

**T.C.  
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ENDÜSTRİYEL BİYOKÜTLE ATIKLARININ PİROLİZİ VE ÜRÜNLERİN  
KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Seçil İŞİTAN**

**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

**ŞUBAT 2016  
SAMSUN**



**T.C.  
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**ENDÜSTRİYEL BİYOKÜTLE ATIKLARININ PİROLİZİ VE ÜRÜNLERİN  
KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Seçil İŞİTAN  
13210115**

**Tezin Savunma Tarihi: 01 Şubat 2016**

**Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Selim CEYLAN**

Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında

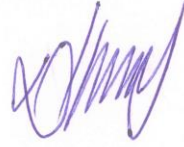
Seçil İŞİTAN Tarafından Hazırlanan

**ENDÜSTRİYEL BİYOKÜTLE ATIKLARININ PİROLİZİ  
VE ÜRÜNLERİN KARAKTERİZASYONU**

başlıklı bu çalışma jürimiz tarafından 01/02/2016 tarihinde yapılan sınav ile  
YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

**Başkan:**

**Prof. Dr. Dilek KAZAN**  
Marmara Üniversitesi



**Jüri Üyeleri:**

**Doç. Dr. Yıldırım TOPCU**  
Ondokuz Mayıs Üniversitesi



**Yrd. Doç. Dr. Selim CEYLAN**  
Ondokuz Mayıs Üniversitesi



.... / .... / 2016

**Prof. Dr. Hüseyin DEMİR**

Enstitü Müdürü



## ÖNSÖZ

Öncelikle tez çalışmamın her aşamasında bilgi ve tecrübesi ile yol gösteren, karşılaştığım her zorlukta engin hoşgörüsüyle desteğini esirgemeyen değerli danışmanım Sayın Yrd. Doç. Dr. Selim CEYLAN'a,

Laboratuvar ölçümlerimde yardımını esirgemeyen Sayın Doç. Dr. Yıldray TOPCU' ya en içten teşekkürlerimi sunarım.

Bütün tez çalışmam süresince, hayatım boyunca ve eğitimimin her aşamasında beni maddi ve manevi olarak destekleyen, her zaman yanımda olan annem Sema İŞİTAN ve babam Hasan İŞİTAN'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Şubat 2016

Seçil İŞİTAN



## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER .....	vii
ÇİZELGELER LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xi
SİMGELER ve KISALTMALAR .....	xiii
ENDÜSTRİYEL BİYOKÜTLE ATIKLARININ PİROLİZİ VE ÜRÜNLERİN KARAKTERİZASYONU.....	xv
ÖZET.....	xv
PYROLYSIS OF WASTES OF INDUSTRIAL BIOMASS AND CHARACTERIZATION OF PRODUCTS .....	xvii
ABSTRACT .....	xvii
1. GİRİŞ .....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	7
2.1 Biyokütle .....	7
2.2 Biyokütlenin Kimyasal Yapısı .....	8
2.2.1 Selüloz .....	9
2.2.2 Hemiselüloz .....	10
2.2.3 Lignin.....	10
2.3 Biyokütle Kaynakları .....	12
2.4 Biyokütle Avantaj ve Dezavantajları.....	12
2.4.1 Biyokütle avantajları.....	12
2.4.2 Biyokütle dezavantajları .....	13
2.5 Biyokütle Çevrim Teorileri .....	13
2.6 Piroлиз Teknolojisi .....	14
2.6.1 Hızlı piroliz .....	16
2.6.2 Yavaş piroliz .....	16
2.6.3 Piroлиз ürünleri .....	17
2.6.3.1 Katı ürün (biyo-kok) .....	17
2.6.3.2 Sıvı ürün (biyo-yakıt / biyo-oil) .....	18
2.6.3.3 Gaz ürün (biyo-gaz) .....	18
2.7 Biyokütle Piroлиз .....	18
2.7.1 Hemiselülozun pirolizi.....	20
2.7.2 Selülozun pirolizi .....	21
2.7.3 Ligninin pirolizi .....	22
2.8 Birlikte Piroлиз .....	22
2.9 Antep Fıstığı .....	23

2.10 Literatür Çalışmaları.....	24
<b>3. MATERYAL ve YÖNTEM.....</b>	<b>29</b>
3.1 Örneklerin Hazırlanması.....	29
3.2 Örneklerin Termogravimetrik Analizi.....	29
3.2.1 Termogravimetrik analiz.....	29
3.3 Kinetik Analiz.....	30
3.3.1 Modifiye Kissenger-Akahira-Sunose modeli (MKAS) .....	32
3.3.2 Ozawa-Flynn-Wall modeli (OFW) .....	32
3.3.3 Dağılımlı aktivasyon enerjisi modeli (DAEM).....	33
3.4 Sabit Yatak Piroliz Deneyleri .....	34
3.5 Analitik Yöntemler İle Ürünlerin Karakterizasyonu .....	36
3.5.1 FT-IR analiz .....	36
3.5.2 GC-MS analiz .....	37
3.5.3 TG-FTIR analiz.....	37
<b>4. BULGULAR ve TARTIŞMA.....</b>	<b>39</b>
4.1 Örneklerin Karakterizasyonu.....	39
4.1.1 Yaklaşık ve elementel analiz .....	39
4.1.2 FT-IR spektrumları .....	40
4.2 Örneklerin Termogravimetrik Analizi.....	41
4.2.1 Antep fıstığı kabuklarının termogravimetrik analizi.....	41
4.2.2 Linyit kömürün termogravimetrik analizi.....	43
4.2.3 Antep fıstığı kabuğu, kömür ve farklı oranlarda karışımlarının termogravimetrik analizi.....	45
4.3 Kinetik Analiz.....	50
4.3.1 Antep fıstığı kabuklarının piroliz kinetiği.....	50
4.3.2 Linyit kömürün piroliz kinetiği.....	57
4.3.3 Antep fıstığı kabuğu-kömür karışımlarının piroliz kinetiği.....	62
4.4 Sabit Yatak Reaktör Deneyleri .....	66
4.5 Analitik Yöntemler İle Ürünlerin Karakterizasyon Analizleri .....	67
4.5.1 FT-IR analizi (katı-sıvı) .....	67
4.5.2 GC-MS analizi .....	69
4.5.2.1 Sıcaklığın etkisi .....	70
4.5.3 TG-FTIR analizi.....	74
<b>5. SONUÇ ve ÖNERİLER .....</b>	<b>77</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>83</b>
<b>EKLER.....</b>	<b>87</b>
<b>EK A.....</b>	<b>88</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>93</b>



## ÇİZELGELER LİSTESİ

### Sayfa

<b>Çizelge 1.1.</b> Türkiye için birincil enerji kaynakları üretim hedefleri .....	2
<b>Çizelge 1.2.</b> Türkiye’deki meyve ve meyve ağaçları kalıntılarının üretim miktarları.	3
<b>Çizelge 1.3.</b> Türkiye’nin yıllık biyokütle enerji potansiyeli .....	4
<b>Çizelge 1.4.</b> Türkiye’nin önceki ve planlanan biyokütle enerjisi üretimi.....	4
<b>Çizelge 2.1.</b> Biyokütle olarak kullanılan tarım atıklarının analiz sonuçları .....	8
<b>Çizelge 2.2.</b> Bazı lignoselülozik materyallerin kimyasal bileşimi.....	11
<b>Çizelge 2.3.</b> Biyokütle Kaynakları ve Kullanılan Çevrim Teknikleri .....	14
<b>Çizelge 2.4.</b> Biyoyakıt üretimi için biyokütle çeşitleri ve uygun piroliz şartları.....	15
<b>Çizelge 2.4 (devam).</b> Biyoyakıt üretimi için biyokütle çeşitleri ve uygun piroliz şartları .....	16
<b>Çizelge 2.5.</b> Piroliz yöntemleri ve değişkenleri .....	17
<b>Çizelge 2.6.</b> Çeşitli kabuklu biyokütle türlerinin lignoselülozik bileşimleri (kuru temelde ağ.%) .....	20
<b>Çizelge 2.7.</b> Antep fıstığının yıllara göre üretim miktarları.....	24
<b>Çizelge 4.1.</b> Antep fıstığı ve kömürün yaklaşık ve elementel analizleri .....	40
<b>Çizelge 4.2.</b> TG/DTG eğrilerinden Antep fıstığı kabukları için belirlenen bozunma reaksiyonu başlangıç( $T_{baş}$ ), bitiş( $T_{bit}$ ) ve pik( $T_p$ ) sıcaklık değerleri ve yüzde kütle kayıpları.....	42
<b>Çizelge 4.3.</b> TG/DTG eğrilerinden kömür için belirlenen bozunma reaksiyonu başlangıç( $T_{baş}$ ), bitiş( $T_{bit}$ ) ve pik( $T_p$ ) sıcaklık değerleri ve yüzde kütle kayıpları .....	44
<b>Çizelge 4.4.</b> TG/DTG eğrilerinden Antep fıstığı kabukları ve kömürün farklı oranlarda karışımları için belirlenen bozunma reaksiyonu başlangıç( $T_{baş}$ ), bitiş( $T_{bit}$ ) ve pik( $T_p$ ) sıcaklık değerleri ve yüzde kütle kayıpları .....	49
<b>Çizelge 4.5.</b> Farklı dönüşüm ( $\alpha$ ) değerlerinde elde edilen Antep fıstığı kabuğunun aktivasyon enerjisi (kJ/mol) değerleri.....	53
<b>Çizelge 4.6.</b> Farklı yöntemler kullanılarak elde edilen aktivasyon enerjileri ve Arrhenius yöntemi ile farklı ısıtma hızlarında ( $\beta$ ) Antep fıstığı kabuğu örneklerinin Arrhenius sabiti (A) değeri.....	56
<b>Çizelge 4.7.</b> DAEM yöntemi ile hesaplanan $E_a$ ve $k_o$ değerleri.....	57
<b>Çizelge 4.8.</b> Farklı dönüşüm ( $\alpha$ ) değerlerinde elde edilen kömürün aktivasyon enerjisi (kJ/mol) değerleri .....	59
<b>Çizelge 4.9.</b> Farklı yöntemler kullanılarak elde edilen aktivasyon enerjileri ve Arrhenius yöntemi ile farklı ısıtma hızlarında ( $\beta$ ) kömür örneklerinin Arrhenius sabiti (A) değeri .....	61
<b>Çizelge 4.10.</b> DAEM yöntemi ile hesaplanan $E_a$ ve $k_o$ değerleri.....	62
<b>Çizelge 4.11.</b> Farklı karışım oranlarına göre aktivasyon enerjileri ve arhenius sabitlerinin (A) değerleri .....	66
<b>Çizelge 4.12.</b> 450 °C sıcaklıkta organik fazın GC-MS bileşenleri .....	71

<b>Çizelge 4.12 (devam).</b> 450 °C sıcaklıkta organik fazın GC-MS bileşenleri .....	72
<b>Çizelge 4.13.</b> 450 °C sıcaklıkta su fazının GC-MS bileşenleri .....	72
<b>Çizelge 4.14.</b> 650 °C sıcaklıkta organik fazın GC-MS bileşenleri .....	72
<b>Çizelge 4.14 (devam).</b> 650 °C sıcaklıkta organik fazın GC-MS bileşenleri .....	73
<b>Çizelge 4.15.</b> 650 °C sıcaklıkta su fazının GC-MS bileşenleri .....	73
<b>Çizelge 4.15 (devam).</b> 650 °C sıcaklıkta su fazın GC-MS bileşenleri .....	74

## ŞEKİLLER LİSTESİ

### Sayfa

Şekil 2.1. Doğal biyokütle çevrimi .....	8
Şekil 2.2. Bitkisel biyokütlenin genel bileşenleri .....	9
Şekil 2.3. Selülozun kimyasal yapısı .....	9
Şekil 2.4. Hemiselülozun temel bileşenleri .....	10
Şekil 2.5. LIG-C, LIG-O ve LIG-H yapılarının gösterimi.....	11
Şekil 2.6. Biyokütle teknolojisinin temel adımları .....	13
Şekil 2.7. Piroliz işleminin aşamalarının şematik gösterimi.....	15
Şekil 2.8. Farklı ısıtma koşullarında ürünlerin selüloz pirolizi.....	19
Şekil 2.9. Hemiselüloz pirolizinin tipik TG analizi (2 °C/dk'ya ayarlanmış).....	21
Şekil 2.10. Selüloz pirolizinin tipik TG analizi (2 °C/dk'ya ayarlanmış).....	21
Şekil 2.11. Lignin pirolizi, Tipik TG analizi (2 °C/dk'ya ayarlanmış).....	22
Şekil 3.1. Piroliz sistemi deney düzeneğinin akış şeması.....	35
Şekil 3.2. Piroliz sisteminin deney düzeneği .....	36
Şekil 4.1. Antep fıstığı kabuk örneği .....	39
Şekil 4.2. Antep fıstığı ham örneğinin FT-IR spektrumları.....	40
Şekil 4.3. 5, 10 ve 20 °C/dk ısıtma hızlarında AF kabuğunun TG eğrileri.....	41
Şekil 4.4. 5, 10 ve 20 °C/dk ısıtma hızlarında AF kabuğunun DTG eğrileri.....	42
Şekil 4.5. 5, 10 ve 20 °C/dk ısıtma hızlarında kömürün TG eğrileri .....	43
Şekil 4.6. 5, 10 ve 20 °C/dk ısıtma hızlarında kömürün DTG eğrileri .....	44
Şekil 4.7. Azot atmosferi altında kömür ve Antep fıstığının TG eğrileri .....	46
Şekil 4.8. Azot atmosferi altında kömür ve Antep fıstığının DTG eğrileri .....	47
Şekil 4.9. Azot atmosferi altında kömür ve Antep fıstığı karışımlarının TG eğrileri.....	47
Şekil 4.10. Azot atmosferi altında kömür ve Antep fıstığı karışımlarının DTG eğrileri.....	48
Şekil 4.11. Azot atmosferi altında Antep fıstığının MKAS model kinetik grafiği....	51
Şekil 4.12. Azot atmosferi altında Antep fıstığının OFW model kinetik grafiği.....	52
Şekil 4.13. Azot atmosferi altında Antep fıstığının DAEM model kinetik grafiği....	52
Şekil 4.14. Üç farklı yöntem için her dönüşüm oranına karşılık aktivasyon enerjileri .....	53
Şekil 4.15. Antep fıstığı için farklı ısıtma hızlarında 1/T'ye karşı ln(-ln(1-x))' in Arrhenius grafikleri. (a) $\beta=5$ °C/dk , (b) $\beta= 10$ °C/dk, (c) $\beta= 20$ °C/dk ..55	
Şekil 4.16. Azot ortamında kömür için MKAS modelin kinetik grafiği .....	57
Şekil 4.17. Azot ortamında kömür için OFW modelin kinetik grafiği .....	58
Şekil 4.18. Azot ortamında kömür için DAEM model kinetik grafiği .....	58
Şekil 4.19. Kömür için farklı ısıtma hızlarında 1/T'ye karşı ln(-ln(1-x))' in Arrhenius grafikleri. (a) $\beta=5$ °C/dk , (b) $\beta=10$ °C/dk, (c) $\beta=20$ °C/dk .....	60
Şekil 4.20. %100 kömür için 20 °C/dk ısıtma hızında 1/T'ye karşı ln(-ln(1-x))' in Arrhenius grafiği .....	63
Şekil 4.21. %80 kömür - %20 Antep fıstığı karışımı için 20 °C/dk ısıtma hızında 1/T'ye karşı ln(-ln(1-x))' in Arrhenius grafiği .....	63

<b>Şekil 4.22.</b> %60 kömür - %40 Antep fıstığı karışımı için 20 °C/dk ısıtma hızında 1/T'ye karşı $\ln(-\ln(1-x))$ ' in Arrhenius grafiği .....	64
<b>Şekil 4.23.</b> %40 kömür - %60 Antep fıstığı karışımı için 20 °C/dk ısıtma hızında 1/T'ye karşı $\ln(-\ln(1-x))$ ' in Arrhenius grafiği .....	64
<b>Şekil 4.24.</b> %20 kömür - %80 Antep fıstığı karışımı için 20 °C/dk ısıtma hızında 1/T'ye karşı $\ln(-\ln(1-x))$ ' in Arrhenius grafiği .....	65
<b>Şekil 4.25.</b> %100 Antep fıstığı için 20 °C/dk ısıtma hızında 1/T'ye karşı $\ln(-\ln(1-x))$ ' in Arrhenius grafiği.....	65
<b>Şekil 4.26.</b> Antep fıstığının 5 °C/dk ısıtma hızında yapılan sabit yatak reaktörde piroliz deneyleri sonucunda elde edilen sıvı ürünün FT-IR spektrumları.....	67
<b>Şekil 4.27.</b> Antep fıstığının 5 °C/dk ısıtma hızında yapılan sabit yatak reaktörde piroliz deneyleri sonucunda elde edilen katı ürünün FT-IR spektrumları.....	68
<b>Şekil 4.28.</b> Antep fıstığının 20 °C/dk ısıtma hızında yapılan sabit yatak reaktörde piroliz deneyleri sonucunda elde edilen sıvı ürünün FT-IR spektrumları.....	68
<b>Şekil 4.29.</b> Antep fıstığının 20 °C/dk ısıtma hızında yapılan sabit yatak reaktörde piroliz deneyleri sonucunda elde edilen katı ürünün FT-IR spektrumları.....	69
<b>Şekil 4.30.</b> TG-FTIR analizinden elde edilen üç boyutlu grafik.....	74
<b>Şekil 4.31.</b> Düşük sıcaklık (a) ve yüksek sıcaklık (b) için TG-FTIR spektrumları...	75
<b>Şekil A.1.</b> 450 °C sıcaklıkta yapılan sabit yatak deneyinden elde edilen sıvı ürünün biyo-yakıt fazının bileşimi.....	88
<b>Şekil A.2.</b> 450 °C sıcaklıkta yapılan sabit yatak deneyinden elde edilen sıvı ürünün su fazının bileşimi.....	89
<b>Şekil A.3.</b> 650 °C sıcaklıkta yapılan sabit yatak deneyinden elde edilen sıvı ürünün biyo-yakıt fazının bileşimi.....	90
<b>Şekil A.4.</b> 650 °C sıcaklıkta yapılan sabit yatak deneyinden elde edilen sıvı ürünün su fazının bileşimi.....	91

## SİMGELER ve KISALTMALAR

<b>AF</b>	: Antep fıstığı kabuğu
<b>ağ</b>	: Ağırlık
<b>ASTM</b>	: Amerika Malzeme Test Derneği (American Society for Testing and Materials)
<b>A</b>	: Arrhenius faktörü ( $dk^{-1}$ )
<b>Bin tep</b>	: Bin ton eşdeğer petrol
<b>CHNS</b>	: Karbon Hidrojen Azot Kükürt (Carbon Hydrogen Nitrogen Sulfur)
<b>cm</b>	: Santimetre
<b>DAEM</b>	: Dağıtılmış Aktivasyon Enerji Modeli (Distributed Activation Energy Model)
<b>dk</b>	: Dakika
<b>DTA</b>	: Diferansiyel termal analiz
<b>DTG</b>	: Diferansiyel termogravimetri
<b>DKM</b>	: Diklorometan
<b>FID</b>	: Alev İyonlaşma Dedektörü (Flame Ionization Dedector)
<b>FT-IR</b>	: Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (Fourier Transform Infrared Spektroskopisi)
<b>f(<math>\alpha</math>)</b>	: Reaksiyon modeli
<b>f(E)</b>	: Aktivasyon enerjisinin dağılım fonksiyonu
<b>E<sub>a</sub></b>	: Aktivasyon enerjisi (kJ/mol)
<b>g</b>	: Gram
<b>GC</b>	: Gaz Kromatografisi (Gas Chromatography)
<b>GJ</b>	: Gigajoule
<b>GWh</b>	: Gigawatt saat
<b>G(<math>\alpha</math>)</b>	: Tahmini reaksiyon mekanizması
<b>K</b>	: Kömür
<b>k<sub>0</sub></b>	: DAEM yönteminden belirlenen frekans faktörü ( $dk^{-1}$ )
<b>kcal</b>	: Kilokalori
<b>kg</b>	: Kilogram
<b>Ktoe</b>	: Kilo ton eş değer petrol
<b>k(T)</b>	: Arrhenius Yasasıyla ifade edilen reaksiyon hız sabiti
<b>m</b>	: Metre
<b>mg</b>	: Miligram
<b>MJ</b>	: Megajoule
<b>MKAS</b>	: Modified Kissinger–Akahira–Sunose
<b>mL</b>	: Mililitre
<b>mm</b>	: Milimetre
<b>MS</b>	: Kütle Spektroskopisi (Mass Spectrometry)
<b>Mtoe</b>	: Milyon ton eşdeğer petrol
<b>MW</b>	: Megawatt

<b>N</b>	: Newton
<b>NA</b>	: Bilgi mevcut değil
<b>OFW</b>	: Ozawa-Flynn-Wall
<b>P(x)</b>	: x'in sonsuz bir fonksiyonu
<b>R</b>	: Evrensel gaz sabiti (kJ/(mol.K))
<b>R<sup>2</sup></b>	: Doğrusal uyum katsayısı
<b>s</b>	: Saniye
<b>SEM-EDS</b>	:Taramalı Elektron Mikroskobu Enerji Dağılım Spektroskopisi (Scanning Electron Microscopy Energy Dispersive Spectroscopy)
<b>SYR</b>	: Sabit yatak reaktörü
<b>T</b>	: Sıcaklık (K)
<b>T<sub>o</sub></b>	: Reaksiyonun meydana gelmeyeceği en düşük sıcaklık
<b>T<sub>baş</sub></b>	: Başlangıç sıcaklığı
<b>T<sub>bit</sub></b>	: Bitiş sıcaklığı
<b>TG</b>	: Termogravimetri
<b>TGA</b>	: Termogravimetrik analiz
<b>TG-FTIR</b>	: Termogravimetri-Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
<b>T<sub>p</sub></b>	: Pik sıcaklığı
<b>TWh</b>	: Terawatt saat
<b>V</b>	: Uçucu kütle kaybı (%)
<b>V*</b>	: Uçucu içeriği (%)
<b>V/V*</b>	: Bozunma hızı (%)
<b>x</b>	: Arrhenius eşitliği için dönüşüm değeri
<b>XRD</b>	: X-ışını toz kırınımı (X-ray Diffraction)
<b>µm</b>	: Mikrometre
<b>µV</b>	: Mikrovolt
<b>α</b>	: Dönüşüm oranı
<b>β</b>	: Isıtma hızı (°C/dk)
<b>ΔV</b>	: Uçucu miktarı
<b>ΔV*</b>	: Reaksiyon için etkili uçucu içeriği
<b>Φ</b>	: Fonksiyon yaklaşımı

## ENDÜSTRİYEL BİYOKÜTLE ATIKLARININ PİROLİZİ VE ÜRÜNLERİN KARAKTERİZASYONU

### ÖZET

Bu çalışmada bir tarım endüstrisi atığı olan Antep fıstığı (AF) kabuklarının termal bozunma karakteristiği ve piroliz kinetiği incelenmiştir. Termogravimetrik analiz (TGA) cihazı ile farklı ısıtma hızlarında (5, 10, 20 °C/dk) ve 80 mL/dk hızla beslenen inert azot atmosferinde piroliz işlemi gerçekleştirilmiş ve AF kabuklarının termal davranışı belirlenmiştir. TGA'dan alınan veriler izodönüşümsel Modifiye Kissinger-Akahira-Sunose, Ozawa-Flynn-Wall ve Dağılımlı Aktivasyon Enerjisi Modeli kullanılarak AF kabuklarının piroliz reaksiyonu kinetik parametreleri (aktivasyon enerjisi, frekans faktörü) hesaplanmıştır. Aktivasyon enerjisi ve frekans faktörü için ortalama değerler sırasıyla 127,9; 131,5; 128,3 kJ/mol ve 3,78E+07; 3,88E+07; 2,119E+13 dk<sup>-1</sup> olarak hesaplanmıştır. Düşük enerji içeriğine sahip linyit kömürünün kullanımının yol açtığı sorunları azaltmak amacıyla AF kabukları farklı oranlarda kömüre eklenmiş ve her karışım için piroliz reaksiyonu kinetik parametreleri incelenmiştir. İki yakıt arasında birlikte pirolizde sinerjik etkinin varlığı belirlenmiştir. Ayrıca birlikte yanma sırasında aktivasyon enerjisinde net bir azalma gözlemlenmemiş olsa da büyük ölçüde artan frekans faktörü kömürün piroliz reaksiyonu hızının arttığını göstermiştir.

Piroliz reaksiyonu ürünlerinin belirlenmesinde sabit yatak reaktör kullanılarak sıvı biyo-yakıt ve katı biyo-kok ürünler elde edilmiştir. Sıcaklığın etkisinin incelenmesi amacıyla 450 °C ve 650 °C'de piroliz gerçekleştirilmiş ve ürünler GC-MS ile karakterize edilmiştir. Yüksek sıcaklıkta elde edilen sıvı üründe fenolik madde oranının azaldığı gözlenmiştir. Bu yakıtın kalitesini arttıran önemli parametrelerdendir. Piroliz işlemi sırasında oluşan gaz ürünlerin belirlenmesi amacıyla TG-FTIR analizleri gerçekleştirilmiş ve yüksek sıcaklık bölgesinde CH<sub>4</sub> oluşumu belirlenmiştir.

AF kabuklarının pirolizi ile elde edilen ürünler başka kimyasalların üretiminde ya da direk yakıt olarak kullanım potansiyeline sahiptir. Ayrıca linyit kömürü ile birlikte kullanımı sera gazı salınımı gibi çevresel sorunları da azaltabilir.

**Anahtar Kelimeler:** Biyokütle, antep fıstığı kabuğu, piroliz, kinetik, sabit yatak reaktör, TGA





# PYROLYSIS OF WASTES OF INDUSTRIAL BIOMASS AND CHARACTERIZATION OF PRODUCTS

## ABSTRACT

In this study the thermal decomposition characteristics and kinetics of pistachios shells (PSs), a agricultural industrial waste, was investigated. With thermogravimetric analyzer (TGA), pyrolysis was performed at different heating rates (5, 10, 20 °C/min) at 80 mL/min inert nitrogen flow rate and thermal behavior of PSs were determined. The data from TGA were used with isoconversional Modified Kissinger-Akahira-Sunose, Ozawa-Flynn-Wall and Distributed Activation Energy Model to calculate PS pyrolysis reaction kinetic parameters. The average values for activation energy and frequency factor were 127.9, 131.5, 128.3 kJ/mol and  $3.78\text{E}+07$ ,  $3.88\text{E}+07$ ,  $2.119\text{E}+13$  min<sup>-1</sup>, respectively.

To reduce problems related with consumption of lignite coal which has low energy content, PSs were mixed with coal at different blend ratios and the kinetic parameters for pyrolysis reaction for all blends were investigated. A synergetic effect between fuels was detected. Although, a net reduction in activation energy couldn't observed, the enormous enhancement in frequency factor demonstrated increase in reaction rate.

The fixed bed reactor was used to produce bio-oil and bio-char products. To investigate effect of temperature, pyrolysis reaction was carried out at 450 °C and 650 °C and products were characterized by GC-MS. In bio-oil obtained at high temperature, phenolic content was lower. To determine formed gas products, TG-FTIR analysis was conducted. At high temperatures formation of CH<sub>4</sub> was observed.

The products obtained with the pyrolysis of PS pyrolysis has potential that to be used in production of different chemicals or directly as fuel. Co-pyrolysis with lignite coal can reduce environmental problems such as greenhouse gas emissions.

**Keywords:** Biomass, pistachios shells, pyrolysis, kinetics, fixed bed reactor, TGA



## 1. GİRİŞ

Dünyadaki teknolojik gelişmeler ve artan nüfus nedeniyle enerji ihtiyacı hızla artmaktadır [1]. Bu ihtiyacı karşılamak üzere birincil enerji kaynağı olarak fosil yakıtlar kullanılmaktadır. Bununla beraber artan talep neticesinde fosil yakıt kaynakları (kömür, doğalgaz, petrol) hızla tükenmektedir [2]. Ayrıca fosil yakıtların kullanımının ortaya çıkardığı küresel ısınma ve sera gazları (CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> ve SO<sub>x</sub>) gibi çevresel sorunlar ciddi boyutlara gelmiştir. İklim değişiklikleri ve asit yağmurları gibi fosil yakıt kullanımına bağlı çevre sorunları dünyadaki yaşamı tehdit etmektedir [7]. Enerji kaynaklarının güvenliği ve ülkelerin enerjide dışa bağımlılığının meydana getirdiği stratejik sorunlar da fosil yakıt tüketimi ile ilgili diğer endişelerdendir. Fosil yakıt kullanımı ile ilgili bu problemler sürdürülebilir, temiz ve yenilenebilir alternatif enerji kaynakların kullanılabilirliği üzerine çalışmaları arttırmıştır [2]. Güneş, rüzgâr, hidroelektrik, jeotermal, dalga ve biyokütle enerjisi günümüzde en yaygın kullanılan yenilenebilir enerji kaynaklarıdır [22]. Miktarı, coğrafik dağılımı ve her mevsim bulunabilmesi özellikleri nedeniyle bunlar içinde biyokütle en yüksek enerji potansiyeline sahiptir. Ülkemiz yenilenebilir enerji kaynakları açısından büyük potansiyele sahiptir. Enerjide dışa bağımlı bir ülke olması açısından Türkiye'nin en önemli gelişme önceliklerinden biri alternatif enerji kaynaklarının kullanımı ve yaygınlaştırılmasıdır [12]. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı'nca yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımının artması, fosil yakıt kullanımının azalması beklenmektedir. Çizelge 1.1'de Türkiye için birincil enerji kaynakları üretim hedefleri verilmiştir [10].

**Çizelge 1.1.** Türkiye için birincil enerji kaynakları üretim hedefleri [10]

	2010	2015	2020	2025	2030
Taş kömürü (bin ton)	4.777	4.777	4.777	4.777	4.777
Linyit (bin ton)	145.209	155.215	192.247	197.900	198.220
Asfaltit (bin ton)	100	100	100	100	100
Petrol (bin ton)	1.071	724	465	257	166
Doğalgaz (milyon m <sup>3</sup> )	186	160	157	106	113
Nükleer enerji (GWh)	.....	14.020	28.000	42.080	56.040
Hidrolik (GWh)	62.080	94.360	116.300	116.300	116.300
Jeotermal elektrik (GWh)	90	90	90	90	90
Jeotermal ısı (bin tep)	2.542	3.352	4.656	6.756	10.139
Güneş enerjisi (bin tep)	602	800	1.119	1.498	1.931
Rüzgar enerjisi (GWh)	5.220	7.730	13.320	20.310	27.290
Odun (bin tep)	11.275	10.250	10.250	10.250	10.250
Hayvan ve bitki artıkları (bin ton)	4.493	4.026	3.696	3.465	2.926
Toplam (bin tep)	40.865	49.568	61.216	69.351	78.259
Artış (%)	5,2	3,9	4,3	2,5	2,4

Çizelge 1.1’ de görüldüğü gibi Türkiye’nin temel yerli enerji kaynakları arasında linyit kömürü büyük potansiyele sahiptir. Bununla birlikte ülkemizde elde edilen linyit kömürünün yüksek nem içeriği ve düşük ısıl değer gibi dezavantajları vardır. Ayrıca kömür kullanımının ciddi hava ve çevre kirliliğine neden olduğu bilinmektedir [12]. Çeşitli tarımsal artıklar, meyve ve meyve ağaçları kalıntıları ve belediye atıkları gibi enerji kaynakları olarak Türkiye’de ekonomik olarak mevcuttur. Türkiye’deki meyve ve meyve ağaçları kalıntılarının üretim miktarları Çizelge 1.2’ de verilmektedir [21].

**Çizelge 1.2.** Türkiye’deki meyve ve meyve ağaçları kalıntılarının üretim miktarları  
[21]

Meyve	Kalıntı	Üretim (ton)		Mevcut kalıntı(ton)	Isıl değeri (MJ/kg)	Toplam ısıl değeri (x10 <sup>5</sup> GJ)
		Teorik	Gerçek			
	Kabuk		154.573			
Kayıısı	Ağaç budaması	1.328.846	86.964	69.571	19,3	13,4
	Kabuk		39.916		21,74	
Vişne	Ağaç budaması	137.359	21.400	17.120	19,0	3,3
	Küspe	673.484	829.816	746.834	20,69	154,5
Zeytin	Ağaç budaması		441.254	220.627	18,21	39,9
Antep fıstığı	Kabuk		14.007	4.202	19,26	8,1
	Ağaç budaması		209.611	167.88	19,0	31,9
Ceviz	Kabuk	173.546	75.792	60.633	20,18	12,2
	Ağaç budaması		50.480	25.240	19,0	4,8
Badem	Kabuk	44.366	25.784	23.205	19,38	4,5
	Ağaç budaması	13.076	28.500	22.800	18,4	4,2
	Kabuk	698.499	566.437	453.150	19,3	87,5
Fındık	Ağaç budaması		2.177.986	1.742.389	19,0	331,1
	Ağaç budaması	236.852	88.465	70.772	17,6	12,5
	Ağaç budaması	3.424.439	237.686	190.148	17,6	33,5
Portakal	Ağaç budaması	981.970	1.093.430	82.744	17,6	14,6
Mandalina	Ağaç budaması		14.309	11.447	17,6	2,0
Greyfurt	Ağaç budaması					

Biyokütle, her yerde bulunabilir olduğu için sosyal ve ekonomik gelişmeyi sağlayabilmesinden dolayı en önemli kaynaklardan biri olarak düşünülebilir. Çizelge 1.3’te Türkiye’nin yıllık biyokütle enerji potansiyeli ve Çizelge 1.4’te 2009 yılındaki ve gelecekte planlanan biyokütle enerjisi üretimi gösterilmektedir [12].

**Çizelge 1.3.** Türkiye'nin yıllık biyokütle enerji potansiyeli [12]

Biyokütle türü	Yıllık Potansiyeli (Milyon ton)	Enerji Potansiyeli (Mtoe)
Hayvan Atıkları	7	1,5
Yıllık Bitkiler	55	14,9
Orman Atıkları	18	5,4
Çok Yıllık Bitkiler	16	4,1
Tarım Endüstrisi Atıkları	10	3,0
Odun Endüstrisi Atıkları	6	1,8
Diğer	5	1,3
Toplam	117	32

Mtoe: Milyon ton eşdeğer petrol

**Çizelge 1.4.**Türkiye'nin önceki ve planlanan biyokütle enerjisi üretimi [12]

Yıl	Modern biyokütle (ktoe)	Klasik biyokütle (ktoe)	Toplam (ktoe)
1999	5	7012	7017
2000	17	6965	6982
2005	766	6494	7260
2010	1660	5754	7414
2015	2530	4790	7320
2020	3520	4000	7520
2025	4465	3345	7810
2030	4895	3310	8205

ktoe: Kilo ton eşdeğer petrol

Yenilenebilir enerji kaynakları arasında, özellikle biyokütle endüstriyel işletmelerin proses ısısını sağlama, araçların yakıtı, ev ısıtması, elektrik üretimi dahil çeşitli enerji ihtiyaçlarını karşılamak için kullanılabilir [12].

Türkiye'nin ilk biyokütle enerji projesi 45MW kurulu kapasite ile 2008 yılında, Adana ilinde kurulmuştur. İkinci diğerleri, 30MW toplam kapasite ile Mersin ve Tarsus illerinde fizibilite çalışması aşamasında bulunmaktadır. Biyokütleden elektrik üretimi, Türkiye'de yakın gelecekte umut vaat eden bir yöntem olduğu kabul edilmiştir [21].

Biyokütle enerji kaynakları farklı teknolojiler uygulanarak kullanılabilir formlara dönüştürülebilir. Bu dönüşüm teknolojilerinde genel olarak iki temel yöntem vardır; biyokimyasal ve termokimyasal prosesler. Verimin düşük ve prosesin pahalı olması nedeniyle biyokimyasal yöntemlerle biyokütleden yakıtların üretimi yaygınlaşmamıştır. Bunun yanında termokimyasal yöntemler hızlı, verimli ve yaygın yöntemlerdir. Yanma, karbonizasyon, piroliz, gazlaştırma ve sıvılaştırma termokimyasal prosesler olarak bilinmektedir [22]. Termokimyasal prosesler teknolojisi, yüksek miktarda karbon içeren ve yüksek seviyede ısı değeri olan atıktan yararlanmak için en uygun yöntem olarak kabul edilir [8]. Bu yöntemler ile hem atıklardan enerji elde edilmekte hem de atık sorunu giderilerek çevrenin korunmasına katkı sağlanmaktadır [6,8,9].

Piroliz, maddelerin oksijen yokluğunda sıcaklıkla beraber bozunarak katı, sıvı ve gaz ürünlere dönüşmesidir [14]. Piroliz atıkların enerji içerikleri yüksek ve değerli ürünlere dönüştürülmesinde kullanılan en yaygın, verimli ve pratik bir metottur [19]. Biyokütle, piroliz prosesi ile karbonca zengin biyo-koka, yoğunlaştırılabilir (sıvı biyo-yakıt) ve yoğunlaştırılmayan yakılabilir gaz ürünlere dönüştürülebilir [35]. Biyo-kok (katı) piroliz yoluyla biyokütleden üretilen karbonca zengin üründür. Biyo-kok karbon tutma potansiyeli ve toprak sağlığını iyileştirilmesi nedeniyle artan ilgiyle dikkat çekmektedir. Biyo-kok su saflaştırma proseslerinde, yakıt uygulamalarında ve aktif karbon üretimi için kullanılabilir [9]. Genel olarak sıvı “biyo-yakıt” olarak da adlandırılan sıvı ürün ise, oksijenli alifatik ve aromatik bileşiklerin kompleks karışımından meydana gelmiştir [5]. Biyo-yakıt; kimyasal haline dönüştürülebilme avantajı, düşük azot ve sülfür içeriği, taşıma ve depolama kolaylığı ve yüksek kalorifik değerleri nedeniyle umut verici bir üründür [19]. Sıvı ürün rafine yakıtlara yükseltilebilir, petrol rafinerisine besleme stoklarına ilave edilebilir ya da ekonomik dönüşüm yöntemleri ile kimyasallara dönüştürülebilir [20].

Bu çalışmada piroliz yöntemi ile endüstriyel biyokütle atıklarından Antep fıstığı kabuğu değerli katı, sıvı ve gaz ürünlere dönüştürülmüştür. Antep fıstığının piroliz prosesinde farklı ısıtma hızlarında (5, 10 ve 20 °C/dk) termal davranışı termogravimetrik analiz cihazı (Shimadzu, DTG-60, Japonya) ile incelenmiştir.

Elde edilen veriler Antep fıstığı kabuğu piroliz reaksiyonun kinetiğinin incelenmesinde kullanılmıştır. Daha sonra sabit yatak reaktör kullanılarak kabuktan katı, sıvı ve gaz ürünler elde edilmiş ve bu ürünler GC-MS, TG-FTIR ve FT-IR gibi analitik cihazlar ile karakterize edilmiştir. Ayrıca Antep fıstığı düşük kaliteli, nem ve kükürt içeriği yüksek linyit kömürü ile farklı oranlarda karıştırılarak birlikte piroliz işleminin kinetiği incelenmiştir.

Bu çalışmanın amacı atıl durumda bulunan ve değerli bir endüstriyel atık olan Antep fıstığı kabuklarının ekonomiye kazandırabilmesi için değerli ürünlere dönüştürülmesi ya da düşük kalitedeki linyit kömürü ile birlikte kullanımının araştırılmasıdır.

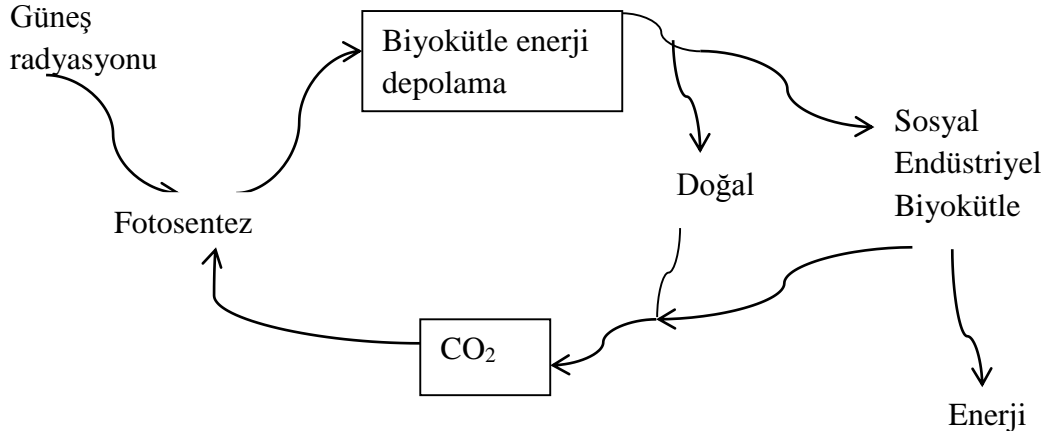


## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1 Biyokütle

Günümüzde dünya genelinde ekonomi, fosil yakıtlar üzerinde temellenmektedir. Bununla birlikte fosil yakıt kaynakları tabiatı gereği tükenmeye yüz tutmaktadırlar [24]. Fosil yakıt olarak bilinen kömür, petrol ve doğal gazın dünyada rezervlerinin sırasıyla 200 yıllık, 40-45 yıllık ve 60 yıllık bir süre için yeterli olabileceği söylenmektedir [50]. Aynı zamanda enerjide dışa bağımlı olmak istemeyen ülkelerin ve fosil kaynakların kullanımı sonucu ortaya çıkan çevresel sorunlar nedeniyle dünyada yenilebilir enerji kaynaklarına yönelme eğilimi başlamıştır. Günümüzde güneş, rüzgâr, dalga gibi yenilebilir enerji kaynakları arasında en ilgi çekeni oldukça fazla çeşitlilik göstermesi, bol ve her yerde bulunabilir olması gibi avantajlarından dolayı biyokütle temelli yakıtlardır [24]. Yenilenebilir enerji kaynaklarından en önemlisi olan biyokütlenin tüm dünyadaki potansiyelinin yaklaşık 812.000 TWh olduğu tahmin edilmektedir. Bu da kullanılan enerjinin yaklaşık altı katı potansiyelin olduğunu göstermektedir. Türkiye'nin ise yerli kaynaklara dayalı bir enerji potansiyeli izlemesi durumunda potansiyelinin yeterli olduğu söylenebilmektedir [50]. Kısaca biyokütleyle dayalı enerjinin tercih edilme sebepleri; artan enerji ihtiyacı, ulusal enerji güvenliği, dışa bağımlı ülke olmaktan çıkma ve ciddi çevre sorunlarıdır [24].

Biyokütle, fotosentez yoluyla bitkiler tarafından güneş enerjisinin organik maddelere dönüştürülmesi ile meydana gelir. Diğer bir deyişle biyokütle, kimyasal enerji şeklinde güneş ışığı depolanmış olan organik bir maddelerdir [12]. Bu tanımlamalardan da anlaşılacağı gibi fotosentez olayının önemi açıkça görülmektedir. Fotosentez yoluyla enerji kaynağı olan organik maddeler sentezlenirken oksijen de atmosfere verilir. Üretilen organik maddelerin yakılması sonucu ortaya çıkan karbondioksit ise, daha önce bu maddelerin oluşması sırasında atmosferden alınmış olduğundan, biyokütleden enerji elde edilmesi sırasında çevre, CO<sub>2</sub> emilimini engeller. Şekil 2.1'de bu doğal çevrim verilmiştir [10].



**Şekil 2.1.** Doğal biyokütle çevrimi [10]

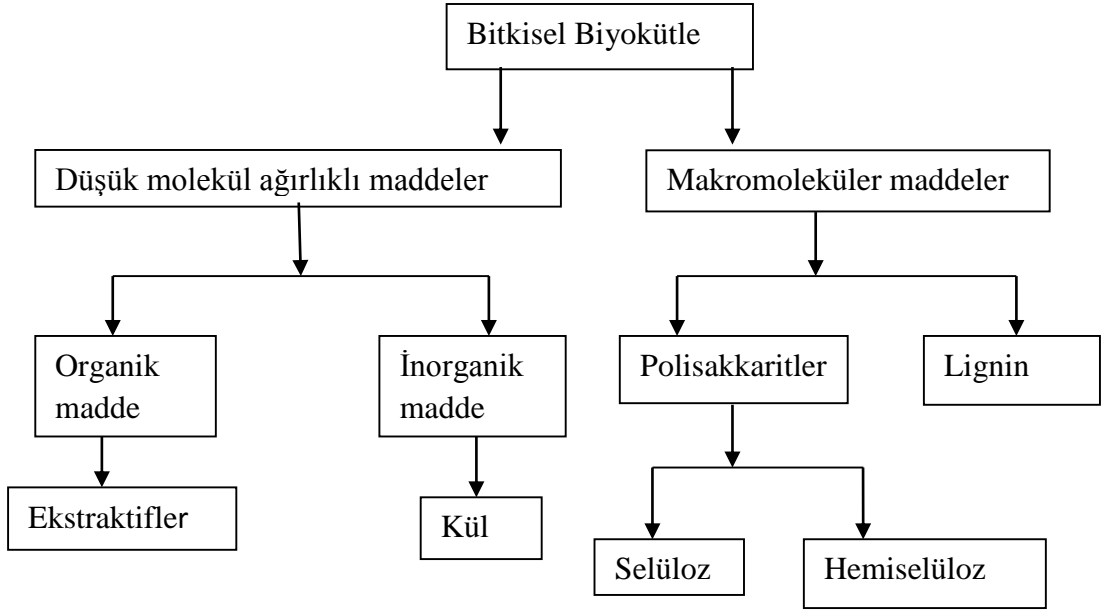
Biyokütle, ağırlıklı olarak karbon, hidrojen, oksijen ve azot oluşan herhangi bir hidrokarbon maddesi olarak tanımlanabilir. Kükürt içeriği ise çok az miktardadır. Bazı biyokütle türleri de inorganik türleri önemli oranlarda taşırlar. Biyokütle, fosil yakıtlara alternatif olarak umut verici enerji kaynağı olarak ortaya çıkmıştır [13]. Çizelge 2.1’de biyokütle olarak kullanılan bazı tarım atıklarının içerikleri verilmiştir [11].

**Çizelge 2.1.** Biyokütle olarak kullanılan tarım atıklarının analiz sonuçları [11]

Tarım Atıklar	Elementer Analiz				Kül (%)	Uçucu Madde (%)	Isıl Değer (kcal/kg)
	%C	%H	%N	%S			
Buğday	44,62	5,89	0,39	0,102	7,57	79,57	3 950
Mısır	43,00	5,52	0,62	0,142	9,60	77,54	3 953
Ayçiçeği	43,09	5,41	1,07	0,185	10,67	74,60	3 413
Pamuk Çekirdeği	45,66	5,40	0,72	0,135	7,28	76,50	4 080
Şeker Pancarı	43,11	5,82	1,18	0,065	4,42	9,40	3 997
Tatlı Sorgun	44,00	6,20	0,15	0,06	1,80	77,00	4 100

## 2.2 Biyokütlenin Kimyasal Yapısı

Biyokütle bileşimi oldukça kompleksdir, ancak biyokütlenin üç ana bileşenden oluştuğu genellikle kabul edilmektedir [15]. Biyokütlenin bu ana bileşenleri selüloz, hemiselüloz ve lignin olarak sınıflandırılabilir [13]. Şekil 2.2’de biyokütlenin genel bileşenleri gösterilmiştir [27].

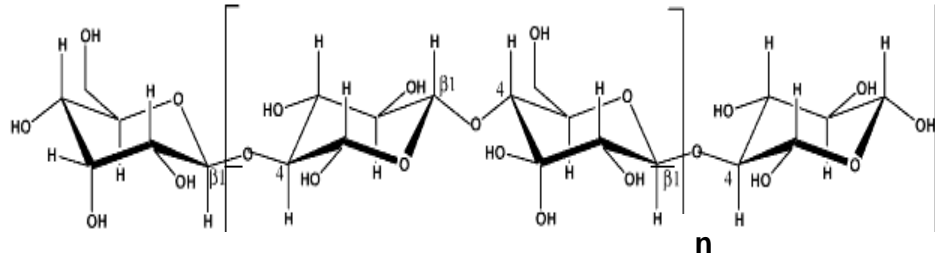


**Şekil 2.2.** Bitkisel biyokütlenin genel bileşenleri [27]

### 2.2.1 Selüloz

Selüloz büyük oranı nedeniyle biyokütlenin en önemli bileşeni, temel yapı maddesidir [20]. Selüloz, kuru biyokütlenin ağırlıkça %50'sini oluşturan doğada en çok bulunan organik bileşiktir. D-glükopiranoz birimlerinin  $\beta(1,4)$ -glikozidik bağlantısı tekrarından oluşan doğrusal bir polisakarittir [28].

Şekil 2.3'te selülozun kimyasal yapısı gösterilmektedir [27]. En çok karasal biyokütle iskelet yapısını oluşturmaktadır [13].

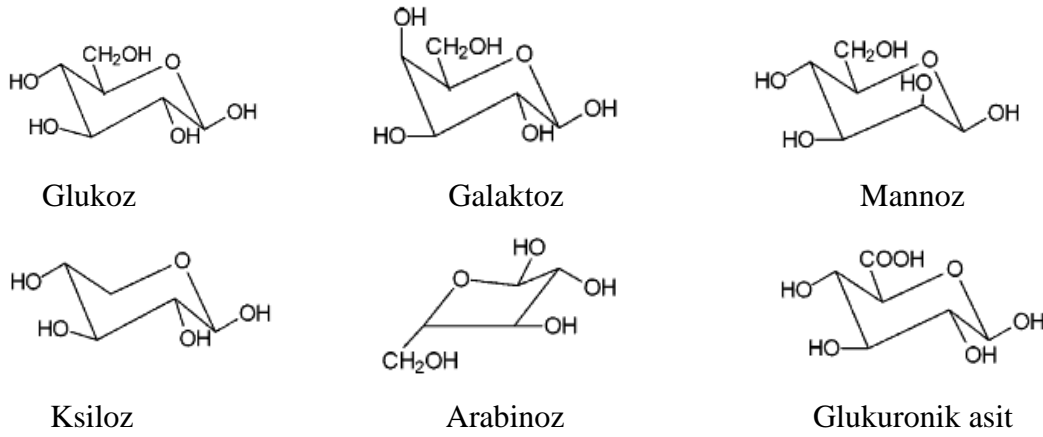


**Şekil 2.3.** Selülozun kimyasal yapısı [27]

Selülozun elementel bileşimi %44.4 C, %6.2 H, %49.4 O şeklinde olup, formülü  $(C_6H_{10}O_5)_n$  şeklinde ifade edilebilir [10]. Selüloz çoğunlukla, kristal yapılı, güçlü ve hidrolize dayanıklıdır [16].

### 2.2.2 Hemiselüloz

Hemiselüloz, kompleks bir polisakarittir. Bununla birlikte selülozun aksine hemiselülozlar daha kırılğan bir yapıya sahiptir [13]. Hemiselüloz kimyasal yapısı genel olarak ksiloz polimer  $(C_5H_8O_4)_n$  'dir. Tipik monomerleri glukoz, ksiloz, mannoz, galaktoz, ramnoz ve arabinozdur [16]. Selülozdan daha kısa zincir yapısına sahip ve farklı tipte şeker yapılarından oluşan dallanmış bir polimerdir. Hemiselülozlar selülozdan daha düşük molekül ağırlıklarına sahiptirler [10,27]. Tekrarlanan sakkarit monomerlerin sayısı selülozun sayılarına (5000-10000) göre, sadece yaklaşık 150'dir. Şekil 2.4'te hemiselülozun temel bileşenleri gösterilmektedir [27].



Şekil 2.4. Hemiselülozun temel bileşenleri [27]

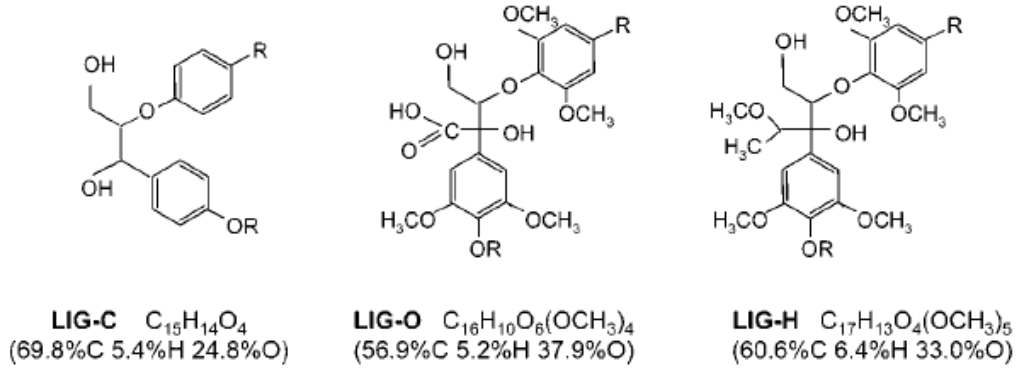
Hemiselüloz kolaylıkla seyreltik asit ya da baz ile hidrolize edilir. Hemiselüloz selüloza göre daha gelişigüzel ve amorf bir yapıya sahiptir [16].

### 2.2.3 Lignin

Lignin, bitkilerdeki odunsu dokularda yer alan temel yapısal bileşenlerden bir tanesidir [24]. Lignin bitkiler için sertlik ve yapısal çerçeve sağlamaktadır. Karasal organik karbonun yaklaşık %30'unu içerir. Lignin biyopolimeri hücre duvarlarına suyun emilimini engellemeyi sağlayan çapraz bağlı aromatik moleküllerin karmaşık bir ağı oluşturur ve kimyasal parçalanmaya karşı dirençlidir.

Ligninin yapısı ve kimyasal bileşimi, lignin izole edildiği bitkinin tipine ve yaşa göre belirlenir [28]. Lignin çeşitli şekillerde bağlanmış "hidroksi-" ve "metoksi-" yapısı bulunduran fenilpropan birimlerinin düzensiz dizinini oluşturan üç

boyutlu, çok dallı, polifenolik maddedir [27]. Ligninlerin karmaşık kimyasal yapısı farklı referans bileşiklerinin benimsenmesini gerektirir. Bu ligninlerin referans bileşiklerinden oluşan bir karışım ile uygun olması anlamına gelir. Bunlar da sırasıyla karbon, oksijen ve hidrojen zengin olmasına bağlı olarak adlandırılır ve Şekil 2.5’de LIG-C LIG-O ve LIG-H yapıları gösterilmiştir [16].



**Şekil 2.5.** LIG-C, LIG-O ve LIG-H yapılarının gösterimi [16]

Çizelge 2.2’de liginoselülozik materyallerin kimyasal bileşim yüzdeleri verilmiştir. Bu değerler kuru temel üzerinden ekstrakte edilen maddeler haricindeki yüzde bileşimi vermektedir [10].

**Çizelge 2.2.** Bazı liginoselülozik materyallerin kimyasal bileşimi [10]

Liginoselülozik materyal	Selüloz (%)	Hemiselüloz (%)	Ligin (%)
Buğday sapı	28,8	39,1	18,6
Çay atığı	30,2	19,9	40,0
Çiğit kabuğu	59,0	17,0	24,0
Fındık kabuğu	25,9	29,9	42,5
Fıstık sapı	36,0	43,0	21,0
Kayın Ağacı	45,8	31,8	21,9
Ladin Ağacı	50,8	21,2	27,5
Mısır koçanı	52,0	32,0	15,0
Soya sapı	33,0	53,0	14,0
Tütün sapı	42,4	28,2	27,0
Tütün yaprağı	36,3	34,4	12,1
Zeytin kabuğu	24,0	23,6	48,4

Çizelgeden de görüldüğü gibi kayın ağacı, ladin ağacı, mısır koçanı ve çiğit kabuğunun yapısında selülozu; soya sapı ve fıstık sapında hemiselülozu; zeytin, çay atığı ve fındık kabuğunun ise liginini daha çok içermektedir [10].

## **2.3 Biyokütle Kaynakları**

Yenilenebilir enerji kaynakları arasında biyokütle önemli bir yer tutmaktadır. Nötr karbon salınım özelliği, ucuz, bol miktarda ve yaygın olarak bulunabilmesi nedeniyle güneş, rüzgâr ve dalga enerjisi gibi diğer yenilenebilir enerji türlerine göre daha avantajlıdır.

Başlıca biyokütle kaynakları bitkisel atıklar, hayvansal atıklar, şehir ve endüstri atıkları olarak sayılabilir [7,12]. Türkiye biyokütle kaynakları açısından zengin bir ülkedir. Bununla birlikte bu kaynaklar yeterince iyi şekilde değerlendirilmemektedir. Ülkemizde tarım endüstrisi atıkları biyokütlenin büyük bölümünü oluşturmaktadır. Ayrıca Türkiye'deki mevcut tarımsal ve hayvansal atıkların Türkiye'deki enerji tüketiminin % 22-27 'sine yaklaşık eşit olduğu tahmin edilmiştir [21].

## **2.4 Biyokütle Avantaj ve Dezavantajları**

### **2.4.1 Biyokütle avantajları**

Ham biyokütle petrolden önemli ölçüde daha az enerji içeriğine sahip olsa da, fosil yakıtlara kıyasla bazı diğer avantajları vardır. Biyokütle, dünya çapında büyük rezervleri ile yenilenebilir enerji kaynağıdır. Biyokütle, ucuz ve boldur ve aynı zamanda enerji ve kimyasalların önemli bir kaynağıdır [5].

Biyokütle, üç ana nedenden dolayı cazip hammadde olarak görünmektedir. Birincisi, gelecekte sürdürülebilir şekilde geliştirilecek olabilen yenilenebilir kaynaklardır. İkincisi, olumlu çevresel özellikleri; sera gazı emisyonlarını azaltır, yerinden edilmiş fosil yakıtlara bağlı NO<sub>x</sub> ve SO<sub>x</sub> emisyonlarını muhtemelen azaltır. Biyokütle daha az sülfür ve ağır metal içeriğine sahiptir. Üçüncüsü, fosil yakıt fiyatlarının gelecekte artmasına karşı önemli ekonomik potansiyeli vardır [4,21].

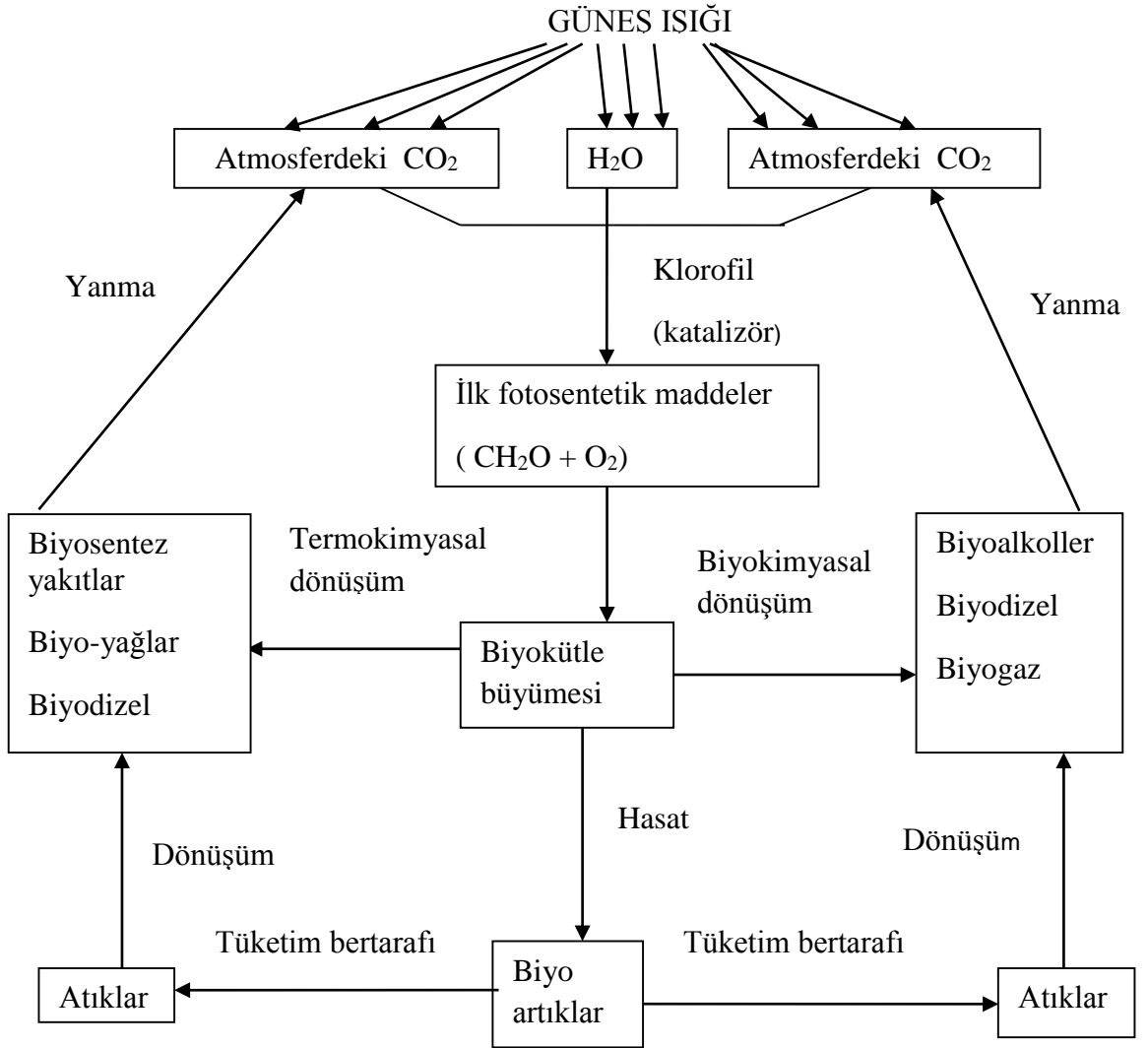
Biyokütlenin alternatif enerji kaynağı olarak gösterilmesindeki diğer en önemli nedenlerden birisi de, atmosfere hiç yeni CO<sub>2</sub> salınımının olmamasıdır. Biyokütle yandığında, serbest kalan karbon atmosfere geri döner ve büyüyen bitkilerin yeni türlerine geri dönüşebilecektir. Bu nedenle, enerji için biyokütle uygulamalarında sıfır net CO<sub>2</sub> emisyonuna yol açabilir [13].

Biyokütle aynı zamanda depolamaya gönderilen atık miktarını ve yabancı petrole olan bağımlılığımızı azaltır. Biyokütle enerjisi, sağlayacağı yeni iş alanlarıyla tarım bölgelerinde ekonomiyi canlandırmaya yardımcı olacaktır [12].

## 2.4.2 Biyokütle dezavantajları

Biyokütlenin avantajlı yanlarının daha fazla olmasına rağmen bazı olumsuz yanları da vardır. Biyokütle yakıt kullanımı için ideal formda değildir. Biyokütlenin genellikle yüksek nem içeriği ve düşük yoğunluğa sahip olması, taşıma ve depolamada bazı zorlukları vardır ve ön işlemsiz biyokütlenin kullanımı zordur [5,11].

## 2.5 Biyokütle Çevrim Teorileri



Şekil 2.6. Biyokütle teknolojisinin temel adımları [21]

Şekil 2.6'da biyokütle teknolojisinin temel adımları gösterilmiştir. Ülkemizde biyokütle kaynağı olarak geçen odun, bitki ve hayvan artıkları eskilerden beri pişirme ve ısınma işlemlerinde kullanılmaktadır. Ekonomik olmayan bu ilkel yollara

alternatif teknikler ilerleyen zamanla birlikte çeşitlenmiştir. Biyokütlenin enerji kaynağı olarak kullanılmasının yanı sıra mobilya, kağıt, yalıtım maddesi gibi daha birçok alanda kullanılmaktadır.

Enerji olarak kullanılmasında ise, katı, sıvı ve gaz yakıtlar elde etmek için çeşitli teknolojiler kullanılmaktadır. Bu yakıtların elde edilmesinde termokimyasal ve biyokimyasal olarak sınıflanabilen yeni teknikler geliştirilmiş ve yıllar içinde verimlilikleri artırılmıştır. Biyokütle kaynakları, kullanılan çevrim teknikleri, bu teknikler sayesinde elde edilen yakıtlar ile uygulama alanları Çizelge 2.3'te özetlenmiştir [17].

**Çizelge 2.3.** Biyokütle Kaynakları ve Kullanılan Çevrim Teknikleri [17]

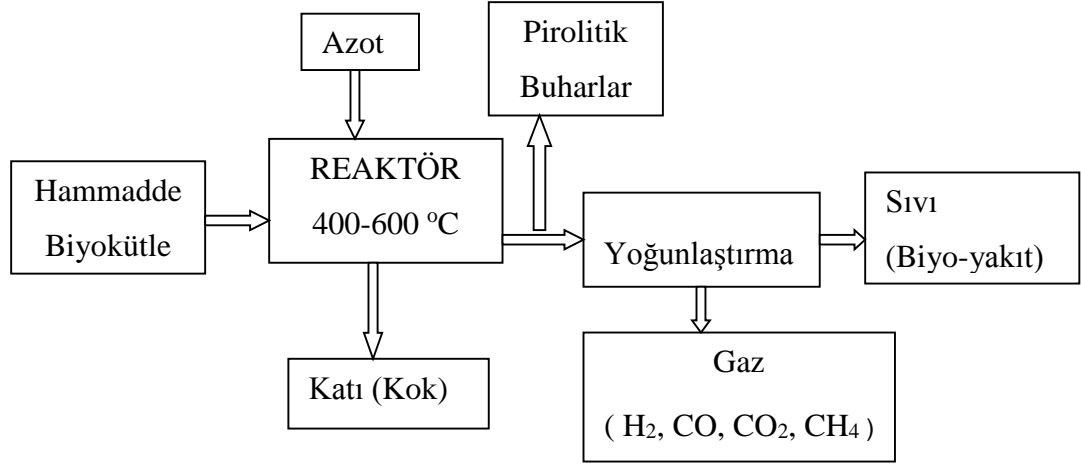
Yakıtlar	Biyokütle Çevrim Yöntemi	Uygulama Alanları
Orman Artıkları	Havasız Fermantasyon	Biyogaz Elektrik Üretimi
Tarım Artıkları	Piroliz	Etanol Isınma
Enerji Bitkileri	Doğrudan Yakma	Hidrojen Su Isıtma
Hayvansal Atıklar	Fermantasyon	Otomobiller
Çöpler (organik)	Gazlaştırma	Uçaklar
Algler	Hidroliz	Roket Yakıtlar
Enerji ormanları	Biyofotoliz	Ürün Kurutma

## 2.6 Piroliz Teknolojisi

Piroliz, maddelerin oksijensiz ortamda ısıtılarak gaz, katı veya sıvı ürünlere dönüşmesi işlemidir. Piroliz reaksiyonunda ısı ile maddelerin kimyasal bağları kırılır [36].

Piroliz, işletim koşullarına bağlı olarak üç gruba ayrılmıştır: hızlı, orta ve yavaş. Piroliz şartları, ürünlerin (katı, sıvı ve gaz) nispi oranlarını etkileyebilir. Piroliz işleminden elde edilebilen ürünlerin çeşitliliği ve özellikleri piroliz konusunda çalışmaların yoğunlaşmasını sağlamaktadır. Dönüşüm prosesleri arasında piroliz yüksek bir enerji dönüşümünü sağlar ve örneğin yakma ve biyokimyasal dönüşüm gibi seçeneklere göre daha fazla enerji üretirken daha az atık üretir. Ayrıca, bu prosesin çok sayıda ve geniş bir uygulama alanı vardır [3,7,9,31,32]. Şekil 2.7'de piroliz işleminin aşamaları gösterilmiştir [33].





**Şekil 2.7.** Piroliz işleminin aşamalarının şematik gösterimi [33]

Literatürde biyokütleden piroliz yöntemi ile değerli ürünlerin eldesi üzerine birçok çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmalarda sıcaklık, ısıtma hızı, katıların ve uçucu maddelerin alıkonma süresi ve reaktörlerin farklı türleri kullanarak ürünlerin özellikleri araştırılmıştır [8]. Çizelge 2.4'te biyo-yakıt üretimi için biyokütle çeşitleri ve uygun piroliz şartları verilmiştir [20].

**Çizelge 2.4.** Biyoyakıt üretimi için biyokütle çeşitleri ve uygun piroliz şartları [20]

Biyokütle çeşiti	Reaktör tipi	Sıcaklık (°C)	Biyo-yakıt verimi (%ağ)	Piroliz çeşiti
Üzüm küspesi	Paslanmaz çelik sabit yataklı reaktör	550	27,6	Hızlı piroliz
Çam ağacından sert ağaç ve yumuşak ağaç	Tüp vakum piroliz reaktörü	450	55,0	Hızlı piroliz
Belediye, hayvancılık ve odun atıkları	İç dolaşımli akışkan yataklı (ICFB) reaktör	500	39,7	Hızlı piroliz
Bitki dikenli, Onopordum dikenli	Sabit yataklı reaktör	550	27,3	Yavaş piroliz
L. Patates kabuğu	Paslanmaz çelik sabit yataklı reaktör	550	24,8	Buhar piroliz
Çam talaşı	Konik ağızlı yatak reaktör	500	75,0	Hızlı piroliz
Çam odunu	Burgu reaktör	450	50,0	Hızlı piroliz

**Çizelge 2.4 (devam).** Biyoyakıt üretimi için biyokütle çeşitleri ve uygun piroliz şartları [20]

Biyokütle çeşiti	Reaktör tipi	Sıcaklık (°C)	Biyoyakıt verimi (%ağ)	Piroliz çeşiti
Şeker kamışı atıkları	Sabit yataklı ateş-tüpü ısıtma reaktörü	475	56,0	Hızlı piroliz
Mısır koçanları	Kabarcıklı akışkan yataklı reaktör	650	61,6	Hızlı piroliz
Defne ( Laurus nobilis L.) ekstraksiyonu	Sabit yataklı reaktör	500	21,9	Hızlı piroliz
Mısır koçanı	Akışkan yataklı reaktör	550	56,8	Hızlı piroliz
Hint keneviri çubuğu	Sürekli beslemeli akışkan yataklı reaktör	500	66,7	Hızlı piroliz
Kayısı küspesi	Sabit yataklı reaktör	550	22,4	Hızlı piroliz
Atık mobilya talaşı	Akışkan yataklı reaktör	450	65,0	Hızlı piroliz
Pirinç kabuğu	Akışkan yataklı reaktör	450	60,0	Hızlı piroliz

### 2.6.1 Hızlı piroliz

Hızlı piroliz süreci için gerekli koşullar; kuru hammadde ihtiyacı (%10'dan az nem), küçük parçacıklar (<3mm), kısa alıkonma süreleri (0,5-2s) ve ölçülü sıcaklıklar (400-500 °C) ve işlemin sonunda hızlı soğutmadır. Kısaca organik bileşiklerin hızlı bir termal ayrışmasıdır [36]. Biyo-kok, biyo-yakıt ve biyo-gazın tipik verimleri sırasıyla beslenen biyokütlenin ağırlıkça %12-15, %60-70 ve %13-25'dir. Biyokütlenin hızlı pirolizi kuru besleme kullanımına dayalı olarak %80 gibi yüksek verimle sıvı ürünlere biyokütleyi dönüştürmek için etkili bir yöntemdir [20].

### 2.6.2 Yavaş piroliz

Yavaş piroliz hava yokluğunda 300-600 °C'de organik atıkları ısıtmaktır. Biyo-kok, biyo-yakıt ve biyo-gazın tipik verimleri sırasıyla kuru beslenen biyokütlenin ağırlıkça %35, %30 ve %35'dir [3]. Biyo-yakıt üretimi için en popüler ve tercih edilen teknik hızlı piroliz olsa bile, yavaş piroliz ile elde edilen ürünlerin tür ve çeşitliliği daha yüksektir. Yapılan çalışmalarda yaklaşık 500 °C'den sonra artan sıcaklıklarla katı ürün veriminin azaldığı görülmüştür. Yavaş piroliz, hızlı piroliz ile

karşılaştırıldığında kömür üretiminin yüksek seviyede olup biyo-yakıt açısından daha az verimlidir [20]. Konvansiyonel piroliz, bir başka deyişe yavaş piroliz, kok üretimi amacıyla binlerce yıldır uygulanmaktadır [19].

Çizelge 2.5’ de çeşitli piroliz yöntemleri ve değişkenleri verilmiştir [27].

**Çizelge 2.5. Piroliz yöntemleri ve değişkenleri [27]**

Piroliz teknoloji	Alıkonma süresi	Isıtma hızı	Sıcaklık (°C)	Ürün
Karbonizasyon <sup>a</sup>	günler	Çok düşük	400	Kömür (kokkömür)
Konvansiyonel (yavaş)	5-30 dk	Düşük	600	Yakıt,gaz,kömür(kok)
Hızlı	0,5-5 s	Çok yüksek	650	Biyo-yakıt
Flaş-sıvı <sup>b</sup>	<1 s	Yüksek	<650	Biyo-yakıt
Flaş-gaz <sup>c</sup>	<1 s	Yüksek	<650	Kimyasallar, gaz
Ultra <sup>d</sup>	< 0.5	Çok yüksek	1000	Kimyasallar,gaz
Vakum	2-30 s	Orta	400	Biyo-yakıt
Hidro-piroliz <sup>e</sup>	<10 s	Yüksek	<500	Biyo-yakıt
Metanol -piroliz <sup>f</sup>	<10 s	Yüksek	>700	Kimyasallar

<sup>a</sup>Ref 27’den alınan veriler. <sup>b</sup>Flaş-sıvı = <1s süre içerisinde gerçekleştirilen flaş pirolizden elde edilen sıvı. <sup>c</sup>Flaş-gaz = <1 s süre içinde flaş piroliz elde edilen gaz halinde madde. <sup>d</sup>Ultra (piroliz)= çok yüksek bozunma oranı ile piroliz. <sup>e</sup>Hidro-piroliz = su ile piroliz. <sup>f</sup>Metanol-piroliz = metanol ile piroliz.

### 2.6.3 Piroliz ürünleri

Termokimyasal dönüşüm yöntemleri arasında pirolizin en önemli avantajı çeşitli ürünler vermesidir. Bu ürünler farklı alanlarda değerlendirilebilen katı, sıvı ve gaz faz olmak üzere üç tiptir.

#### 2.6.3.1 Katı ürün (biyo-kok)

Kok yapısı, aromatik polisiklik yapı gösteren katı kalıntı kok olarak adlandırılan biyokütle pirolizinde oluşur [39]. Biyo-kok piroliz yoluyla biyokütleden elde edilen karbonca zengin üründür. Biyo-koklar yüksek yüzey alanlarına sahiptir ve ağırlıklı aromatik bileşikler içerir. Biyo-kok karbon tutma potansiyeli ve toprak sağlığını iyileştirmesi nedeniyle artarak ilgi çekmektedir. Biyo-kok elde etmek için piroliz işlemi genellikle düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilir.

Artan piroliz sıcaklığı ve ısıtma hızı biyo-kok veriminin azalmasına yol açar [9]. Buna ek olarak, katı kok ya doğrudan briketler, aktive edilmiş karbon ya da kok-yakıt veya kok-su karışımları yakıt olarak kullanılabilir [5].

### **2.6.3.2 Sıvı ürün (biyo-yakıt / biyo-oil)**

Piroliz yoluyla elde edilen ikinci ürün sıvıdır. Sıvı, sıklıkla yakıt ya da biyo-yakıt olarak adlandırılır [5]. Biyo-yakıtlar yüksek kalorifik değerleri, kolay taşıma ve depolama, düşük azot ve sülfür içeriği ve kimyasallara dönüştürülme özellikleri nedeniyle tercih edilir [19]. Ham biyo-yakıt içinde 300'den fazla farklı bileşik (asitler, alkoller, aldehitler, esterler, ketonlar, fenoller, şekerler, furanlar, alkenler, aromatikler ve azot bileşikleri gibi) tespit edilmiştir [3]. Sıvı ürün verimi ve kalitesi çoğunlukla piroliz sıcaklığına bağlıdır. Yüksek sıcaklık (600 °C ve üzeri) koşulları gaz oluşumu lehinde iken nispeten düşük sıcaklıklarda (400 °C ve altı) kok oluşumu lehinde ürün oluşumu gerçekleşir. Biyo-yakıt pirolizden hedeflenen ürün olduğunda ise optimum sıcaklık belirlenmelidir [19].

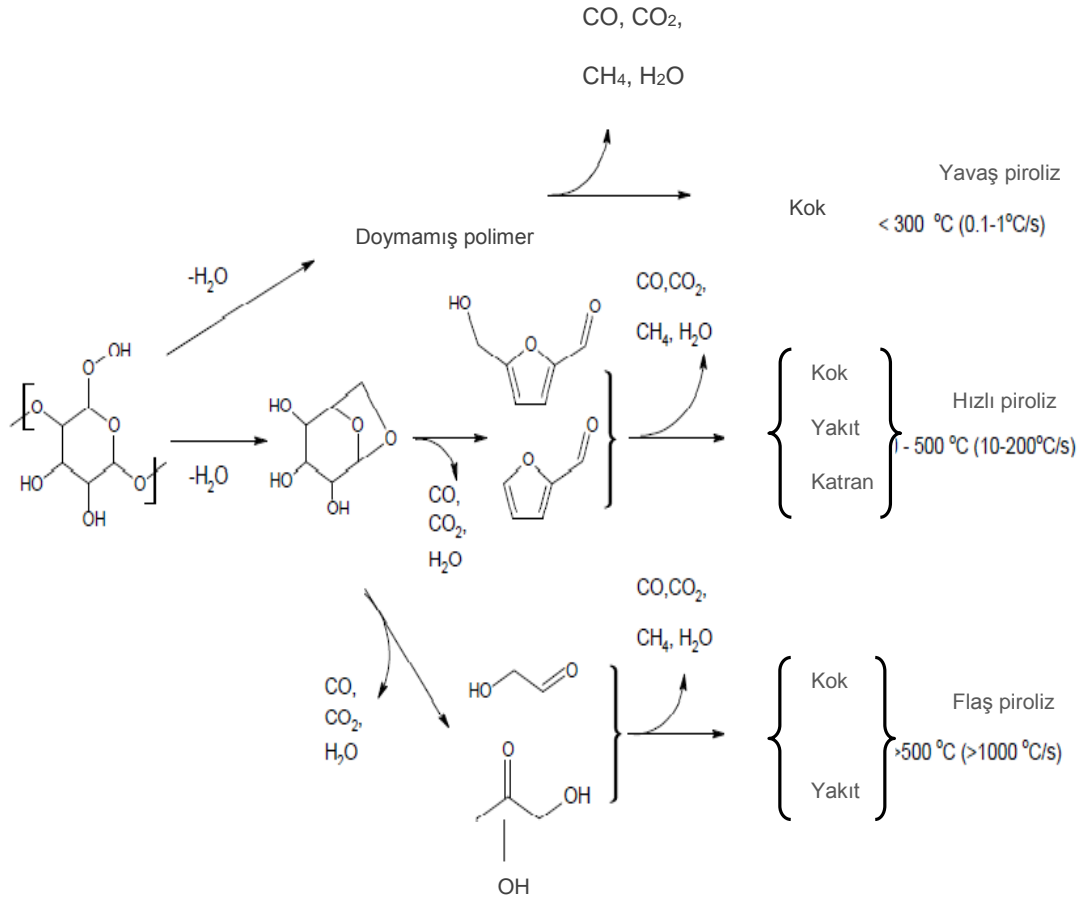
### **2.6.3.3 Gaz ürün (biyo-gaz)**

Pirolizin diğer bir önemli ürünü ise yoğunlaşmayan gazlardır. Yüksek kalorifik değere sahip bu gaz, yakıt olarak da kullanılabilir [19]. Sentez gazı, gazlaştırma ya da bitki malzemelerin pirolizinden elde edilen bir başka gaz halinde olan biyoyakıttır. Kimyasal olarak sentez gazı hammadde türü ve üretim şartlarına bağlı olarak, %30–60 CO, %25–30 H<sub>2</sub>, %5–15 CO<sub>2</sub>, %0–5 CH<sub>4</sub> ve daha az oranlarda su buharı, H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub> ve diğerlerinden oluşur. Piroliz sıcaklık yükseldikçe başlar ve biyokütle kok, yakıt(yoğunlaşan buhar) ve buhara dönüştürülür [3].

Ham sentez gazı, N<sub>2</sub>'un %48'ini, düşük oranda katran, partiküller, CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>S içerir. Enerji yoğunluğu (alt ısı değeri) yaklaşık 5,3 MJ\*N/m<sup>3</sup>'dir. Yakıt enerji üretimi için doğrudan yanabilir [3].

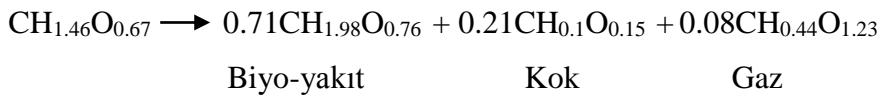
## **2.7 Biyokütle Pirolizi**

Kimyasal karmaşıklığı nedeniyle biyokütle piroliz reaksiyonu selüloz model bileşik alınıp, kullanılarak incelenmiştir. Farklı ısıtma hızlarında gerçekleşmesi mümkün olan reaksiyonlar gösterilmiştir [45,46].



**Şekil 2.8.** Farklı ısıtma koşullarında ürünlerin selüloz pirolizi [46]

Biyokütle pirolizi stokiyometrisi aşağıdaki eşitlikte gösterildiği gibi sunulabilir [47].



Piroliz işlemi sırasında biyokütlede meydana gelen değişiklikler aşağıdaki gibi sıralanabilir [14,27]:

1. Biyokütlenin sıcaklığının artırılması için ısı kaynağından ısı transfer edilmesi,
2. Yeterince yüksek sıcaklıklarda piroliz reaksiyonunun başlaması ile uçucu maddelerin serbest kalması ve kömür oluşumu,
3. Pirolize uğramamış bölgelere doğru ilerleyen uçucu maddelerin yoğunlaşması ile katran oluşumu,

4. Aynı anda meydana gelen birincil reaksiyonlar ile otokatalitik ikincil piroliz reaksiyonlarının rekabeti,
5. Proses koşullarına bağlı olarak daha fazla termal ayrışma, reformasyon, su gazı değişimi, radikallerin rekombinasyon reaksiyonları vb.

Biyokütle bileşimi oldukça kompleksdir. Ancak biyokütlenin üç ana bileşenden oluştuğu bilinmektedir. Bunlar selüloz, hemiselüloz ve lignindir. Çizelge 2.6'da farklı kabuk biyokütle türlerinin bileşimleri gösterilmiştir [28].

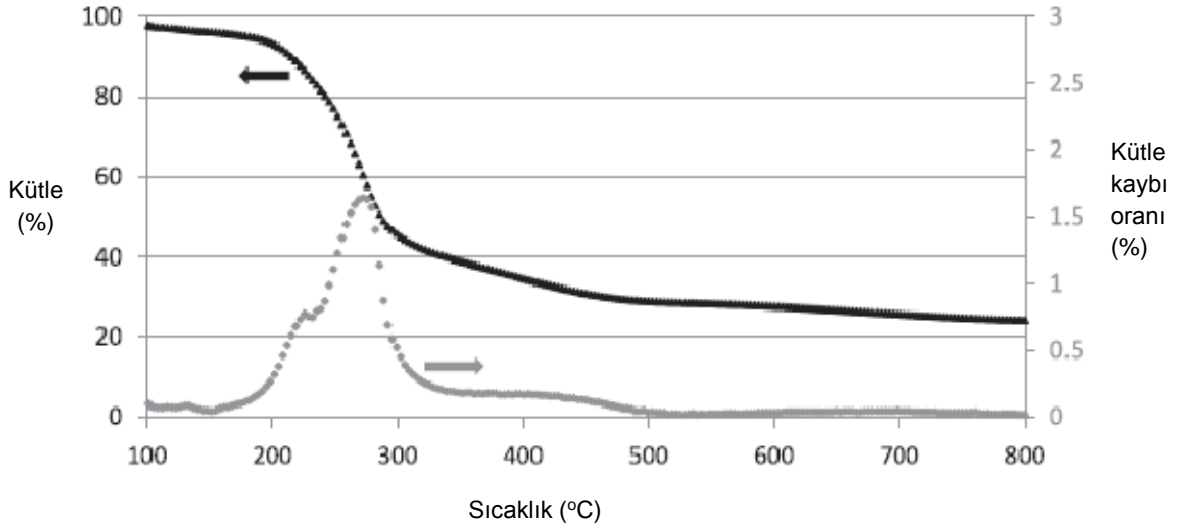
**Çizelge 2.6.** Çeşitli kabuklu biyokütle türlerinin lignoselülozik bileşimleri (kuru temelde ağ.%) [28]

Kabuk tipi	Selüloz	Hemiselüloz	Lignin
Badem kabuğu	31,1	38,0	27,7
Brezilya fıstığı kabuğu	48,6	-	59,4
Fındık kabuğu	25,9	28,7	44,4
Fıstık kabuğu	36,6	19,4	33,4
Antep fıstığı kabuğu	60,6	NA	20,8
Ceviz kabuğu	25,6	22,1	52,3

Biyokütle bir karışım olduğundan bu bileşenlerin piroliz sırasındaki davranışları birbirinden farklıdır. Bu nedenle selüloz, hemiselüloz ve lignin, piroliz reaksiyonu esnasındaki davranışlarının da bilinmesi gerekmektedir.

### 2.7.1 Hemiselülozun pirolizi

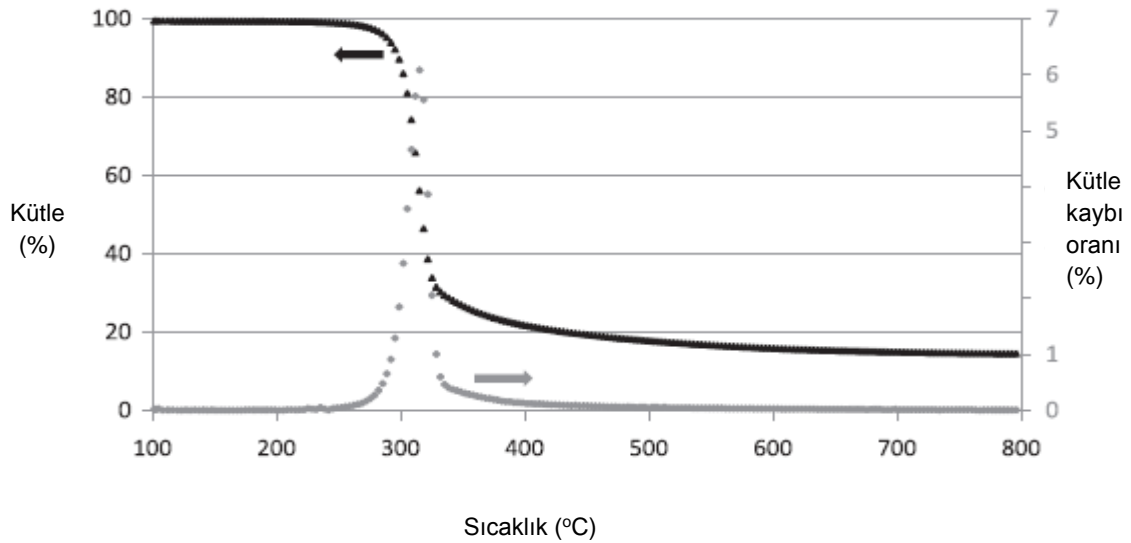
Hemiselülozların bileşiminde çeşitliliğe rağmen, bileşenlerin TG analizleri dönüşümlerinin ağırlıklı olduğu sıcaklıklar Şekil 2.9'da gösterilmiştir [39]. Hemiselülozun termal bozunma başlangıcı kristalin selülozdan daha düşük sıcaklıklarda meydana gelir. Hemiselüloz pirolizi 200-260 °C arasındaki sıcaklıklarda gerçekleşirken, selüloza göre daha az kok ve katran, daha fazla uçucu madde oluşturacak şekilde bozunur. Birçok hemiselüloz yüksek verimde levoglukozan oluşturur. Bunun yerine katranda, temel bileşenler olarak asetik asit, formik asit ve birkaç furfural türevidir bulunur [27].



**Şekil 2.9.** Hemiselüloz pirolizinin tipik TG analizi (2 °C/dk'ya ayarlanmış) [39]

### 2.7.2 Selülozun pirolizi

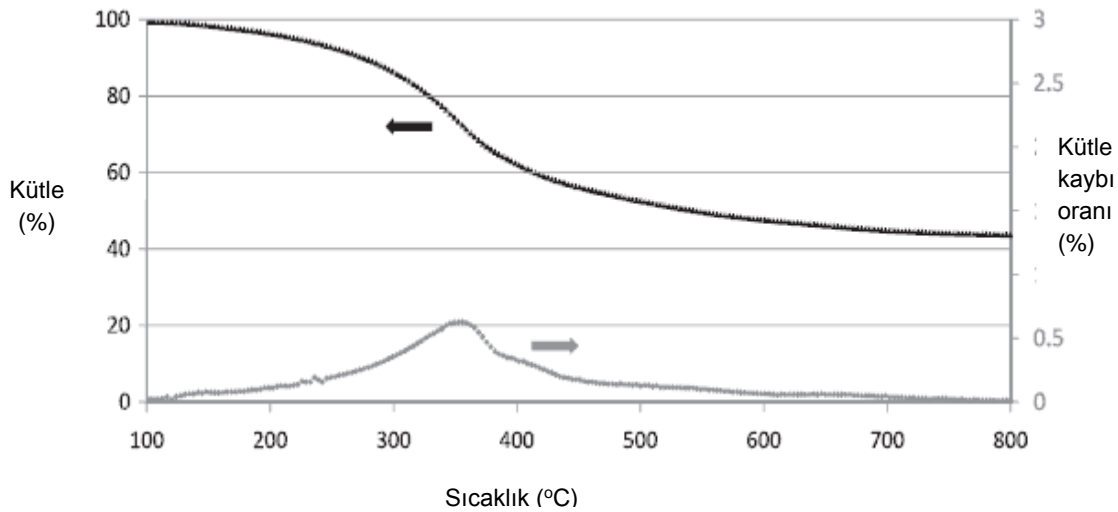
Selülozun TG analizinden elde edilen tipik bir termogramı Şekil 2.10'da verilmiştir [39]. Selülozun pirolizi 240-350 °C'de meydana gelir. Oluşan ürünler susuz selüloz ve levoglkozandır [27]. 300 °C'ye olan sıcaklıklarda sadece kok denilen kömür meydana gelir. Bu sırada ortamda CO ve CO<sub>2</sub> gazlarının salınımı artar. Bu koklaşmış atığın yapısı selüloz kristalidir. 300 °C'den sonraki basamakta ise kömür, yakıt ve gaz ürünleri oluşmaya başlar [46]. Hemiselüloz ile karşılaştırıldığında çar verimi daha düşüktür. Bu fark, kok oluşumunun destekleyen selülozdan hemiselülozların daha yüksek içeriğinde minerallerin katalitik etkisine kısmen bağlıdır [39].



**Şekil 2.10.** Selüloz pirolizinin tipik TG analizi (2 °C/dk'ya ayarlanmış) [39]

### 2.7.3 Ligninin pirolizi

Ligninlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri, lignini izole etmek için kullanılan ekstraksiyon veya izolasyon teknolojisine bağlı olarak değişir. Çünkü ligninin yapısı izolasyon süresince kaçınılmaz olarak değişir [27]. Termal kararlılık açısından farklılığı da kimyasal fonksiyonların çeşitli göz önüne alındığında, ligninin ana dönüşümü genel olarak 360 ile 400 °C arasında bir yüksek bozunma oranı ile, 200 ile 450 °C'de geniş bir sıcaklık aralığında gerçekleşir. Lignin TG analizinden elde edilen tipik bir termogram Şekil 2.11'de verilmiştir [39]. Lignin pirolizi ile eter ve karbon-karbon bağlarının bölünmesi sonucu fenoller oluşur. Ligninin bozunması selüloz veya hemiselülozdan daha yüksek sıcaklıklarda meydana gelir. Lignin pirolizi sonucu selüloza göre çok kok üretilir [27]. Piroliz sonrası elde edilen sulu distilat metanol, asetik asit, aseton ve su içerir. Katran, başlıca fenol, guayakol, 2,6-dimetoksi fenol gibi fenolik bileşenlerden oluşmaktadır. Gaz ürün ise ligninin yaklaşık %10'unu oluşturup, metan, etan ve CO<sub>2</sub> içerir [10].



Şekil 2.11. Lignin pirolizi, tipik TG analizi (2 °C/dk'ya ayarlanmış) [39]

### 2.8 Birlikte Piroliz

Biyokütleden elde edilen yakıt düşük kalorifik değer, yüksek oksijen içeriği gibi nedenlerden dolayı bazı iyileştirmelere ihtiyaç vardır. Birlikte piroliz yöntemi de, yüksek oranda piroliz yakıtı üretmek için etkili ve basittir. Birlikte piroliz, hammadde olarak iki ya da daha fazla maddeleri içeren prosesdir. Birçok çalışmada bu yöntem kullanılmıştır.



Diğer iyileştirme yöntemlerine göre etkileyici performans/fiyat oranları nedeniyle endüstride gelecek uygulamalar için umut verici olduğu görülmüştür. Birlikte pirolizin; fosil yakıt tüketiminin azaltılması, çevresel problemlerin çözümü, artan enerji güvenliği, gelişen atık yönetimi ve ekonomik açıdan uygulanabilirlik gibi avantajları mevcuttur.

Sıvı yakıt üretmek için birlikte piroliz prosesinde kömür kullanılan çalışmalarda vardır ve teşvik edici sonuçlarda göstermiştir [29]. Kömürün yüksek karbon içeriği ve enerji yoğunluğu, ön kurutma için çok az ya da hiç ihtiyaç olmaması gibi avantajlarından da yararlanılabilir [49].

Bazı araştırmacılar birlikte piroliz sırasında sinerjik etkinin ortaya çıktığından hem fikirdirler [48]. Sinerjik etkiler, birlikte piroliz reaksiyonu sırasında köklü etkileşimler yoluyla elde edilir. Pozitif ya da negatif sinerjik etkiler olarak adlandırılan veriler, bileşenlerin etkileşimi ve türü, piroliz süresi, sıcaklık ve ısıtma hızı, katalizörler gibi parametrelere bağlıdır. Hammadde karışımlarının türleri ve oranları, sinerjik etkileri önemli açıdan etkileyebilen en temel faktördür. Böylece birlikte pirolizde sinerjik etkiler çeşitlendirilebilir [29].

## **2.9 Antep Fıstığı**

Antep fıstığı, Asya ve Amerika kıtalarında birçok farklı ülkede üretilmektedir. Türkiye'nin güneydoğu bölümü de her yıl artan bir üretim verimi ile büyük bir potansiyele sahiptir. Son yıllarda ortalama ekim verimi Türkiye'de 600.00 ton/yıl 'dır [19]. Antep fıstığının kullanıldığı yiyecek endüstrilerinde önemli miktarlarda yan-ürün olarak Antep fıstığı kabukları oluşur [15].

Kabuk/fıstık oranı (yaklaşık %45) göz önüne alındığında, önemli miktarda antep fıstığı kabuğu ortaya çıkar [14]. Bu tür bir ürünün pirolizi ile termokimyasal dönüşümü değerli katı, sıvı ve gaz ürünlerin elde edilmesine imkân tanır [15]. Çizelge 2.7.'de Antep fıstığının üretimi ile ilgili bilgiler verilmiştir [37].

**Çizelge 2.7.** Antep fıstığının yıllara göre üretim miktarları [37]

Yıl	Meyve veren ağaç sayısı (bin)	Meyve vermeyen ağaç sayısı (bin)	Üretim (ton)
2005	28.000	18.491	60.000
2006	28.624	18.462	110.000
2007	28.464	14.939	73.416
2008	28.668	14.033	120.113
2009	30.144	11.461	81.795
2010	29.617	10.562	128.000
2011	30.868	10.419	112.000
2012	37.150	12.428	150.000
2013	38.116	12.006	88.600
2014	39.330	11.153	80.000

## 2.10 Literatür Çalışmaları

Literatürde piroliz teknolojisinin farklı parametreleri ve elde edilen ürünlerin değişik analitik yöntemlerle incelendiği birçok çalışma bulunmaktadır. Burada da bazı çalışmalardan örnekler sunulmaktadır.

Apaydın-Varol ve diğ., (2007) sabit yataklı bir reaktörde 300, 400, 500, 550, 700 °C sıcaklıkta Antep fıstığı sert dış kabuklarını piroliz ederek sıcaklığın ürün özellikleri üzerindeki etkisini araştırmışlardır. En yüksek biyoyakıt verimini %20,5 ile yaklaşık 500-550 °C sıcaklıkta elde etmişlerdir. Bu verim 550-700 °C sıcaklık aralığında düşmüştür. Elde edilen biyoyakıt kolon kromatografisi kullanılarak çeşitli kimyasal gruplara fraksiyonlanmış ve analizi gerçekleştirilmiştir. Sonuçta bu fraksiyonların geleneksel yakıtlara yakın benzerlik gösterdiği ve taşıt yakıtı veya kimyasal hammadde olarak kullanılabilceği önerilmiştir.

Biyoyakıtın ısıl değeri yaklaşık 30 MJ/kg ile 18 MJ/kg bulunan Antep fıstığı kabuklarından oldukça fazla bulunmuştur. Biyoyakıtın n-pentan alt fraksiyonundan elde edilen alifatik yapılar incelendiğinde ise normal alkanlar, alkenler ve dallanmış

hidrokarbonlardan oluşan üç tür bileşiğe rastlanmıştır. Alkan ve alkenlerin zincir uzunluğu C<sub>10</sub>-C<sub>29</sub> aralığında değişmiştir. Bu bileşikler dizel yakıt ile karşılaştırıldığında oldukça yakın bir benzerlik göstermişlerdir [33].

Messina ve diğ., (2015) yerfıstığı kabukları ve manyok (sütleğengillerden) nişastasının farklı oranlarda karışımlarının biyoyakıt verimi ve kalitesini nasıl geliştirdiğini incelemişlerdir. %75 yerfıstığı-%25 nişasta, %50 yerfıstığı-%50 nişasta, %25 yerfıstığı-%75 nişasta oranlarından farklı üç karışım hazırlanmıştır. Öncelikle saf örneklerin FT-IR ile karakterizasyonunu yapılmıştır. Yerfıstığı kabukları, manyok nişastası ve onların karışımlarının pirolizi için kinetik ölçümleri termal analiz cihazında incelenmiştir [31].

Yuan ve diğ., (2015) dört tane alg ve lignoselülozik biyokütle örneklerinin (fıstık kabuğu, çam iğnesi, vulgaris ve mısır koçanı) piroliz özelliklerini bir termogravimetrik analiz cihazı (TGA) ve sabit yataklı reaktör kullanılarak incelenmişlerdir. Piroliz ürünlerinin kompozisyonu ve veriminde piroliz sıcaklığı ve biyokütle çeşidinin etkileri araştırılmıştır. Bu çalışmada FWO ve KAS yöntemleri kullanılarak biyokütle örnekleri pirolizi için ortalama aktivasyon enerjisi 211.09-291.19 kJ/mol aralığındadır. CO<sub>2</sub> pirolizin ilk aşamasında temel gaz bileşeni iken, H<sub>2</sub> ve CH<sub>4</sub> konsantrasyonları artan piroliz sıcaklığı ile artış göstermiştir. H<sub>2</sub> ve CH<sub>4</sub> yüksek sıcaklıklardaki birincil gazlardır. En yüksek yakıt verimi 500 °C sıcaklık civarında Klorella vulgaris'ten elde edilmiştir. Klorella vulgaris'ten elde edilen biyoyakıt, lignoselülozik biyokütleyle göre bileşikleri yüksek azot içeriği gösterirken, lignoselülozik biyokütleden elde edilen biyoyakıtlar daha fazla fenolik bileşikler içerir. Fenol ve bunun türevleri gibi aromatik organik bileşiklerin konsantrasyonu, 700 °C'ye kadar piroliz sıcaklık artışı ile artmıştır. FT-IR analizi sonuçları göstermiştir ki artan piroliz sıcaklığı ile, koktaki OH, C-H, C=O, O-CH<sub>3</sub> ve C-O fonksiyonel grupların konsantrasyonu hızla azalmıştır [38].

Bhavanam ve Sastry (2015) belediyeye ait katı atıklar, yer fındığı kabuğu, pamuk kabuğu ve bunların karışımları gibi tarımsal atıkların piroliz karakteristiklerini, inert atmosferde 10, 30 ve 50 °C/dk ısıtma hızlarında, 30-900 °C sıcaklık aralığında izotermal olmayan termogravimetrik analiz cihazı (TGA) kullanılarak incelenmişlerdir. TGA'dan elde edilen termogramlar, maksimum bozunma hızının tüm katı atıklar için piroliz proseslerinde ikinci adımda meydana geldiğini göstermiştir. Dağıtılmış aktivasyon enerji modeli (DAEM) katı atıkların piroliz

kinetiği çalışmasında kullanılmıştır. Bu modelden E (aktivasyon enerjisi),  $k_0$  (frekans faktörü) kinetik parametreleri hesaplanmıştır. Tarımsal atıkların aktivasyon enerjilerinin aralığı belediyeye ait katı atıklardan daha düşük çıkmıştır. Belediyeye ait katı atık piroliz prosesi için aktivasyon enerjileri önemli ölçüde tarım artıklarının eklenmesiyle azalmıştır. Önerilen DAEM yöntemi başarıyla TGA deneysel verileri ile doğrulanmıştır [42].

Chen ve diğ., (2016) üç tane mevcut biyokütle kaynakları yani; mısır koçanı, Kuzey Amerika çimni ve beyaz dişbudağı pirolizi ile enerji içeren ürünler; biyokok, sentez gazı, biyoyakıtın karakterizasyonlarını karşılaştırmak ve gözlemek için sabit yatak reaktörü kullanarak çalışmışlardır. Biyokokun karakterizasyonu fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR), X-ışınları kırınımölçeri ( XRD), Taramalı Elektron Mikroskopu Enerji Dağılım Spektroskopisi (SEM-EDS), Gaz Kromatografisi (GC) ve Gaz Kromatografi Kütle Spektrometresi (GC-MS) kullanılarak belirlenmiştir. Sonuçlar göstermiştir ki, biyokokun karbon içeriği piroliz sıcaklığı artışı ile artmıştır. Spektrumlarda çeşitli bantları gösteren biyokok örneklerinin kızılötesi spektrumlarının, -NH- gerilmesi, -CH- alifatik gerilmeleri, C=C konjuge gerilmeleri, -CH<sub>3</sub> ve -C-O- gerilmelerine karşılık geldiği belirlenmiştir. Pirolizden sonra değişen biyokütle örneklerinin yüzey morfolojisi ve karbon lifi 500 °C'de oluşturulabilir. CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> ve CO yanıcı gazların içeriği %50'den %70'e değişmiştir. Kimyasal bileşiklerin çoğunu gösteren biyoyakıtın GC-MS analizinde fenolik olanlar tespit edilmiştir. Bu çalışma biyokütle pirolizinden enerji içerenler için yararlı bir referans sağlamaktadır [30].

Fasina ve Littlefield (2012) 30 °C ile 800 °C arasındaki sıcaklık aralığında ve 5 ile 30 °C'dk ısıtma hızlarında ceviz kabuklarının termal bozunumu TG-FTIR kullanılarak incelemiştir. Pekan cevizi kabuklarının termal bozunması 175 ve 550 °C arasında meydana gelmiştir, 550 °C üzerinde çok küçük kütle kayıpları olmuştur. Friedman izokonversiyonel yöntemi termal bozunma sürecinin kinetik analizi için kullanılmıştır. Diferansiyel tarama kalorimetrisi, ceviz kabuklarının termal olarak bozunması için gerekli olan enerji miktarını belirlemek için aynı zamanda kullanılmıştır. Termal bozunma sürecinin nem buharlaşması, hemiselüloz ve selüloz ayrışması ve ligninin bozunması olarak dört aşamadan oluştuğu bulunmuştur. Hemiselüloz (275'ten 315 °C) ve selülozun (348'ten 385 °C) bozunma pik sıcaklıkları ısıtma hızı ile artmıştır. Verilen temel gazların, karbon dioksit, karbon

monoksit, asetik asit ve etanol olduğu tespit edilmiştir. Ceviz kabuklarının termal olarak bozunması için gerekli enerji miktarı kabukların enerji miktarının yaklaşık %30'u olduğu tespit edilmiştir [43].

Fernández ve diğ., (2012) Lastikleri güçlendirmek için kullanılan elyafların, hurda lastik içinde öğütme sürecinde bir atık olarak elde edilmesini değerlendirmişlerdir. Bu makalede, piroliz boyunca zenginleştirme; ikinci ayrışması zor olduğu için elyafların, kauçuktan yapılmış bir, az miktarda polimerlerden oluşması nedeniyle incelenmişlerdir. Deneyler yatay fırında üç sıcaklıkta (400, 550 ve 900 °C) yapılmıştır. Pirolizden elde edilen üç ürün (kok, yakıt, gaz) araştırılmıştır. Gaz bileşimi gaz kromatografisi ile analiz edilmiştir. Yakıt, gaz kromatografisi ve kızıl ötesi spektroskopisi ile incelenmiştir. Kokun gözenekli yapısı N<sub>2</sub> adsorpsiyonu ile belirlenmiştir. İlave olarak, kokun yüzey şekli taramalı elektron mikroskobu (SEM) yardımıyla incelenmiştir. Elyaf pirolizinden elde edilen ürünler, hurda kauçuktan elde edilenler ile karşılaştırılmışlardır [51].



### **3. MATERYAL ve YÖNTEM**

Çalışmada biyokütle kaynağı olarak Antep fıstığı (AF) kabuklarının farklı ısıtma hızlarında pirolizi gerçekleştirilmiştir. Yapılan piroliz deneyleri sonucunda bu değişen parametlerinin katı ve sıvı ürünlerinin verimine etkisi incelenmiştir. Antep fıstığı pirolizi ile kok, sıvı ve gaz ürünler elde edilmiştir ve linyit kömürü ile farklı oranlarda karıştırılarak piroliz kinetiği incelenmiştir.

#### **3.1 Örneklerin Hazırlanması**

Antep fıstığı kabukları marketlerden alınan çerezlerden elde edilmiştir. Kabuklar distile su ile yıkandıktan sonra 70 °C'de 24 saat kurutulmuş ve mutfak tipi bir öğütücüde öğütülmüştür. 105 °C'de 8 saat kurutulan öğütülmüş Antep fıstıkları daha sonra elekten geçirilerek deneylerde 125-250 µm boyut aralığındaki numuneler kullanılmıştır. Böylece deneyler sırasında meydana gelebilecek ısı ve kütle transferi sınırlamaları azaltılmıştır. Elenmiş örnekler desikatörde deneylerde kullanılabilecek kadar desikatörde saklanmıştır. Örneklerin tam analizleri hizmet alımı yapılarak Giresun Üniversitesi Analiz Laboratuvarlarında Leco elemental analyzer CHNS-932 ile gerçekleştirilmiştir. Oksijen içeriği ise toplam kütleden çıkarılarak hesaplanmıştır. Örneklerin yaklaşık analizleri nem (ASTM D2016), kül (ASTM D1102-84) ve uçucu madde (ASTM E872-82) ölçümleri ile belirlenmiştir. Sabit karbon oranı ise toplam kütleden çıkarılarak belirlenmiştir. Yaklaşık ve tam analiz sonuçları Çizelge 4.1'de verilmektedir. AF üst ısı değeri ise oksijen bomba kalorimetresi ile belirlenmiştir.

#### **3.2 Örneklerin Termogravimetrik Analizi**

##### **3.2.1 Termogravimetrik analiz**

Termal analiz çeşitli teknikler içermekle birlikte, termogravimetrik analiz (TGA), son yıllarda araştırmacılar arasında yaygınlık kazanmış bir tekniktir. Termal analiz, malzemenin kontrol edilen atmosfer ortamında programlanmış bir ısıtmaya tabi

tutulurken, artan sıcaklıkla malzemelerin fiziksel ya da kimyasal özelliklerindeki değişiklikleri incelemeye kullanılan en önemli araçlardır. TG-DTG yaygın bileşimsel analiz ve termal stabilite çalışmaları için kullanılır. Ayrıca, TG/DTG eğrileri analiz edilmesi ile ayrışma kinetiği hakkında bilgi elde etmek mümkündür [44].

Sıcaklık artışıyla meydana gelen kütle kayıplarına ait veriler bir analiz cihazının kontrol birimi ve fırın ile koordineli çalışan bir bilgisayar yardımıyla kaydedilir [13].

Bu çalışmada eş zamanlı ısı akışı DTA ve TGA ölçümü yapabilen bir termik analiz cihazı (Shimadzu, DTG-60, Japan) kullanılmıştır. Cihazın sıcaklık ölçüm hassasiyeti  $\pm 0.1$  K, DTA hassasiyeti  $\pm 0.1$   $\mu$ V ve mikroterazi hassasiyeti  $\pm 0.1$   $\mu$ g'dir. TGA ile dinamik koşullar altında zamanın ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kütle kaybı kaydedilebilmektedir. Sinterlenmiş  $\alpha$ -alumina referans madde olarak kullanılmıştır. TGA cihazı içerisinde bulunan platin örnek haznesi içerisinde numune cihaza yüklenmiştir. Farklı ısıtma hızlarında yapılan çalışmalar ile bozunma reaksiyonlarının başlangıç ve bitiş noktaları ayrıca bozunma kinetikleri belirlenebilmektedir.

AF'nin termal bozunma davranışı TGA (Shimadzu, DTG-60, Japan) cihazı ile incelenmiştir. Difüzyon sınırlamaları ve ısı transferi ile ilgili problemleri önlemek amacıyla cihaza yaklaşık 10 mg örnek yüklenmiştir. Örnekler farklı ısıtma hızlarında (5, 10, 20 °C/dk) oda sıcaklığından 900 °C'ye kadar ısıtılmıştır. Gaz akış hızı azot için 80 mL/dk olarak kullanılmıştır. Örneklerin analizi tutarlılık açısından en az iki kez tekrar edilmiştir.

TGA ve DTG eğrileri kullanılarak termal dönüşüm ile ilgili karakteristik değerler belirlenmiştir. Bozunma reaksiyonun başlangıç ve bitiş sıcaklıkları, DTG eğrilerinde yaklaşık 0,1 dönüşüm ve 0,8 dönüşüm oranlarındaki değerler olarak belirlenmiştir [38].

### **3.3 Kinetik Analiz**

Biyokütlenin bileşimi ve içerdiği farklı maddeler nedeniyle biyokütle pirolizi türe göre farklılık göstermektedir. Bununla beraber, biyokütlenin pirolizi şu şekilde özetlenebilir; Biyokütle  $\rightarrow$  Kok + Uçucular (sıvılaştırılabilir) + Gazlar. Bu çalışmada piroliz reaksiyonlarının kinetiği termogravimetrik analiz verileri kullanılarak



incelenmiştir. Kinetik parametrelerin hesabı için farklı metotlar literatürde verilmiştir. Bu çalışmada izo-dönüşümsel Modifiye Kissinger–Akahira-Sunose (MKAS) ve Ozawa-Flynn-Wall (OFW) modelleri ve Distributed Activation Energy Model (DAEM) metodu verilere uygulanarak örneklerin piroliz kinetiği incelenmiş ve kinetik parametreler belirlenmiştir [35].

İzo-dönüşümsel (iso-conversional) metot, reaksiyon kinetiği hakkında bilgi olmamasına rağmen kinetik parametrelerin bulunmasını sağlamaktadır. Bu yöntemde sabit bir dönüşüm oranı için ( $\alpha$ ), reaksiyon hızı sadece sıcaklığın bir fonksiyonudur ve ısıtma hızı ile değişmez. Ayrıca, bu yöntemde ham maddelerin ürünlere tek basamakta dönüştüğü varsayılır [52].

Piroliz reaksiyonunda dönüşüm aşağıdaki gibi hesaplanabilir;

$$\alpha = \frac{W_0 - W}{W_0 - W_\infty} \quad (3.1)$$

Burada  $W_0$ ,  $W$  ve  $W_\infty$  sırasıyla başlangıç, anlık ve son kütleleri göstermektedir.

Bir reaksiyon için hız eşitliği aşağıdaki gibi yazılabilir;

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)F(\alpha) \quad (3.2)$$

Burada  $f(\alpha)$  reaksiyon modelini temsil etmektedir.  $k(T)$  Arrhenius yasasıyla ifade edilen reaksiyon hız sabiti olup Eşitlik 3.3'deki gibi hesaplanabilir;

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (3.3)$$

Bu eşitlikte,  $A$  frekans faktörü,  $E$  reaksiyonun aktivasyon enerjisi,  $R$  evrensel gaz sabiti ve  $T$  mutlak sıcaklıktır.

Eşitlik 3.3'ün eşitlik 3.2'de yerine yazılmasıyla;

$$\frac{d\alpha}{dt} = A e^{\left(-\frac{E}{RT}\right)} f(\alpha) \quad (3.4)$$

Elde edilir.

Sıcaklığın zamanın bir fonksiyonu olduğu ve sabit bir ısıtma hızı ( $\beta$ ) ile arttığı bilindiğine göre aşağıdaki ifade yazılabilir;

$$\beta = \frac{dT}{dt} = \frac{dT}{d\alpha} \frac{d\alpha}{dt} \quad (3.5)$$

Eşitlik 3.4 ve 3.5' in birleştirilmesinden;

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \int_0^T \frac{A}{\beta} e^{-\frac{E}{RT}} dT = \frac{AE}{\beta R} \int_x^\infty u^{-2} e^{-u} = \frac{AE}{\beta R} P(x) \quad (3.6)$$

elde edilir. Burada  $x=E/RT$  dir.  $P(x)$  fonksiyonunun tam bir çözümü yoktur. Bu nedenle bu eşitliğin nümerik metotlar ve varsayımlar ile yaklaşık çözümleri yapılmalıdır. İzo-dönüşümsel yöntemlerin isimlerinde ki farklılıklar bu varsayımlardan ve çözüm farklılıklarından kaynaklanmaktadır. Bu çalışmada kullanılan matematiksel yöntemler aşağıda sıralanmıştır.

### 3.3.1 Modifiye Kissenger-Akahira-Sunose modeli (MKAS)

Modifiye Kissenger-Akahira-Sunose (MKAS) metodu çözüm için Eşitlik 3.6'ya  $P(x) = x^{-2}e^{-x}$  dönüşümünü uygular. Daha sonra yapılan bir düzenleme ile ifade aşağıdaki hali alır;

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^{1.92}}\right) = \ln\left[\frac{AEa}{Rg(\alpha)}\right] - 1,008 \frac{E_a}{RT} \quad (3.7)$$

Bu eşitlik kullanılarak  $\ln(\beta/T^{1.92})$  ye karşılık çizilen  $1/T$  grafiğinde eğim  $-E_a/R$  olup  $R$  (8,314 J/mol.K) kullanılarak reaksiyon için aktivasyon enerjisi hesaplanabilir. Dönüşüm oranları 0 dan 1'e doğru değiştirilerek aktivasyon enerjisinin reaksiyon boyunca değerlerindeki değişim incelenebilir [41].

### 3.3.2 Ozawa-Flynn-Wall modeli (OFW)

Ozawa-Flynn-Wall metodu, Doyle yaklaşımı olan  $\log(P(x)) \approx -2,315 + 0,457x$  eşitliğini kullanarak Eşitlik 3.6 aşağıdaki gibi sadeleştirebilir;

$$\log(\beta) = \log\left[\frac{AE}{Rg(\alpha)}\right] - 2,315 - 0,457 \frac{E}{RT} \quad (3.8)$$

Bu eşitlik kullanılarak,  $\log(\beta)$  ya karşı  $1/T$  grafiğinde eğim  $-E_a/R$  olup  $R$  (8,314 J/mol.K) kullanılarak reaksiyon için aktivasyon enerjisi hesaplanabilir. Yukarıda MKAS yönteminde belirtildiği gibi dönüşüm oranları 0 dan 1'e doğru değiştirilerek aktivasyon enerjisinin reaksiyon boyunca değerlerindeki değişim incelenebilir [35].

### 3.3.3 Dağılımlı aktivasyon enerjisi modeli (DAEM)

DAEM biyokütlenin piroliz kinetiğinin belirlenmesinde son yıllarda yaygın şekilde kullanılan etkili bir modeldir [42]. Modele göre piroliz esansında sonsuz sayıda tersinmez ve aktivasyon enerjileri (E) birbirinden farklı reaksiyon sıralı bir şekilde gerçekleşir. Termal bozunma prosesi integral şeklinde Eşitlik 3.9'da gösterildiği gibidir;

$$1-V/V^* = \int_0^{\infty} \exp(-k_0 \int_0^t e^{-E/RT} dt) f(E) dE \quad (3.9)$$

Burada  $V/V^*$  bozunma hızı, R evrensel gaz sabiti, T her bozulma için sıcaklık,  $f(E)$  aktivasyon enerjisinin dağılım fonksiyonudur.

Herhangi bir t anındaki biyokütle veya kömürün sıcaklığı aşağıdaki formülle verilir;

$$T = T_0 + \alpha t \quad (3.10)$$

burada  $T_0$ , reaksiyon meydana gelemeyeceği en düşük sıcaklık ve  $\alpha$  bir ısıtma hızıdır. Eşitlik 3.9 aşağıdaki gibi yazılabilir;

$$1-V/V^* = \int_0^{\infty} \Phi(e, t) F(E) dE \quad (3.11)$$

Burada,

$$\Phi(E, T) = \exp\left(\frac{-k_0}{\alpha} \int_0^T e^{-E/RT} dT\right) \quad (3.12)$$

$$1-V/V^* = \int_0^{\infty} \exp\left(\frac{-k_0}{\alpha} \int_0^T e^{-\frac{E}{RT}} dT\right) f(E) dE \quad (3.13)$$

Değişkeni  $x = E/RT$  olarak, eşitlik 3.12 aşağıdaki gibi yazılabilir;

$$\Phi(E, T) = \exp\left[\frac{-k_0 E}{\alpha R} \left(\frac{e^{-x}}{x} - \int_0^{\infty} \frac{e^{-x}}{x} dx\right)\right] \quad (3.14)$$

$$\Phi(E, T) = \exp\left(\frac{-k_0 E}{\alpha R} P(x)\right) \quad (3.15)$$

$P(x)$  fonksiyonuna,  $P(x) = e^{-x}/x^2$  yaklaşımı uygulanarak, eşitlik 3.15 aşağıdaki forma dönüştürülür;

$$\Phi(E, T) = \exp\left(\frac{-k_0 R T^2}{a E} e^{-E/RT}\right) \quad (3.16)$$

$\Phi(E, T)$  fonksiyonu belirli bir sıcaklıkta aktivasyon enerjisi ile değiştiği için,  $E=E_s$  olarak buna yaklaşılır. Bu yaklaşım T sıcaklığında meydana gelen aktivasyon enerjisi  $E_s$  ile birinci dereceden reaksiyon varsayımına karşılık gelmektedir. Böylece, eşitlik 3.9 aşağıdaki gibi basitleştirilir;

$$V/V^* \cong 1 - \int_{E_s}^{\infty} f(E)dE = \int_0^{E_s} f(E)dE \quad (3.17)$$

Aktivasyon enerjisi  $E_s$  için,  $\phi(E_s, T) = 0,58$  olarak seçilir.  $E_s$ 'nin ilişkisi  $\alpha$ ,  $T$  ve  $k_0$  aşağıdaki gibi verilir;

$$0,545\alpha E_s / k_0 RT^2 = e^{-E_s/RT} \quad (3.18)$$

Aktivasyon enerjisi  $E_s$  ile reaksiyonun ön yaklaşımları, spesifik  $T$  sıcaklık ve  $\alpha$  ısıtma hızında meydana gelir. Yaklaşım matematiksel olarak aşağıdaki gibi verilir;

$$dV/dt \cong d(\Delta V)/dt = k_0 e^{-\frac{E}{RT}} (\Delta V^* - \Delta V) \quad (3.19)$$

Bu eşitlik, genel hız ( $dV/dt$ ), sadece reaksiyonun olduğu sıcaklıktaki spesifik reaksiyonun hızı ile tahmin edildiğini göstermektedir.  $\Delta V$  ve  $\Delta V^*$ , sırasıyla uçucu miktarı ve aynı reaksiyon için etkili uçucu içeriğidir. Eşitlik 3.19'un integrali alınarak ve  $\phi$  fonksiyon yaklaşımı uygulanırsa eşitlik aşağıdaki gibi gösterilebilir;

$$1 - \frac{\Delta V}{\Delta V^*} = \exp - k_0 \int_0^t e^{-\frac{E}{RT}} dt$$

$$\cong \exp \left( \frac{-k_0 RT^2}{aE} e^{-E/RT} \right) \quad (3.20)$$

Eşitlik 3.20'nin her iki tarafına doğal logaritma uygulanarak aşağıdaki denklem elde edilir;

$$\ln \left( \frac{\alpha}{T^2} \right) = \ln \left( \frac{k_0 R}{E} \right) - \ln \left( -\ln \left( 1 - \frac{\Delta V}{\Delta V^*} \right) \right) - \frac{E}{RT} \quad (3.21)$$

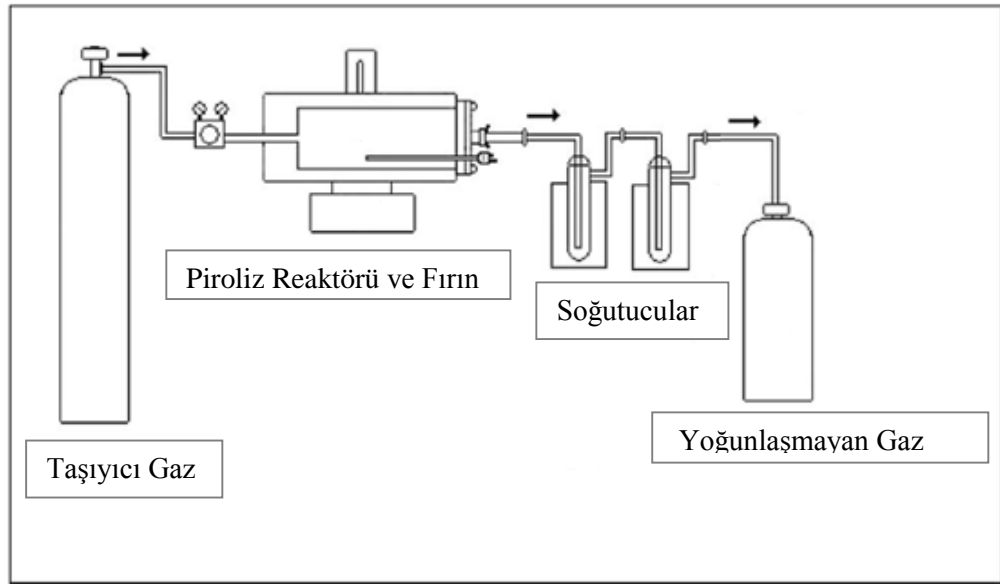
$(1 - \Delta V / \Delta V^* = \phi(E, T) \sim 0,58)$ , yaklaşımında 0,58 ile  $1 - \Delta V / \Delta V^*$  değiştirilmesiyle ve eşitlik 3.21'in basit integral formudur. Bu eşitlik daha fazla sadeleştirilerek aşağıdaki son halini almıştır [40,42];

$$\ln \left( \frac{\alpha}{T^2} \right) = \ln \left( \frac{k_0 R}{E} \right) + 0,6075 - \frac{E}{RT} \quad (3.22)$$

### 3.4 Sabit Yatak Piroliz Deneyleri

Çalışmada kullanılan sabit yatak reaktör (Magmatherm, Türkiye), TGA cihazına göre çok daha büyük miktarlarda örneğin pirolizini sağlamaktadır. TGA ve sabit yatak reaktörün (SYR) birlikte kullanılması biyokütle pirolizinin sistemli ve detaylı çalışmasına imkân tanımaktadır. SYR deney düzeneğinin şematik ve gerçek şekli, sırasıyla Şekil 3.1 ve 3.2'de gösterilmiştir. Piroliz deneyleri, elektrikli fırın içerisinde ısıtılan 2,5 cm çaplı ve 80 cm uzunluğundaki yatay paslanmaz çelik reaktör

kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deneylerde 5 g Antep fıstığı kabuğu çelik reaktör içerisine cam yünleri arasına yerleştirilmiştir. Deneye başlamadan önce reaktör içerisinden azot geçirilerek oksijen/hava ortamdan uzaklaştırılmıştır. Reaksiyon farklı sıcaklıklarda (450-650 °C) ve izotermal koşullarda gerçekleştirilmiştir. Deney sonucu elde edilen katı ürün biyo-kok diğer analizler için saklanmıştır. Deney boyunca da azot gazı kullanılarak oluşan uçucu maddeler reaktörden gaz fazında çıkıp 2 ayrı kaptaki soğutulmuş yaklaşık -10 °C sıcaklıktaki diklorometan (DKM) içerisinden geçirilmiştir. DKM içerisinde tutulan ve çözünen ürün biyo-yakıt olarak adlandırılmıştır. Tüm deneyler en az iki kez tekrarlanmıştır.



**Şekil 3.1.** Piroliz sistemi deney düzeneğinin akış şeması



**Şekil 3.2.** Piroliz sisteminin deney düzeneği

DKM içerisinde çözülmüş olan organik biyo-yakıt ise Döner Buharlaştırıcı (IKA RV 10) kullanılarak distile edilmiş ve çözücüden ayrılmıştır. Elde edilen sıvı ürününün iki fazdan meydana geldiği görülmüştür. Her iki faz da GC-MS ile analiz edilerek bileşimleri belirlenmiştir.

### **3.5 Analitik Yöntemler İle Ürünlerin Karakterizasyonu**

#### **3.5.1 FT-IR analiz**

Atık maddelerin reaktifliği ya da durum ve istikrarını, gelecekteki davranış ve malzemelerin emisyon potansiyeli hakkında bilgi almak için tespit edilebilirliği önemli özelliklerdir. Farklı kimyasal ve biyolojik parametreler atık malzemelerin organik maddenin yapısını tarif etmek için kullanılır. Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi genel bir şekilde atık maddelerin kimyası hakkında bilgi sağlar. Fonksiyonel gruplar olarak adlandırılan çeşitli gösterge bantları, bileşenleri veya metabolik ürünleri temsil etmektedir[18].

Piroliz sonucu elde edilen katı ve sıvı ürünlerin elementel analizleri ve üst ısı değerleri hizmet alımı yapılarak İnönü Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında belirlenmiştir. Her iki ürünün yapısal özellikleri FT-IR (Perkin Elmer

Spectrum Two, ABD) kullanılarak incelenmiştir. Elde edilen pikler yardımı ile ürünlerin içerdikleri fonksiyonel gruplar literatürde bulunan FTIR tabloları kullanılarak incelenmiştir [18,23,25,26].

### 3.5.2 GC-MS analiz

Elde edilen organik fazın tamamını GC-MS ile belirlemek, içerikte bulunan büyük moleküller ve distillenemeyen maddeler nedeniyle zordur. Bununla birlikte, biyo-yakıt analizinde hala en geçerli ve yaygın teknik GC-MS analizidir [30]. GC-MS sistemi, FID (Flame Ionization Dedector) dedektörlü gaz kromatografisine bağlanmış bir kütle spektrometresinden meydana gelmektedir.

Sıvı biyo-yakıt ürünü de Giresun Merkezi Araştırma Laboratuvarından hizmet alımı yapılarak incelenmiş ve içerdiği kimyasallar belirlenmiştir. Fırın ilk olarak 80 °C'ye ısıtılmıştır. Sonra 10 °C/dk ısıtma hızında 200 °C'ye yükseltilmiş, devamında 5 °C/dk ısıtma hızıyla 300 °C'ye sıcaklık çıkarılmıştır. Örneklerin analizi için gerekli süre 25 dk olarak optimize edilmiştir. Analizler için üç kolon kullanılmıştır. Bunlar 1.kolon, Agilent 19091S-433HP-5MS, %5 Phenyl Methyl Silox kolonu (30 m x 250 µm x 0,25 µm); 2.kolon, Agilent 1546.77564 (1,06 m x 180 µm x 0 µm) ve 3.kolon ise Agilent 1546.77942 (2,89 m x 180 µm x 0 µm) dir.

Ürün içerisindeki bileşikler, elde edilen kütle spektrumlarının cihazın kütüphanesinde bulunan veriler ile kıyaslanması sonucu belirlenmiştir.

### 3.5.3 TG-FTIR analiz

FT-IR spektrofotometresine bağlanmış bir termogravimetrik analiz cihazı, piroliz ile meydana gelen kütle kaybı sırasında oluşan uçucu maddelerin incelenmesinde kullanılmaktadır. Yaklaşık 10 mg örnek TGA' ya yüklenmiş ve 20 °C/dk ısıtma hızında inert azot atmosferinde 800 °C sıcaklığa kadar ısıtılmıştır. Gaz akış hızı 20 mL/dk olarak ayarlanmıştır. FT-IR cihazına bağlantı borusu, elektrikli ısıtıcı ile 200 °C'de tutulmuştur. Böylece oluşan uçucu maddelerin yoğunlaşmadan FT-IR cihazına ulaşması sağlanmıştır. Eş zamanlı FT-IR analizi ile oluşan piroliz gazları, elde edilen spektrum ile belirlenmiştir. FT-IR cihazında ölçüm aralığı 4000-400 cm<sup>-1</sup> olarak ayarlanmıştır.

Gaz ürünün bileşimide bu TG-FTIR (Perkin Elmer Pyris STA 600) cihazı ile Ondokuz Mayıs Üniversitesi Karadeniz İleri Teknoloji Araştırma Merkezinden hizmet alımı yapılarak belirlenmiştir.





## 4. BULGULAR ve TARTIŞMA

Bu çalışmada ülkemizde büyük miktarlarda üretilen ve endüstriyel bir tarım ürünü olan Antep fıstığının atık sert kabuğunun piroliz yöntemi ile yakıtlara dönüştürülmesi TGA ve SYR ile incelenmiştir. Termogravimetik analiz tekniği maddelerin piroliz ve yanma davranışlarının belirlenmesinde güçlü bir araçtır ve piroliz işleminin incelenmesinde gereklidir. Farklı örneklerin termogravimetrik analizlerinden elde edilen veriler ile literatür de verilmiş çeşitli matematiksel yöntemlerle incelenerek kinetik parametreler belirlenmiştir. Literatürde verilen Modifiye Kissinger-Akahira-Sunose, Ozawa-Flynn-Wall, Distributed Activation Energy modelleri kullanılarak örneklere ait piroliz aktivasyon enerjileri belirlenmiştir [34,35]. Ayrıca, fosil yakıt kullanımının azaltılması amacıyla Antep fıstığı atıkları, ülkemizde bol miktarda bulunan, ısıl değeri düşük linyit kömürü ile farklı oranlarda karıştırılmış ve kok üretimi için uygun karışım oranı belirlenmiştir.

### 4.1 Örneklerin Karakterizasyonu

#### 4.1.1 Yaklaşık ve elementel analiz

Örneklerin yaklaşık ve elementel analizleri sırasıyla Leco-CHNS ve oksijen bomba kalorimetresi (IKA C 200, Çin) ile yapılmıştır. Analiz sonuçları Çizelge 4.1'de verilmektedir. Deneyde kullanılan öğütülmüş Antep fıstığı kabuğu örneği de Şekil 4.1'de gösterilmiştir.

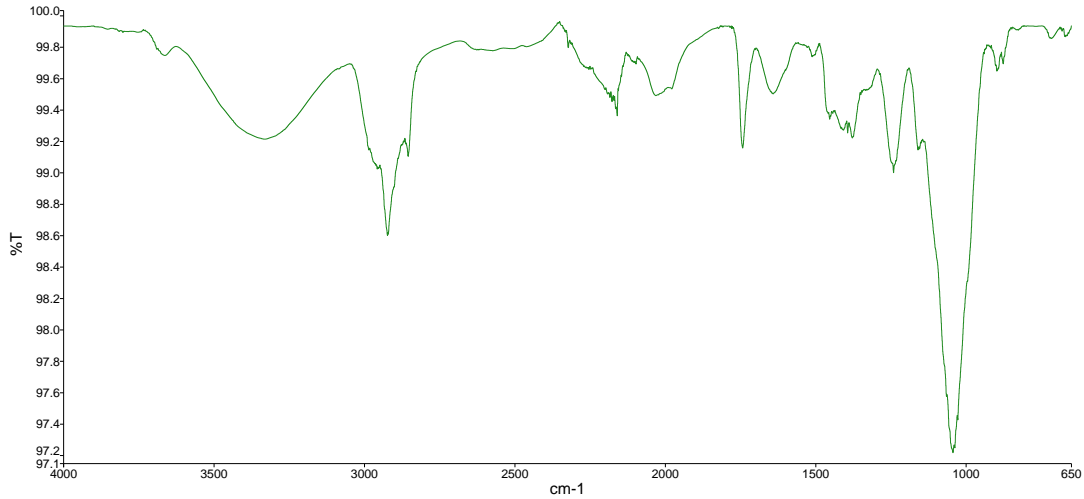


Şekil 4.1. Antep fıstığı kabuk örneği

**Çizelge 4.1.** Antep fıstığı ve kömürün yaklaşık ve elementel analizleri

	Antep fıstığı	Kömür
<i>Yaklaşık analiz (%)</i>		
Nem	6,8	8,37
Uçucu madde	78,1	50,01
Kül	1,9	26,21
Sabit karbon	13,2	15,41
<i>Elementel analiz</i>		
C	47,90	61,79
H	6,38	5,94
N	0,52	4,31
O	45,20	26,14
<i>Üst ısı değeri (MJ/kg)</i>	17,48	16,44

#### 4.1.2 FT-IR spektrumları



**Şekil 4.2.** Antep fıstığı ham örneğinin FT-IR spektrumları

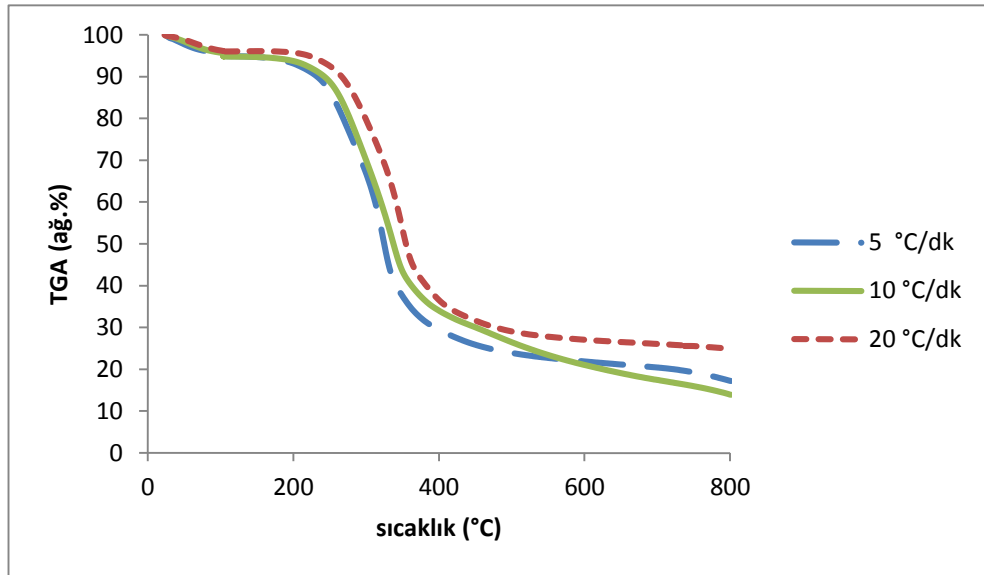
- Spektrumlarda 3350-3400  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülen geniş pik O-H bağları numunenin içerdiği nemi ve hidroksil gruplarının varlığını gösterir. 2923  $\text{cm}^{-1}$ 'de daha şiddetli pik alifatik metilen grubundaki ( $>\text{CH}_2$ ) C-H absorpsiyonlarına bağlanır [18]. 2150  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülen pik  $\text{N}\equiv\text{C}$  üçlü bağ gerilmesi olarak

tanımlanır. 1800-1650  $\text{cm}^{-1}$  arasındaki bölgede karbonil grupları görülmektedir. 1580 ve 1350  $\text{cm}^{-1}$ 'deki gerilmeler N=O çifte bağları göstermektedir. 1200  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik O-H bükülmesi fenollerin varlığını göstermektedir. Yaklaşık 1050  $\text{cm}^{-1}$ 'deki diğer pik ise yapıdaki primer alkolü tanımlar [25].

## 4.2 Örneklerin Termogravimetrik Analizi

### 4.2.1 Antep fıstığı kabuklarının termogravimetrik analizi

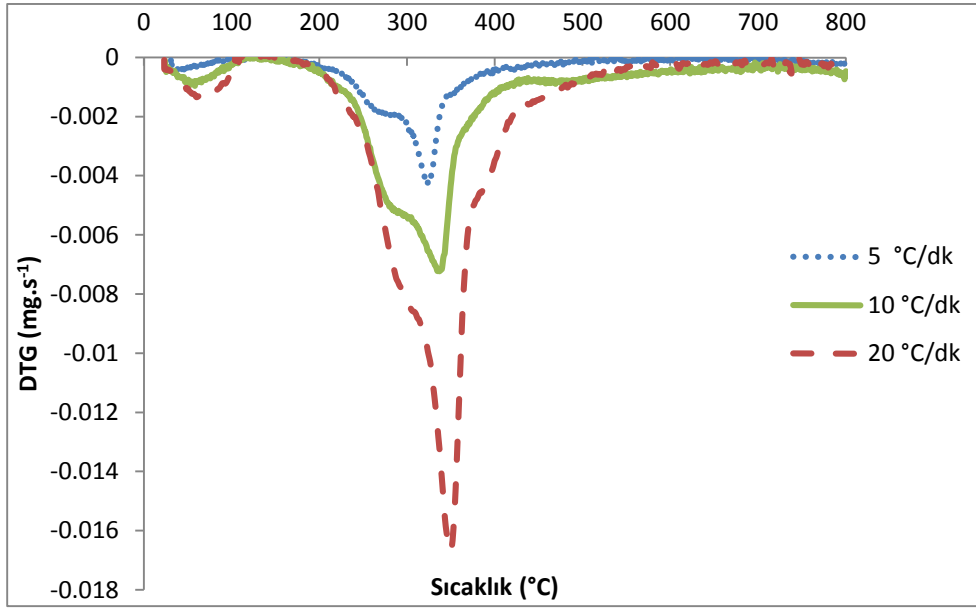
Antep fıstığı kabuk örneklerinin piroliz işlemi sırasındaki termal davranışları TGA cihazı ile farklı ısıtma hızlarında incelenmiştir. Termogravimetrik ölçümler 5, 10 ve 20  $^{\circ}\text{C}/\text{dk}$  ısıtma hızlarında gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.3'te görüldüğü gibi ısıtma hızları değişse de örneğin bozulma eğilimi değişmemiştir. Yaklaşık 450  $^{\circ}\text{C}$  sıcaklıktan sonra kütle değişimi oldukça azdır. TG eğrilerinin benzer olması, Antep fıstığı kabuk örneğinin bozulma reaksiyonunun ısıtma hızından bağımsız olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.3. 5, 10 ve 20  $^{\circ}\text{C}/\text{dk}$  ısıtma hızlarında AF kabuğunun TG eğrileri

TGA cihazı ile yapılan piroliz ya da yanma reaksiyonu incelemelerinde, DTG eğrileri reaksiyonun başlangıç, bitiş ve maksimum hıza eriştiği noktaların belirlenmesinde daha hassas sonuç verir. Şekil 4.4'te görüldüğü gibi, ısıtma hızının artması ile kütle kaybı hızı artmaktadır. Isıtma hızı 5 °C/dk iken 0,004 mg/s olan kütle kaybı hızı, ısıtma hızının 20 °C/dk 'ya artırılması sonucu 0,0165 mg/s olmuştur.

Isıtma hızının artması, piroliz reaksiyonunun başlangıç, bitiş ve maksimum sıcaklıklarını da değiştirmiştir.



Şekil 4.4. 5, 10 ve 20 °C/dk ısıtma hızlarında AF kabuğunun DTG eğrileri

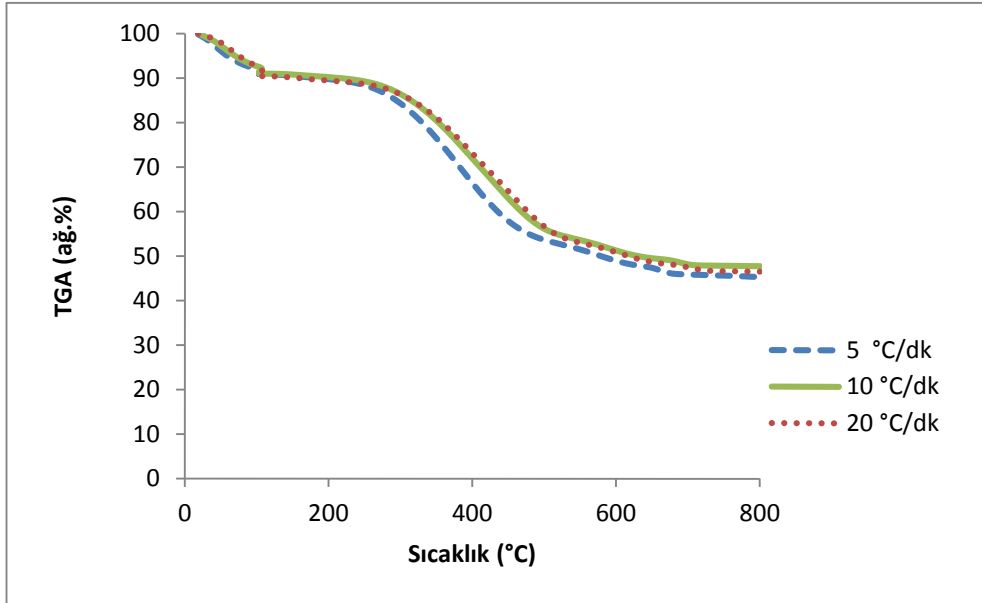
**Çizelge 4.2.** TG/DTG eğrilerinden Antep fıstığı kabukları için belirlenen bozunma reaksiyonu başlangıç( $T_{baş}$ ), bitiş( $T_{bit}$ ) ve pik( $T_p$ ) sıcaklık değerleri ve yüzde kütle kayıpları

$\beta$	$T_{baş}/^{\circ}C$	$T_{bit}/^{\circ}C$	$T_p/^{\circ}C$	Kütle kaybı %
5	223,4	390,16	330	60
10	224,05	420,11	340	61
20	224,74	477,97	350	65

Çizelge 4.2’de Antep fıstığı kabuğu piroliz reaksiyonuna ait sıcaklık değerleri gösterilmektedir. Antep fıstığının pirolizi 5 °C/dk da yapılan deneyde yaklaşık 223 °C’de başlamaktadır. Isıtma hızının artmasıyla başlangıç, bitiş sıcaklıkları ve pik sıcaklık değeri de artmıştır. Isıtma hızı, yüzde kütle kaybını az oranda etkilese de uçucu madde miktarında artış gözlenmiştir.

#### 4.2.2 Linyit kömürün termogravimetrik analizi

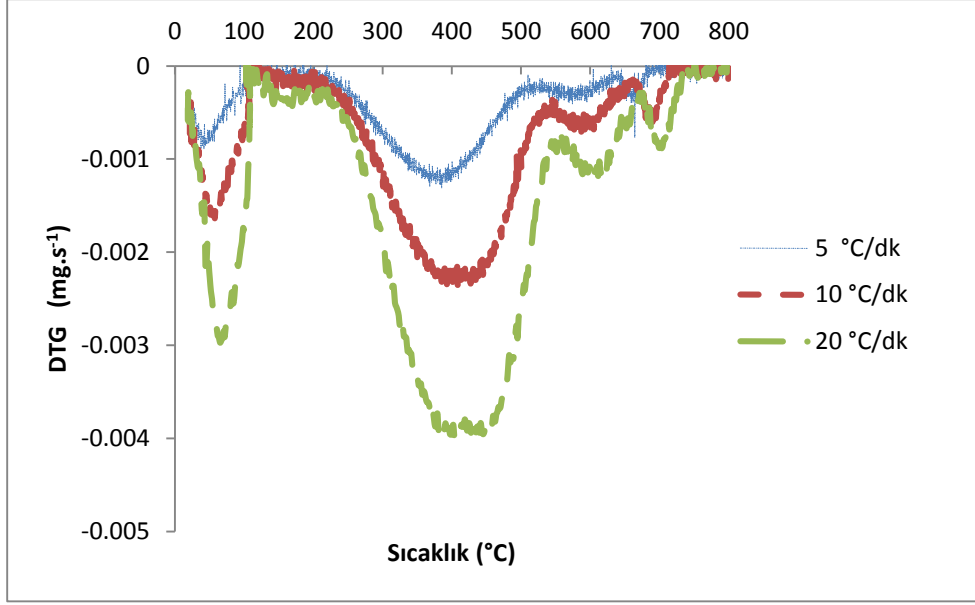
Termogravimetrik ölçümler kömür için de 5, 10 ve 20 °C/dk ısıtma hızlarında gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.5’de her ısıtma hızı için ağırlıkça bozunma yüzdeleri verilmiştir. Şekilde de görüldüğü gibi ısıtma hızları değişse de örneğin bozulma eğilimi değişmemiştir. Yaklaşık 500 °C sıcaklıktan sonra kütle değişimi oldukça azdır. TG eğrilerinin benzer olması, kömür örneğinin bozulma reaksiyonunun ısıtma hızından bağımsız olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.5. 5, 10 ve 20 °C/dk ısıtma hızlarında kömürün TG eğrileri

Şekil 4.6’da ise kömürün bozunma davranışını gösteren DTG eğrileri verilmiştir. Daha hassas sonuçların gözüktüğü bu şekilde de ısıtma hızının artması ile kütle kayıp hızı artmaktadır. Isıtma hızı 5 °C/dk’dan 20 °C/dk’ya artarken kütle kayıp hızında da artış olmuştur.

Isıtma hızının artması, piroliz reaksiyonunun başlangıç, bitiş ve maksimum sıcaklıklarını da değiştirmiştir.



**Şekil 4.6.** 5, 10 ve 20 °C/dk ısıtma hızlarında kömürün DTG eğrileri

Yukarıdaki şekillerden kömürün bozunmasının gerçekleştiği sıcaklık aralıkları ve bu sıcaklıklardaki kütle kayıpları, bozunmanın tam gerçekleştiği pik sıcaklığı ve piroliz sıcaklığı Çizelge 4.3'te verilmiştir.

**Çizelge 4.3.** TG/DTG eğrilerinden kömür için belirlenen bozunma reaksiyonu başlangıç( $T_{baş}$ ), bitiş( $T_{bit}$ ) ve pik( $T_p$ ) sıcaklık değerleri ve yüzde kütle kayıpları

$\beta$	$T_{baş}/^{\circ}C$	$T_{bit}/^{\circ}C$	$T_p/^{\circ}C$	Kütle kaybı %
5	225,92	510,86	390	54
10	251,04	525,16	410	56
20	260,59	550,31	435	60

Çizelge 4.3'te görüldüğü gibi kömürün bozulması 5 °C/dk da yapılan deneyde yaklaşık 225 °C'de başlamaktadır. Isıtma hızının artmasıyla başlangıç ve bitiş sıcaklıkları yükselmiş ve pik sıcaklık değeri de artmıştır. Isıtma hızı, yüzde kütle kaybını çok büyük oranda etkilemese de uçucu madde miktarında artış gözlenmiştir.

### **4.2.3 Antep fıstığı kabuğu, kömür ve farklı oranlarda karışımlarının termogravimetrik analizi**

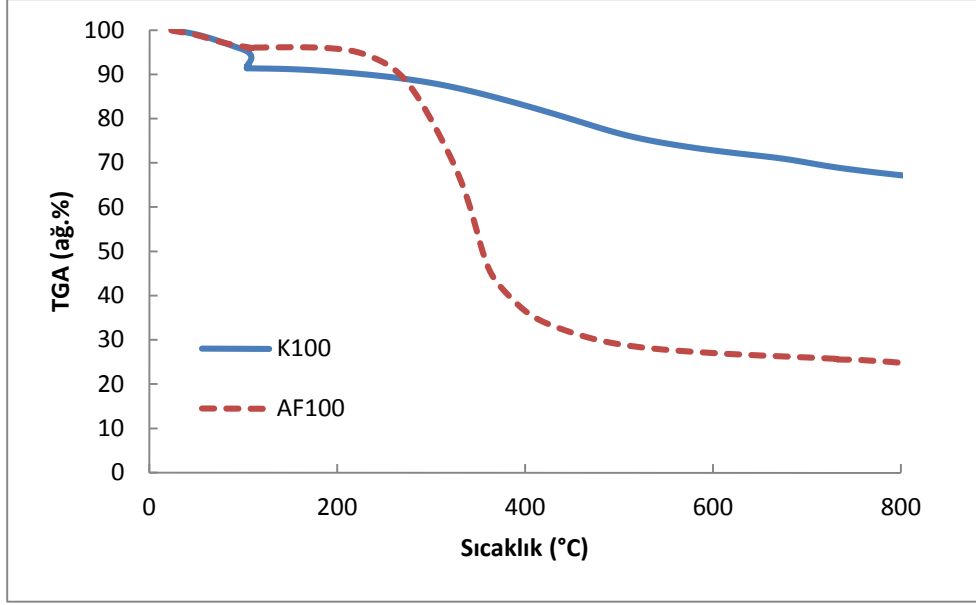
Fosil yakıtların, artan enerji talebi ile tüketim hızının artması, bu kaynakların yakın gelecekte tükenmesine neden olacaktır. Ayrıca, fosil yakıt kullanımına bağlı sera gazı yayılımı gibi çevre sorunları da bu kaynakların tüketimi ile ilgili önemli bir sorundur. Bu nedenle bu kaynakların kullanımının azaltılması ve alternatif yakıtlar kullanılması günümüzde önemli bir konu haline gelmiştir.

Birlikte piroliz, bu açılardan yararlı bir yöntemdir. Birlikte piroliz, hammadde olarak iki ya da daha fazla maddeleri içeren prosesdir. Birçok çalışmada yakıtın kalorifik değerini artırma, su içeriğinin azaltılması ve yakıt verimini artırma gibi piroliz yakıtının karakterlerini geliştirmek için birlikte piroliz yöntemi kullanılmıştır [29]. Birlikte piroliz ile harcanan fosil yakıt miktarının azaltılması mümkündür. Ayrıca bunun sonucu olarak, çevre ile ilgili problemlerde azaltılabilir. Birlikte piroliz işleminde her ne kadar biyokütlenin düşük enerji içeriği, ısıl değerinde azalmasına neden olsa da, biyokütlenin oksijen içeriği daha verimli ve etkin bir yanma sağlayabilir. Ayrıca alkali metal içeriğinden dolayı biyokütle, birlikte yanma ya da piroliz işleminde katalitik etki gösterilebilir.

Enerji tedarikinde lignoselülozik biyokütlenin termokimyasal dönüşümü ile ilgili yaygın uygulamalar, biyokütlenin mevsimsel kullanılabilirliği, heterojenliği gibi nedenlerle sınırlıdır. Kömür ve biyokütlenin birlikte termokimyasal dönüşümü bu engellerin üstesinden gelebilir ve aynı zamanda çevre dostu yolla kömür kullanır.

Lignoselülozik biyokütlenin heterojenliği ve geniş çeşitleri nedeniyle pirolitik özellikleri ve kinetik analizinde farklı sonuçlar elde edilebilir. Birlikte piroliz sırasında kömür ile biyokütlenin karışımında bireysel bileşenlerin pirolitik ve kinetik davranışları, birlikte piroliz mekanizması hakkında bilgi kazanmak için büyük önem taşımaktadır [48].

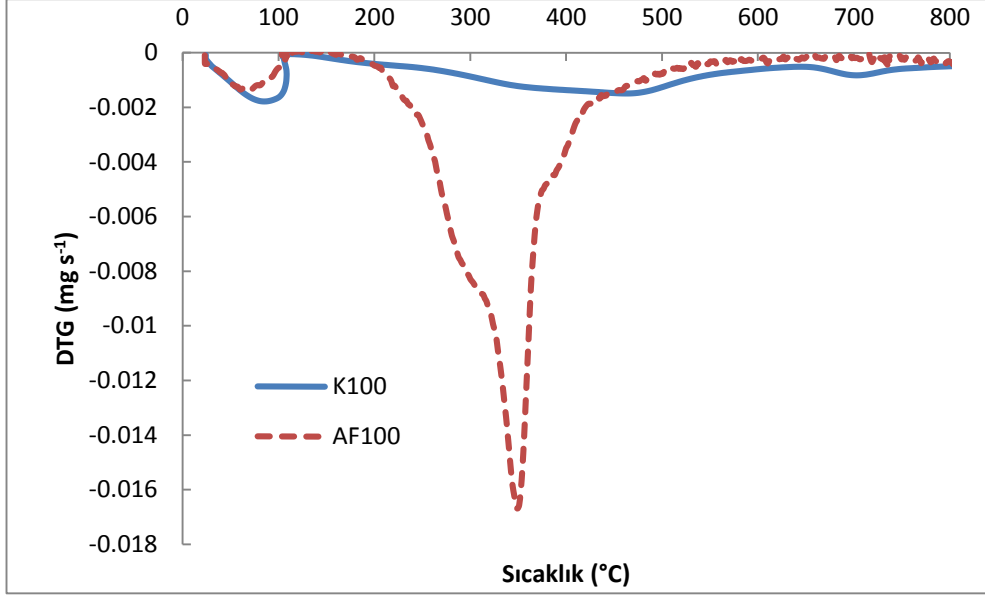
Bu kapsamda da Antep fıstığı kabuğu, kömür ve bunların farklı oranlarda karışımlarının 20 °C/dk ısıtma hızında kinetik davranışları incelenmiştir. Karışım oranlarının etkisi belirlenmiştir. Karışım oranları %80 kömür - %20 Antep fıstığı, %60 kömür - %40 Antep fıstığı, %40 kömür - %60 Antep fıstığı ve %20 kömür - %80 Antep fıstığı olarak ayarlanmıştır.



**Şekil 4.7.** Azot atmosferi altında kömür ve Antep fıstığının TG eğrileri

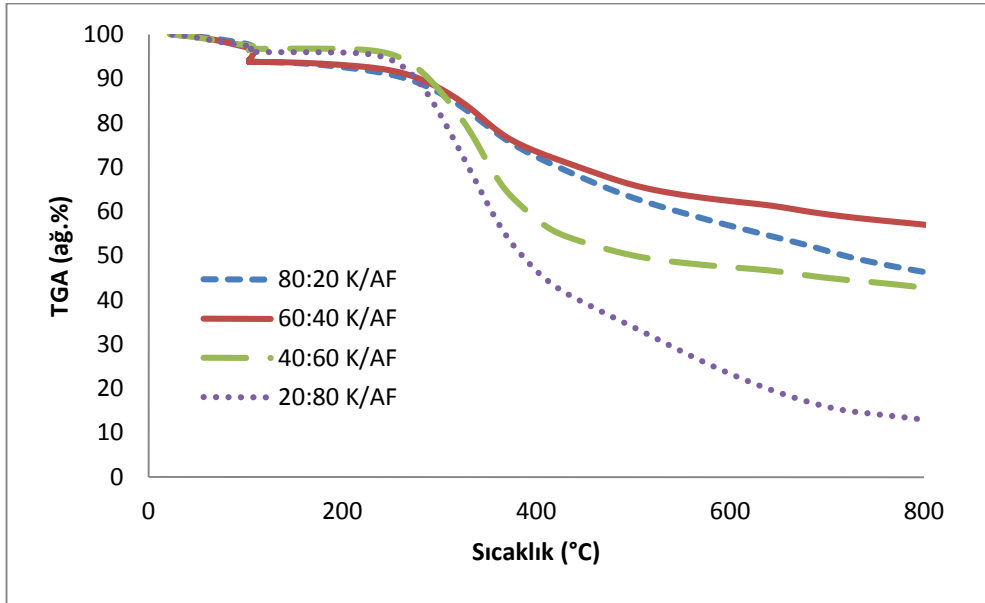
Şekil 4.7’de gösterildiği gibi piroliz işleminde uçucu madde kaybı bir biyokütle türü olan Antep fıstığı atıklarında kömüre göre çok fazladır. Bunun nedeni olarak biyokütlenin zayıf bağlar içermesi, organik bileşen miktarının fazlalığı gösterilebilir. Piroliz işlemi sonucu kalan madde miktarları kıyaslandığında kömür pirolizinden geriye çok daha fazla madde kaldığı görülmektedir. Kömür içerisinde bulunan inorganik maddelerin miktarı piroliz işlemi sonucu kalan kokun miktarını arttırmıştır. Bu inorganik maddeler, daha sonra olası bir yakma işleminde büyük oranda kül oluşumuna neden olmakta, bu da yanma veriminin düşmesi ve fırınlar içerisinde tortulaşma gibi problemlere neden olabilir.





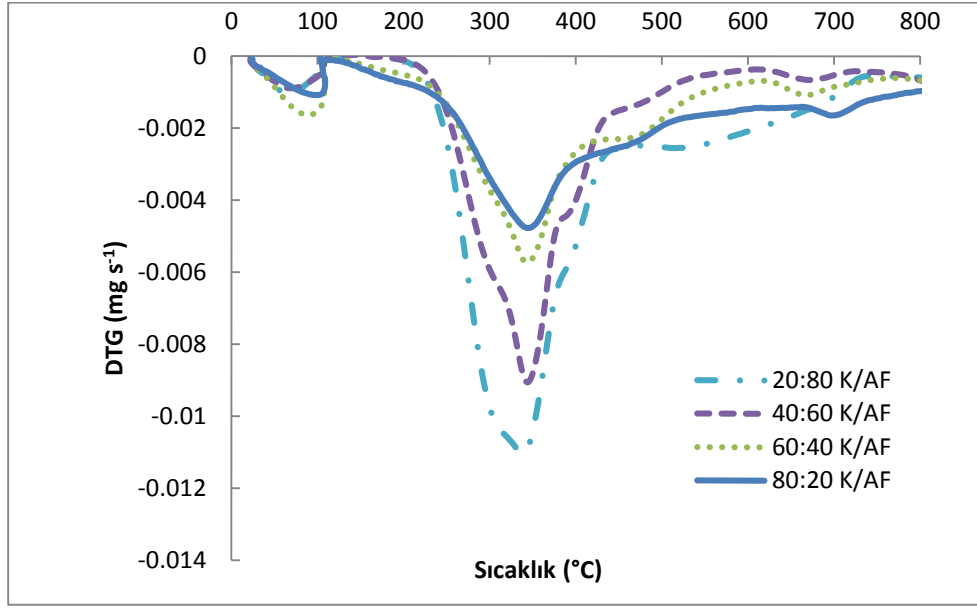
**Şekil 4.8.** Azot atmosferi altında kömür ve Antep fıstığının DTG eğrileri

Şekil 4.8’de piroliz reaksiyonunun gerçekleştiği ana basamak net şekilde görülmektedir. Yapılarındaki farklardan dolayı, Antep fıstığının bozunma hızı kömürden oldukça yüksektir. Uçucu madde kaybı, Antep fıstığında büyük oranda yaklaşık 200-400 °C sıcaklıkları arasında hızlı bir şekilde gerçekleşmiştir. Bununla beraber, kömürün piroliz reaksiyon hızı oldukça yavaştır. Kömürün yapısında bulunan C=C bağları, biyokütlenin içerdiği bağlara göre daha güçlü olması buna sebep olarak gösterilebilir.



**Şekil 4.9.** Azot atmosferi altında kömür ve Antep fıstığı karışımlarının TG eğrileri

Şekil 4.9’da azot atmosferi altında farklı oranlardaki kömür ve Antep fıstığı karışımlarının 20 °C/dk ısıtma hızı kullanılarak gerçekleştirilen piroliz işlemi için TG eğrileri görülmektedir. Genel olarak, kömür miktarının artması ile kalan kütle miktarında da artış görülmüştür. Bununla birlikte 60:40 K/AF örneğinden kalan madde miktarı 80:20 K/AF örneğine göre daha fazladır. Birlikte piroliz işleminde, komponentler arasında meydana gelen sinerjistik etkileşimler bu farklılığa neden olabilir.



**Şekil 4.10.** Azot atmosferi altında kömür ve Antep fıstığı karışımlarının DTG eğrileri

Şekil 4.10’da farklı oranlardaki kömür-Antep fıstığı karışımlarının birlikte pirolizden elde edilen DTG eğrileri görülmektedir. Kömür miktarının artması, piroliz reaksiyon hızını azaltmıştır. En yüksek piroliz hızı 20:80 K/AF için (yaklaşık -0,012 mg/s) gözlenirken, kömür miktarının karşımada artması ile reaksiyon hızı azalmıştır. 80:20 K/AF için, maksimum kütle kayıp hızı yaklaşık -0,005 mg/s olarak belirlenmiştir.

**Çizelge 4.4.** TG/DTG eğrilerinden Antep fıstığı kabukları ve kömürün farklı oranlarda karışımları için belirlenen bozunma reaksiyonu başlangıç( $T_{baş}$ ), bitiş( $T_{bit}$ ) ve pik( $T_p$ ) sıcaklık değerleri ve yüzde kütle kayıpları

Karışım oranları	$T_{baş}/^{\circ}C$	$T_{bit}/^{\circ}C$	$T_p/^{\circ}C$	Kütle kaybı %
% 100 Kömür	229,74	598,85	453,25	29,27
% 80 Kömür-%20 Antep fıstığı kabuğu	241,03	523,07	343,73	48,22
% 60 Kömür-%40 Antep fıstığı kabuğu	241,85	459,79	344,16	38,04
% 40 Kömür-%60 Antep fıstığı kabuğu	237,57	444,23	343,24	54,64
% 20 Kömür-%80 Antep fıstığı kabuğu	220,74	436,33	336,23	82,29
%100 Antep fıstığı kabuğu	224,74	477,97	347,71	71,05

Çizelge 4.4 TG/DTG eğrilerinden Antep fıstığı kabukları ve kömürün farklı oranlarda karışımları için belirlenen bozunma reaksiyonu başlangıç ( $T_{baş}$ ), bitiş ( $T_{bit}$ ) ve pik( $T_p$ ) sıcaklık değerleri ve yüzde kütle kayıplarını göstermektedir. Reaksiyonun başlangıç sıcaklıkları birbirine yakın olup çok büyük bir fark gözlenmemiştir. Başlangıç sıcaklıkları yaklaşık olarak 220-240 °C arasındadır. Bununla birlikte, değişen karışım oranı ile piroliz reaksiyonlarının bitiş sıcaklıkları ve pik sıcaklık değerleri önemli ölçüde değişmiştir. Örneğin, kömür oranının karışımdaki miktarı arttıkça, reaksiyon bitiş sıcaklıkları artmaktadır. Buna sebep olarak kömürün tek başına bozunmasının yaklaşık 600 °C'de bitmesi, buna karşılık Antep fıstığı kabuğunun yaklaşık 478 °C'de bitmesi gösterilebilir. Kütle kayıp oranları ise Antep fıstığının miktarının artması ile artış eğilimindedir. Bununla birlikte 80:20 K/AF karışım oranında elde edilen uçucu madde miktarı, 60:40 K/AF oranına göre daha fazladır. Bunun nedeni olarak Antep fıstığının bileşimde bulunan alkali metallerin katalitik etkisi sonucu meydana gelen bir sinerjik etkileşim gösterilebilir.

Çoğu araştırmacılarda birlikte piroliz sırasında bu sinerji etkisinin varlığında aynı fikirdelerdir. Ancak, sinerjik etkilerdeki mekanizmalar hala çok anlaşılır ve açık değildir [48]. Ayrıca, biyokütle/fosil yakıtların birlikte termokimyasal dönüşümü sırasında sinerjik etkiler üzerindeki çalışmalar kısıtlı, şaşırtıcı ve farklı sonuçlara yol açmıştır [49].

Sinerjik etki, yakıtın kalite ve miktarındaki tüm iyileştirmeler için ilgili temel faktördür. Sinerjik etkiler, birlikte piroliz reaksiyonu sırasında köklü etkileşimler yoluyla elde edilebilir. Johannes'e göre, pozitif ya da negatif sinerji olarak adlandırılan veriler, bileşenlerin etkileşimi ve türü, piroliz süresi, sıcaklık ve ısıtma hızı, oluşan uçucuların giderilmesi, katalizörler ve hidrojen vericilere bağlıdır.

Bu faktörler arasında, hammadde karışımlarının türleri, sinerjik etkilerin önemli açıdan etkileyen en önemli faktördür. Böylece birlikte pirolizde sinerjik etkiler çeşitlendirilebilir [29].

### 4.3 Kinetik Analiz

İzo-dönüşümsel metot, aktivasyon enerjisinin, reaksiyon mekanizmasından bağımsız bir şekilde tahminini sağlar. Bu yöntemde, aktivasyon enerjisi,  $G(\alpha)$  fonksiyonunun ön bilgisi olmadan hesaplanabilir. MKAS, OFW ve DAEM yöntemleri izotermal olmayan piroliz deneyler için kinetik parametreleri tahmin etmek için bu çalışmada kullanılmıştır. MKAS, OFW ve DAEM yöntemleri, aktivasyon enerjisini hesaplamak için en az üç ısıtma hızında TGA verilerini kullanır. Bu yöntemler aktivasyon enerjisini hesaplamak için literatürde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu yöntemler kullanılarak yapılan hesaplamalar aşağıdaki bölümlerde verilmiştir [38].

#### 4.3.1 Antep fıstığı kabuklarının piroliz kinetiği

Biyokütle oldukça kompleks karışımlar oldukları için tek bozunma sıcaklığından ve aktivasyon enerjisinden bahsetmek zordur. Bundan dolayı literatürde yapılan çalışmalarda aktivasyon enerjilerini hesaplamak için çeşitli modeller kullanılmıştır. Aşağıda bu çalışmada kullanılan modellerin denklemleri verilmiştir:

MKAS yöntemi [41];

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^{1.92}}\right) = \ln\left[\frac{AE_a}{Rg(\alpha)}\right] - 1.008\frac{E_a}{RT} \quad (4.1)$$

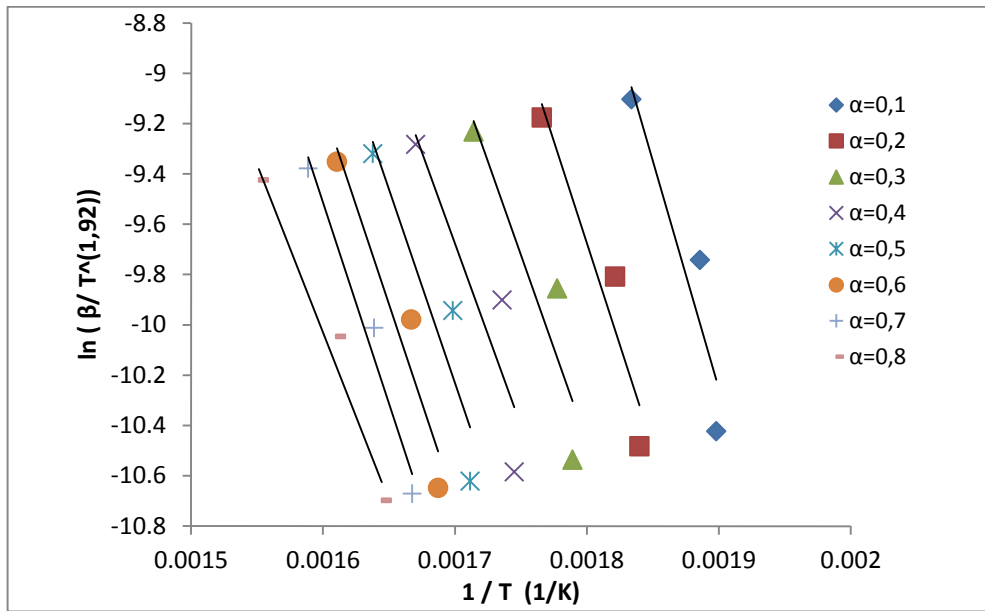
OFW yöntemi [35];

$$\log(\beta) = \log \left[ \frac{AE}{Rg(\alpha)} \right] - 2,315 - 0,457 \frac{E}{RT} \quad (4.2)$$

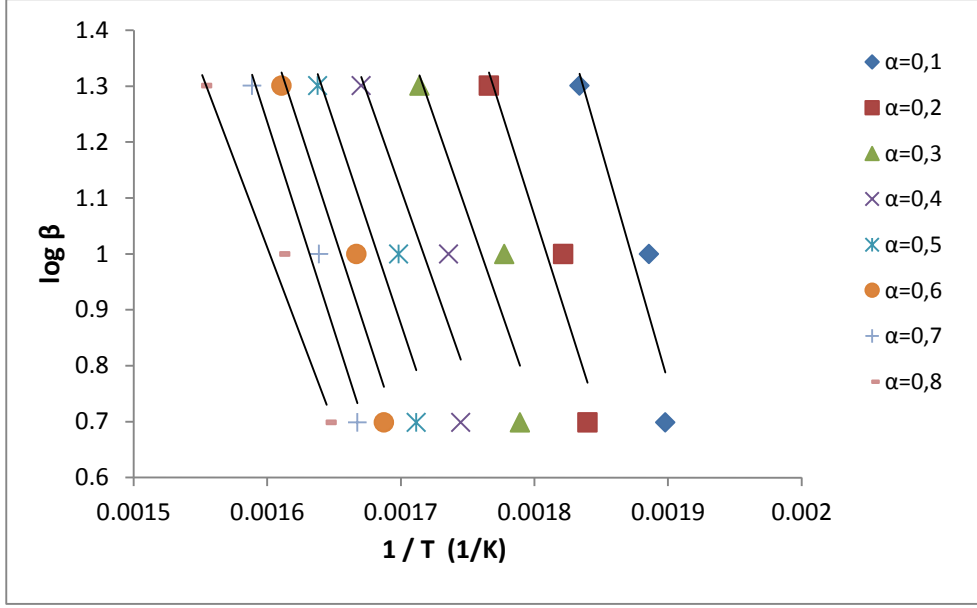
DAEM yöntemi [34];

$$\ln \left( \frac{\alpha}{T^2} \right) = \ln \left( \frac{k_0 R}{E} \right) + 0.6075 - \frac{E}{RT} \quad (4.3)$$

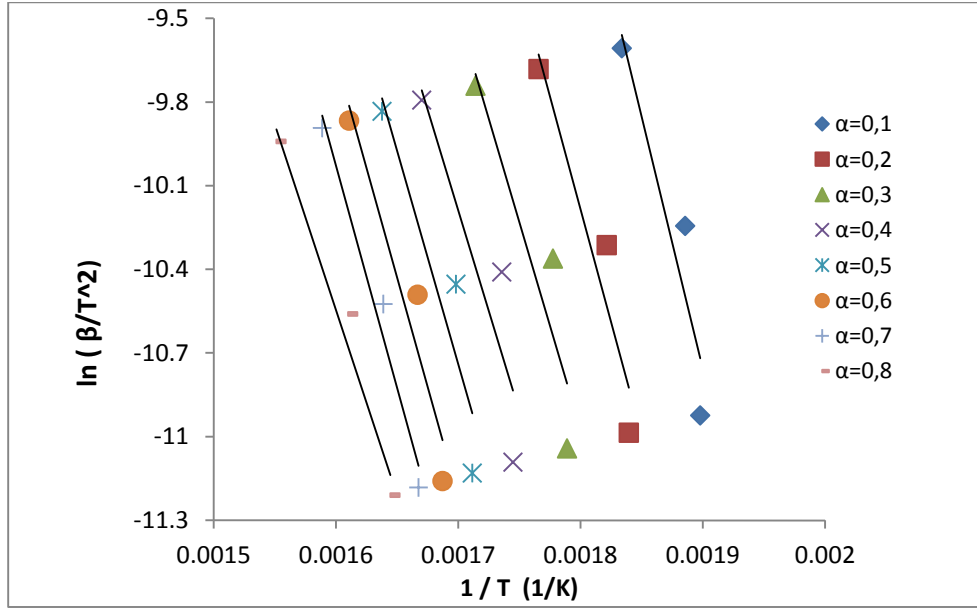
Yukarıdaki denklemlerde her ters sıcaklık değeri için (1/T (1/K)) denklemlerin sol tarafı grafiğe geçirilerek bu grafiklerin eğimlerinden dönüşüm oranları için aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Bu modellerin grafikleri aşağıdaki şekillerde verilmiştir.



Şekil 4.11. Azot atmosferi altında Antep fıstığının MKAS model kinetik grafiği



Şekil 4.12. Azot atmosferi altında Antep fıstığının OFW model kinetik grafiği



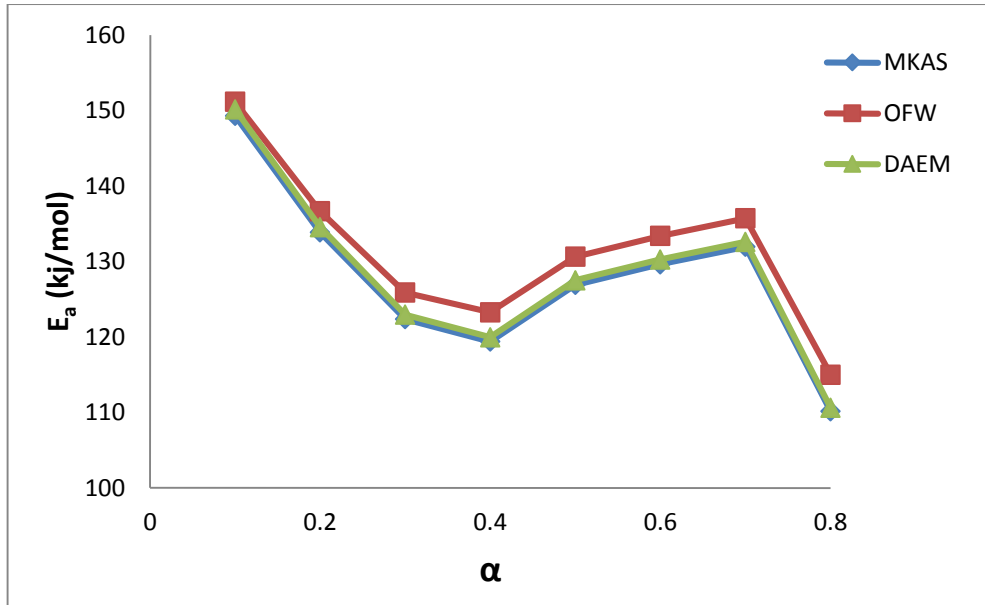
Şekil 4.13. Azot atmosferi altında Antep fıstığının DAEM model kinetik grafiği

MKAS yönteminde eğim ( m ) ,  $m= -1,008 E_a/R'$  ye OFW yönteminde eğim  $m= -0,457 E_a/R'$  'ye ve DAEM yönteminde de  $m=- E_a/R'$  ' ye eşittir. Buradan hesaplanan her dönüşüm oranındaki  $E_a$  değerleri ve ortalama değeri Çizelge 4.5'de verilmiştir.

**Çizelge 4.5.** Farklı dönüşüm ( $\alpha$ ) değerlerinde elde edilen Antep fıstığı kabuğunun aktivasyon enerjisi (kJ/mol) değerleri

E <sub>a</sub> değerleri (kJ/mol)			
$\alpha$	MKAS	OFW	DAEM
0,1	149,3	151,2	150,2
0,2	133,7	136,7	134,6
0,3	122,4	125,9	122,9
0,4	119,4	123,3	119,9
0,5	126,9	130,6	127,5
0,6	129,6	133,4	130,3
0,7	131,9	135,7	132,6
0,8	110,1	115,0	110,6
ortalama	127,9	131,5	128,3

Bu üç yöntemden de hesaplanan ortalama aktivasyon enerjileri Şekil 4.14'te de görüldüğü gibi birbirlerine yakınlığıyla iyi bir sonuç vermiştir. Bu yakınlık hesaplamaların güvenilirliğini doğrular ve bu yöntemlerin tahmin gücünü göstermektedir.

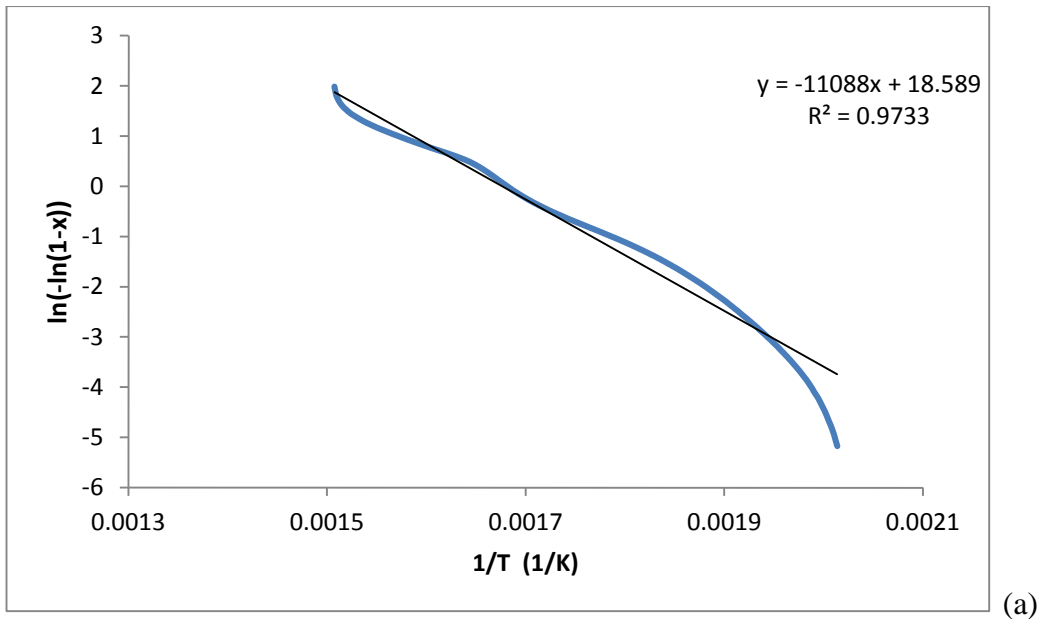


**Şekil 4.14.** Üç farklı yöntem için her dönüşüm oranına karşılık aktivasyon enerjileri

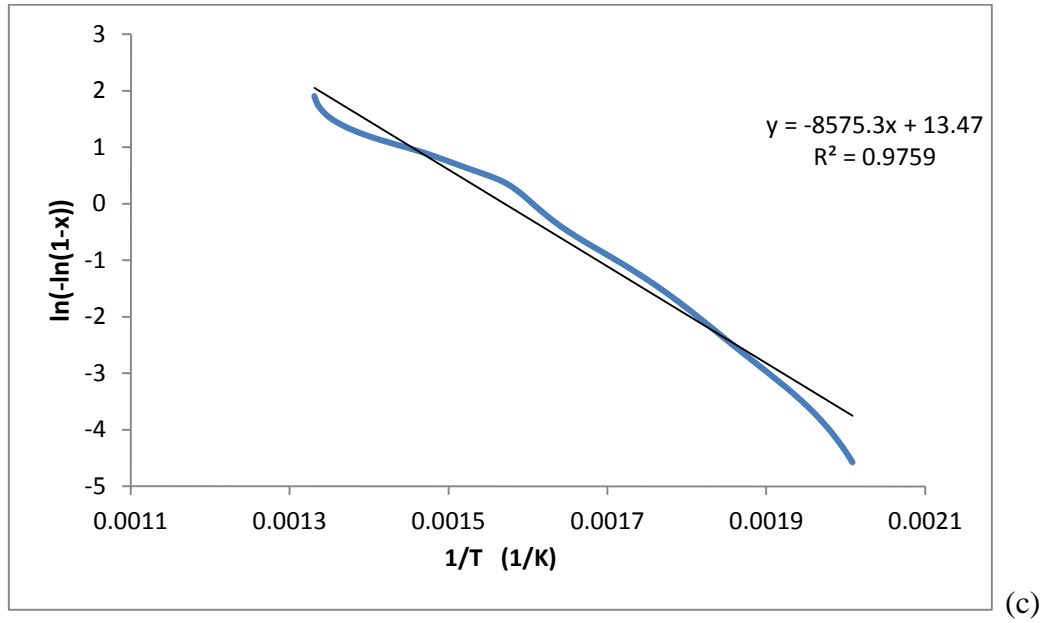
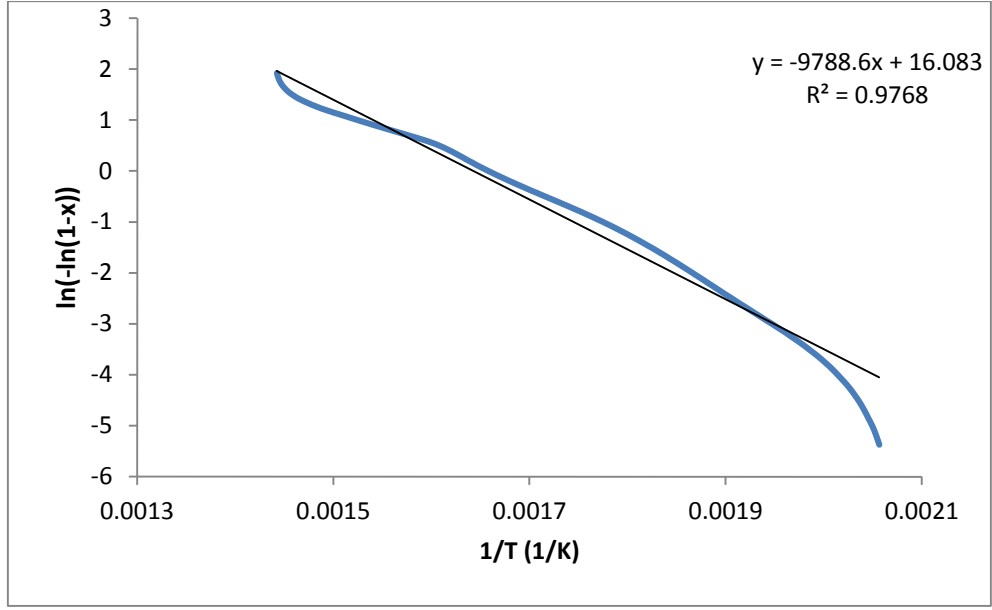
Şekil 4.14'te görüldüğü gibi aktivasyon enerjisi artan dönüşüm oranı ile 0,4'e kadar düşüş göstermiştir. Düşük sıcaklıklarda ulaşılan bu dönüşüm hemiselülozun bozulmasından kaynaklanmaktadır. Hemiselüloz, selüloza göre daha zayıf bir yapıda olup aktivasyon enerjisinin düşüşü bu şekilde açıklanabilir. 0,4 dönüşüm oranından sonra selüloz bozunması başlamıştır. Selülozün kararlı ve sert yapısından dolayı piroliz reaksiyonunun aktivasyon enerjisi artmıştır. Ayrıca ligninin pirolizi diğer bileşenlerle paralel yürümekte olup dönüşümün 0,6'dan yüksek olduğu bölümdeki yüksek aktivasyon enerjisi lignin pirolizi ile açıklanabilir. Madde bozunumunun büyük oranda tamamlandığı 0,8 dönüşüm oranında aktivasyon enerjisinde düşme gözlenmiştir.

Biyokütle saf madde değildir. İçersinde bulunan bazı maddelerin bozunmaları farklı sıcaklıklarda gerçekleşir. Dolayısıyla biyokütlenin bozunmasında tek bir aktivasyon enerjisinden bahsetmek mümkün değildir. Dönüşüm oranlarıyla birlikte aktivasyon enerjileri de değişir. Aktivasyon enerjilerinin ortalama değeri belirlenir, çünkü Arrhenius sabiti belirlenirken tek bir  $E_a$  değerine ihtiyaç vardır. Katının termal bozunması birinci dereceden bir reaksiyon olarak düşünülmektedir. Aktivasyon enerjilerinin ortalama değeri belirlenir, çünkü Arrhenius sabiti belirlenirken tek bir  $E_a$  değerine ihtiyaç vardır. Aşağıdaki formüle göre grafikler çizilerek kayma noktasındaki değerden  $\ln [(A \times R \times T^2) / (\beta \times E_a)]$ , A değeri hesaplanır. x değeri dönüşüm değerleridir [57,58].

$$\ln(-\ln(1-x)) = -\left(\frac{E_a}{R}\right) \times \left(\frac{1}{T}\right) + \ln\left(\frac{A \times R \times T^2}{\beta \times E_a}\right) \quad (4.4)$$







**Şekil 4.15.** Antep fıstığı için farklı ısıtma hızlarında  $1/T$ 'ye karşı  $\ln(-\ln(1-x))$ ' in Arrhenius grafikleri. (a)  $\beta=5$  °C/dk , (b)  $\beta= 10$  °C/dk, (c)  $\beta= 20$  °C/dk

**Çizelge 4.6.** Farklı yöntemler kullanılarak elde edilen aktivasyon enerjileri ve Arrhenius yöntemi ile farklı ısıtma hızlarında ( $\beta$ ) Antep fıstığı kabuğu örneklerinin Arrhenius sabiti (A) değeri

Yöntem	MKAS	OFW
$\beta/C \text{ dk}^{-1}$	$A/\text{dk}^{-1}$	$A/\text{dk}^{-1}$
5	9,67E+07	9,94E+07
10	1,48E+07	1,52E+07
20	1,76E+06	1,81E+06
ortalama	3,78E+07	3,88E+07

Bu iki yöntemle de hesaplanan A değerlerinin yakınlığı bir kez daha yöntemlerin güvenilirliğini göstermektedir.

DAEM yönteminde ise biraz daha farklı şekilde  $k_o$  değeri hesaplanmaktadır. Şekil 4.13'te her doğrunun eğiminden hesaplanan  $E_a$  değerleri daha önce Çizelge 4.5'de verilmiştir. DAEM formülündeki kayma noktasını gösteren  $\ln((k_o \times R)/E_a) + 0,6075$  den  $k_o$  değerleri hesaplanır ve ortalama bir  $k_o$  değeri bulunur [34,40,42].

$$E_a = -m \times R \quad (4.5)$$

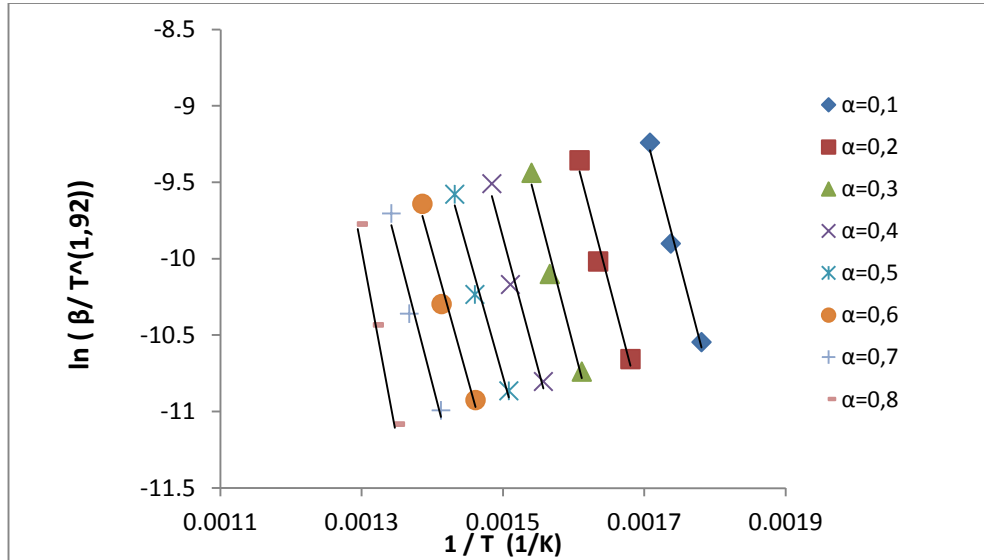
$$k_o = -m \times e^{b-0.6075} \quad (4.6)$$

**Çizelge 4.7.** DAEM yöntemi ile hesaplanan  $E_a$  ve  $k_o$  değerleri

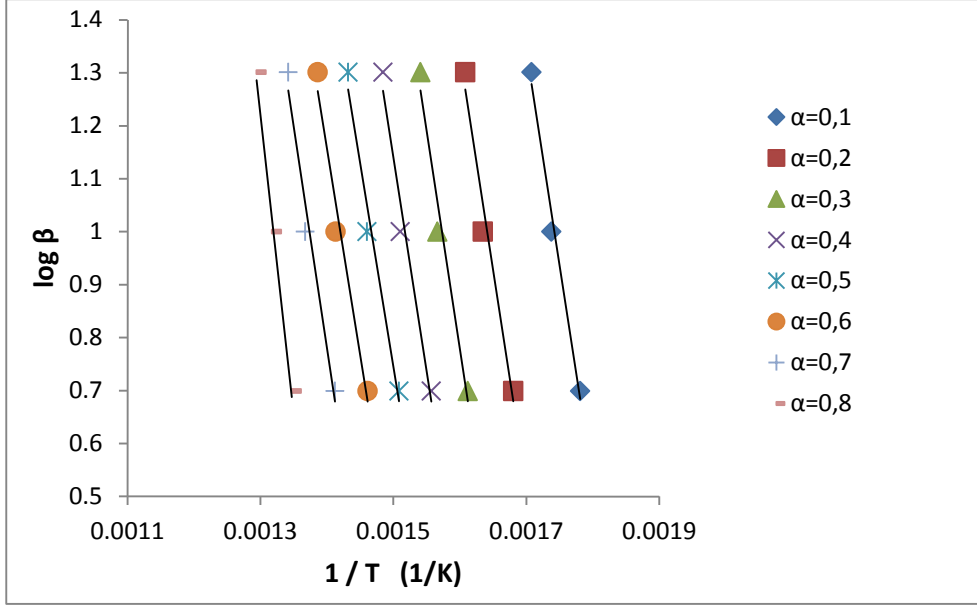
$\alpha$	$E_a$ /kJ/mol)	$k_o$ (dk <sup>-1</sup> )
$\alpha=0,1$	150,2	1,678E+14
$\alpha=0,2$	134,6	1,50E+12
$\alpha=0,3$	122,9	5,044E+10
$\alpha=0,4$	119,9	1,332E+10
$\alpha=0,5$	127,5	3,814E+10
$\alpha=0,6$	130,3	4,393E+10
$\alpha=0,7$	132,6	4,626E+10
$\alpha=0,8$	110,6	3,34E+08
ortalama	128,3	2,119E+13

#### 4.3.2 Linyit kömürün piroliz kinetiği

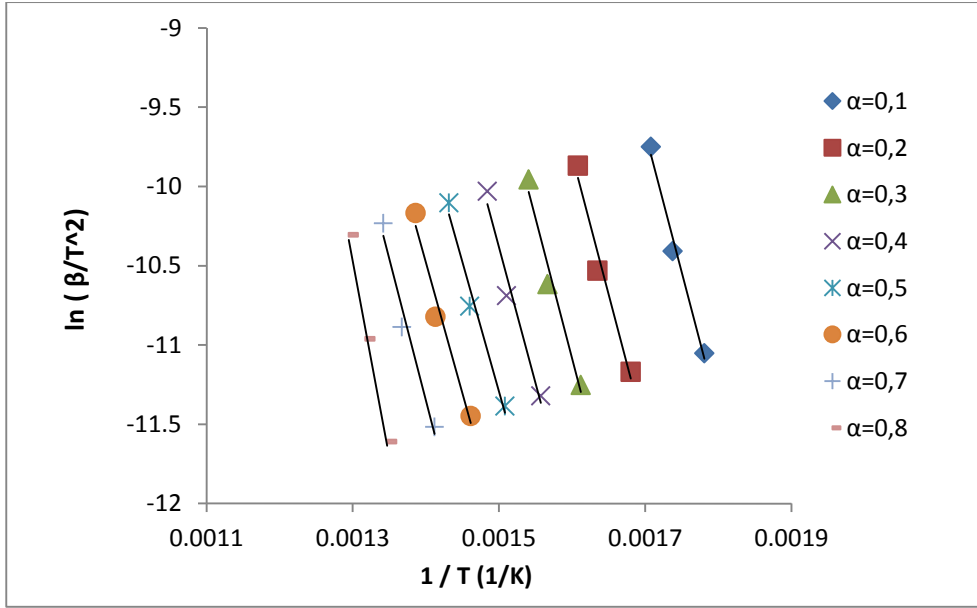
Bölüm 4.3.1’de Antep fıstığı kabuğu için yapılan hesaplamaların aynısı kömür için sırasıyla yapılmıştır.



**Şekil 4.16.** Azot ortamında kömür için MKAS modelin kinetik grafiği



**Şekil 4.17.** Azot ortamında kömür için OFW modelin kinetik grafiği



**Şekil 4.18.** Azot ortamında kömür için DAEM model kinetik grafiği

Yukarıdaki üç şekilden sırasıyla bu yöntemlerle şu şekilde aynı hesaplamalar yapılmıştır:

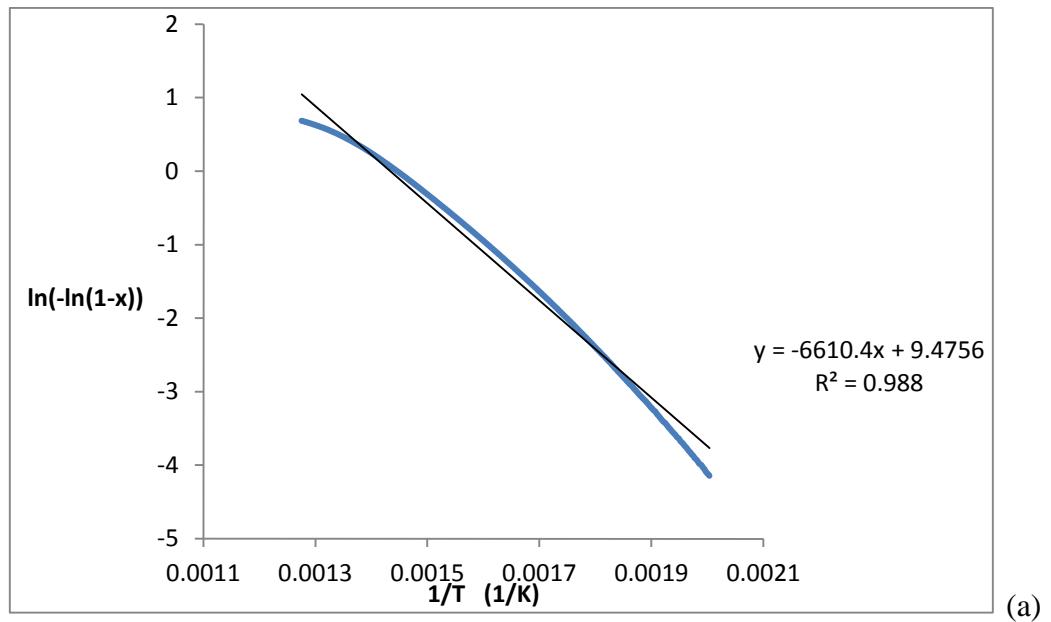
MKAS yönteminde eğim (m) ,  $m= -1,008 E_a/R$  ' ye OFW yönteminde eğim  $m= -0,457 E_a/R$  'ye ve DAEM yönteminde de  $m=- E_a/R$  ' ye eşittir. Buradan hesaplanan her dönüşüm oranındaki  $E_a$  değerleri ve ortalama değeri Çizelge 4.8'de verilmiştir. Kömür içinde bu üç yöntemle hesaplanan ortalama aktivasyon enerjilerinin birbirlerine yakınlığıyla iyi bir sonuç verdiği görülmüştür.

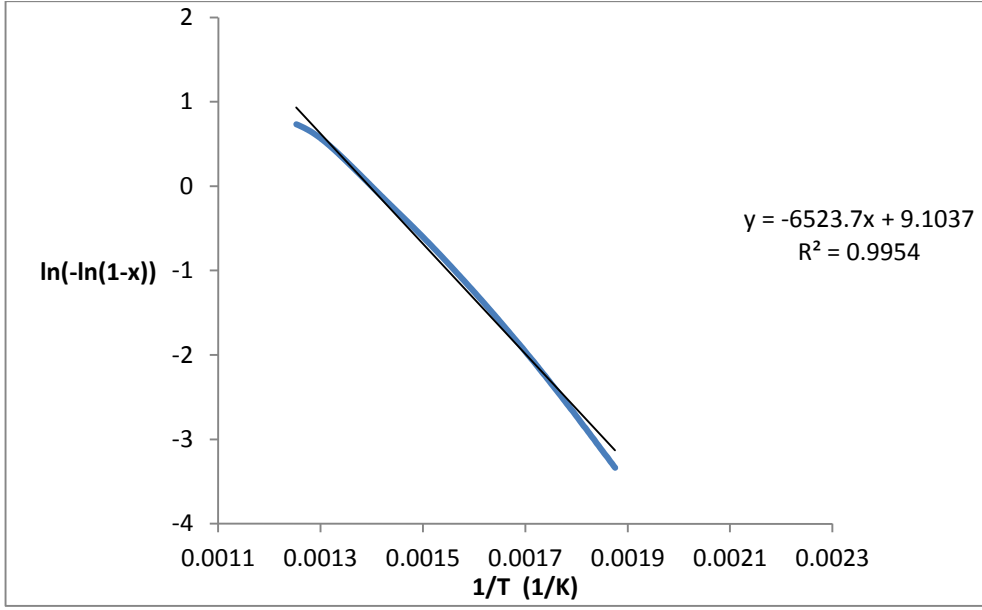
**Çizelge 4.8.** Farklı dönüşüm ( $\alpha$ ) değerlerinde elde edilen kömürün aktivasyon enerjisi (kJ/mol) değerleri

$\alpha$	$E_a$ değerleri (kJ/mol)		
	MKAS	OFW	DAEM
0,1	145,7	148,3	146,5
0,2	145,7	148,8	146,4
0,3	146,6	150,1	147,4
0,4	142,2	146,2	142,9
0,5	135,6	140,2	136,2
0,6	137,1	142,0	137,8
0,7	147,4	152,2	148,1
0,8	203,0	205,9	204,2
ortalama	150,4	154,2	151,2

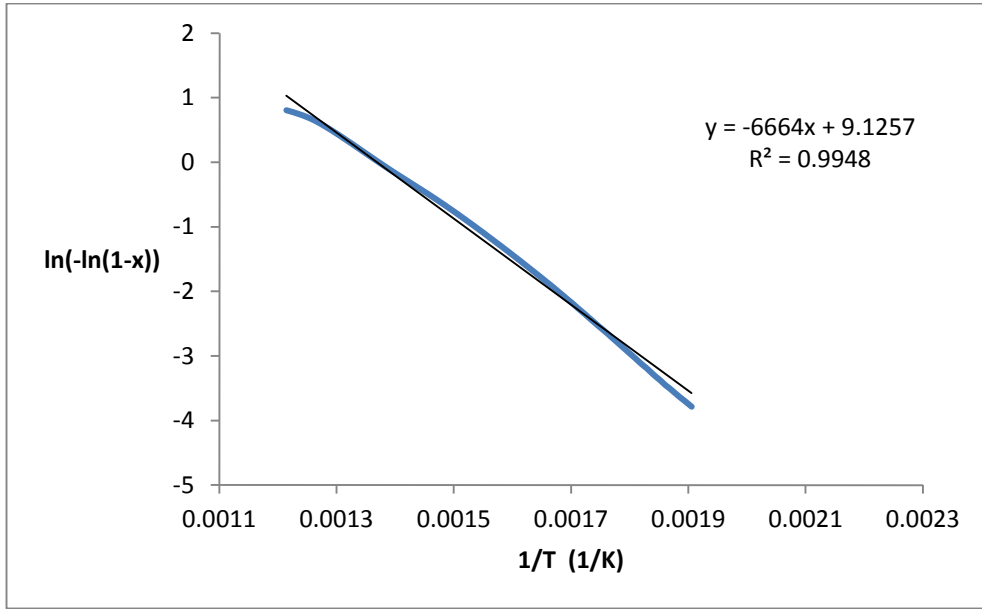
Arrhenius sabiti belirlenirken tek bir  $E_a$  değerine ihtiyaç vardır. Bu nedenle aktivasyon enerjilerinin ortalama değeri belirlenir. Aşağıdaki formüle göre grafikler çizilerek kayma noktasındaki değerden  $\ln [(A \times R \times T^2) / (\beta \times E_a)]$ ,  $A$  değeri hesaplanır.  $x$  değeri dönüşüm değerleridir [57,58].

$$\ln(-\ln(1-x)) = -\left(\frac{E_a}{R}\right) \times \left(\frac{1}{T}\right) + \ln\left(\frac{A \times R \times T^2}{\beta \times E_a}\right) \quad (4.7)$$





(b)



(c)

**Şekil 4.19.** Kömür için farklı ısıtma hızlarında  $1/T$ 'ye karşı  $\ln(-\ln(1-x))$ ' in Arrhenius grafikleri. (a)  $\beta=5$  °C/dk , (b)  $\beta=10$  °C/dk, (c)  $\beta=20$  °C/dk

**Çizelge 4.9.** Farklı yöntemler kullanılarak elde edilen aktivasyon enerjileri ve Arrhenius yöntemi ile farklı ısıtma hızlarında ( $\beta$ ) kömür örneklerinin Arrhenius sabiti (A) değeri

Yöntem	MKAS	OFW
$\beta/C dk^{-1}$	$A/dk^{-1}$	$A/dk^{-1}$
5	2,87E+03	2,94E+03
10	3,67E+03	3,76E+03
20	7,72E+03	7,92E+03
ortalama	4,75E+03	4,87E+03

Bu iki yöntemle de hesaplanan A değerlerinin yakınlığı ile yöntemlerin güvenilirliği tekrar doğrulanmıştır.

DAEM yönteminde ise Antep fıstığı kabuğunda gösterildiği gibi biraz daha farklı şekilde  $k_0$  değeri hesaplanmaktadır. DAEM formülündeki kayma noktasını gösteren  $\ln((k_0 \times R)/E_a) + 0,6075$  den  $k_0$  değerleri hesaplanır ve ortalama bir  $k_0$  değeri bulunur [34].

$$E_a = -m \times R \quad (4.8)$$

$$k_0 = -m \times e^{b-0.6075} \quad (4.9)$$

**Çizelge 4.10.** DAEM yöntemi ile hesaplanan  $E_a$  ve  $k_o$  değerleri

$\alpha$	$E_a$ (kJ/mol)	$k_o$ (dk <sup>-1</sup> )
$\alpha=0,1$	146,5	6,27E+12
$\alpha=0,2$	146,4	9,24E+11
$\alpha=0,3$	147,4	3,06E+11
$\alpha=0,4$	142,9	4,56E+10
$\alpha=0,5$	136,2	5,25E+09
$\alpha=0,6$	137,8	3,03E+09
$\alpha=0,7$	148,1	7,79E+09
$\alpha=0,8$	204,2	2,75E+13
ortalama	151,2	4,39E+12

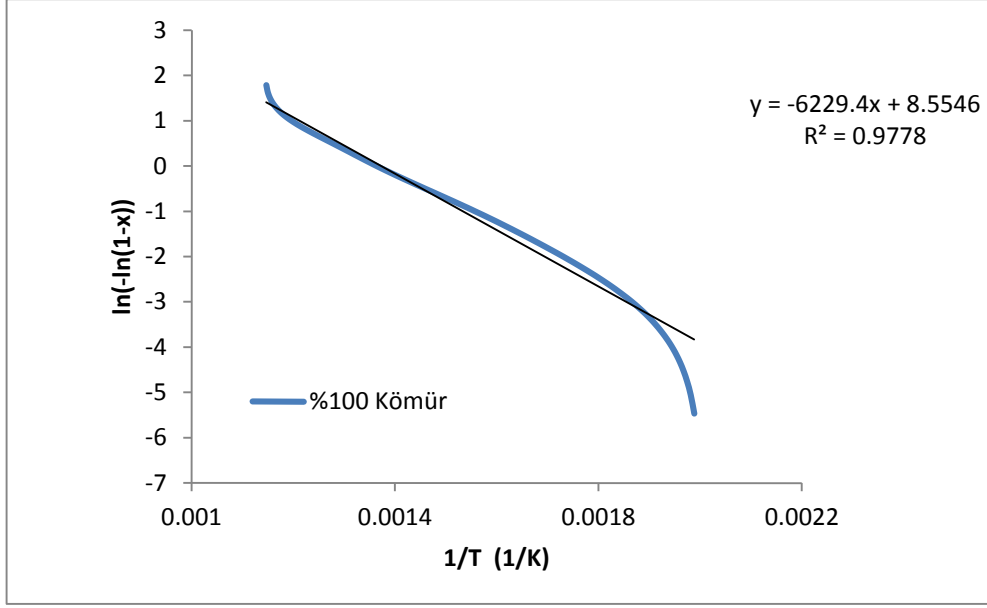
#### 4.3.3 Antep fıstığı kabuğu-kömür karışımlarının piroliz kinetiği

Bu çalışmada 4 farklı oranda linyit kömürü-biyokütle karışımları hazırlanmış ve 20 °C/dk ısıtma hızı ve inert atmosferinde birlikte pirolizi gerçekleştirilmiştir. TGA cihazından alınan veriler eşitlik 4.10 ile birlikte kullanılarak her karışım oranı için aktivasyon enerjisi ve frekans faktörleri hesaplanmıştır. Şekil 4.20-4.25 arasındaki grafikler farklı karışım oranlarında hazırlanan linyit kömürü ve Antep fıstığı kabuklarının birlikte piroliz verileri kullanılarak eşitlik 4.10'a göre çizilmiş  $1/T$ 'ye karşı  $\ln(-\ln(1-x))$  grafikleridir. Bu grafiğin eğimi  $-E_a/R$  olup buradan aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır. Bu grafiklerin kayma değeri ise frekans faktörünün hesaplanmasında kullanılmıştır.

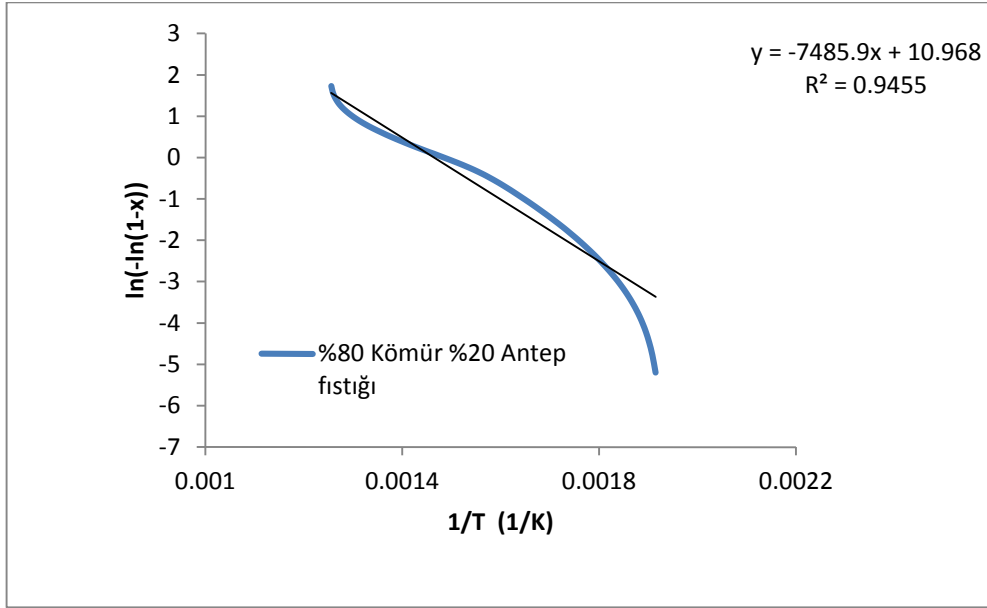
Burada aktivasyon enerjilerini hesaplarken tek bir ısıtma değerimiz olduğu için sadece aşağıdaki formül kullanılmıştır [57,58].

$$\ln(-\ln(1-x)) = -\left(\frac{E_a}{R}\right) \times \left(\frac{1}{T}\right) + \ln\left(\frac{A \times R \times T^2}{\beta \times E_a}\right) \quad (4.10)$$

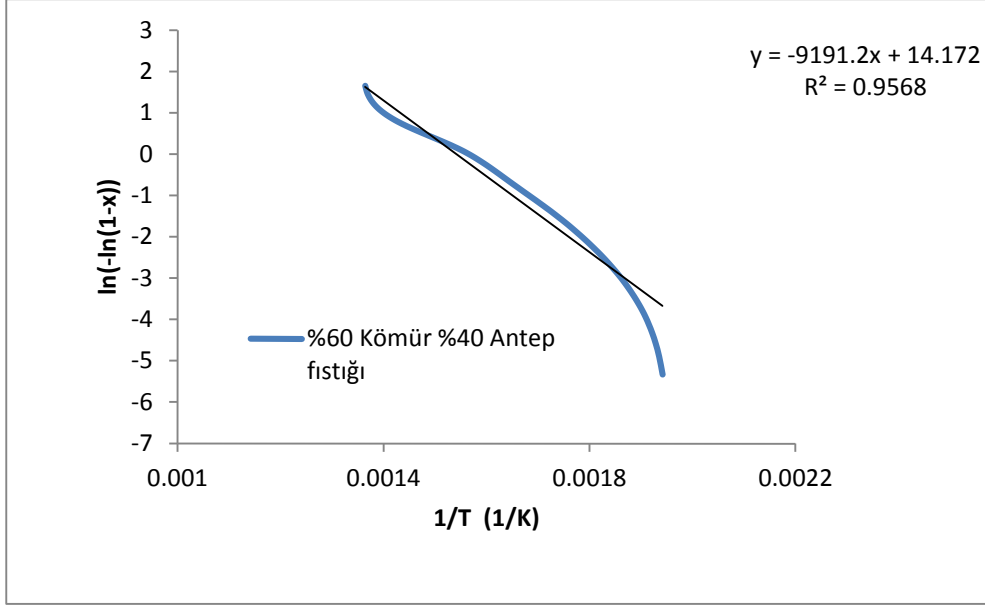




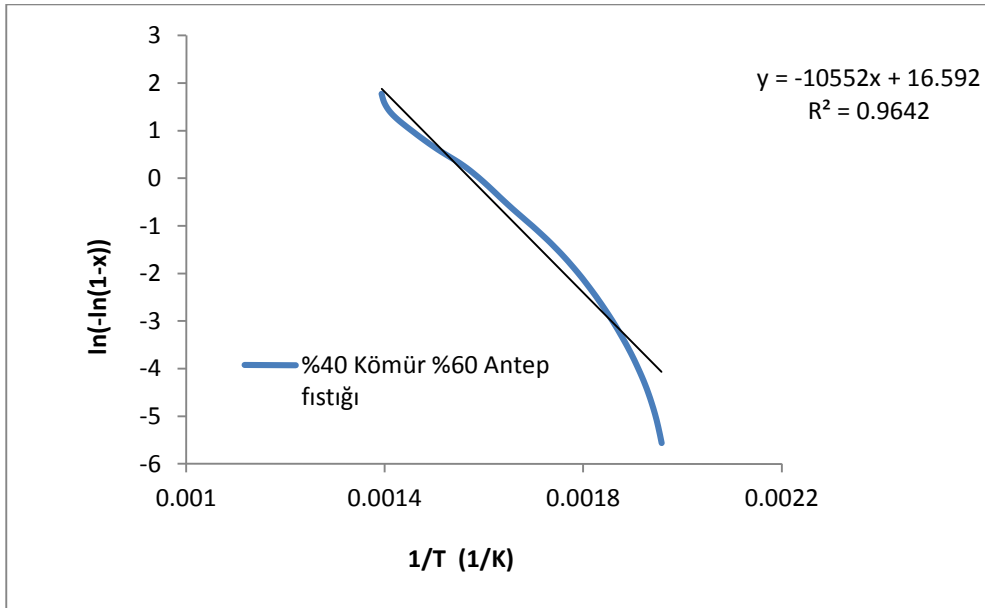
Şekil 4.20. %100 kömür için 20 °C/dk ısıtma hızında 1/T'ye karşı  $\ln(-\ln(1-x))$ ' in Arrhenius grafiği



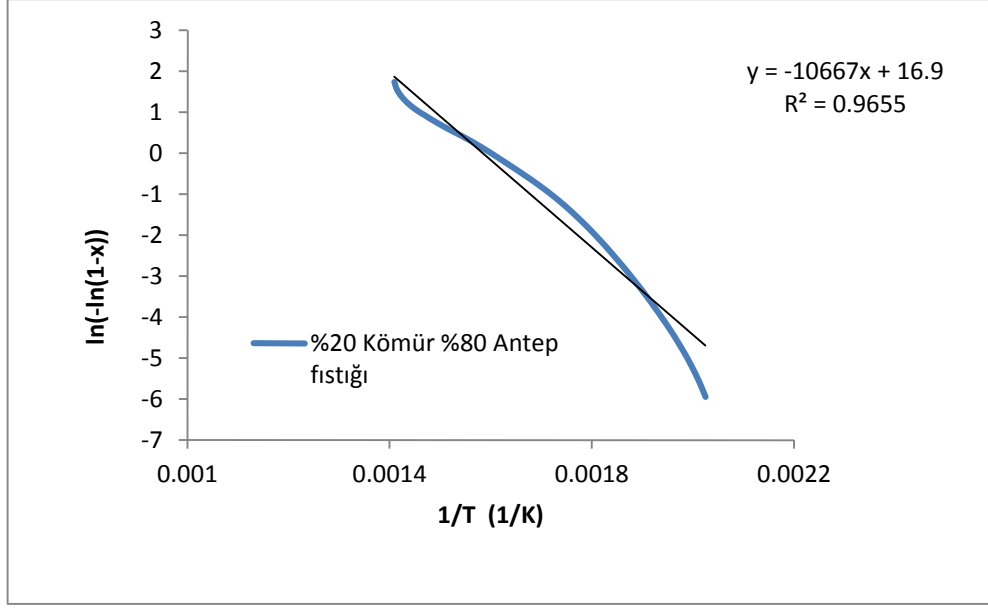
Şekil 4.21. %80 kömür - %20 Antep fıstığı karışımı için 20 °C/dk ısıtma hızında 1/T'ye karşı  $\ln(-\ln(1-x))$ ' in Arrhenius grafiği



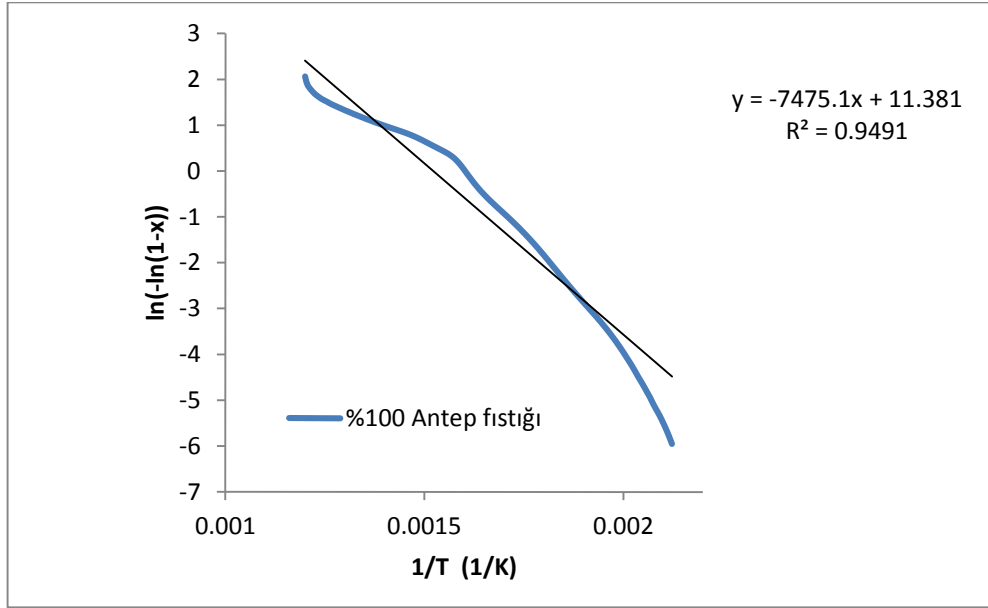
Şekil 4.22. %60 kömür - %40 Antep fıstığı karışımı için 20 °C/dk ısıtma hızında 1/T'ye karşı ln(-ln(1-x))' in Arrhenius grafiği



Şekil 4.23. %40 kömür - %60 Antep fıstığı karışımı için 20 °C/dk ısıtma hızında 1/T'ye karşı ln(-ln(1-x))' in Arrhenius grafiği



**Şekil 4.24.** %20 kömür - %80 Antep fıstığı karışımı için 20 °C/dk ısıtma hızında 1/T'ye karşı ln(-ln(1-x))' in Arrhenius grafiği



**Şekil 4.25.** %100 Antep fıstığı için 20 °C/dk ısıtma hızında 1/T'ye karşı ln(-ln(1-x))' in Arrhenius grafiği

Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.11'de gösterilmiştir. Saf kömür için  $E_a$  51,8 kJ/mol iken, biyokütlenin eklenmesi ile aktivasyon enerjisinin arttığı gözlenmiştir. İlk bakıştan ters bir sonuç gibi görünmektedir. Bununla birlikte reaksiyon hız sabitini etkileyen bir diğer önemli parametre olan frekans sabiti biyokütlenin artan miktarı ile büyük ölçüde artmıştır. Dolayısıyla, birlikte piroliz esnasında biyokütlenin artan

oranlarında reaksiyon hızının arttığı söylenebilir. Şekil 4.10'daki DTG grafikleri ile bu sonuçlar uyumludur.  $DTG_{max}$  değerleri artan biyokütle değerleri ile artmıştır.

**Çizelge 4.11.** Farklı karışım oranlarına göre aktivasyon enerjileri ve arhenius sabitlerinin ( A) değerleri

Karışım içeriği	$E_a$ ( kJ/mol )	$A/dk^{-1}$
% 100 Kömür	51,8	3,77E+03
% 80 Kömür-%20 Antep fıstığı kabuğu	62,2	5,82E+04
% 60 Kömür-%40 Antep fıstığı kabuğu	76,4	2,13E+06
% 40 Kömür-%60 Antep fıstığı kabuğu	87,7	2,92E+07
% 20 Kömür-%80 Antep fıstığı kabuğu	88,7	4,32E+07
%100 Antep fıstığı kabuğu	62,1	9,12E+04

Bir reaksiyonun kinetiğinin belirlenmesi, uygun reaktör seçimi, işletilmesi ve kontrolü açısından büyük önem taşımaktadır. piroliz reaksiyonu için bulunan bu değerler, ileriki çalışmalar için bir kaynak oluşturacaktır. Özellikle sürekli çalışan bir reaktör için, hız sabiti, aktivasyon enerjisi ve bunlara bağlı olarak değişen dönüşüm oranları reaktörün çalışması için en uygun şartların belirlenmesinde gereklidir.

#### 4.4 Sabit Yatak Reaktör Deneyleri

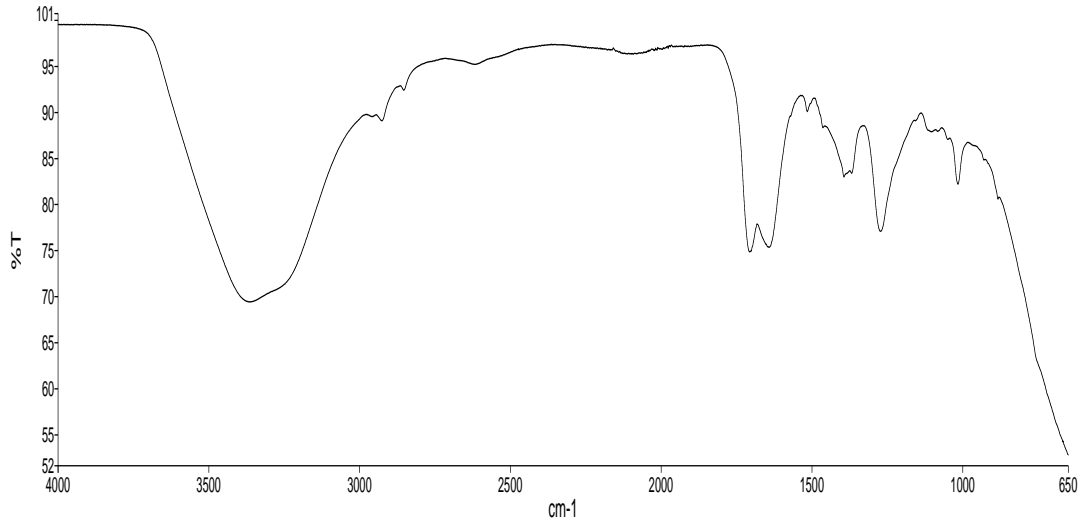
Sabit yatak reaktör (SYR) deneyleri tüp fırın içerisine yerleştirilmiş olan bir çelik reaktör kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elektrikli fırın uygun deney koşullarına göre programlanmıştır. Cam yünler arasına yerleştirilen örnek tüp fırına konulmuştur. Fırının ağızları yine cam yünü ile kapatılarak ısı kaybı minimize edilmiştir. Deneylerde yaklaşık 5 g örnek kullanılmıştır. Deneyler izotermal koşullarda gerçekleştirilmiştir. Düşük sıcaklık olarak Antep fıstığı DTG eğrilerinden belirlenen 450 °C kullanılmıştır. Yüksek sıcaklığın ürünlere etkisinin incelenmesi amacıyla deneyler 650 °C sıcaklıkta tekrarlanmıştır. Piroliz işlemi sonucu elde edilen katı biyokok karakterizasyon analizleri için toplanmıştır. Sıvı biyoyakıt ise soğuk DKM ile tutulup döner buharlaştırıcıda DKM den ayrılmıştır. Elde edilen sıvı biyoyakıt bileşiminin belirlenmesi için analiz laboratuvarlarına gönderilmiştir.

## 4.5 Analitik Yöntemler İle Ürünlerin Karakterizasyon Analizleri

### 4.5.1 FT-IR analizi (katı-sıvı)

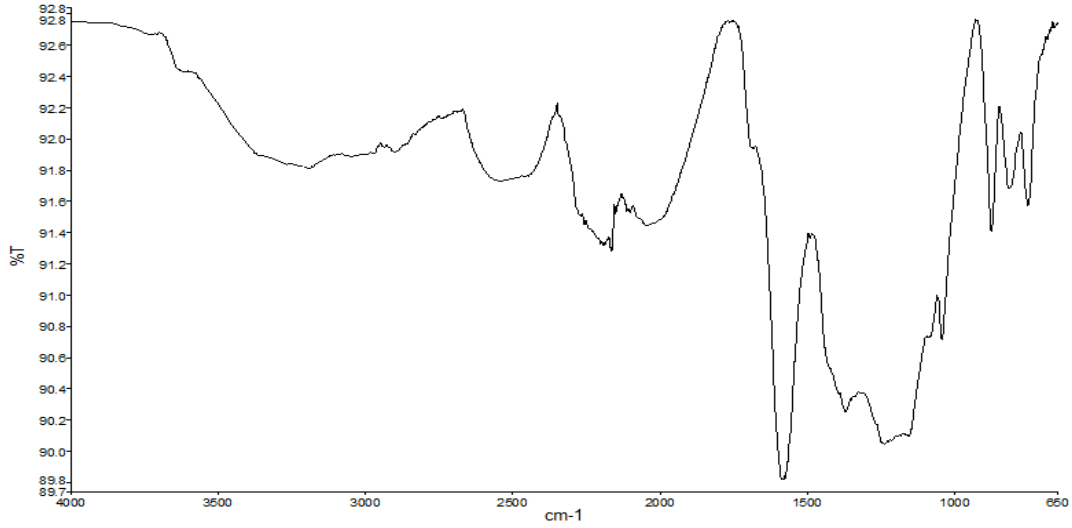
Farklı kimyasal ve biyolojik parametreler atık malzemelerin organik maddenin yapısını tarif etmek için kullanılır. Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopi genel bir şekilde atık maddelerin kimyası hakkında bilgi sağlar. Fonksiyonel gruplar olarak adlandırılan çeşitli gösterge bantları bileşenleri veya metabolik ürünleri temsil etmektedir[18].

Bu çalışmada da Antep fıstığı kabuklarının 650 °C'de 5 ve 20 °C/dk ısıtma hızlarında gerçekleşen pirolizi sonucunda elde edilen biyo-yakıt ve biyo-kokun FT-IR ölçümleri yapılmıştır.



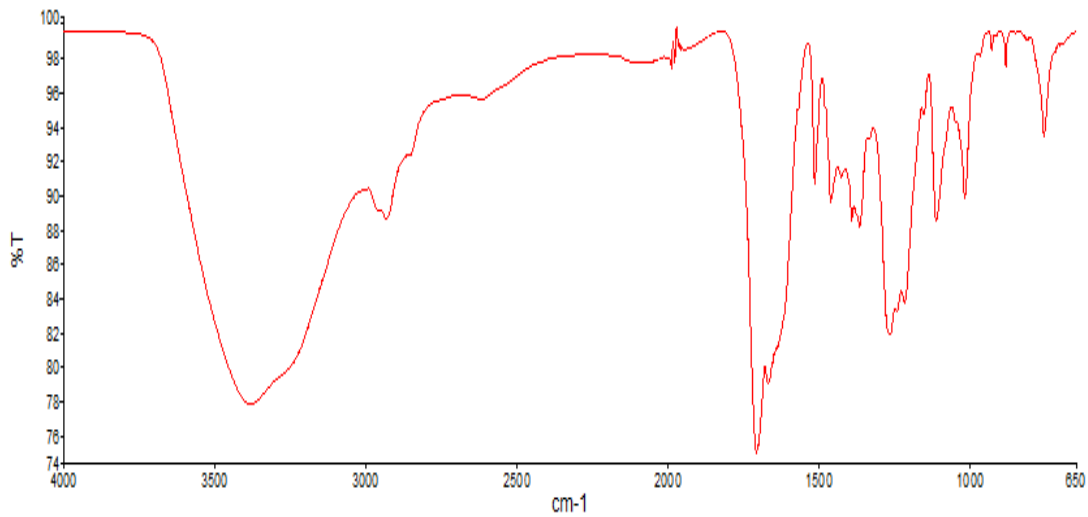
**Şekil 4.26.** Antep fıstığının 5 °C/dk ısıtma hızında yapılan sabit yatak reaktörde piroliz deneyleri sonucunda elde edilen sıvı ürünün FT-IR spektrumları

- 3367  $\text{cm}^{-1}$ 'deki geniş pik karboksilik asitlerin yaklaşık 3400-2500  $\text{cm}^{-1}$  arası geniş bir O-H piki vermesiyle tanımlanır [25]. 1706  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülen pik C=O gerilme titreşimi olup karboksilik asitin varlığına işaret olarak yorumlanır. 1394  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik O-H eğilmeleridir. 1642  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik ise C=C çift bağ gerilmesidir [25]. 1273  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülen pik aromatik halkalardan kaynaklanan titreşimlerdir [23]. 1015  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik primer alkol yapısına işaret etmektedir [25]. 880-600  $\text{cm}^{-1}$  arasındaki zayıf bantlar aromatik yapılara bağlanmaktadır [19].



**Şekil 4.27.** Antep fıstığının 5 °C/dk ısıtma hızında yapılan sabit yatak reaktörde piroliz deneyleri sonucunda elde edilen katı ürünün FT-IR spektrumları

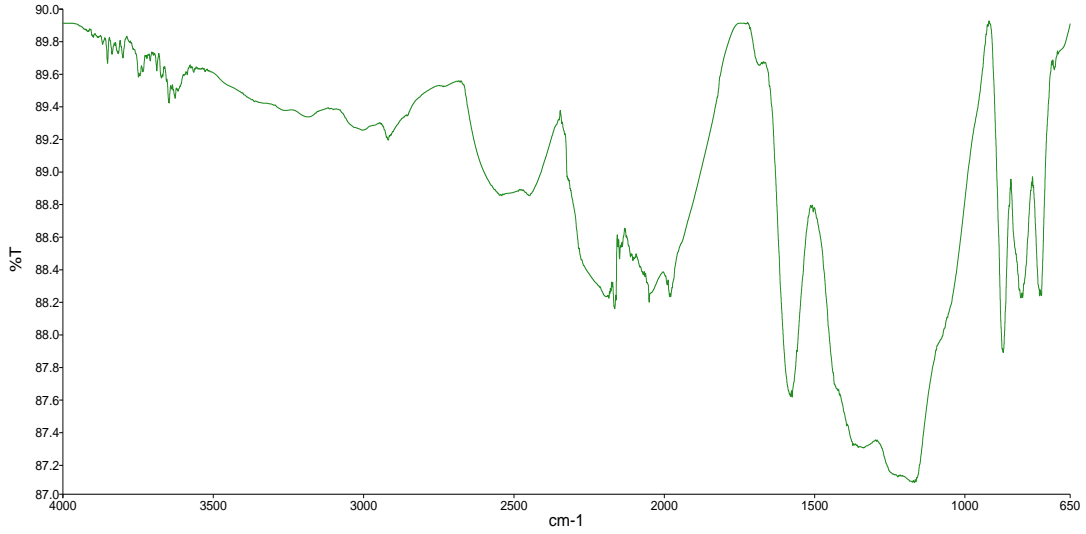
- Yaklaşık 3267  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyundaki pik O-H gerilmelerini göstermektedir [25]. 3000-2850  $\text{cm}^{-1}$  arasındaki pikler alifatik C-H absorpsiyonlarını işaret etmektedir [26]. 2166  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik  $\text{N}\equiv\text{C}$  gerilmesini göstermektedir [25]. 1581  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik C=O karbonil grubuna işaret etmektedir. 1372 ve 1238  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pikler C-H eğilme titreşimleridir. 876  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik karbonat yapısındaki C-O gerilme titreşimleridir [25].



**Şekil 4.28.** Antep fıstığının 20 °C/dk ısıtma hızında yapılan sabit yatak reaktörde piroliz deneyleri sonucunda elde edilen sıvı ürünün FT-IR spektrumları

- Spektrumlarda 3350-3400  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülen geniş pik O-H bağları numunenin içerdiği nemi ve hidroksil gruplarının varlığını gösterir. 2936  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik

metilen grubundaki C-H gerilmeleridir. Alkenlerin varlığını gösterdiği söylenebilir. 1708  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik C=O karbonil grubu olan ketonun varlığına işaret etmektedir. 1670  $\text{cm}^{-1}$ 'de ise C=O karbonil grubu titreşimleridir. 1463 ve 1367  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pikler C-H deformasyon titreşimlerini göstermektedir. 1300-1100  $\text{cm}^{-1}$  arasındaki pikler keton yapısına ait C-C eğilmeleridir. 1055-1000, 1005-925  $\text{cm}^{-1}$  arasındaki pikler sikloheksan halka yapısıyla tanımlanır. 756  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik ise C-H eğilmesidir (  $(-\text{CH}_2)_n, n>3$  ) [25].



**Şekil 4.29.** Antep fıstığının 20 °C/dk ısıtma hızında yapılan sabit yatak reaktörde piroliz deneyleri sonucunda elde edilen katı ürünün FT-IR spektrumları

- 2164  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülen pik  $\text{C}\equiv\text{N}$  nitril yapısına ait gerilme titreşimlerini göstermektedir. 1574  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik C=O gerilme titreşimleri karboksilatın (karboksilat asit tuzu) varlığını göstermektedir [25]. 1167  $\text{cm}^{-1}$ 'de C-O gerilme titreşimiyle tanımlanır [23]. 872  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik karbonat yapısındaki C-O gerilme titreşimleridir [25].

#### 4.5.2 GC-MS analizi

Sabit yatak reaktör deneyleri sonucu kondenserde yoğunlaştırılan sıvı ürün kütle spektroskopisi ile bağlantılı FID dedektörlü gaz kromatografisi kullanılarak analiz edilmiştir. Sıvı ürünün iki fazdan oluştuğu gözlemlenmiş ve her iki faz ayrı ayrı analiz edilmiştir.

Farklı sıcaklıklarda yapılan deneyler sonucu elde edilen ürünlere ait sonuçlar aşağıda verilmiştir.

#### 4.5.2.1 Sıcaklığın etkisi

AF için DTG eğrisi kullanılarak bozunmanın tamamen gerçekleştiği sıcaklık 450 °C olarak belirlenmiştir. Bununla birlikte yüksek sıcaklıklarda (650 °C) elde edilen piroliz sıvısının çok farklı bileşime sahip olduğuna dair literatürde çalışmalar vardır.

Çizelge 4.12, 4.13, 4.14 ve 4.15’de 450 ve 650 °C sıcaklıklarda 20 °C/dk ısıtma hızı kullanıldığında elde edilen sıvı piroliz ürününün su ve organik fazının GC/MS analizi sonuçlarını göstermektedir.

450 °C’de elde edilen sıvı ürünün su fazında bileşen çeşidi organik faza göre oldukça sınırlıdır. % alanlar kıyaslandığında su fazında en yüksek oranda bulunan madde pridin, 4-nitro-, 1-oksit olmuştur. 450 °C’de elde edilen organik fazda ise birçok farklı bileşen tespit edilmiştir. Bu bileşenlerin büyük çoğunluğu fenol içeren bileşiklerdir. En yüksek % alan, % 15,52 ile Fenol,2,6-dimetoksi olmuştur.

650 °C’de yapılan sabit yatak reaktör deneylerinde elde edilen su fazının bileşimi 450 °C’de elde edilenden oldukça farklıdır. Bileşen çeşitliliğinin oldukça farklı olması, reaksiyon sıcaklığının ürün bileşimine büyük oranda etki ettiğini göstermektedir.

650 °C’de elde edilen organik fazda ise 450 °C’de elde edilen bileşenlere göre fenolik madde miktarında azalma gözlenmiştir. En yüksek konsantrasyon ise % 17,13’lük alan ile furfural için gözlenmiştir.

Reaksiyonun yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilmesinin ürün çeşidine büyük etki yaptığı gözlenmiştir. Özellikle, fenolik madde miktarının yüksek sıcaklıkta gerçekleşen reaksiyonlarda azalma göstermesi ürün kalitesinin arttığının bir göstergesidir. Fenolik madde gibi korozif bileşenler pirolitik sıvının kullanımını zorlaştırmaktadır.



**Çizelge 4.12.** 450 °C sıcaklıkta organik fazın GC-MS bileşenleri

Pik Numarası	Alıkonma Zamanı (dk)	%Alan	Madde	Ampirik formül
1	1,651	0,57	N,N-Dimetil etanolamin	C <sub>4</sub> H <sub>11</sub> NO
2	1,681	0,76	Metan, dikloro	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
3	3,384	0,54	Metan,sülfinilbis	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> OS
4	3,443	0,27	Metan,sülfinilbis	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> OS
5	3,836	2,94	Fenol	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O
7	4,258	2,53	2 –siklopentenon, 2-hidroksi-3-metil	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>
8	4,443	1,70	Fenol-2-metil-	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O
10	4,643	4,12	Fenol,4-metil	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O
11	4,784	5,78	Fenol,2-metoksi-	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>
12	5,177	1,34	2-siklopentanon,3-etil-2-hidroksi	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>
13	5,273	0,45	Fenol,2-etil-	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O
14	5,406	1,58	Fenol,2,4-dimetil-	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O
15	5,621	1,19	Fenol,3-etil-	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O
16	5,680	0,58	1,6-Dimetilepta-1,3,5-triene	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub>
18	5,910	2,96	Fenol, 2-metoksi-4-metil-	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>
19	6,095	3,01	1,2-Benzendiol	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>
20	6,258	0,92	1,4:3,6-Dianhidro-alfa-d-glikopiranoz	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>
21	6,436	0,71	Fenol, 4-etil-2-metil-	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O
23	6,821	3,05	1,2-Benzendiol,3-metoksi-	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>
24	6,917	2,69	Benzenetanol,2-metoksi-	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>
25	6,976	1,27	7,7-dimetilbisiklo[3.3.0]oktan-2-on	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O
26	7,176	1,11	1,2-Benzendiol,4-metil-	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>
27	7,362	1,23	2-Metoksi-4-vinilfenol	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>
28	7,858	15,52	Fenol,2,6-dimetoksi-	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>
29	7,991	2,19	Fenol,2,6-dimetoksi-	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>
30	8,295	1,10	1,3-Benzenediol, 4-etil-	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>
31	8,510	1,29	Vanilin	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>
32	8,791	0,87	Silan, 4-metoksifenil metoksi trimetil-	C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> Si
33	8,976	9,69	4-Metoksi-2-metil-1-(metiltiyo)benzen	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> OS
34	9,546	0,49	Etanon,1-(4-hidroksi-3-metoksifenil)	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>
35	9,880	5,88	2,4-Dimetil-3-(metoksikarbonil)-5-etilfuran	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>
37	10,035	1,67	2-propanon, 1- (4-hidroksi-3-metoksifenil) -	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>
38	10,346	1,02	Nikotinik Asit-TMS	C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub> Si
39	10,754	0,82	Fenol, 2,6-dimetoksi-4-(2-propenil)-	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>

**Çizelge 4.12 (devam).** 450 °C sıcaklıkta organik fazın GC-MS bileşenleri

Pik Numarası	Alıkonma Zamanı (dk)	% Alan	Madde	Ampirik formül
41	11,302	0,70	Fenol, 2,6-dimetoksi-4-(2-propenil)-	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>
42	11,494	2,38	Benzaldehit, 4-hidroksi-3,5-dimetoksi	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>
43	11,835	2,26	Fenol, 2,6-dimetoksi-4-(2-propenil)-	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>
44	12,280	1,70	Etanon, 1-(4-hidroksi-3,5-dimetoksifenil)-	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>
45	12,665	2,77	1-bütanon, 1-(2,4,6-trihidroksi-3-metilfenil)-	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>
47	16,946	1,45	Heptadeken-(8)-karbonik asit-(1)	C <sub>17</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>

**Çizelge 4.13.** 450 °C sıcaklıkta su fazının GC-MS bileşenleri

Pik Numarası	Alıkonma Zamanı (dk)	% Alan	Madde	Ampirik formül
2	1,659	6,77	N, N-dimetil etanolamin	C <sub>4</sub> H <sub>11</sub> NO
4	1,844	1,53	2-TMS-Benzoik asit, ester	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> Si
5	1,910	1,30	Arsenik asit, Tri-tms-ester	C <sub>9</sub> H <sub>27</sub> AsO <sub>3</sub> Si <sub>3</sub>
6	2,118	0,68	Silan, trimetil tetrahidrofurfuril oksi-	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> Si
9	3,747	3,07	Metan,sülfinilbis-	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> OS
10	3,888	0,24	Dimetil Sulfoksi	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> OS
11	4,043	2,77	Dimetil Sulfoksi	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> OS
12	4,317	2,98	Dimetil Sulfoksi	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> OS
13	4,473	1,84	Dimetil Sulfoksi	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> OS
14	4,703	3,82	Dimetil Sulfoksi	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> OS
17	6,139	11,25	Pridin, 4-nitro-, 1-oksit	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

**Çizelge 4.14.** 650 °C sıcaklıkta organik fazın GC-MS bileşenleri

Pik Numarası	Alıkonma Zamanı (dk)	% Alan	Madde	Ampirik formül
1	1,651	5,37	N,N-Dimetil etanolamin	C <sub>4</sub> H <sub>11</sub> NO
3	1,836	1,22	Sistein	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub> S
4	1,917	1,59	2-Hidroksitetradekandioik asit	C <sub>14</sub> H <sub>26</sub> O <sub>5</sub>
5	2,466	17,13	Furfural	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>
7	2,643	1,34	4-1h-feridinon,2-amino-	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N <sub>5</sub> O
8	3,014	1,07	Biksiklo[3.1.0]heksan, 1,5-dimetil	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub>
9	3,421	0,90	2-Furankarboksaldehit,5-metil-	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>
10	3,473	3,03	Fenol	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O
11	4,206	1,80	Fenol,2-metil-	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O
12	4,443	2,54	Fenol,3-metil-	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O
13	4,643	3,70	Fenol,2-metoksi-	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>

**Çizelge 4.14 (devam).** 650 °C sıcaklıkta organik fazın GC-MS bileşenleri

Pik Numarası	Alıkonma Zamanı (dk)	% Alan	Madde	Ampirik formül
16	5,287	1,01	Benzenmetanol, 4-metil-	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O
18	5,850	1,52	Fenol, 2-metoksi-4-metil-	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>
20	6,902	1,04	cis-4a-Metil-dekahidronaftalin	C <sub>11</sub> H <sub>20</sub>
21	6,961	0,49	2(1h)-Naftalinon,oktahidro-4a-metil-7-(1-metiletil)-, (4a.alfa.,7.beta.,8a.beta.)-	C <sub>14</sub> H <sub>24</sub> O
23	7,872	9,59	Fenol,2,6-dimetoksi-	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>
24	8,813	4,55	Sikloheksanol, 1,5-dimetil-2-(1-metil-etil) -, (1 S, 2S, 5R)	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> O
25	8,954	2,64	1-Heksadeken	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub>
26	9,006	7,75	6-Nitroundek-5-en	C <sub>11</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>2</sub>
28	9,998	0,54	2 (1H) -naftalinon, oktahidro-4a, 7,7-trimetil-, trans-	C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> O
29	10,939	4,58	14-.Beta.-H-Pregna	C <sub>21</sub> H <sub>36</sub>
30	10,991	3,87	E-14-Heksadekenol	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O
31	11,568	1,97	Siklopentan, 1-pentil-2-propil-	C <sub>13</sub> H <sub>26</sub>
32	12,442	5,65	1-Oktadeken	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub>

**Çizelge 4.15.** 650 °C sıcaklıkta su fazının GC-MS bileşenleri

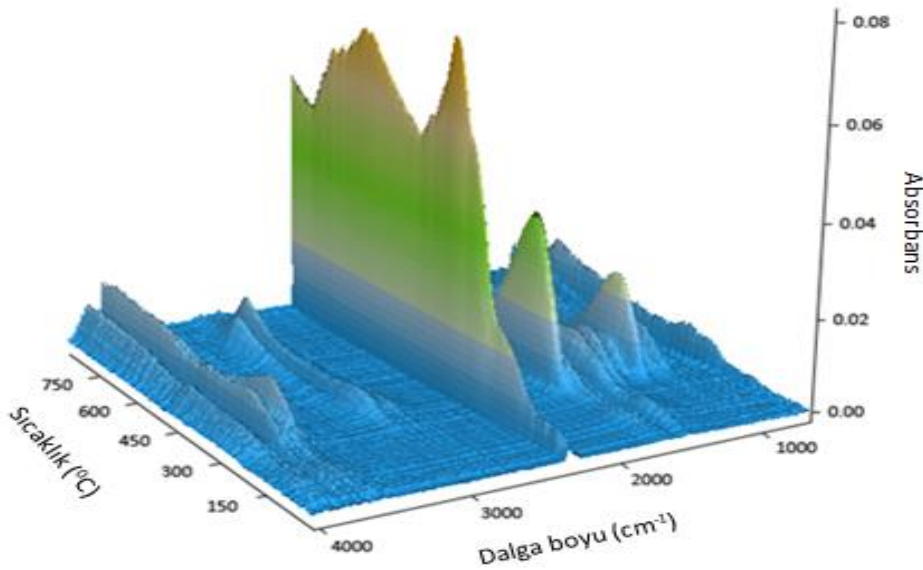
Pik Numarası	Alıkonma Zamanı (dk)	% Alan	Madde	Ampirik formül
1	1,621	0,61	Bütan, 1-(etilsulfinil)-	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> OS
2	1,681	2,18	Metilen Klorit	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
7	2,229	1,30	N,N-Dimetil etanolamin	C <sub>4</sub> H <sub>11</sub> NO
8	2,273	0,82	N,N-Dimetil etanolamin	C <sub>4</sub> H <sub>11</sub> NO
9	2,473	4,13	2-Furankarboksaldehit	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>
10	2,577	2,18	2-Furanmetanol	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>
12	2,932	0,14	Silan,Trimetil	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> Si
17	3,369	0,68	N,N-Dimetil etanolamin	C <sub>4</sub> H <sub>11</sub> NO
18	3,481	0,99	Fenol	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O
20	3,792	1,71	2-Metiliminoperhidro-1,3-oksazin	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O
22	4,125	1,06	2-Siklopentenon,2-hidroksi-3-metil-	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>
23	4,214	0,30	Fenol,3-metil-	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O
26	4,503	1,50	Bütirik asit, 1-propilpentil ester	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>
27	4,643	0,62	Fenol,2-metoksi-	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>
30	6,014	3,85	1,2-Benzendiol	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>
31	6,102	1,76	Pentanoik asit, 2-izopropoksifenil ester	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> O <sub>3</sub>
33	6,347	0,74	Silan, Trimetil	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> Si
34	6,428	1,61	tetrahidrofurfuril oksit - Krotonil glisin-	C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>3</sub>

**Çizelge 4.15 (devam).** 650 °C sıcaklıkta su fazın GC-MS bileşenleri

Pik Numarası	Alıkonma Zamanı (dk)	% Alan	Madde	Ampirik formül
36	6,799	2,84	1,2-Benzendiol,3-metoksi-	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>
39	7,154	1,50	1,2-Benzendiol,4-metil-	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>
41	7,517	2,59	D8-arakidonik asit	C <sub>20</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>
42	7,873	4,24	Fenol,2,6-dimetoksi-	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>
43	7,999	1,13	D8-arakidonik asit	C <sub>20</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>
49	9,895	6,83	d-Alloz	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>
50	9,924	4,27	D-Alloz	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>
52	10,895	0,47	Silan, Trimetil tetrahidrofurfuril oksi-	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> Si

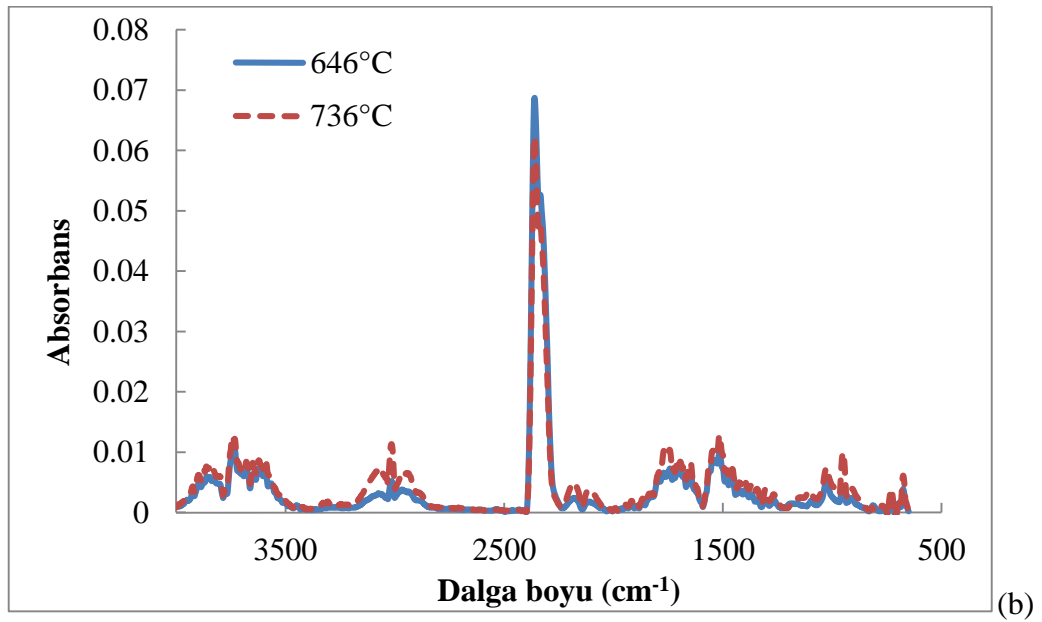
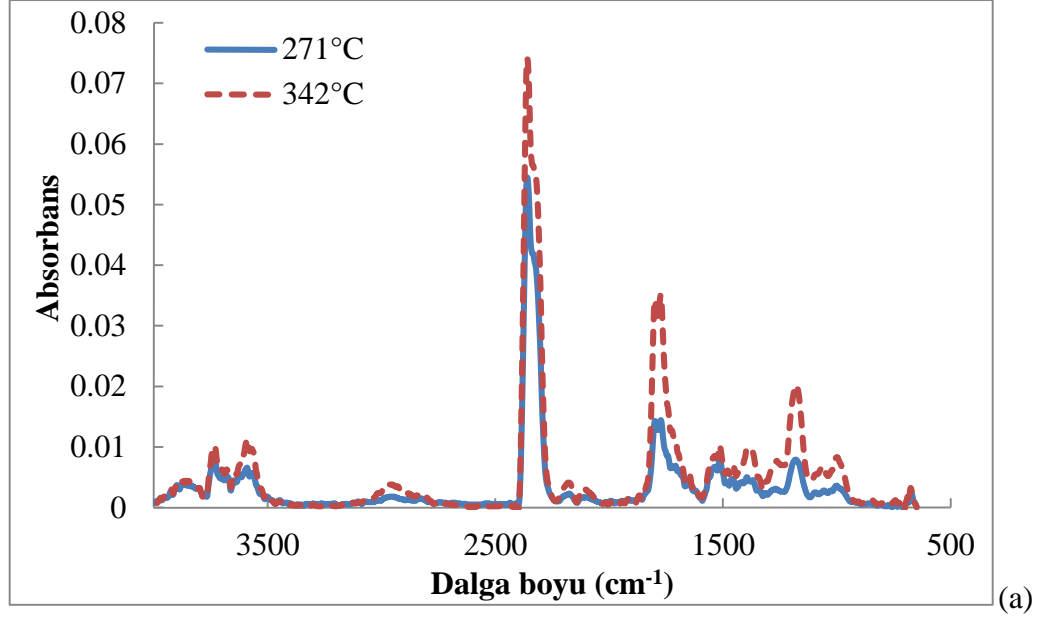
### 4.5.3 TG-FTIR analizi

TG-FTIR analizinden elde edilen üç boyutlu grafik Şekil 4.30'da gösterilmiştir. Sıcaklığın artmasıyla uçucu madde türleri ve gaz bileşiminde meydana gelen değişimler karakteristik absorpsiyon bantlarından belirlenmiştir. CO<sub>2</sub> en baskın salınan gaz türü olarak belirlenmiştir. CO<sub>2</sub> için karakteristik pik 2300-2400 cm<sup>-1</sup> aralığındadır. 3600-3700 cm<sup>-1</sup> aralığının da gösterilen abntlar ise suya aittir. Gözlenen diğer uçucu maddeler ise 2100-2200 cm<sup>-1</sup> aralığındaki CO, 3000-31000 cm<sup>-1</sup> aralığında gözlenen pikler alkenler ve aromatiklerin varlığını göstermektedir. Ayrıca yaklaşık 2900 cm<sup>-1</sup> civarında gözlenen pikler ise alkil salınımı göstermektedir.



**Şekil 4.30.** TG-FTIR analizinden elde edilen üç boyutlu grafiği

Şekil 4.31'de 20 °C/dk ısıtma hızında inert azot atmosferinde elde edilen DTG eğrilerindeki pik sıcaklıkları için FTIR spektrumlarını göstermektedir. Grafikler düşük sıcaklık bölgesi (271 °C ve 342 °C) ve yüksek sıcaklık bölgesi (646°C ve 736 °C) olarak ayarlanmıştır.



**Şekil 4.31.** Düşük sıcaklık (a) ve yüksek sıcaklık (b) için TG-FTIR spektrumları

Düşük sıcaklık bölgesi grafiklerinde en belirgin pikler 2400-2250  $\text{cm}^{-1}$  aralığında gözlenmiştir. Bu pik C=O geriliminden kaynaklı olup  $\text{CO}_2$  ile ilişkilendirilebilir. Bu pike ait absorbans, yüksek sıcaklık bölgesinden daha düşüktür.

Her ne kadar TG analizlerinde örnekler 110 °C'de 20 dk tutulmuş olsa da FTIR grafiklerinde hem düşük hem de yüksek sıcaklık bölgesi için 4000-3400 cm<sup>-1</sup> band aralığında suya ait -OH gerilimi kaynaklı pikler gözlenmiştir. Bunun nedeni 110 °C'de yüzeye bağlı suyun uzaklaşmasına rağmen yapıda mevcut suyun bulunmasıdır.

Düşük ve yüksek sıcaklık bölgelerinde elde edilen spektrumlar da 1750-1500 cm<sup>-1</sup> dalga boyu aralığında artan sıcaklıkla absorbanı azalan pik gözlenmiştir. Düşük sıcaklık bölgesinde absorbanı yüksek sıcaklık bölgesinde 0,02'nin altına düşmüştür. Yaklaşık 1700 cm<sup>-1</sup> dalga boyundaki bu pik C=O karbonil gerilimi ile ilgili olup yapıda bulunan karboksilik asit, keton ya da aldehit gruplarından kaynaklanmaktadır.

Düşük sıcaklık bölgesinde net olarak gözlenmeyip yüksek sıcaklık bölgesinde gözlenen 3100-2900 cm<sup>-1</sup> aralığındaki pikler C-H gerilimi ile ilişkili olup yüksek sıcaklıkta CH<sub>4</sub> oluşundan kaynaklanmaktadır.

Yaklaşık 1250 cm<sup>-1</sup>'de gözlenen C-O gerilimi ile ilişkili olup fenol ya da lipidlerin varlığını göstermektedir. Bununla beraber literatür incelendiğinde biyokütle pirolizinde uçucu madde içinde yüksek oranda fenolik maddeler gözlenmiştir.

Antep fıstığı, TG-FTIR analizinde elde edilen sonuçlar ve sıcaklıkla uçucu madde bileşiminin değişimi daha önce literatürde palmiye kabuğu, mısır koçanı, şeker pancarı küspesi ya da ağaç kökü için verilen sonuçlar ile uyumludur [53-56].

## 5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, enerji kaynağı olarak Antep fıstığı kabuğunun (AF) potansiyeli incelenmiştir. Farklı ısıtma hızlarında (5, 10 ve 20°C/dk) AF kabuğunun termal davranışı termogravimetrik analiz cihazı kullanılarak incelenmiştir. AF kabuğunun TGA eğrilerinden görüldüğü gibi ısıtma hızları değişse de örneğin bozulma eğilimi değişmemiştir. TG eğrilerinin benzer olması, Antep fıstığı kabuk örneğinin bozulma reaksiyonunun ısıtma hızından bağımsız olduğunu göstermektedir. Benzer sonuç linyit kömürüne ait TG eğrilerinden de görülmektedir.

AF kabuğunun DTG eğrilerinde, ısıtma hızı 5 °C/dk iken 0,004 mg/s olan maksimum kütle kayıp hızı, ısıtma hızının 20 °C/dk'ya artırılması sonucu 0,0165 mg/s'a yükselmiştir. Bu sonuçlarda ısıtma hızının artması ile kütle kayıp hızının artacağı, fakat kütle kaybı oranının yaklaşık olarak değişmeyeceği tespit edilmiştir. Isıtma hızının artması, piroliz reaksiyonun başlangıç (223,4; 224,05; 224,74 °C), bitiş (390,16; 420,11; 477,97 °C) ve maksimum sıcaklıklarını (330, 340, 350 °C) da değiştirmiştir.

Ayrıca düşük kalitedeki linyit kömürün de aynı ısıtma hızlarında termal davranışı incelenmiştir. AF kabuğu, linyit kömürün ve bunların farklı oranlarda karışımlarının 20 °C/dk ısıtma hızında kinetik davranışları incelenmiştir. Karışım oranları %80 kömür - %20 Antep fıstığı, %60 kömür - %40 Antep fıstığı, %40 kömür - %60 Antep fıstığı ve %20 kömür - %80 Antep fıstığı olarak ayarlanmıştır. AF kabuğu ve kömürün TGA eğrilerinde gösterildiği gibi piroliz işleminde uçucu madde kaybı bir biyokütle türü olan Antep fıstığı atıklarında kömüre göre çok fazladır. Bunun nedeni olarak biyokütlenin zayıf bağlar içermesi ve yüksek organik bileşen içeriği gösterilebilir. Piroliz işlemi sonucu kalan madde miktarları kıyaslandığında kömür pirolizinden geriye çok daha fazla madde kaldığı görülmektedir. Kömür içerisinde bulunan inorganik maddelerin miktarı piroliz işlemi sonucu kalan kokun miktarını arttırmıştır. Bu inorganik maddeler, daha sonra olası bir yakma işleminde büyük oranda kül oluşumuna neden olmakta, bu da yanma veriminin düşmesi ve fırınlar içerisinde tortulaşma gibi problemlere neden olabilir.

AF kabuğunun piroliz hızı ise kömürünkünden oldukça fazladır. Kömürün yapısında bulunan C=C bağları, biyokütlenin içerdiği bağlara göre daha güçlü olması buna sebep olarak gösterilebilir. AF kabukları ve kömür karışımlarında ise genel olarak, kömür miktarının artması ile kalan kütle miktarında da artış görülmüştür. Bununla birlikte 60:40 K/AF örneğinden kalan madde miktarı 80:20 K/AF örneğine göre daha fazladır. Birlikte piroliz işleminde, komponentler arasında meydana gelen sinerjik etkileşimler bu farklılığa neden olabilir. Farklı kömür-Antep fıstığı karışımlarının birlikte pirolizden elde edilen DTG eğrileri görülmektedir. Kömür miktarının artması, piroliz reaksiyon hızını azaltmıştır. En yüksek piroliz hızı 20:80 K/AF için (yaklaşık -0,012 mg/s) gözlenirken, kömür miktarının karşımda artması ile reaksiyon hızı azalmıştır. 80:20 K/AF için, maksimum kütle kayıp hızı yaklaşık -0,005 mg/s olarak belirlenmiştir.

Kömür oranının karışımdaki miktarı arttıkça (%20'den %80'e), reaksiyon bitiş sıcaklıkları (435'dan 523 °C'ye) da artmaktadır. Buna sebep olarak kömürün tek başına bozunmasının yaklaşık 600 °C'de bitmesi, buna karşılık Antep fıstığı kabuğunun yaklaşık 478 °C'de bitmesi gösterilebilir. Kütle kayıp oranları ise Antep fıstığının miktarının artması ile 80:20 K/AF için % 48.22'den 20:80 K/AF için % 82.29 şeklinde artış eğilimindedir. Bununla birlikte 80:20 K/AF karışım oranında elde edilen uçucu madde miktarı, 60:40 K/AF oranına göre daha fazladır. Bunun nedeni olarak Antep fıstığının bileşimde bulunan alkali metallerin katalitik etkisi sonucu meydana gelen bir sinerjik etkileşim gösterilebilir. Çoğu araştırmacılarda birlikte piroliz sırasında bu sinerjik etkinin varlığında aynı fikirdelerdir. Ancak, sinerjik etkilerdeki mekanizmalar hala çok anlaşılır ve açık değildir.

TGA eğrilerinden elde edilen veriler, literatürde verilen MKAS, OFW ve DAEM kinetik yöntemleri ile birlikte kullanılarak piroliz reaksiyonlarının aktivasyon enerjisi ve frekans faktörü hesaplanmıştır. AF kabuğu için MKAS, OFW ve DAEM yönteminde hesaplanan ortalama aktivasyon enerjileri sırasıyla 127,9; 131,5 ve 128,3 kJ/mol bulunmuştur. Ortalama frekans faktörleri ise sırasıyla 3,78E+07; 3,88E+07 ve 2,119E+13 dk<sup>-1</sup>olarak hesaplanmıştır.



Kömür için ise sırasıyla ortalama aktivasyon enerjileri ise 150,4; 154,2 ve 151,2 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Ortalama frekans faktörleri ise sırasıyla  $4,75E+03$ ;  $4,87E+03$  ve  $4,39E+12$   $dk^{-1}$  bulunmuştur. Bu üç yöntemden de hesaplanan ortalama aktivasyon enerjileri birbirlerine yakınlığıyla iyi bir sonuç vermiştir. Bu yakınlık hesaplamaların güvenilirliğini doğrular ve bu yöntemlerin tahmin gücünü göstermektedir.

Kömür ve AF kabuklarının farklı oranlardaki karışımlarının birlikte piroliz reaksiyonunun kinetik parametreleri, birinci dereceden reaksiyon kinetik modeline göre belirlenmiştir. Hesaplanan  $E_a$  değerleri %100K, 80:20 K/AF, %60:40 K/AF, %40:60 K/AF, %20:80 K/AF ve %100 AF için sırasıyla 51,8; 62,2; 76,4; 87,7; 88,7 ve 62,1 kJ/mol'dür. Frekans faktörleri ise sırasıyla  $3,77E+03$ ;  $5,82E+04$ ;  $2,13E+06$ ;  $2,92E+07$ ;  $4,32E+07$  ve  $9,12E+04$   $dk^{-1}$  olarak hesaplanmıştır. Saf kömür için  $E_a$  51,8 kJ/mol iken, biyokütlenin eklenmesi ile aktivasyon enerjisinin bir miktar arttığı gözlenmiştir. Bu ilk bakışta ters bir sonuç gibi görünmektedir. Bununla birlikte reaksiyon hız sabitini etkileyen bir diğer önemli parametre olan frekans sabiti biyokütlenin artan miktarı ile büyük ölçüde artmıştır. Dolayısıyla, birlikte piroliz esnasında biyokütlenin artan oranlarında reaksiyon hızının arttığı söylenebilir.

Sabit yatak reaktör deneyi sıcaklığın etkisini görebilmek amacıyla 450 ve 650 °C için yapılmıştır ve yüksek sıcaklıkta daha verimli sonuçlar elde edildiği için 650 °C'de Antep fıstığı kabuklarının 5 ve 20 °C/dk ısıtma hızlarında yapılan piroliz deneylerinden elde edilen katı ve sıvı ürünlerin FT-IR spektrumları incelenmiştir.

5 °C/dk ısıtma hızında elde edilen sıvı ürünün spektrumlarının yapısında karboksilik asiti tanımlayan geniş bir pik O-H varlığına işaret eder. Ayrıca karbonil grupları, primer alkol yapısı ve aromatik halka grupları bulunmaktadır. Katı üründe ise, yapıdaki su ve neme işaret eden O-H bağları, alifatik C-H grupları ve C-O gerilmeside karboksilik asitin varlığını göstermektedir. N-O gerilmeside katı örnekteki nitratı belirtmektedir. 20 °C/dk ısıtma hızında elde edilen sıvı ürünün yapısında nem, alkol ve fenol, metilen grubundaki C-H, keton, doymamış alifatik gruplar ve sikloheksan halka yapısı bulunmaktadır. Katı üründe ise, nitril yapısı, karboksilat grupları ve karbonat yapısı bulunmaktadır.

Elde edilen sıvı biyoyakıt bileşiminin belirlenmesi için GC-MS kullanılarak farklı sıcaklıklar (450 ve 650 °C) için analiz edilmiştir. 450 °C'de elde edilen sıvı ürünün su fazında bileşen çeşidi organik faza göre oldukça sınırlıdır. % alanlar

kıyaslandığında su fazında en yüksek oranda bulunan madde pridin, 4-nitro-, 1-oksit olmuştur. 450 °C'de elde edilen organik fazda ise birçok farklı bileşen tespit edilmiştir. Bu bileşenlerin büyük çoğunluğu fenol içeren bileşiklerdir. En yüksek % alan, % 15,52 ile fenol türevi (2,6-dimetoksifenol) olmuştur.

650 °C'de yapılan sabit yatak reaktör deneylerinde elde edilen su fazının bileşimi 450 °C'de elde edilenden oldukça farklıdır. Bileşen çeşitliliğinin oldukça farklı olması, reaksiyon sıcaklığının ürün bileşimine büyük oranda etki ettiğini göstermektedir.

650 °C'de elde edilen organik fazda ise 450 °C'de elde edilen bileşenlere göre fenolik madde miktarında azalma gözlenmiştir. En yüksek konsantrasyon ise % 17,13'lük alan ile furfural için gözlenmiştir.

Reaksiyonun yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilmesinin ürün çeşidine büyük etki yaptığı gözlenmiştir. Özellikle, fenolik madde miktarının yüksek sıcaklıkta gerçekleşen reaksiyonlarda azalma göstermesi ürün kalitesinin arttığının bir göstergesidir. Fenolik madde gibi korozif bileşenler pirolitik sıvının kullanımını zorlaştırmaktadır.

Gaz üründe ise aynı iki sıcaklık için meydana gelen değişimler TG-FTIR cihazında analiz edilmiştir. CO<sub>2</sub> en baskın salınan gaz türü olarak belirlenmiştir. Gözlenen diğer uçucu maddeler ise CO, alkenler ve aromatikler ve alkil yapılarıdır. Düşük sıcaklık bölgesi grafiklerinde en belirgin pikler C=O geriliminden kaynaklı olup CO<sub>2</sub> ile ilişkilendirilebilir. Yüksek sıcaklık bölgesinde CH<sub>4</sub> oluşumu belirlenmiştir CH<sub>4</sub> yapısı, lignin yapısının yüksek sıcaklıklarda bozunması ve metoksi gruplarından kaynaklanmaktadır.

Sonuç olarak, ülkemizde her yıl büyük ölçüde tarım endüstrisi atığı meydana gelmekte ve bu atıklar yeterince değerlendirilememektedir. Biyokütle atıklarının pirolizi ile biyo-yakıt üretimi enerjide dışa bağımlı bir üle olan Türkiye için stratejik önem taşımaktadır. Bu tür atıkların yakıt üretiminde değerlendirilmesi fosil yakıt kullanımını azaltacağından ekonomik ve çevresel yararı da büyük olacaktır. Dolayısıyla, biyokütle atıklarının yakıtlara dönüştürülmesi üzerine tez çalışmaları giderek önem kazanmaktadır.

Çalışmamızda önemli miktarda tarımı yapılan Antep fıstığının endüstride işlenmesi sonucu ortaya çıkan atık kabuklarından piroliz yöntemi ile enerji içeriği bakımından değerli katı-sıvı ve gaz ürün elde edilme potansiyeli vardır. Ayrıca linyit

kömürü ile Antep fıstığı kabuğunun birlikte pirolizinde kömürün yakıt kalitesini iyileştirmesinde önemli pozitif etkileri ve çevre dostu yolla kömürün kullanılmasının avantajları vardır.

Farklı yöntemler kullanılarak elde edilen kinetik parametreler özellikle sürekli çalışan bir reaktör tasarımı için en uygun şartların belirlenmesinde gereklidir. Büyük ölçekli tesislerin kurulması, işletilmesi ve tasarımı için bu veriler oldukça önemlidir. Gelecek çalışmalarda kinetik veriler ve termal analiz sonuçları kullanılarak farklı reaktör türlerinin katı, sıvı ve gaz ürün miktar ve bileşimine etkileri incelenebilir. Kinetik modeller farklı kabullere dayandığından, farklı kinetik modellerin analizlerde kullanılması, bir sonuç aralığı vermesi açısından gereklidir. Bu tür bir karşılaştırmalı çalışma Antep fıstığı kabuğu için ilk kez gerçekleştirilmiştir. Farklı katalizör türleride yapılacak yeni çalışmalarda kullanılabilir. Böylece ürün kalitesi, miktarı ve verimi üzerine katalizör tür ve miktarının etkileri incelenebilir.

Bu çalışmada Antep fıstığı kabuğundan piroliz esnasında oluşan uçucu maddeler ilk kez TG-FTIR analizi ile belirlenmiştir. TG-FTIR analiz sonuçları kullanılarak uçucu madde bileşim ve miktarı optimize edilebilir. Bu açıdan çalışma literatüre yeni bilgi girişi yanında kurulacak herhangi bir tesis için önemli bilgiler sunmaktadır.



## KAYNAKLAR

- [1] Çepelioğulları Ö., Pütün AE., 2013. Thermal and kinetic behaviors of biomass and plastic wastes in co-pyrolysis, *Energy Conversion and Management*, 75, 263-270.
- [2] Mythili R., Venkatachalam P., Subramanian P., Uma D., 2013. Characterization of bioresidues for biooil production through pyrolysis, *Bioresource Technology*, 138, 71-78.
- [3] Guo M., Song W., Buhain J., 2015. Bioenergy and biofuels: History, status, and perspective, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 42, 712-725.
- [4] Güney M.Ş., 2013. Utilization of hazelnut husk as biomass, *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 4, 72-77.
- [5] Şensöz S., Angın D., 2008. 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.
- [6] Aguiar L., Marquez-Montesinos F., Gonzalo A., Sanchez J.L., Arauzo J., 2008. Influence of temperature and particle size on the fixed bed pyrolysis of orange peel residues, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 83, 124-130.
- [7] Şensöz S., Angın D., 2008. 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.
- [8] Acevedo B., Barriocanal C., 2015. The influence of the pyrolysis conditions in a rotary oven on the characteristics of the products, *Fuel Processing Technology*, 131, 109-116.
- [9] Angın D., 2013. Effect of pyrolysis temperature and heating rate on biochar obtained from pyrolysis of safflower seed press cake, *Bioresource Technology*, 128, 593-597.
- [10] Tiftik B.E., 2006. Çay fabrikası atığının pirolizi ve piroliz ürünlerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [11] Türkoğlu M., 2010. Gıda sanayi biyokütle atıklarının enerji potansiyeli ve geri kazanımı, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [12] Gökçöl C., Dursun B., Alboyacı B., Sunan E., 2009. Importance of biomass energy as alternative to other sources in Turkey, *Energy Policy*, 37, 424-431.
- [13] Tonbul Y., 2008. Pyrolysis of pistachio shell as a biomass, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 91, 641-647.
- [14] Açıkalın K., Karaca F., Bolat E., 2012. Pyrolysis of pistachio shell: Effects of pyrolysis conditions and analysis of products, *Fuel*, 95, 169-177.

- [15] Peters B., 2011. Prediction of pyrolysis of pistachio shells based on its components hemicellulose, cellulose and lignin, *Fuel Processing Technology*, 92, 1993-1998.
- [16] Ranzi E., Cuoci A., Faravelli T., Frassoldati A., Migliavacca G., Pierucci S., Sommariva S., 2008. Chemical Kinetics of Biomass Pyrolysis, *Energy & Fuels*, 22, 4292-4300.
- [17] <http://habitatkalkinma.org/dl/kaynaklar/yayin/TemizEnerjiYayinlari/Biyokutle.pdf>, (Ziyaret tarihi:12 Nisan 2015)
- [18] Smidt E., Meissl K., 2007. The applicability of Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy in waste management, *Waste Management*, 27, 268-276.
- [19] Apaydın Varol E., Pütün E., Pütün A.E., 2007. Slow pyrolysis of pistachio shell, *Fuel*, 86, 1892-1899.
- [20] Wan Isahak W.N.R., Hisham M.W.M., Yarmo M.A., Hin T.Y., 2012. A review on bio-oil production from biomass by using pyrolysis method, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16, 5910-5923.
- [21] Demirbaş A., 2008. Importance of biomass energy sources for Turkey, *Energy Policy*, 36, 834-842.
- [22] Özçimen D., Ersoy Meriçboyu A., 2008. A study on the carbonization of grapeseed and chestnut shell, *Fuel Processing Technology*, 89, 1041-1046.
- [23] Xu F., Yu J., Tesso T., Dowell F., Wang D., 2013. Qualitative and quantitative analysis of lignocellulosic biomass using infrared techniques: A mini-review, *Applied Energy*, 104, 801-809.
- [24] Adıgüzel A.O., 2011. Lignoselülozik biyokütleden etanol üretimi, Yüksek Lisans Semineri, Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin.
- [25] Beşergil B., 2002. Infrared Absorbsiyon Spektroskopisi, *Enstrümantal Analiz*, Çeviri, Cilt I-II ,C.B.Üniversitesi, Manisa.
- [26] Gündüz T., 1999. *İnstrümantal Analiz*, 10. baskı, Gazi Kitabevi, Ankara, 122-134.
- [27] Mohan D., Pittman C.U., Steele P.H., 2006. Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review, *Energy & Fuels*, 20, 848-889.
- [28] White J.E., Catallo W.J., Legendre B.L., 2011. Biomass pyrolysis kinetics: A comparative critical review with relevant agricultural residue case studies, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 91, 1-33.
- [29] Abnisa F., Daud W., 2014. A review on co-pyrolysis of biomass: An optional technique to obtain a high-grade pyrolysis oil, *Energy Conversion and Management*, 87, 71-85.
- [30] Chen T., Liu R., Scott N., 2016. Characterization of energy carriers obtained from the pyrolysis of white ash, switchgrass and corn stover – Biochar, syngas and bio-oil, *Fuel Processing Technology*, 142, 124-134.
- [31] Gurevich Messina L.I., Bonelli P.R., Cukierman A.L., 2015. Copyrolysis of peanut shells and cassava starch mixtures: Effect of the components proportion, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, JAAP-3457.

- [32] Miranda R., Bustos Martinez D., Sosa Blanco C., Gutiérrez Villarreal M.H., Rodriguez Cantú M.E., 2009. Pyrolysis of sweet orange ( Citrus sinensis ) dry peel, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 86, 245-251.
- [33] Salan T., Alma M.H., 2014. Antep Fıstığı Atık Kabuklarının Enerji, Kimyasal Madde ve Biyomalzeme Üretiminde Değerlendirilmesinde Kullanılabilecek Termokimyasal Yöntemlere Genel Bir Bakış, *Yeşil Altın Antepfıstığı Zirvesi, Yeşil Altın Antepfıstığı Çalıştayı*, Gaziantep, Türkiye, 19 Eylül.
- [34] Soria-Verdugo A., Garcia-Gutierrez L.M., Blanco-Cano L., Garcia Hernando N., Ruiz-Rivas U., 2014. Evaluating the accuracy of the Distributed Activation Energy Model for biomass devolatilization curves obtained at high heating rates, *Energy Conversion and Management*, 86, 1045-1049.
- [35] Ceylan S., Topçu Y., 2014. Pyrolysis kinetics of hazelnut husk using thermogravimetric analysis, *Bioresource Technology*, 156, 182,188.
- [36] <http://hedrecycling.com/piroliz-nedir/>, (Ziyaret tarihi:14 Nisan 2015)
- [37] [http://www.tuik.gov.tr/PreTablo.do?alt\\_id=1001](http://www.tuik.gov.tr/PreTablo.do?alt_id=1001), (Ziyaret tarihi:18 Nisan 2015)
- [38] Yuan T., Tahmasebi A., Yu J., 2015. Comparative study on pyrolysis of lignocellulosic and algal biomass using a thermogravimetric and a fixed-bed reactor, *Bioresource Technology*, 175, 333-341.
- [39] Collard F.X., Blin J., 2014. A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 38, 594-608.
- [40] Li Z., Liu C., Chen Z., Qian J., Zhao W., Zhu Q., 2009. Analysis of coals and biomass pyrolysis using the distributed activation energy model, *Bioresource Technology*, 100, 948-952.
- [41] Aburto J., Moran M., Galano A., Torres-García E., 2015. Non-isothermal pyrolysis of pectin: A thermochemical and kinetic approach, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 112, 94-104.
- [42] Bhavanam A., Sastry R.C., 2014. Kinetic study of solid waste pyrolysis using distributed activation energy model, *Bioresource Technology*, xxx, xxx-xxx.
- [43] Fasina O., Littlefield B., 2012. TG-FTIR analysis of pecan shells thermal decomposition, *Fuel Processing Technology*, 102, 61-66.
- [44] Ertunç G., Kok M.V., 2015. Determination of kinetic parameters of different origin coals using software, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 119, 1407-1413.
- [45] Shafizadeh F., 1982. Introduction to Pyrolysis of biomass, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 3, 283-305.
- [46] Lin Y.C., Cho J., Tompsett G.A., Westmoreland P.R., Huber G.W., 2009. Kinetics and Mechanism of Cellulose Pyrolysis, *The Journal of Physical Chemistry C*, 113, 20097-20107.
- [47] Fernando S., Adhikari S., Chandrapal C., Murali N., 2006. Biorefineries: Current Status, Challenges, and Future Direction, *Energy&Fuels*, 2006. 20, 1727-1737.

- [48] Wu Z., Wang S., Zhao J., Chen L., Meng H., 2014. Synergistic effect on thermal behavior during co-pyrolysis of lignocellulosic biomass model components blend with bituminous coal, *Bioresource Technology*, 169, 220-228.
- [49] Masnadi M.S., Grace J.R., Bi X.T., Lim C.J., Ellis N., Li Y.H., Watkinson A.P., 2015. From coal towards renewables: Catalytic/synergistic effects during steam co-gasification of switchgrass and coal in a pilot-scale bubbling fluidized bed, *Renewable Energy*, 83, 918-930.
- [50] [http://oran.org.tr/materyaller/Editor/document/PlanlamaBirimi/Dokmerkezi/TR72 Enerji\\_Sektoru\\_Imalat\\_Sanayi\\_Raporu.pdf](http://oran.org.tr/materyaller/Editor/document/PlanlamaBirimi/Dokmerkezi/TR72Enerji_Sektoru_Imalat_Sanayi_Raporu.pdf), (Ziyaret tarihi: 16 Ekim 2015)
- [51] Fernández A.M., Barriocanal C., Alvarez R., 2012. Pyrolysis of a waste from the grinding of scrap tyres, *Journal of Hazardous Materials*, 203-204, 236-243.
- [52] Idris S.S., Rahman N.A., Ismail K., 2012. Combustion characteristics of Malaysian oil palm biomass, sub-bituminous coal and their respective blends via thermogravimetric analysis (TGA), *Bioresource Technology*, 123, 581-591.
- [53] Ceylan S., Goldfarb j., 2015. Green tide to green fuels: TG-FTIR analysis and kinetic study of *Ulva prolifera* pyrolysis, *Energy Conversion and Management*, 101, 263-270.
- [54] Meng A., Zhou H., Qin L., Zhang Y., Li Q., 2013. Quantitative and kinetic TG-FTIR investigation on three kinds of biomass pyrolysis, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 104, 28-37.
- [55] Hossain A.B.M.S., Salleh A., Boyce A.N., Chowdhury P., Naquiuddin M., 2008. Biodiesel fuel production from algae as renewable energy, *American Journal of Biochemistry and Biotechnology*, 4, 250-254.
- [56] Ma Z., Chen D., Gu J., Bao B., Zhang Q., 2015. Determination of pyrolysis characteristics and kinetics of palm kernel shell using TGA-FTIR and model-free integral methods, *Energy Conversion and Management*, 89, 251-259.
- [57] Sait H.H., Hussain A., Salema A.A., Ani F.N., 2012. Pyrolysis and combustion kinetics of date palm biomass using thermogravimetric analysis, *Bioresource Technology*, 118, 382-389.
- [58] Çepelioğullar Ö., Pütün A.E., 2013. Thermal and kinetic behaviors of biomass and plastic wastes in co-pyrolysis, *Energy Conversion and Management*, 75, 263-270.

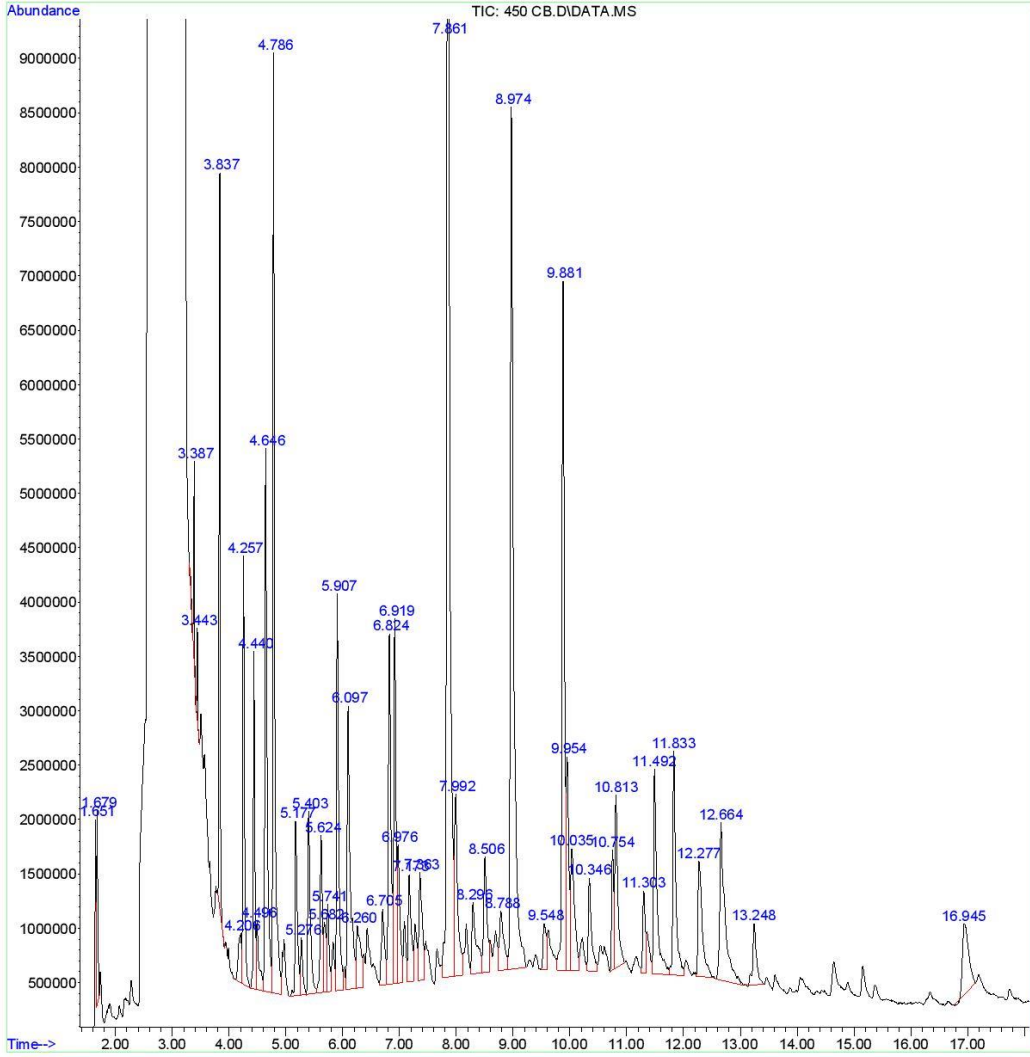


## **EKLER**

### **EK A: GC-MS Kromatogramları**

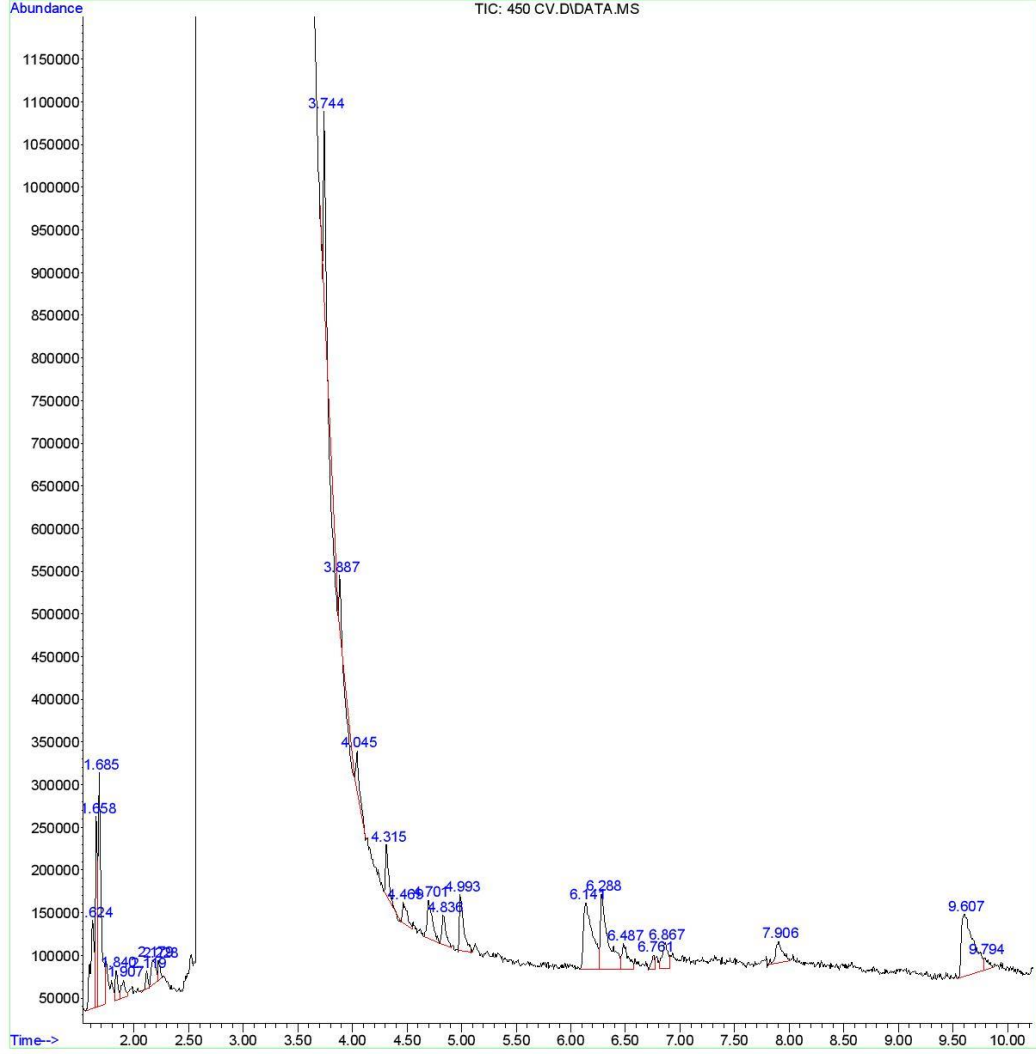
# EK A

File :C:\msdchem\1\data\OMU bio-oil\01.09.15\450 CB.D  
Operator : manager  
Acquired : 16 Oct 2015 15:21 using AcqMethod BIO-OIL.M  
Instrument : 5975  
Sample Name: 450 CB  
Misc Info :  
Vial Number: 5



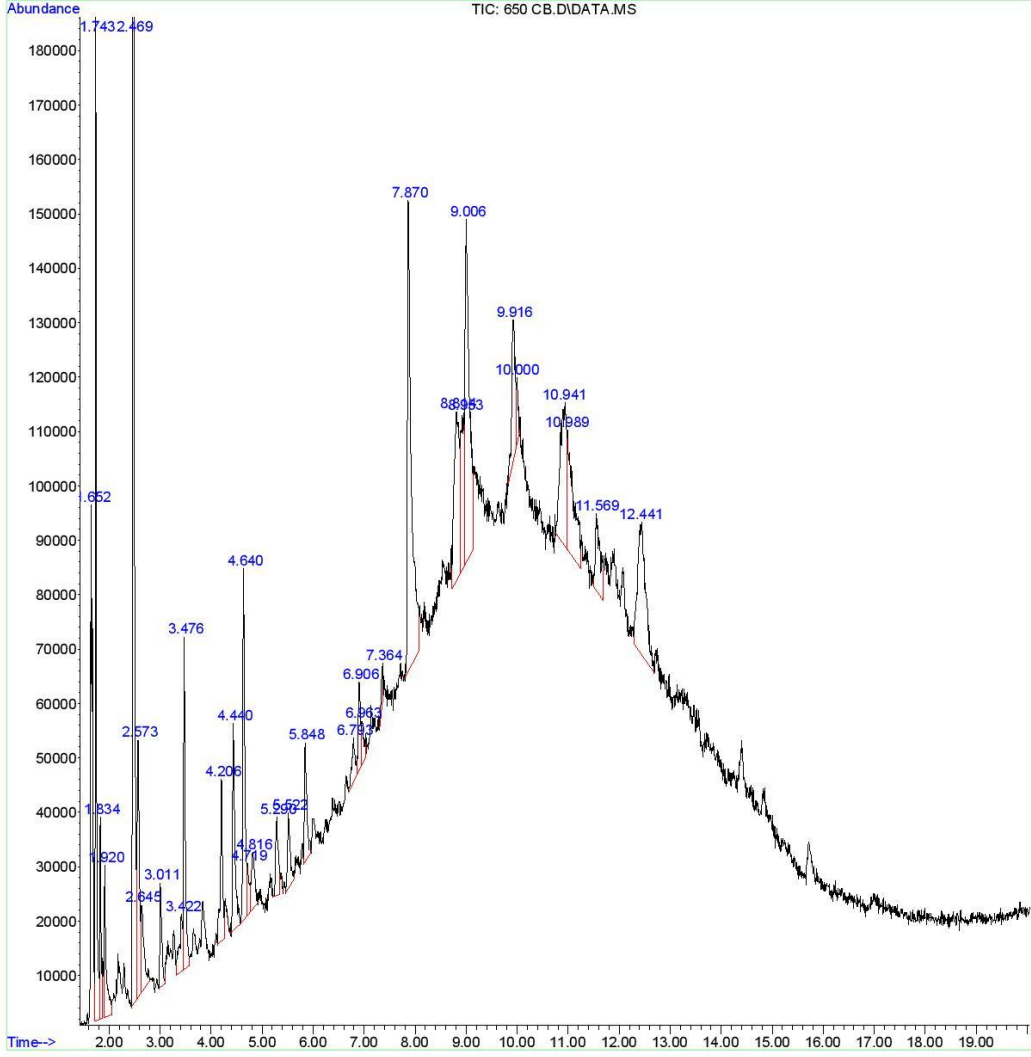
Şekil A.1. 450 °C sıcaklıkta yapılan sabit yatak deneyinden elde edilen sıvı ürünün biyo-yakıt fazının bileşimi.

File :C:\msdchem\1\data\OMU bio-oil\01.09.15\450 CV.D  
Operator : manager  
Acquired : 16 Oct 2015 14:29 using AcqMethod BIO-OIL.M  
Instrument : 5975  
Sample Name: 450 CV  
Misc Info :  
Vial Number: 3



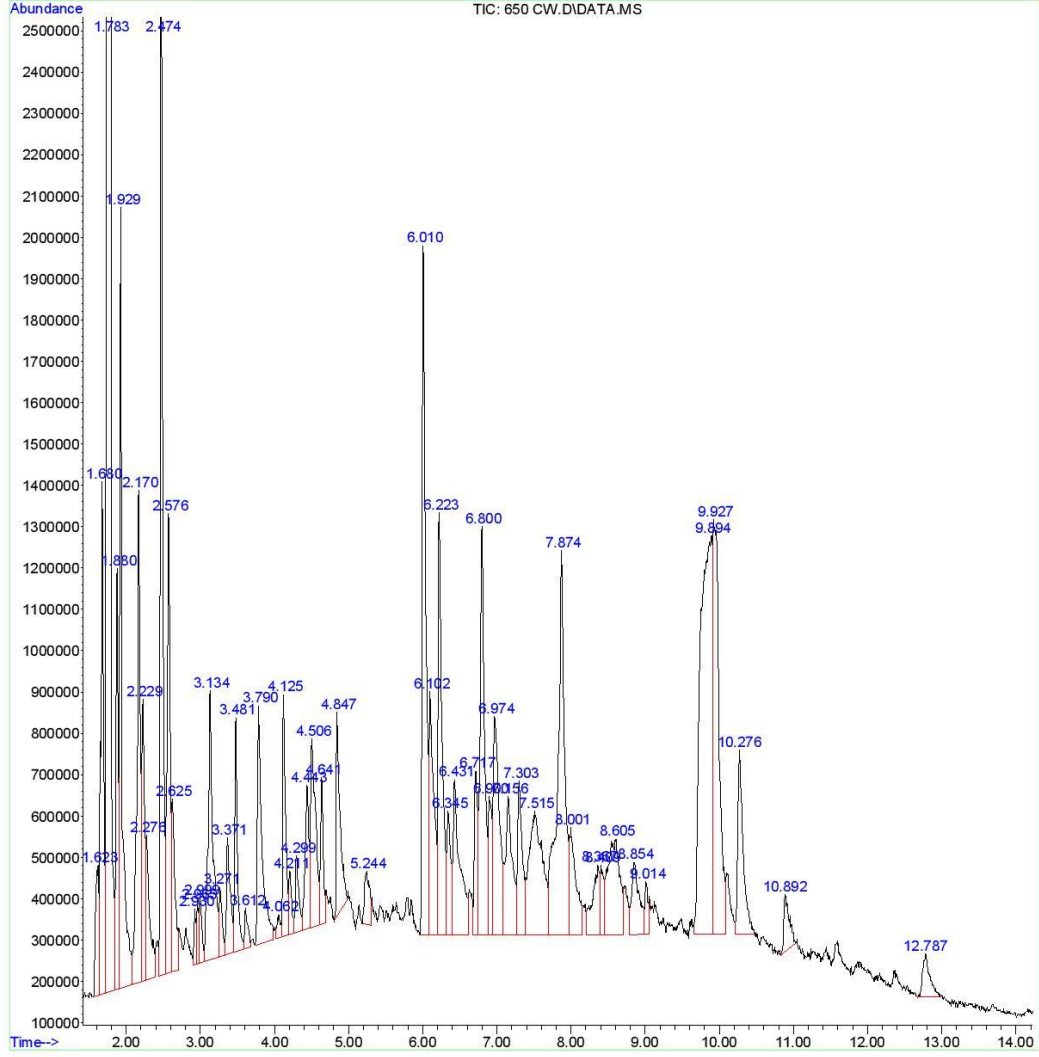
Şekil A.2. 450 °C sıcaklıkta yapılan sabit yatak deneyinden elde edilen sıvı ürünün su fazının bileşimi.

File :C:\msdchem\1\data\OMU bio-oil\01.09.15\650 CB.D  
Operator : manager  
Acquired : 7 Oct 2015 1:41 using AcqMethod BIO-OIL.M  
Instrument : gcms  
Sample Name: 650 CB  
Misc Info :  
Vial Number: 1



Şekil A.3. 650 °C sıcaklıkta yapılan sabit yatak deneyinden elde edilen sıvı ürünün biyo-yakıt fazının bileşimi.

File :C:\msdchem\1\data\OMU bio-oil\01.09.15\650 CW.D  
Operator : manager  
Acquired : 3 Sep 2015 12:03 using AcqMethod BIO-OIL.M  
Instrument : gcms  
Sample Name: 650 CW  
Misc Info :  
Vial Number: 1



Şekil A.4. 650 °C sıcaklıkta yapılan sabit yatak deneyinden elde edilen sıvı ürünün su fazının bileşimi.



## **ÖZGEÇMİŞ**

**Adı Soyadı:** Seçil İŞİTAN

**Doğum Yeri ve Tarihi:** SAMSUN – 06.04.1990

**Adres:** İlkadım / SAMSUN

**E-posta:** secilisitan@gmail.com

**Lisans:** ESKİŞEHİR OSMANGAZİ ÜNİVERSİTESİ

MÜHENDİSLİK-MİMARLIK FAKÜLTESİ, KİMYA MÜHENDİSLİĞİ BÖLÜMÜ

**Mesleki Deneyim ve Ödüller:** TÜBİTAK Sanayi Odaklı Lisans Bitirme Projeleri Yarışmasında "Enerji ve Çevre Teknolojileri" Alanında Sergilenmeye Hak Kazanan Projeler Arasına Girildi ve Finale Kalınmıştır.