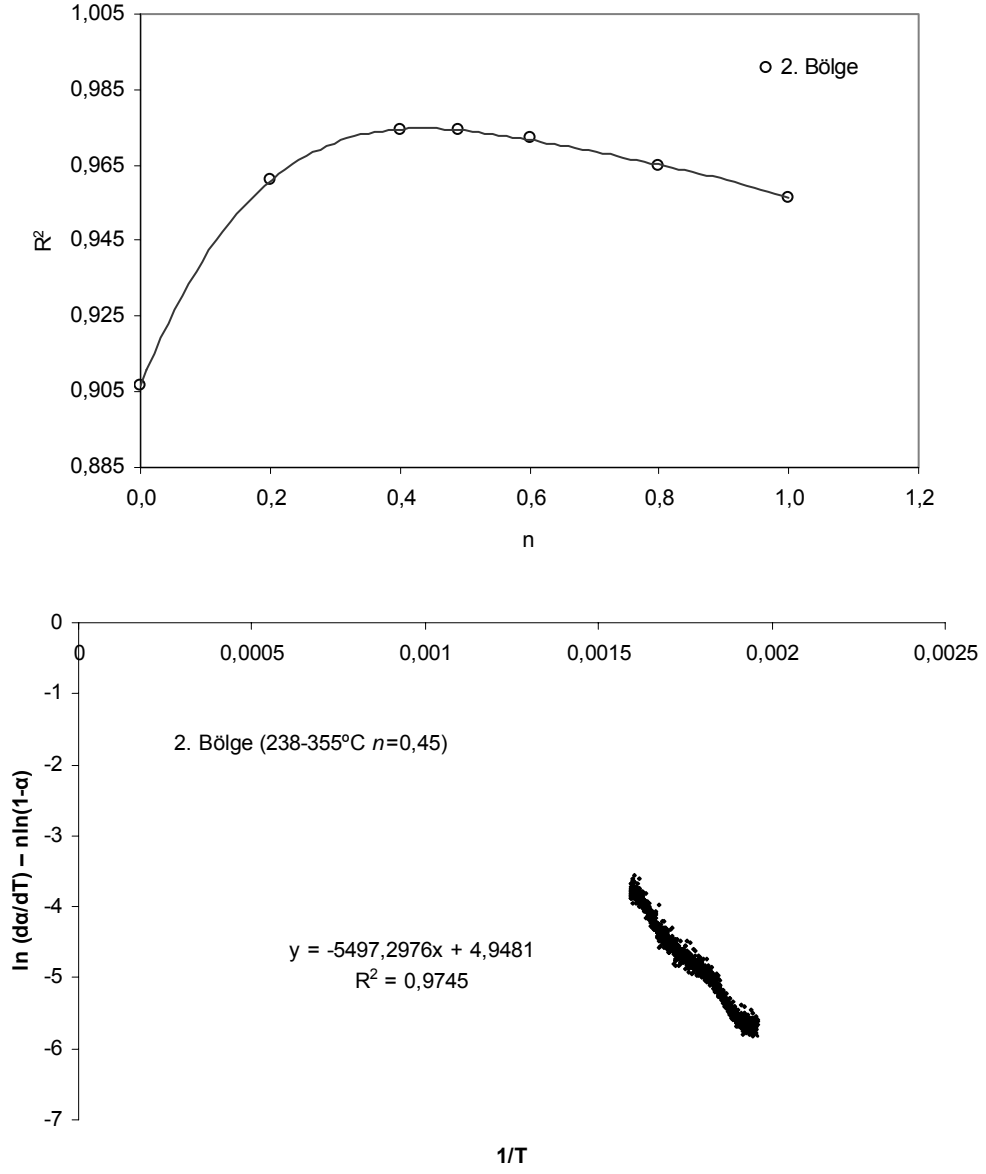


Şekil Ek 1.8 Ceviz kabuğu için Box-Behnken Tasarımından elde edilen optimum şartlar

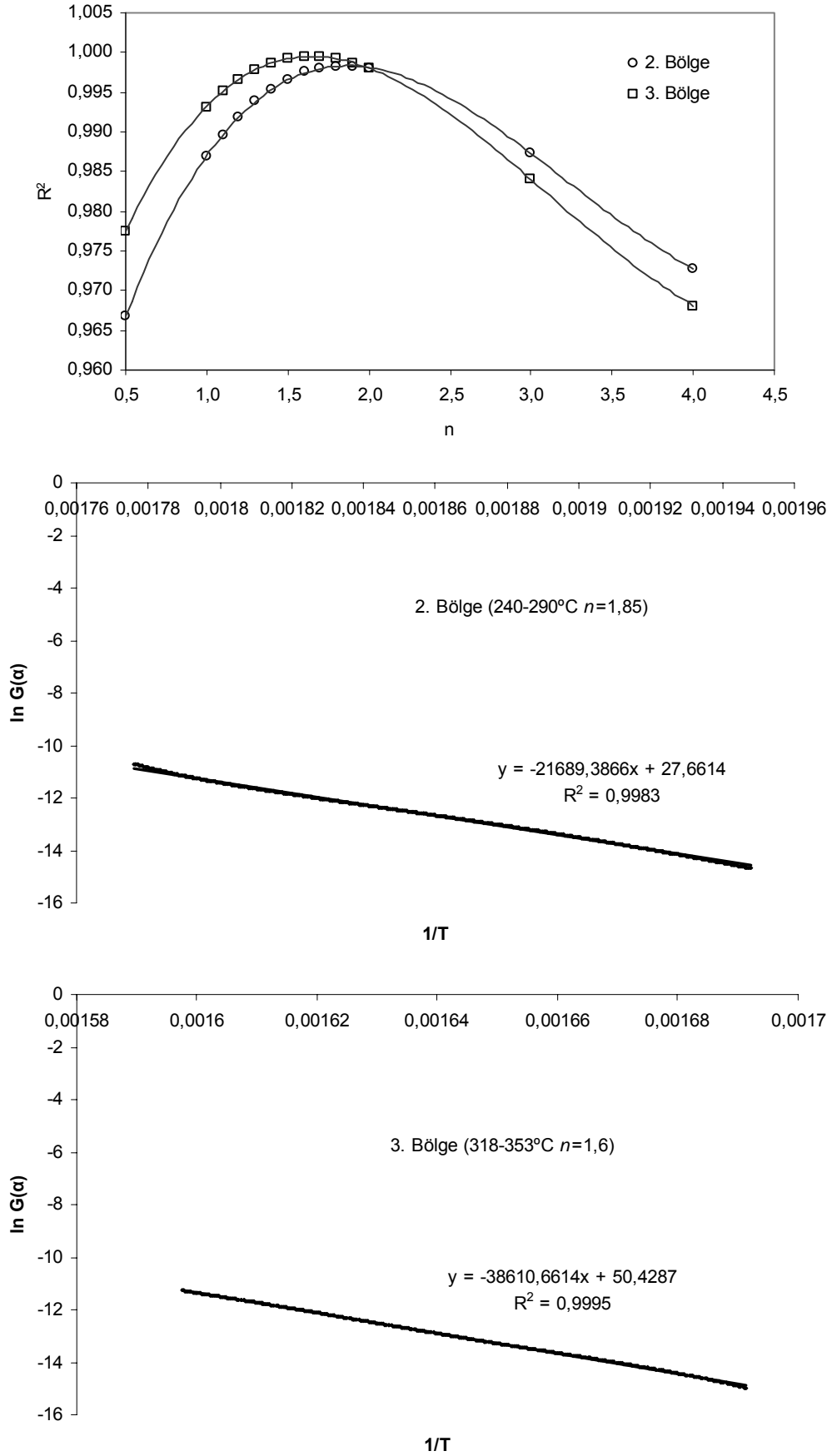
## Ek 2 Kinetik Çalışmaları Kapsamında Çizilen Grafikler



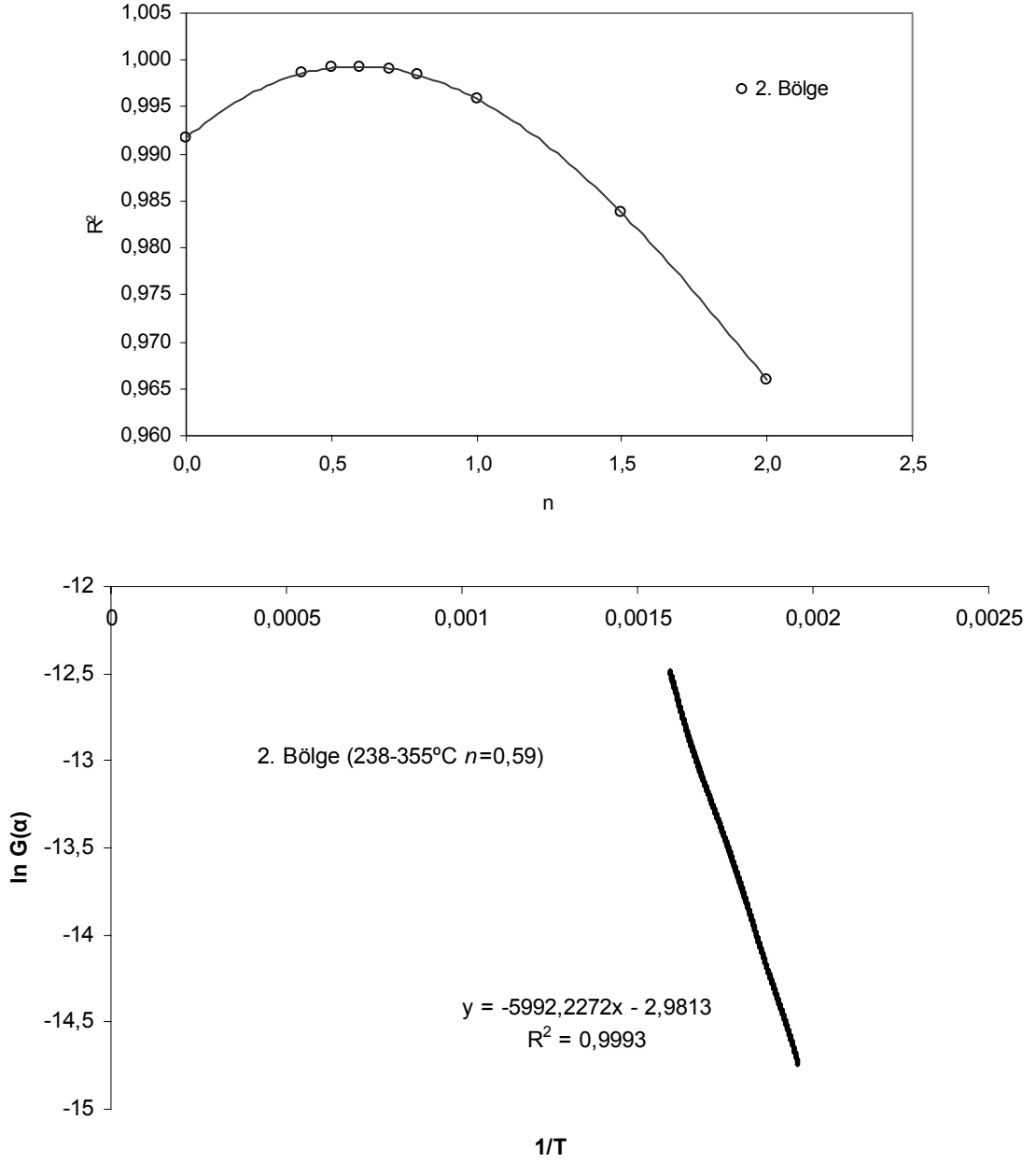
Şekil Ek 2.1 Arrhenius yöntemi ile Antep fıstığı kabuğu için çizilen  $R^2-n$  ve  $\ln(d\alpha/dT) - n\ln(1-\alpha) - 1/T$  grafikleri (Isıtma hızı = 10°C/dk)



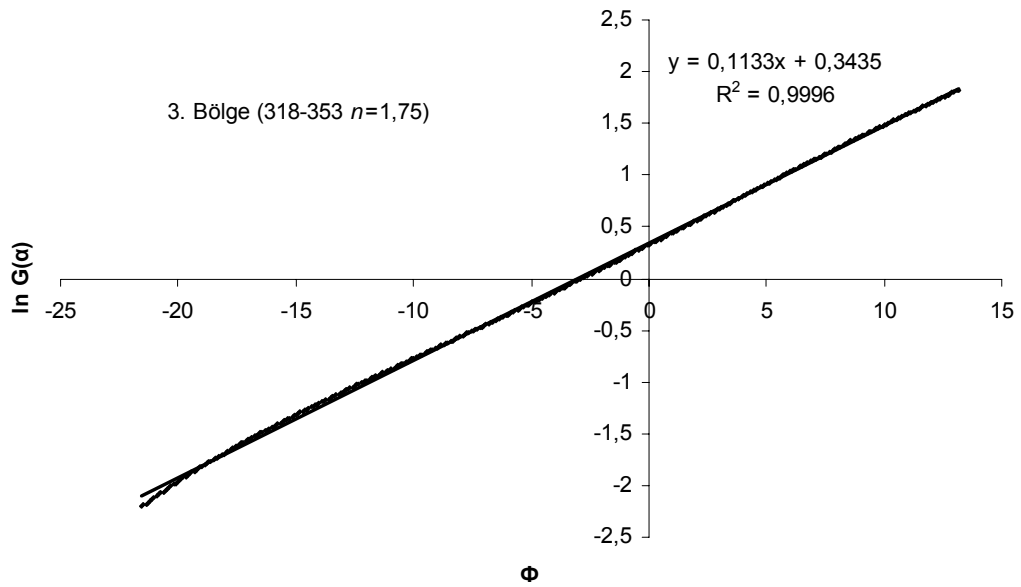
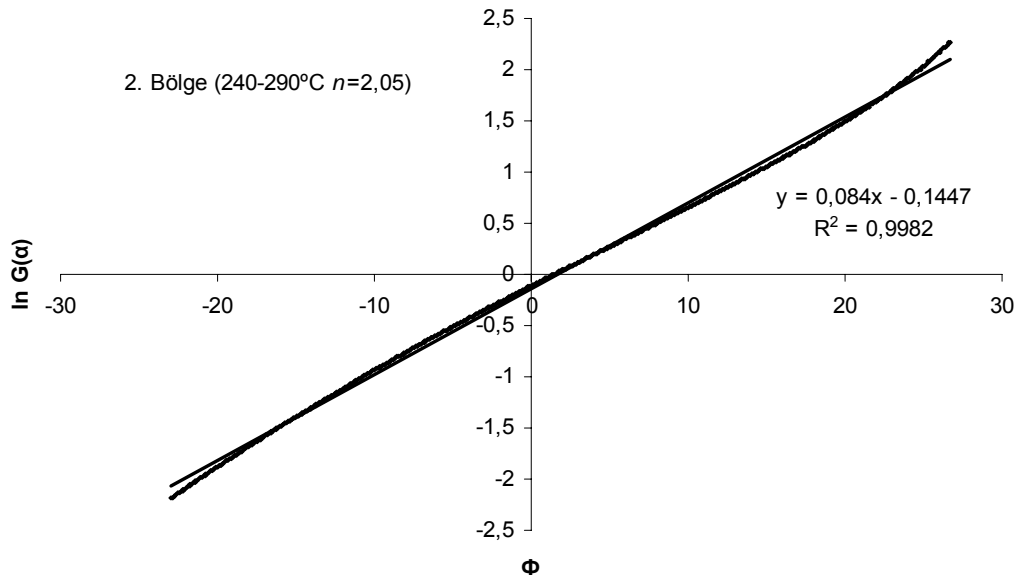
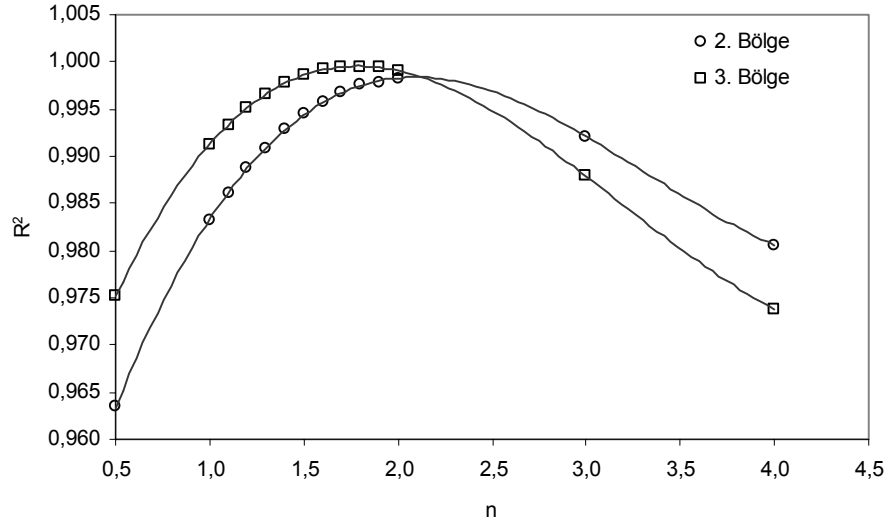
Şekil Ek 2.2 Arrhenius yöntemi ile ceviz kabuğu için çizilen  $R^2$ - $n$  ve  $\ln(d\alpha/dT) - n \ln(1-\alpha) - 1/T$  grafikleri (Isıtma hızı = 10°C/dk)



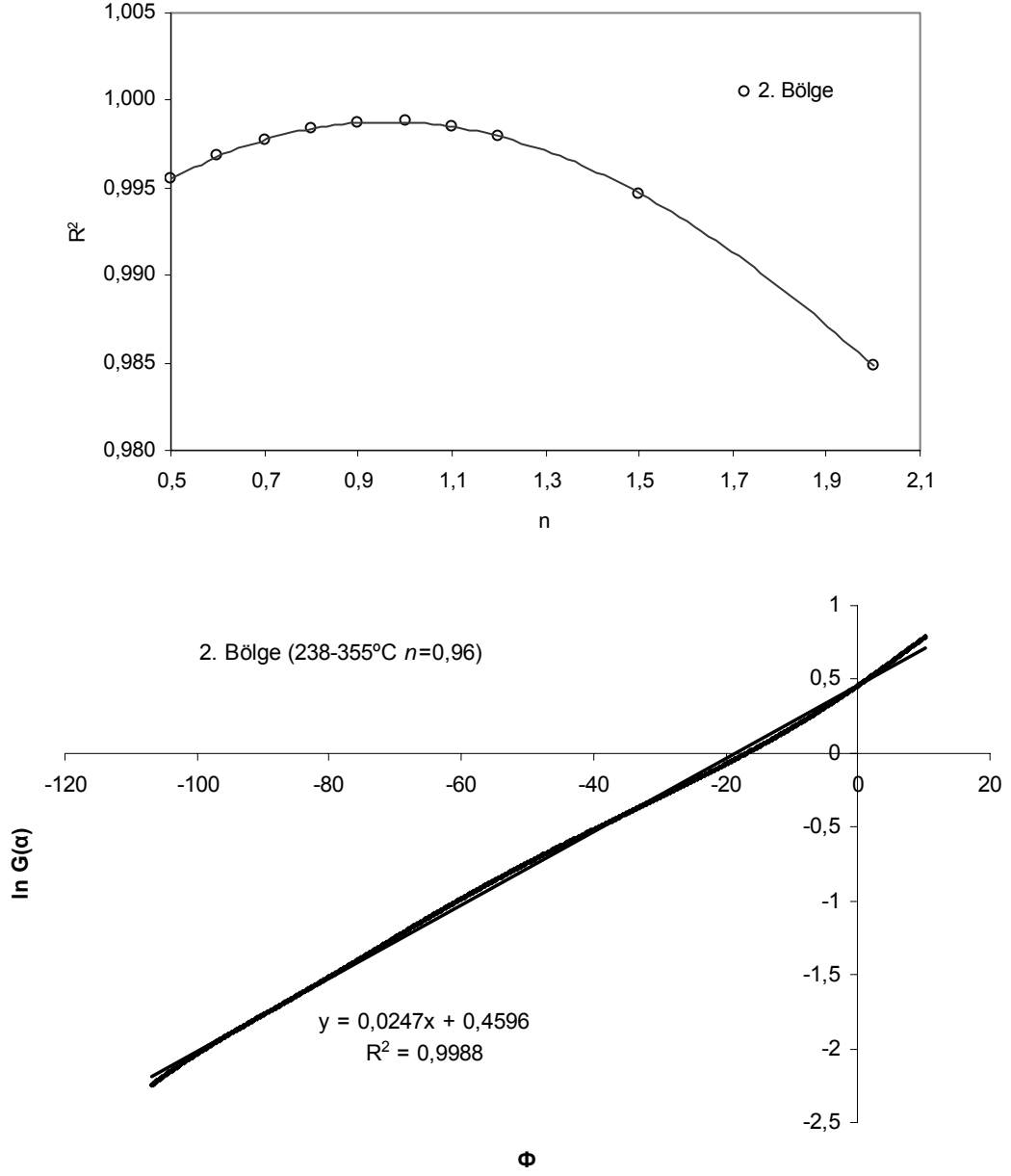
Şekil Ek 2.3 Coats-Redfern yöntemi ile Antep fıstığı kabuğu için çizilen  $R^2$ - $n$  ve  $\ln G(\alpha)$  -  $1/T$  grafikleri (Isıtma hızı = 10°C/dk)



Şekil Ek 2.4 Coats-Redfern yöntemi ile ceviz kabuğu için çizilen  $R^2-n$  ve  $\ln G(\alpha) - 1/T$  grafikleri (Isıtma hızı = 10°C/dk)

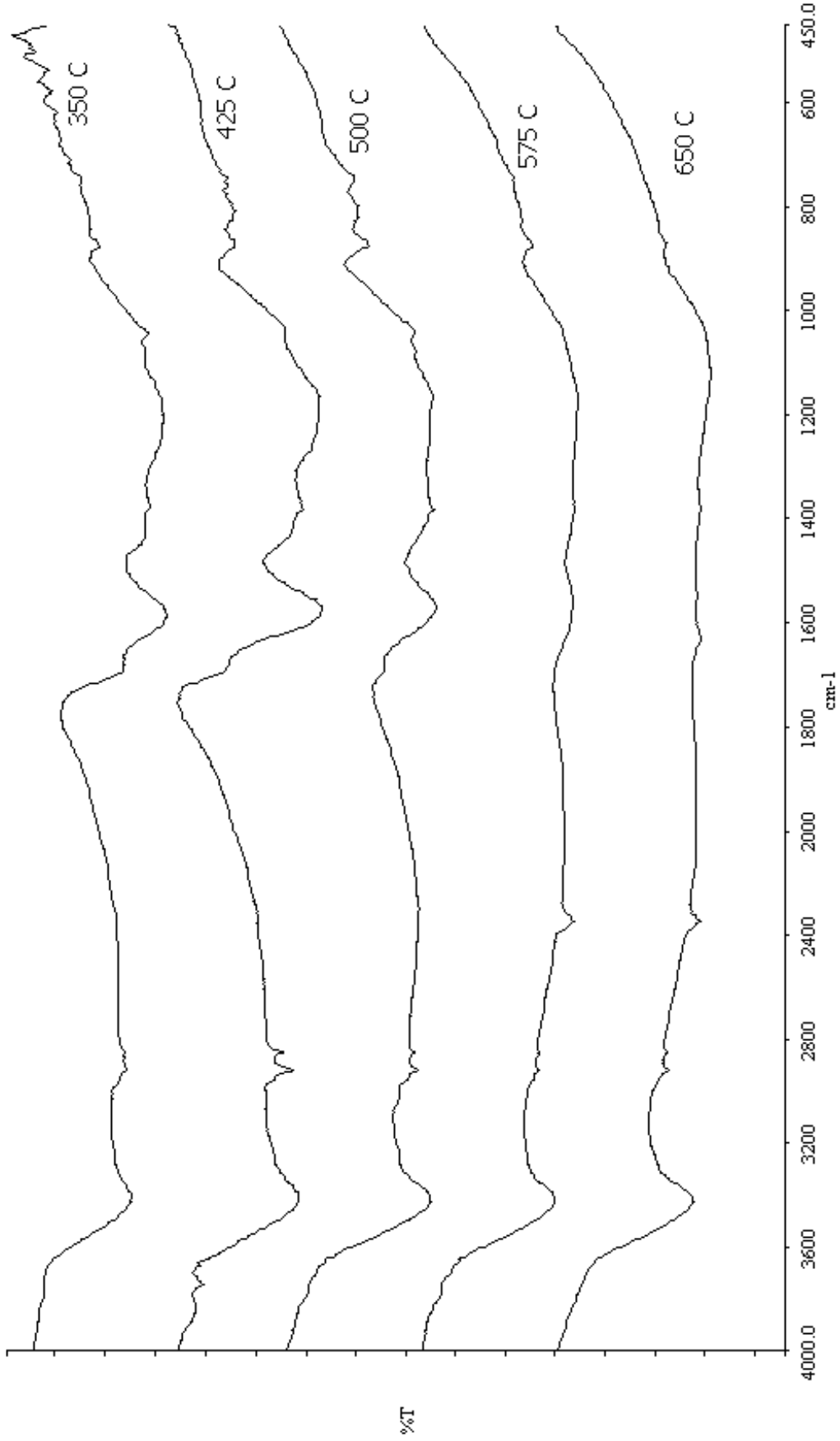


Şekil Ek 2.5 Horowitz-Metzger yöntemi ile Antep fıstığı kabuğu için çizilen  $R^2$ - $n$  ve  $\ln G(\alpha)$  -  $\Phi$  grafikleri (Isıtma hızı = 10°C/dk)



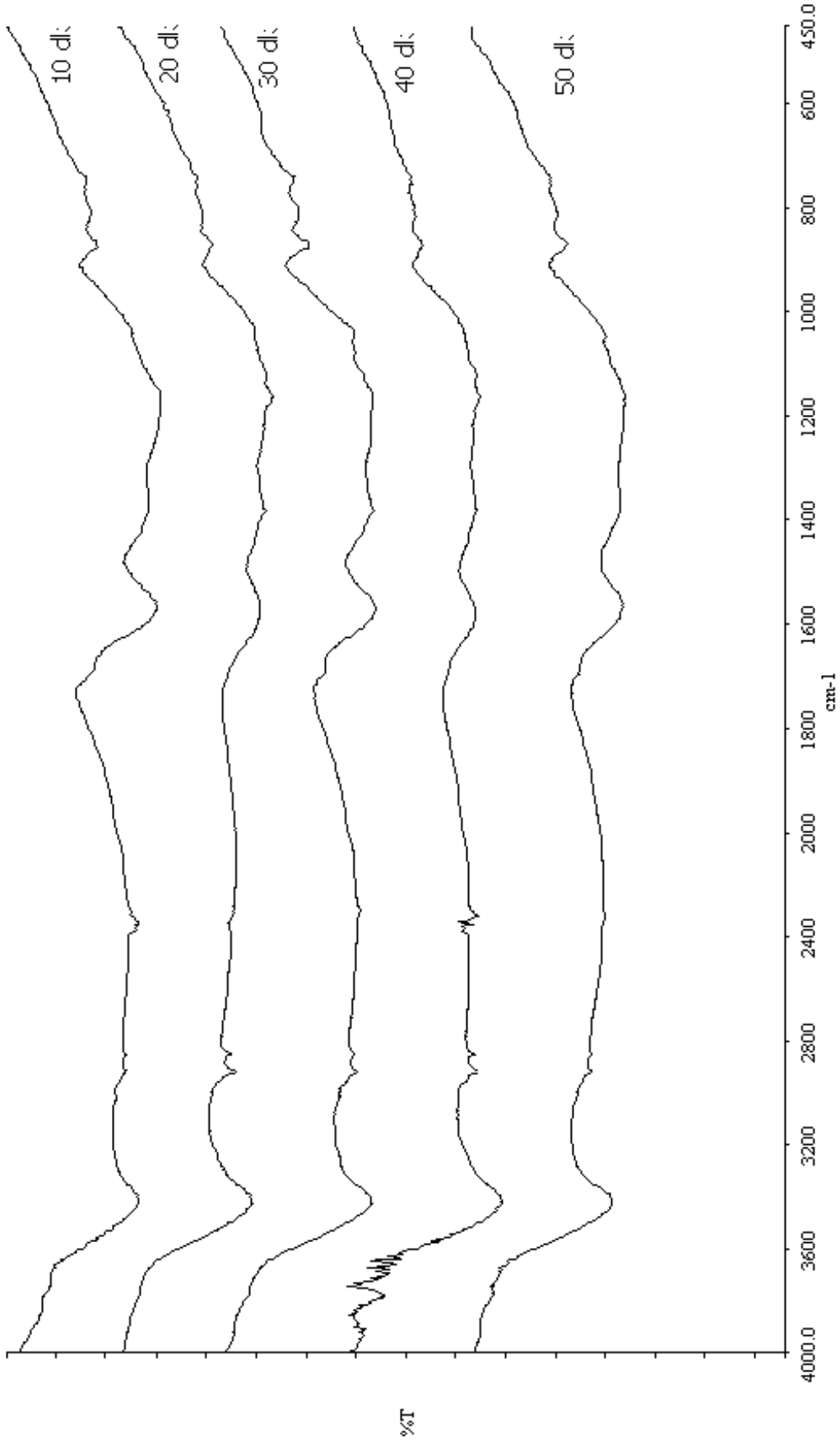
Şekil Ek 2.6 Horowitz-Metzger yöntemi ile ceviz kabuğu için çizilen  $R^2$ - $n$  ve  $\ln G(\alpha)$  -  $\Phi$  grafikleri (Isıtma hızı = 10°C/dk)

## Ek 3 FTIR Analizleri

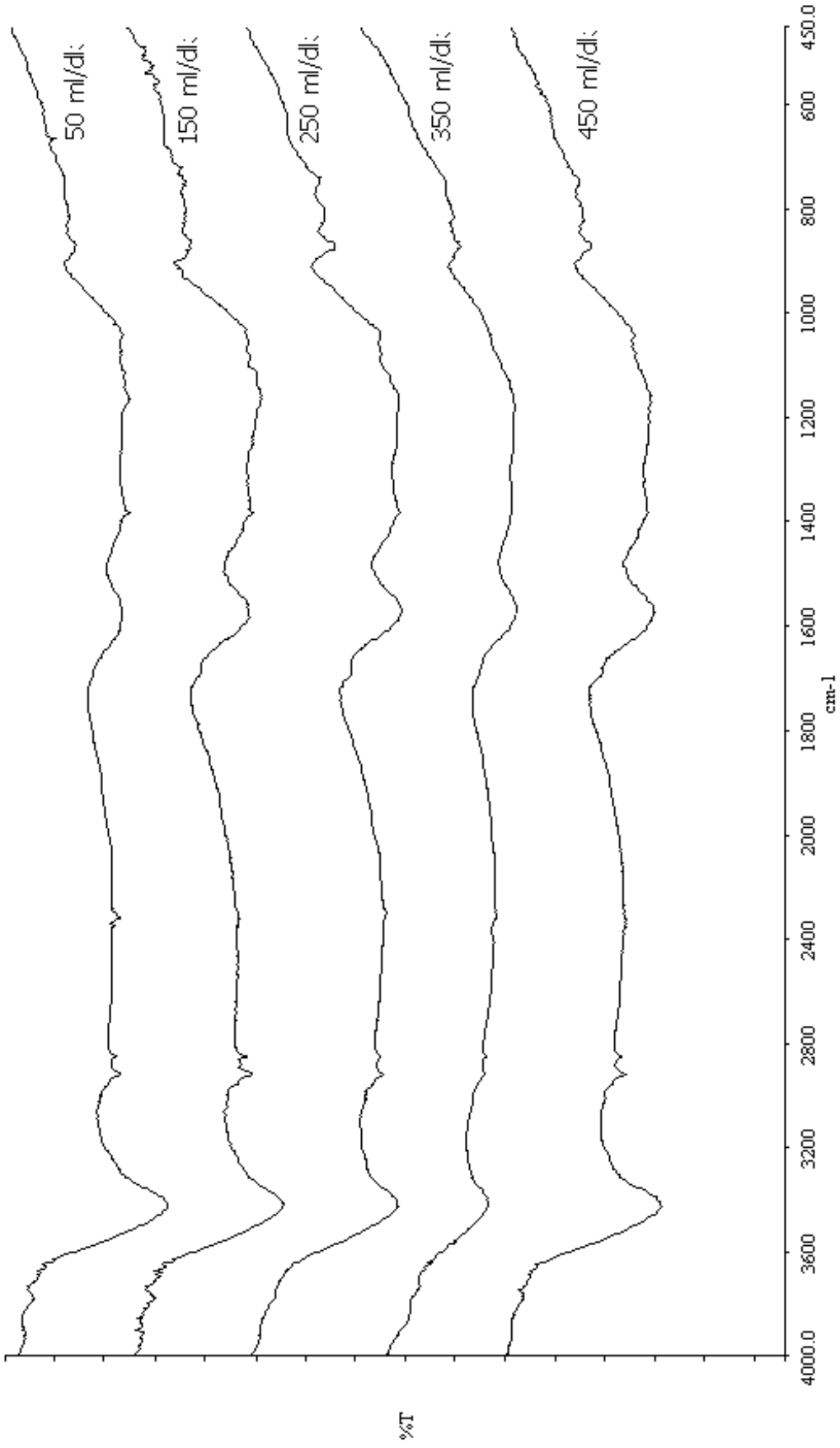


Şekil Ek 3.1 Antep fıstığı kabuğundan farklı sıcaklıklarda elde edilen piroliz katı ürünlerinin FTIR spektrumları  
(30 dk reaksiyon süresi, 250 ml/dk süpürme gazı debisi, 40°C/dk ısıtma hızı)

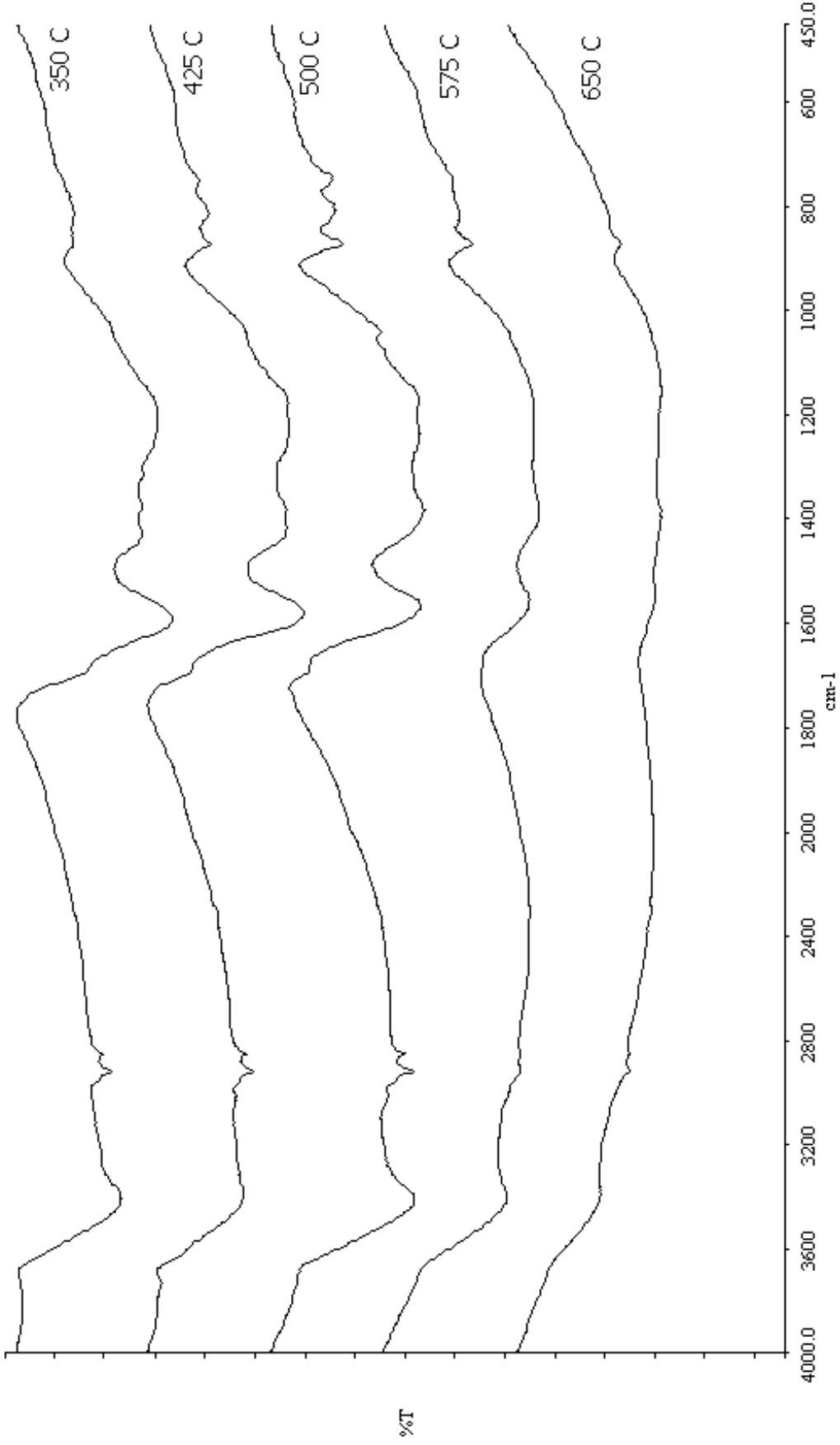




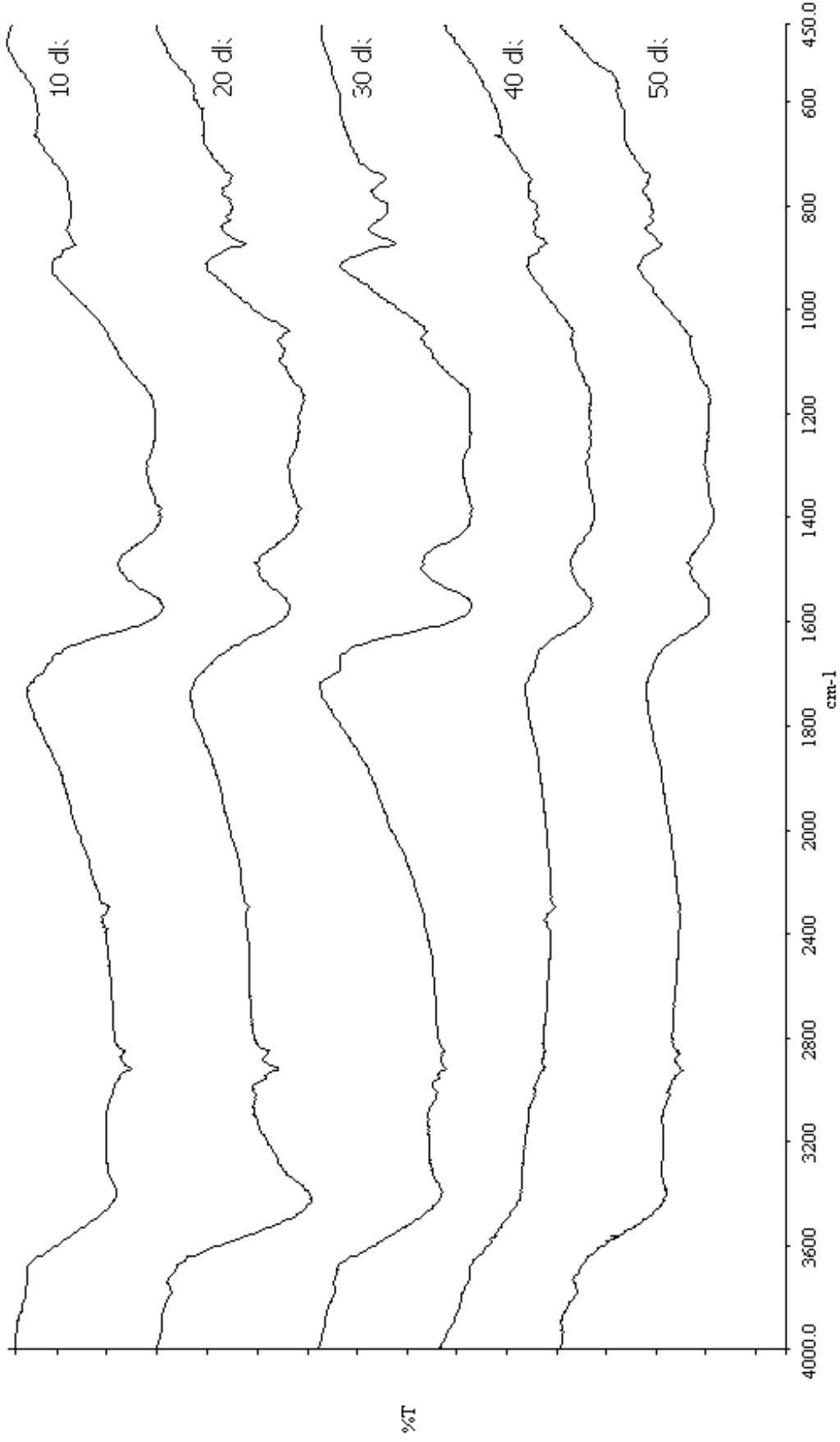
Şekil Ek 3.2 Antep fıstığı kabuğundan farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen piroliz katı ürünlerinin FTIR spektrumları  
(500°C reaksiyon sıcaklığı, 250 ml/dk süpürme gazı debisi, 40°C/dk ısıtma hızı)



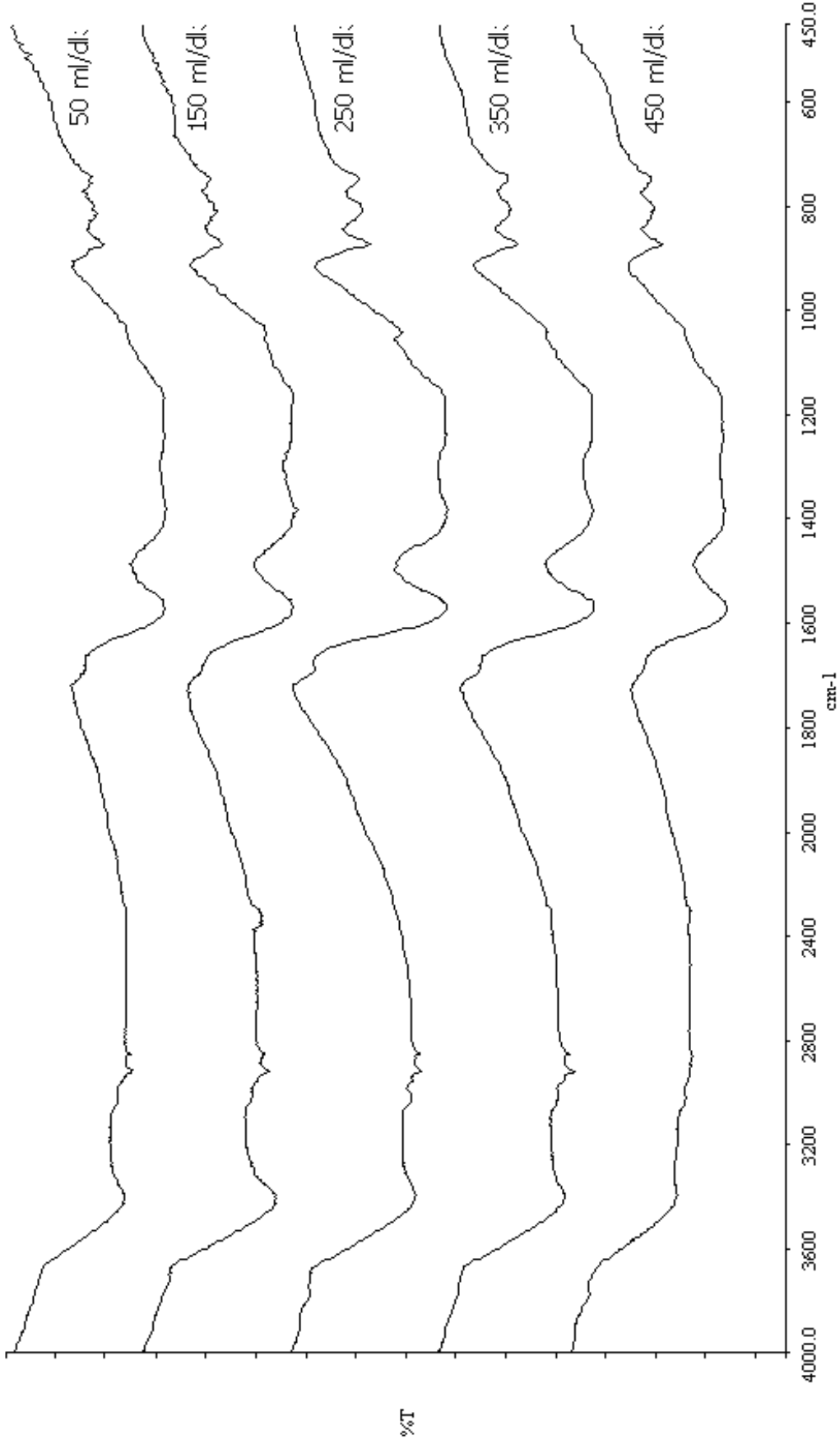
Şekil Ek 3.3 Antep fıstığı kabuğundan farklı süpürme gazı debilerinde elde edilen piroliz katı ürünlerinin FTIR spektrumları  
(500°C reaksiyon sıcaklığı, 30 dk reaksiyon süresi, 40°C/dk ısıtma hızı)



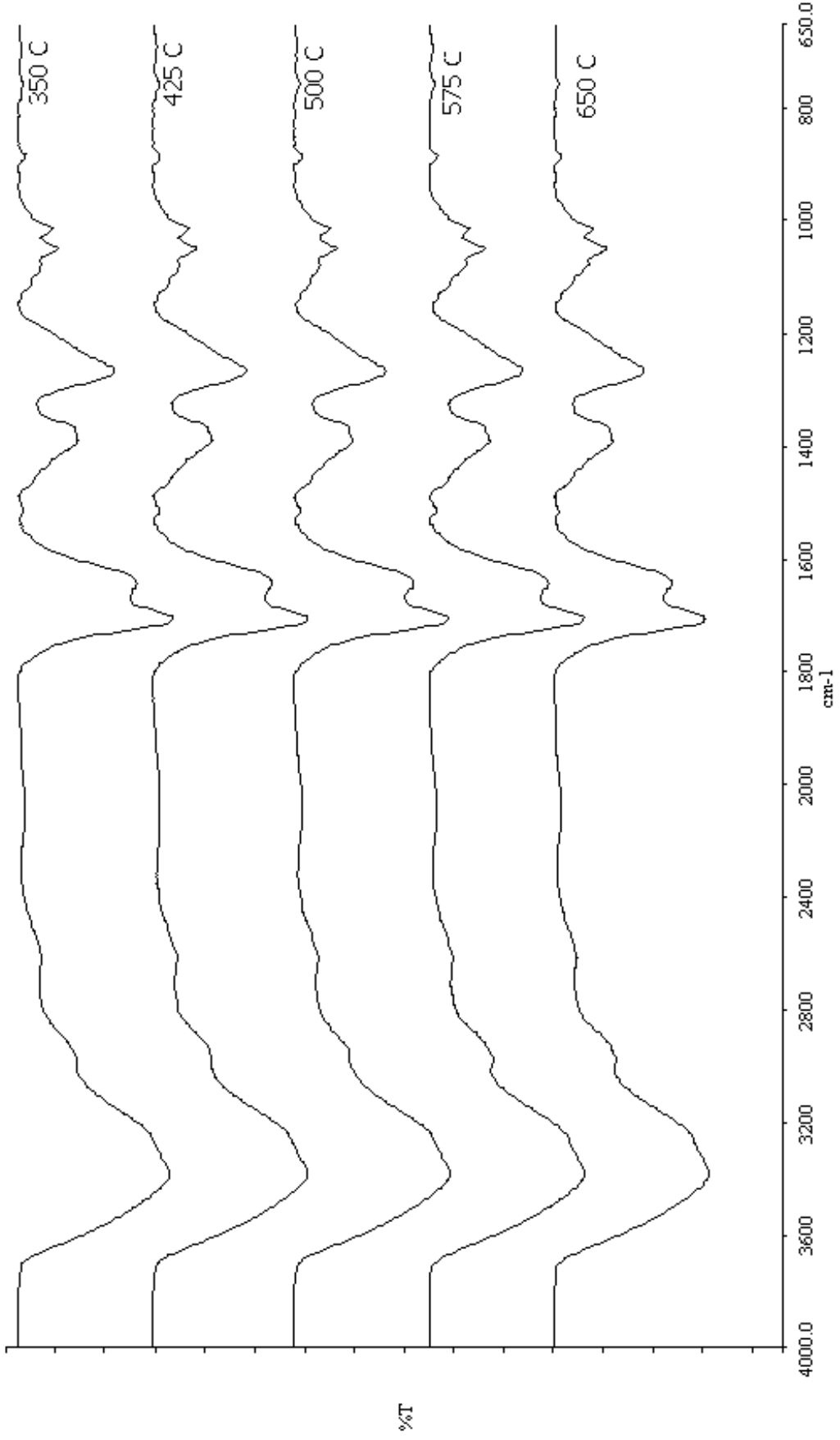
Şekil Ek 3.4 Ceviz kabuğundan farklı sıcaklıklarda elde edilen piroliz katı ürünlerinin FTIR spektrumları  
(30 dk reaksiyon süresi, 250 ml/dk süpürme gazı debisi, 40°C/dk ısıtma hızı)



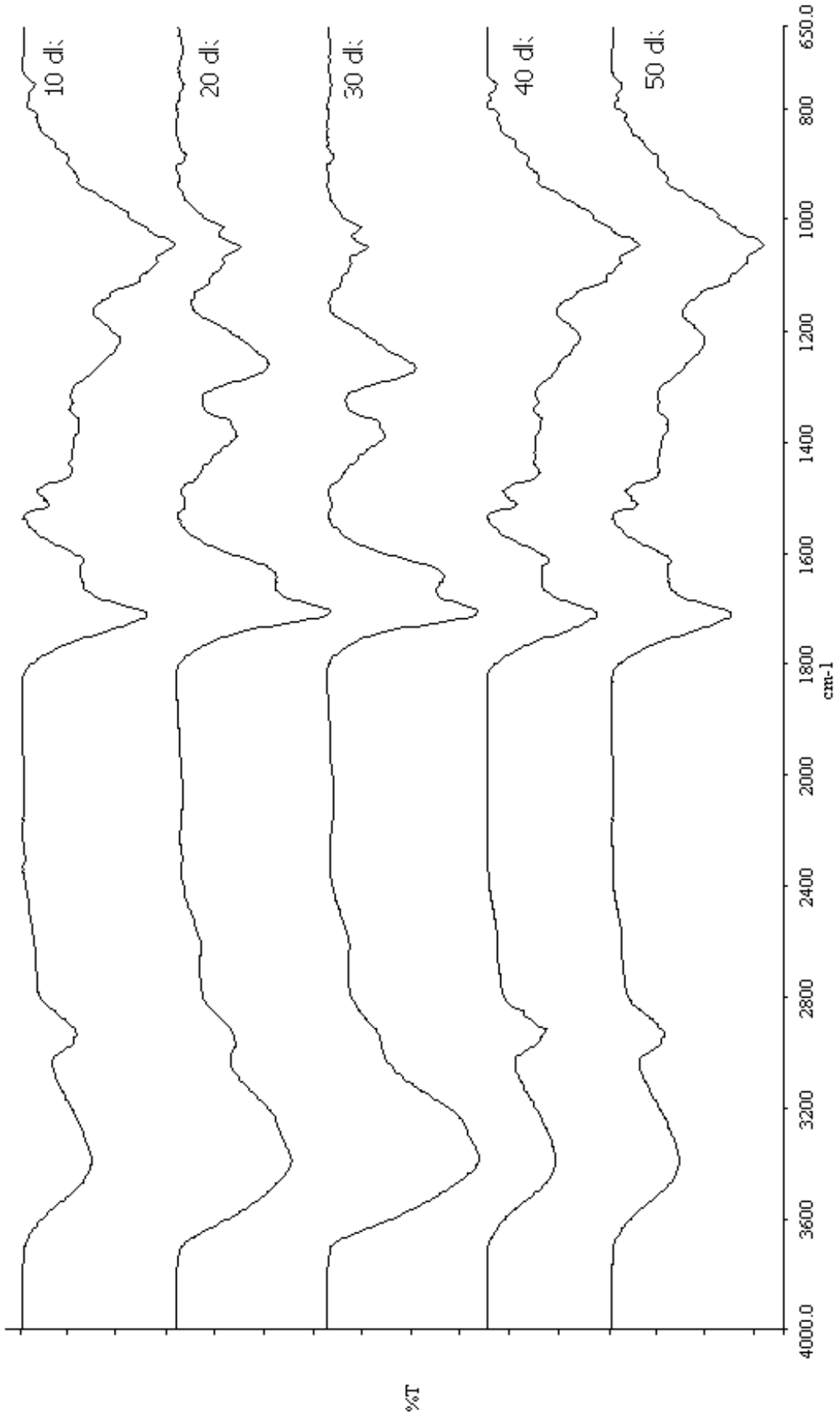
Şekil Ek 3.5 Ceviz kabuğundan farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen piroliz katı ürünlerinin FTIR spektrumları  
(500°C reaksiyon sıcaklığı, 250 ml/dk süpürme gazı debisi, 40°C/dk ısıtma hızı)



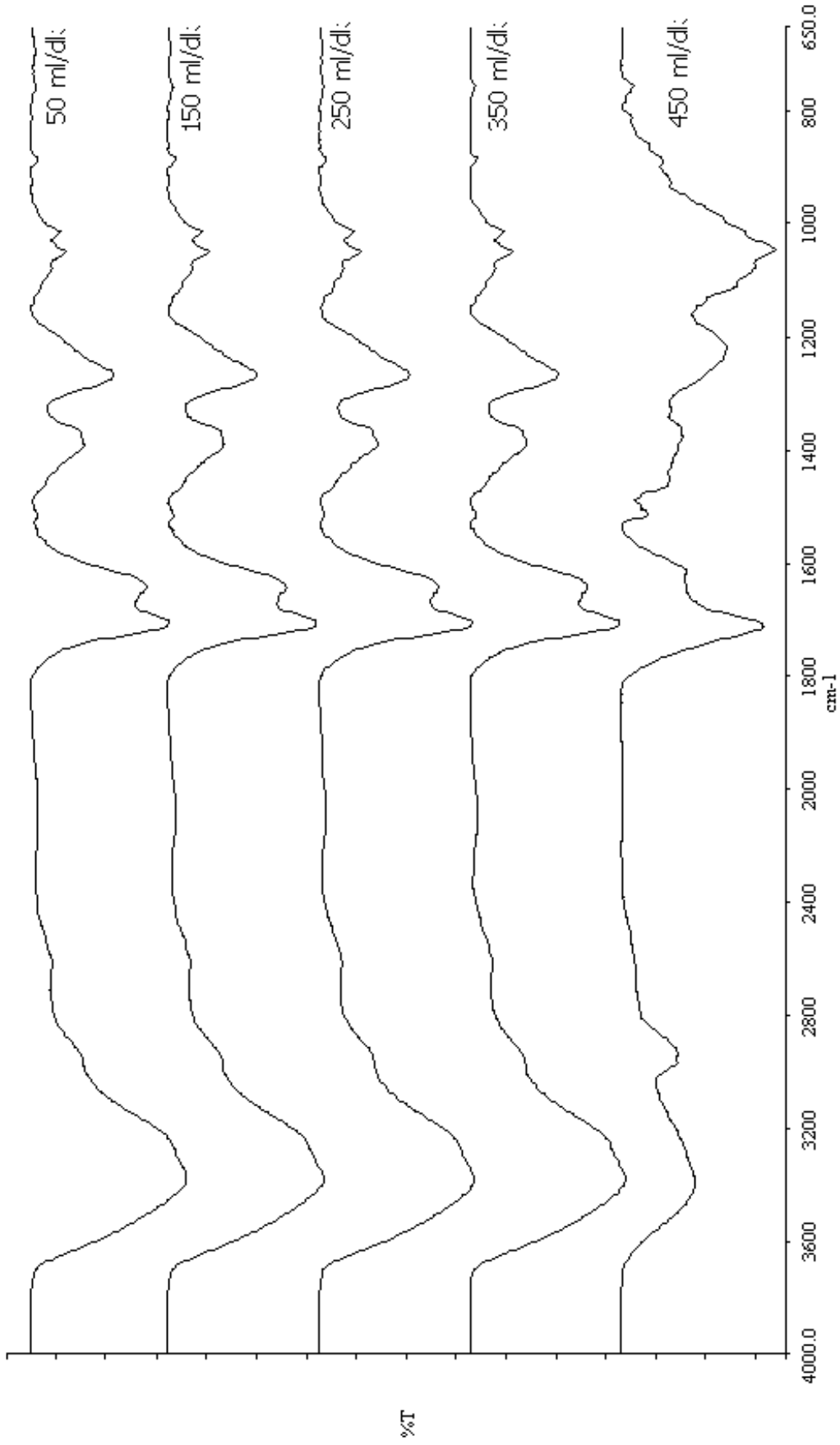
Şekil Ek 3.6 Ceviz kabuğundan farklı süpürme gazı debilerinde elde edilen piroliz katı ürünlerinin FTIR spektrumları  
(500°C reaksiyon sıcaklığı, 30 dk reaksiyon süresi, 40°C/dk ısıtma hızı)



Şekil Ek 3.7 Antep fıstığı kabuğundan farklı sıcaklıklarda elde edilen piroliz sıvı ürünlerinin FTIR spektrumları  
(30 dk reaksiyon süresi, 250 ml/dk süpürme gazı debisi, 40°C/dk ısıtma hızı)

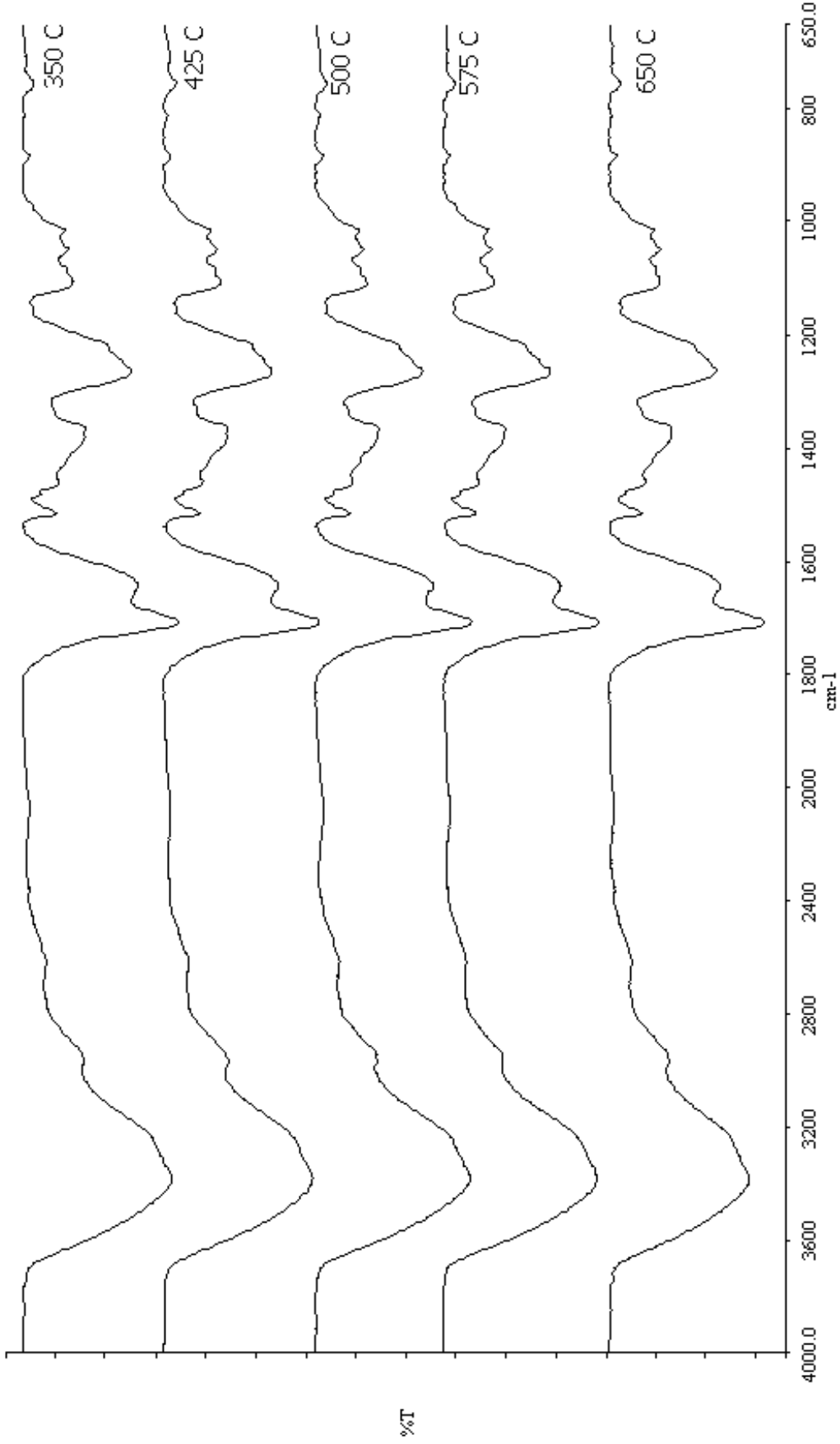


Şekil Ek 3.8 Antep fıstığı kabuğundan farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen piroliz sıvı ürünlerinin FTIR spektrumları  
(500°C reaksiyon sıcaklığı, 250 ml/dk süpürme gazı debisi, 40°C/dk ısıtma hızı)

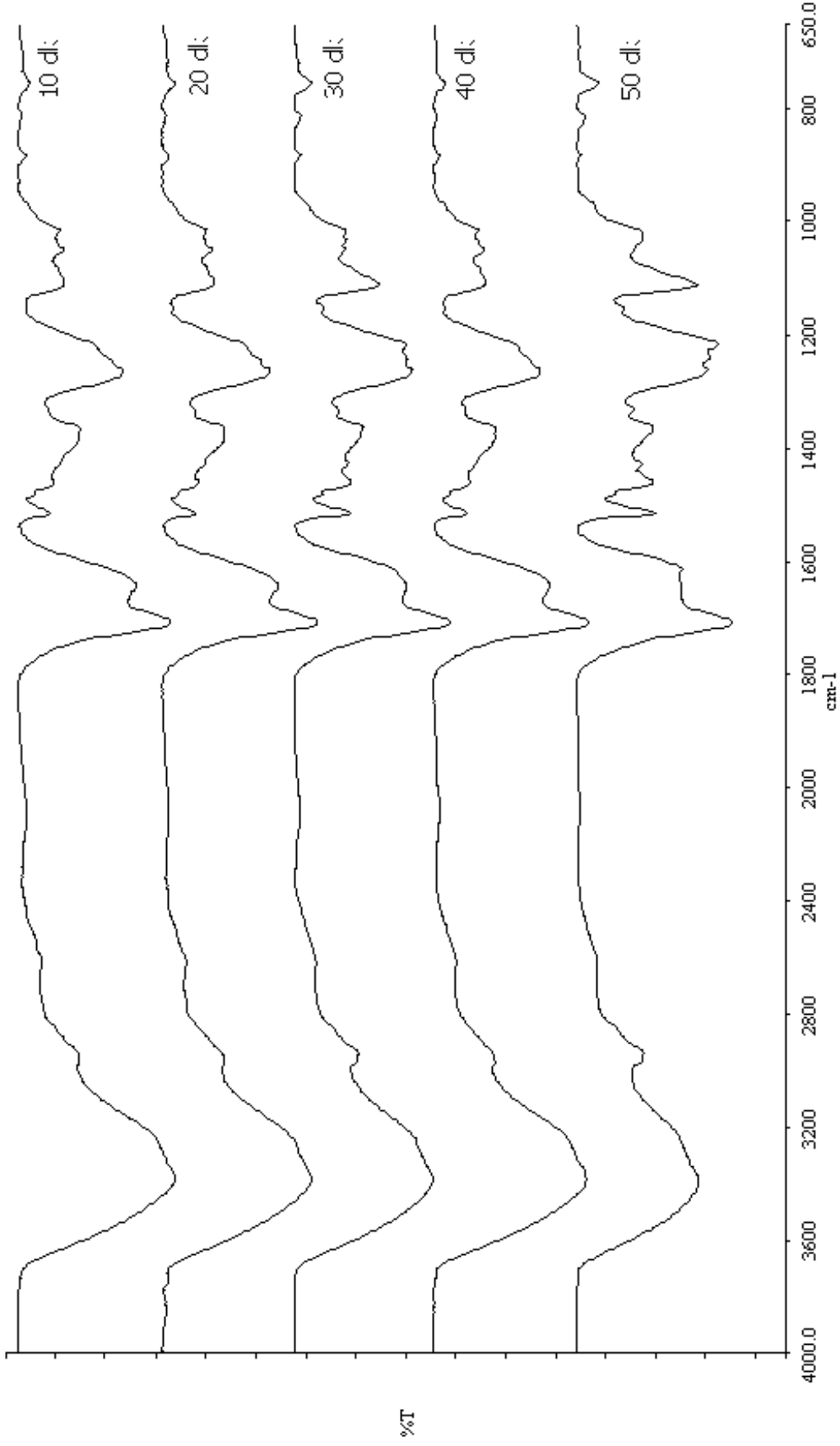


Şekil Ek 3.9 Antep fıstığı kabuğundan farklı süpürme gazı debilerinde elde edilen piroliz sıvı ürünlerinin FTIR spektrumları  
(500°C reaksiyon sıcaklığı, 30 dk reaksiyon süresi, 40°C/dk ısıtma hızı)

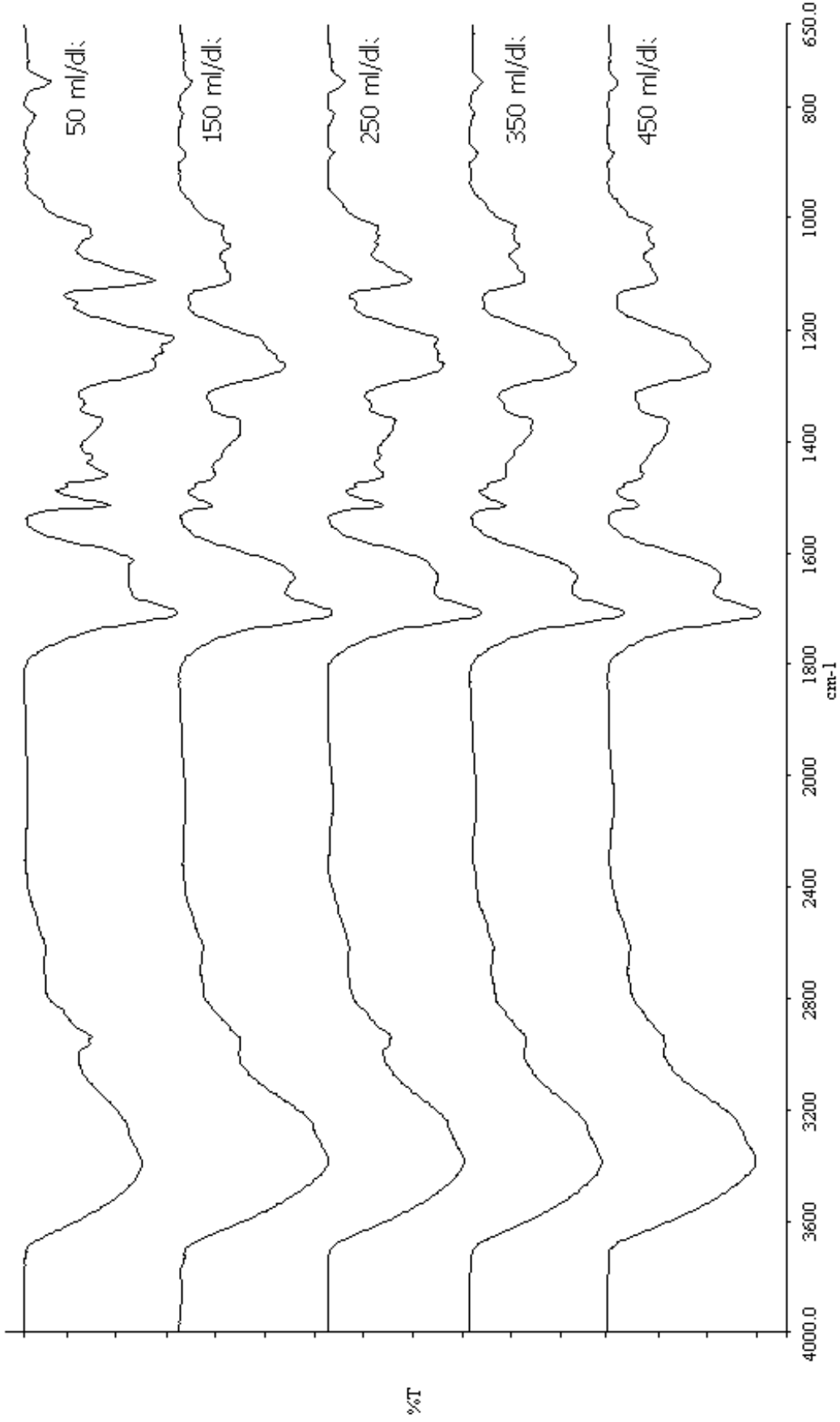




Şekil Ek 3.10 Ceviz kabuğundan farklı sıcaklıklarda elde edilen piroliz sıvı ürünlerinin FTIR spektrumları  
(30 dk reaksiyon süresi, 250 ml/dk süpürme gazı debisi, 40°C/dk ısıtma hızı)



Şekil Ek 3.11 Ceviz kabuğundan farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen piroliz sıvı ürünlerinin FTIR spektrumları  
(500°C reaksiyon sıcaklığı, 250 ml/dk süpürme gazı debisi, 40°C/dk ısıtma hızı)



Şekil Ek 3.12 Ceviz kabuğundan farklı süpürme gazı debilerinde elde edilen piroliz sıvı ürünlerinin FTIR spektrumları  
(500°C reaksiyon sıcaklığı, 30 dk reaksiyon süresi, 40°C/dk ısıtma hızı)

**ÖZGEÇMİŞ**

Doğum tarihi 05.06.1977

Doğum yeri Gaziantep

Lise 1992-1995 Edirne Anadolu Lisesi

Lisans 1995-2000 Gazi Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü

Yüksek Lisans 2001-2003 Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Müh. Anabilim Dalı, Kimya Müh. Programı

Doktora 2003-2010 Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Müh. Anabilim Dalı, Kimya Müh. Programı

**Çalıştığı kurum**

2001-Devam ediyor YTÜ Kimya Müh. Bölümü Araştırma Görevlisi