



**T.C.
YALOVA ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ BİLİM DALI**

**ALKALİ HİDROLİZ ÖN İŞLEM UYGULAMASININ AYÇİÇEĞİ
ÇEKİRDEĞİ KABUKLARININ ISIL BOZUNMA KİNETİĞİNE ETKİSİNİN
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**ÖZGE KARAKOYUN
195107005**

DANIŞMAN: Dr. Öğr. Üyesi GÖZDE GÖZKE AÇIKALIN

**YALOVA
HAZİRAN 2022**



T.C.
YALOVA ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ BİLİM DALI

ALKALİ HİDROLİZ ÖN İŞLEM UYGULAMASININ AYÇİÇEĞİ ÇEKİRDEĞİ
KABUKLARININ ISIL BOZUNMA KİNETİĞİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ÖZGE KARAKOYUN
195107005

DANIŞMAN: Dr. Öğr. Üyesi GÖZDE GÖZKE AÇIKALIN

YALOVA
HAZİRAN 2022

ETİK BEYAN

Yalova Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Tez Yazım Kuralları'na uygun olarak hazırladığım “Alkali Hidroliz Ön İşlem Uygulamasının Ayçiçeği Çekirdeği Kabuklarının Isıl Bozunma Kinetiğine Etkisi” başlıklı bu tez çalışmada; tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi, tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu, tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı, bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu bildirir, aksinin tespiti halinde doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi taahhüt ve beyan ederim.

Özge KARAKOYUN



ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim boyunca benden yardımlarını esirgemeyen, akademik anlamda bana her zaman destek olan ve doğru yolu gösteren sayın danışman hocam Dr. Öğr. Üyesi Gözde Gözke Açıkalın'a teşekkür ederim. Her zaman yanımda oldukları ve benden desteklerini hiçbir zaman esirgemedikleri için aileme teşekkür ederim.

Bu tez çalışması desteklenmesine olanak sağlayan Yalova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Koordinasyon Birimine (Proje No: 2021/YL/0011) teşekkür ederim.

Haziran – 2022

Özge KARAKOYUN





İÇİNDEKİLER

ETİK BEYAN	i
ÖNSÖZ	iii
İÇİNDEKİLER	v
KISALTMALAR LİSTESİ.....	ix
TABLolar LİSTESİ	xi
ŞEKİLLER LİSTESİ	xv
ÖZET.....	xix
ABSTRACT	xxi
1. GİRİŞ	1
1.1. Çalışmanın Önemi ve Amacı	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Biyokütle Enerjisi	3
2.2. Dünya’da ve Türkiye’de Biyokütle Enerjisi	4
2.3. Biyokütlenin Temel Bileşenleri ve Yapıları.....	6
2.3.1. Hemiselüloz	6
2.3.2. Selüloz	7
2.3.3. Lignin.....	7
2.4. Lignoselülozik Yapılı Biyokütle Kaynaklarının Hidrolizi ve Uygulanan Ön İşlemler	8
2.4.1. Fiziksel ön işlemler.....	9
2.4.2. Kimyasal ön işlemler	10
2.4.3. Fizikokimyasal ön işlemler.....	12
2.4.4. Biyolojik ön işlemler	14
2.5. Biyokütle Dönüşüm Prosesleri.....	15
2.5.1. Termokimyasal Dönüşüm Teknikleri	15
2.5.2. Biyokimyasal Dönüşüm Teknikleri	19
2.6. Ayçiçeği.....	20
2.7. Literatür Özeti	22
3. MALZEME ve YÖNTEM	27
3.1. Biyokütle Atık Madde	27
3.1.1. Numunelerin hazırlanması.....	27
3.2. Numunelerin Karakterizasyonu.....	28
3.2.1. Kısa analizler	28



3.2.2. Isıl değ�r analizi.....	28
3.2.3. Elemental analiz.....	28
3.2.4. FTIR analizi	28
3.2.5. SEM analizi	29
3.3. Isıl Bozunma Karakterizasyonu	29
3.4. Kinetik �alışmanın Gerçekleştirilmesi	29
3.4.1. Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)	30
3.4.2. Flynn-Wall-Ozawa Yöntemi (FWO).....	31
3.4.3. Friedman yöntemi.....	31
3.4.4. Criado yöntemi	31
4. BULGULAR ve SONUÇLAR.....	33
4.1. Fizikokimyasal Karakterizasyon	33
4.1.1. Kısa analiz	33
4.1.2. Isıl değ�r analizi.....	34
4.1.3. Elemental analiz.....	34
4.1.4. FTIR.....	35
4.1.5. SEM analizi	37
4.2. Isıl Bozunma Karakterizasyonu	38
4.2.1. Çalışılan parametrelerin piroliz karakteristiklerine etkisi.....	40
4.3. Kinetik Değişkenlerin Hesaplanması	42
4.3.1. Aktivasyon enerjisinin hesaplanması	42
4.3.2. Reaksiyon modelinin belirlenmesi	52
4.3.3 �n-�ssel faktörün hesaplanması	60
4.4 Kinetik Validasyon.....	65
5. SONUÇLAR VE �NER�LER	69
KAYNAKLAR	71
�ZGE�Mİř	81



KISALTMALAR LİSTESİ

KISALTMALAR

AFEX:	Amonyak Lif Patlaması
DTG:	Türevsel Termogravimetri
FTIR:	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrumu
FWO:	Flynn-Wall-Ozawa
KAS:	Kissinger-Akahira-Sunose
TG:	Termogravimetri



TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 2.1. Türkiye’de mevcut ve planlanan biyokütle enerji üretimi	5
Tablo 2.2. Bazı seçilmiş lignoselülozik biyokütle malzemelerinin ana bileşenlerinin seçilmiş hammaddelerdeki ortalama yüzdeleri	6
Tablo 2.3. Piroliz prosesi için en uygun koşullar.....	17
Tablo 3.1. Biyokütle için gerekli bazı reaksiyon mekanizmaları.....	32
Tablo 4.1. Ayçiçeği çekirdeği kabuğunun kısa analiz sonuçları.....	33
Tablo 4.2. Alkali ön işlem uygulanmış ve uygulanmamış ayçiçeği çekirdeği kabuğunun ve bazı biyokütle maddelerin üst ısı değerleri.....	34
Tablo 4.3. Ayçiçeği çekirdeği kabuğunun ve diğer bazı biyokütle maddelerin elemental analizi (% ağı.).....	35
Tablo 4.4. Ayçiçeği çekirdeği kabuğunun piroliz karakteristikleri.....	40
Tablo 4.5. Ön işlem uygulanmamış ayçiçeği çekirdeği kabuğunun KAS yöntemiyle farklı dönüşüm derecelerinde aktif bölgede elde edilen doğru eşitlikleri, korelasyon katsayıları ve aktivasyon enerjileri.....	44
Tablo 4.6. %1 alkali ön işlem uygulanmış ayçiçeği çekirdeği kabuğunun KAS yöntemiyle farklı dönüşüm derecelerinde elde edilen doğru eşitlikleri, korelasyon katsayıları ve aktivasyon enerjileri	44
Tablo 4.7. %3 alkali ön işlem uygulanmış ayçiçeği çekirdeği kabuğunun KAS yöntemiyle farklı dönüşüm derecelerinde elde edilen doğru eşitlikleri, korelasyon katsayıları ve aktivasyon enerjileri	45
Tablo 4.8. %10 alkali ön işlem uygulanmış ayçiçeği çekirdeği kabuğunun KAS yöntemiyle farklı dönüşüm derecelerinde elde edilen doğru eşitlikleri, korelasyon katsayıları ve aktivasyon enerjileri	45
Tablo 4.9. Ön işlem uygulanmamış ayçiçeği çekirdeği kabuğunun FWO yöntemiyle farklı dönüşüm derecelerinde elde edilen doğru eşitlikleri, korelasyon katsayıları ve aktivasyon enerjileri	47
Tablo 4.10. %1 alkali ön işlem uygulanmış ayçiçeği çekirdeği kabuğunun FWO yöntemiyle farklı dönüşüm derecelerinde elde edilen doğru eşitlikleri, korelasyon katsayıları ve aktivasyon enerjileri.....	47
Tablo 4.11. %3 alkali ön işlem uygulanmış ayçiçeği çekirdeği kabuğunun FWO yöntemiyle farklı dönüşüm derecelerinde elde edilen doğru eşitlikleri, korelasyon katsayıları ve aktivasyon enerjileri	48
Tablo 4.12. %10 alkali ön işlem uygulanmış ayçiçeği çekirdeği kabuğunun FWO yöntemiyle farklı dönüşüm derecelerinde elde edilen doğru eşitlikleri, korelasyon katsayıları ve aktivasyon enerjileri	48
Tablo 4.13. Ön işlem uygulanmamış ayçiçeği çekirdeği kabuğunun Friedman yöntemiyle farklı dönüşüm derecelerinde elde edilen doğru eşitlikleri, korelasyon katsayıları ve aktivasyon enerjileri	50



Tablo 4.14. %1 alkali ön işlem uygulanmış ayçiçeği çekirdeği kabuğunun Friedman yöntemiyle farklı dönüşüm derecelerinde elde edilen doğru eşitlikleri, korelasyon katsayıları ve aktivasyon enerjileri.....	50
Tablo 4.15. %3 alkali ön işlem uygulanmış ayçiçeği çekirdeği kabuğunun Friedman yöntemiyle farklı dönüşüm derecelerinde elde edilen doğru eşitlikleri, korelasyon katsayıları ve aktivasyon enerjileri.....	51
Tablo 4.16. % 10 alkali ön işlem uygulanmış ayçiçeği çekirdeği kabuğunun Friedman yöntemiyle farklı dönüşüm derecelerinde elde edilen doğru eşitlikleri, korelasyon katsayıları ve aktivasyon enerjileri.....	51
Tablo 4.17. Ön işlem uygulanmamış ayçiçeği çekirdeği kabuğunun tüm ısıtma hızları için farklı dönüşüm derecelerinde tespit edilen reaksiyon mekanizmaları	55
Tablo 4.18. %1 alkali ön işlem uygulanmış ayçiçeği çekirdeği kabuğunun tüm ısıtma hızları için farklı dönüşüm derecelerinde tespit edilen reaksiyon mekanizmaları.....	55
Tablo 4.19. %3 alkali ön işlem uygulanmış ayçiçeği çekirdeği kabuğunun 10 °C/dk ısıtma hızı için farklı dönüşüm derecelerinde tespit edilen reaksiyon mekanizmaları.....	58
Tablo 4.20. %3 alkali ön işlem uygulanmış ayçiçeği çekirdeği kabuğunun 20 °C/dk ısıtma hızı için farklı dönüşüm derecelerinde tespit edilen reaksiyon mekanizmaları.....	58
Tablo 4.21. %3 alkali ön işlem uygulanmış ayçiçeği çekirdeği kabuğunun 40 °C/dk ısıtma hızı için farklı dönüşüm derecelerinde tespit edilen reaksiyon mekanizmaları.....	59
Tablo 4.22. %10 alkali ön işlem uygulanmış ayçiçeği çekirdeği kabuğunun tüm ısıtma hızları için farklı dönüşüm derecelerinde tespit edilen reaksiyon mekanizmaları.....	59
Tablo 4.23. Ön işlem uygulanmamış ayçiçeği çekirdeği kabuğunun 10, 20 ve 40 °C/dk ısıtma hızlarında KAS, FWO ve Friedman yöntemiyle hesaplanan ön-üssel faktörleri	61
Tablo 4.24. %1 alkali ön işlem uygulanmış ayçiçeği çekirdeği kabuğunun 10, 20 ve 40 °C/dk ısıtma hızlarında KAS, FWO, Friedman yöntemiyle hesaplanan ön-üssel faktörleri	62
Tablo 4.25. %3 alkali ön işlem uygulanmış ayçiçeği çekirdeği kabuğunun 10, 20 ve 40 °C/dk ısıtma hızlarında KAS, FWO ve Friedman yöntemiyle hesaplanan ön-üssel faktörleri.....	63
Tablo 4.26. %10 alkali ön işlem uygulanmış ayçiçeği çekirdeği kabuğunun 10, 20 ve 40 °C/dk ısıtma hızlarında KAS, FWO ve Friedman yöntemiyle hesaplanan ön-üssel faktörleri.....	64



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Biyoenerjinin Dünya birincil enerjideki payı	5
Şekil 2.2. Hemiselülozun yapısı.....	7
Şekil 2.3. Selülozun yapısı.....	7
Şekil 2.4. Ligninin yapısı	8
Şekil 2.5. Lignoselülozik biyokütlenin yapısı.....	8
Şekil 4.1. Ön işlem uygulanmamış ayçiçek çekirdeği kabuğunun FTIR analizi	35
Şekil 4.2. %3 Alkali ön işlem uygulanmış ayçiçek çekirdeği kabuğunun FTIR analizi	36
Şekil 4.3. Ayçiçek çekirdeği kabuğuna alkali ön işlem uygulanmış ve uygulanmamış SEM görüntüleri a) ön işlem uygulanmamış b) %1 ön işlem c) %3 ön işlem d) %10 ön işlem.....	37
Şekil 4.4. Farklı konsantrasyonlarda alkali ön işlem uygulanmış ayçiçek çekirdeği kabuğunun farklı ısıtma hızlarındaki TG ve DTG eğrileri a) 10 °C/dk b) 20 °C/dk c) 40 °C/dk	39
Şekil 4.5 Ayçiçek çekirdeği kabuğu için KAS yöntemiyle aktif piroliz bölgelerinde farklı dönüşüm dereceleri ve farklı konsantrasyonlarda elde edilen $\ln\beta T^2 - 1/T$ doğruları a) ön işlem uygulanmamış b) %1 alkali ön işlem uygulanmış c) %3 alkali ön işlem uygulanmış d) %10 alkali ön işlem uygulanmış	43
Şekil 4.6. Ayçiçek çekirdeği kabuğu için FWO yöntemiyle aktif piroliz bölgelerinde farklı dönüşüm dereceleri ve farklı konsantrasyonlarda elde edilen $\ln\beta - 1/T$ doğruları a) ön işlem uygulanmamış b) %1 alkali ön işlem uygulanmış c) %3 alkali ön işlem uygulanmış d) %10 alkali ön işlem uygulanmış	46
Şekil 4.7. Ayçiçek çekirdeği kabuğunun Friedman yöntemiyle aktif piroliz dönüşüm dereceleri ve alkali ön işlem uygulanmış elde edilen $(\ln\beta(d\alpha/dt)) - 1/T$ doğruları a) alkali ön işlem uygulanmamış b) %1 alkali ön işlem uygulanmış c) %3 alkali ön işlem uygulanmış d) %10 alkali ön işlem uygulanmış	49
Şekil 4.8. $z(\alpha)$ - α master eğrileri	53
Şekil 4.9. Teorik ve deneysel $z(\alpha)$ - α grafikleri a) Ön işlem uygulanmamış, 10 °C/dk ısıtma hızı b) Ön işlem uygulanmamış, 20 °C/dk ısıtma hızı c) Ön işlem uygulanmamış, 40 °C/dk ısıtma hızı d) %1 alkali ön işlem uygulanmış, 10 °C/dk ısıtma hızı e) %1 alkali ön işlem uygulanmış, 20 °C/dk ısıtma hızı f) %1 alkali ön işlem uygulanmış, 40 °C/dk ısıtma hızı.....	54



- Şekil 4.10. Teorik ve deneysel $z(\alpha)$ - α grafikleri a) %3 alkali ön işlem uygulanmış, 10 °C/dk ısıtma hızı b) %3 alkali ön işlem uygulanmış, 20 °C/dk ısıtma hızı c) %3 alkali ön işlem uygulanmış, 40 °C/dk ısıtma hızı d) %10 Alkali ön işlem uygulanmış, 10 °C/dk ısıtma hızı e) %10 Alkali ön işlem uygulanmış, 20 °C/dk ısıtma hızı f) %10 alkali ön işlem uygulanmış, 40 °C/dk ısıtma hızı 56
- Şekil 4.11 Ayçiçeği çekirdeği kabuğunun model ve deneysel da/dt - α eğrilerinin karşılaştırılması a) ön işlem uygulanmamış, 10 °C/dk ısıtma hızı b) ön işlem uygulanmamış, 20 °C/dk ısıtma hızı c) ön işlem uygulanmamış, 40 °C/dk ısıtma hızı d) %1 alkali ön işlem, 10 °C/dk ısıtma hızı e) %1 alkali işlem uygulanmış, 20 °C/dk ısıtma hızı f) %1 alkali ön işlem uygulanmış, 40 °C/dk ısıtma hızı 66
- Şekil 4.12. Ayçiçeği çekirdeği kabuğunun model ve deneysel da/dt - α eğrilerinin karşılaştırılması a) %3 alkali işlem uygulanmış, 10 °C/dk ısıtma hızı b) %3 alkali işlem uygulanmış, 20 °C/dk ısıtma hızı c) %3 alkali işlem uygulanmış, 40 °C/dk ısıtma hızı d) %10 alkali ön işlem uygulanmış, 10 °C/dk ısıtma hızı e) %10 alkali ön işlem uygulanmış, 20 °C/dk ısıtma hızı f) %10 alkali işlem uygulanmış, 40 °C/dk ısıtma hızı 67



ALKALİ HİDROLİZ ÖN İŞLEM UYGULAMASININ AYÇİÇEĞİ ÇEKİRDEĞİ KABUKLARININ ISIL BOZUNMA KİNETİĞİNE ETKİSİ

ÖZET

Fosil yakıtların tükenmek üzere olması nedeniyle enerjiye duyulan ihtiyaç artmakta ve alternatif enerji kaynaklarına yönelim artmaktadır. Bu durum, kömür, petrol ve doğalgazdan sonra dördüncü büyük enerji kaynağı olan biyokütle enerjisine olan önemin giderek artmasına yol açmıştır. Yüksek enerji içeriğine sahip biyoyakıtlar üretmek için çok çeşitli biyokütle kaynakları kullanılabilir. Ayçiçeği tohumları, yağı için yetiştirilen bir yıllık otsu bitkidir. Türkiye’de ayçiçeği bitkisi sıklıkla yetiştirilmekte olup atık olarak büyük miktarlarda kabuk çıkmaktadır. Termokimyasaldönüşüm prosesi olarak piroliz, biyokütle atık maddelerden enerji üretmek için kullanılan yaygın bir yöntemdir.

Bu çalışmada, üretim kapasitesi yüksek tarımsal bir ürün olan ayçiçeği çekirdeği kabuklarına piroliz prosesi öncesi alkali hidroliz uygulamasının piroliz kinetiğine etkisi incelenmiştir. Ayçiçeği çekirdeği kabuğunun termogravimetrik analizi üç farklı ısıtma hızında (10, 20 ve 40 °C/dk) ve ortam sıcaklığından 800 °C’ye kadar gerçekleştirilmiştir. Alkali hidroliz için %1, %3 ve %10 NaOH çözeltisi kullanılmıştır. Yapılan ısıl karakterizasyon sonucunda, %3 alkali konsantrasyonu içeren çözeltinin etkili bir ön işlem için yeterli olduğu sonucuna varılmıştır. Kinetik parametrelerin belirlenmesi için, üç farklı kinetik modelle (KAS, FWO, Friedman) aktivasyon enerjileri hesaplanmış, ardından Criado’nun master eğriler yöntemiyle reaksiyon modelleri belirlenmiş ve son olarak ön üssel faktörler hesaplanmıştır. Buna göre, aktivasyon enerjileri hesabında kullanılan her üç yöntem de birbirini destekler nitelikte olup, aktivasyon enerjisi değerleri ön işlem uygulandığında yaklaşık olarak 172 kJ/mol’den 145 kJ/mol değerine düşüş göstermiştir. Reaksiyon modelleri, ön işlem uygulanmamış durumda, difüzyon reaksiyon modeliyle başlamış, daha sonra n. dereceden reaksiyon modeliyle devam etmiştir. %3 alkali konsantrasyonun uygulandığı çalışmada ise, sadece n. dereceden piroliz reaksiyonu gözlemlenmiştir. Ön üssel faktörler yaklaşık olarak, $1,0E+12$ - $9,9E+13$ aralığında hesaplanmıştır. Son olarak, kinetik validasyon çalışması ile, deneysel ve kinetik model çalışmaları sonuçları karşılaştırılarak, modellerin doğruluğu ispatlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Ayçiçeği çekirdeği kabuğu, Piroliz kinetiği, Alkali ön işlem



EFFECT OF ALKALINE HYDROLYSE PRETREATMENT ON THE THERMAL DECOMPOSITION KINETICS OF SUNFLOWER SEED HUSK

ABSTRACT

Due to the fact that fossil fuels are about to run out, the need for energy is increasing and the trend towards alternative energy sources is increasing. This situation has led to the increasing importance of biomass energy, which is the fourth largest energy source after coal, oil and natural gas. A wide variety of biomass sources can be used to produce biofuels with high energy content. Sunflower husks are annual herbaceous plant grown for its oil. Sunflower plants are frequently grown in Turkey and large amounts of husks are produced as waste. As a thermochemical conversion process, pyrolysis is a common method used to generate energy from biomass waste materials.

In this study, the effect of alkaline hydrolysis application on the pyrolysis kinetics of sunflower seed hulls, which is an agricultural product with high production capacity, before the pyrolysis process was investigated. Thermogravimetric analysis of sunflower seed husk was carried out at three different heating rates (10, 20 ve 40 °C/dk) and from ambient temperature to 800 °C. 1%, 3% and 10% NaOH solutions were used for alkaline hydrolysis. As a result of the thermal characterization, it was concluded that the solution containing %3 alkali concentration is sufficient for an effective pretreatment. In order to determine the kinetic parameters, the activation energies were calculated with three (KAS, FWO, Friedman), then the reaction models were determined with the Criado's master curves method, and finally pre-exponential factors were calculated. Accordingly all three methods used in the calculation of activation energies support each other, and the activation energy values decreased from approximately 172 kJ/mol to 145 kJ/mol when pretreatment was applied. The reaction models started with the diffusion reaction model in the untreated state, then n. continued with the second-order reaction model. In the study where %3 alkali concentration was applied, only n. order pyrolysis reaction was observed. Pre-exponential factors are calculated approximately in the range of $1,0E+12$ - $9,9E+13$. Finally, the accuracy of the models was proven by comparing the results of the kinetic validation study with the experimental and kinetic model studies.

Keywords: Sunflower Seed Husk, Pyrolysis Kinetics, Alkali Pre-treatment



1. GİRİŞ

Enerji, ülkelerin ekonomik ve sosyal kalkınmalarında önemli bir rol oynamaktadır ve yaşamımızı sürdürmemiz için gerekli olan temel girdilerin başında gelmektedir. Fosil yakıtların tükeniyor olması ve artan çevresel endişe nedeniyle alternatif yenilenebilir enerji kaynakları alanındaki araştırmalar hız kazanmıştır.

1.1. Çalışmanın Önemi ve Amacı

İnsanlar tarafından kullanılan kimyasalların, yakıtların ve malzemelerin çoğu petrol, doğal gaz ve kömür gibi yenilenemeyen fosil yakıtlardan üretilmektedir. Bu yenilenemeyen kaynakların azalmasıyla Dünya'nın, enerji ve kimyasallara olan talebi artmaktadır. Fosil kaynakların tüketimi, büyük miktarlarda sera gazlarının ve potansiyel olarak toksik elementlerin salınması nedeniyle ciddi çevre kirliliğine ve küresel iklim değişikliğine yol açabilmektedir [Zhao ve diğ., 2020].

Biyokütle, güneş enerjisini kimyasal enerji biçiminde depolayan, canlı organizmalardan elde edilen organik maddeleri ifade etmektedir. Tarımsal atıklar, kentsel katı atıklar ve enerji mahsülleri, temiz enerji elde etmek için yaygın olarak kullanılan biyokütle örnekleridir. Kurutulmuş biyokütle, ağırlıkça %90 karbonhidratlar ve aromatik bileşikler gibi organik maddelerden ve ağırlıkça %10 potasyum, sodyum ve silika gibi inorganik maddelerden oluşmaktadır. Biyokütlenin başlıca organik bileşenleri; selüloz, hemiselüloz ve lignindir. Selüloz, glikoz birimlerini birbirine bağlanmasıyla oluşan güçlü hidrojen bağlarına sahip en bol bulunan organik bileşendir. Öte yandan, rastgele şekilsiz yapılara sahip hemiselüloz ve lignin ile çapraz bağlanarak yapısal güç sağlamaktadır. Genel olarak, biyokütlerde selüloz, hemiselüloz ve lignin dağılımı sırasıyla %30-50, %10-40 ve %5-30 arasındadır [Pang ve diğ., 2021].

Son yıllarda, biyokütleden temiz enerji elde etmek için çeşitli termokimyasal dönüşüm teknolojileri ve bunlarla ilgili ön işlem çalışmaları önem kazanmaktadır. Ön işlemler; fiziksel, fizikokimyasal, kimyasal ve biyolojik ön işlemler olmak üzere dörde ayrılmaktadır [Sidana, 2022]. Termokimyasal dönüşüm tekniklerinden biri olan piroliz yöntemi sık kullanılan yöntem olup ön işlem uygulandığında daha etkin sonuçlar vermektedir. Oksijensiz ortamda ısı bozunma işlemi olan piroliz sonucunda, karbonca zengin katı ürün, sıvı ürün ve gaz elde edilmektedir [Wang ve diğ., 2022].

Türkiye, tarım yönünden oldukça zengin bir ülke olmasından dolayı birçok biyokütle kaynağını bulundurmaktadır. Biyokütle kaynaklarına uygulanan dönüşüm prosesleri, enerji sektöründe dışa bağımlılığın azaltılmasında önemlidir. Ayçiçeği, Türkiye’de Marmara Bölgesi’nde ve Trakya Bölgesi’nde sıklıkla yetiştirilen bir bitki olup ayçiçeği çekirdeği kabuğunun atık olarak değerlendirilmesi fosil yakıtlara yeni ve alternatif bir enerji kaynağı sunmaktadır.

Bu çalışmanın amacı, ayçiçeği çekirdeği kabuklarının termogravimetrik analiz yöntemiyle farklı konsantrasyonlardaki alkali ön işlem uygulamasının farklı ısıtma hızlarında piroliz kinetiğinin incelenmesidir. Kinetik çalışmalar sonucunda hesaplanacak olan kinetik parametreler karşılaştırılarak alkali ön işlemin piroliz kinetiğine etkisi incelenecektir. Lignoselülozik biyokütle olarak seçilen ayçiçek çekirdeği kabuğunun alkali ön işlem uygulanarak piroliz prosesinin uygulanması sonucunda atık durumdaki ayçiçek çekirdeği kabuğunun değerlendirilmesi çalışmanın önemini ortaya koymaktadır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Biyokütle Enerjisi

Biyokütle enerjisi, insanlığın en eski enerji kaynaklarından biridir. Biyokütle, elektrik enerjisi üretmek, evleri ısıtmak ve endüstriyel tesislerde proses ısısı sağlamak gibi çeşitli enerji ihtiyaçlarını karşılamak için kullanılabilir. Biyokütle potansiyeli, odun, hayvan ve bitki atıklarını içermektedir. Terim olarak biyokütle, ormancılık amaçlı yetiştirilen tarımsal ürünler, ağaçlar ve bitkiler, organik atıklar, tarımsal, tarımsal-endüstriyel ve evsel atıkları içermektedir. Bu nedenle, biyokütleden elde edilen enerji, yenilenebilir bir enerji türüdür ve bu enerjiden yararlanmak fosil yakıtların aksine çevreye karbondioksit salmamaktadır [Wu ve diğ., 2022]. Tüm yenilenebilir enerji kaynakları arasında biyokütle, etkin bir şekilde depolanan güneş enerjisi açısından benzersizdir. Ayrıca, yenilenebilir tek sabit karbon kaynağıdır ve son yıllarda yenilenebilir enerji kaynağı olarak ilgi görmüştür [Yorgun ve diğ., 2001].

Biyokütle enerjisi klasik ve modern olarak iki gruba ayrılmaktadır. Klasik biyokütle enerjisi, ormanlardan elde edilen yakacak olarak kullanılan odunlar, bitki ve hayvan atıklarıdır. Modern biyokütle enerjisi, enerji ormancılığı, kentsel atık, orman endüstri atığı, tarım alanındaki bitkisel ve endüstriyel atıklardır. Bu atıklar, biyokütle yakıt prosesleri ile işlenerek katı, sıvı ve gaz yakıtlara dönüştürülmektedir [Demirtaş ve diğ., 2007]. Biyokütle türlerini, karasal, suda yaşayan ve atık biyokütle türleri olarak üç grupta incelemek mümkündür. Karasal biyokütle türleri; orman biyokütlesi, çimen, enerji biyokütleleri ve bitki atıklarıdır. Suda yaşayan bitki türleri; su yosunları ve algilerdir. Atık biyokütle türleri ise; belediye katı atık ve kanalizasyon, endüstriyel atıklar ve hayvansal atıklardır.

Biyokütleden elde edilebilen net enerji, kömür için yaklaşık 27 MJ/kg, metan için 20 MJ/kg ile karşılaştırıldığında, yeşil odun için yaklaşık 8 MJ/kg ile kuru bitki maddesi için 20 MJ/kg arasında değişmektedir. Biyokütle sanayileşmiş ülkelerde birincil enerji tüketiminin yalnızca %3'üne karşılık gelmektedir. Bununla birlikte, dünya nüfusunun yaklaşık %50'sini temsil eden gelişmekte olan ülkelerdeki kırsal nüfusun çoğu, yakıt olarak esasen odun formundaki biyokütleyi kullanmaktadır. Biyokütle gelişmekte olan ülkelerde birincil enerji tüketiminin %35'ini ve bu da dünya birincil enerji tüketiminin %14'ünü sağlamaktadır [Balat ve diğ., 2005].

Biyokütle enerjisinin avantajları şunlardır;

- Biyo-bazlı ürünler biyolojik olarak parçalanabilir ve toksik olmadığından dolayı çevre dostudur.
- Oluşması milyonlarca yıl sürebilen fosillerin aksine, biyokütle kısa sürede sürdürülebilir ve boldur.
- Minimum ve neredeyse sıfır CO₂ emisyonuna sahiptir.
- Biyokütle hammaddesini istenen bir ürüne dönüştürmek için gereken reaksiyonlar düşük sermaye ve enerji maliyetleri gerektirmektedir [Dessie ve diğ., 2020].

Biyokütlenin dezavantajları şunlardır;

- Biyokütle düşük enerji yoğunluğuna sahiptir.
- Yakıtlar kadar verimli değildir.
- Karbon nötr olmasına rağmen toprak ve bitki örtüsünün bozulmasına sebep olmaktadır [Vassilev ve diğ., 2015].

2.2. Dünya’da ve Türkiye’de Biyokütle Enerjisi

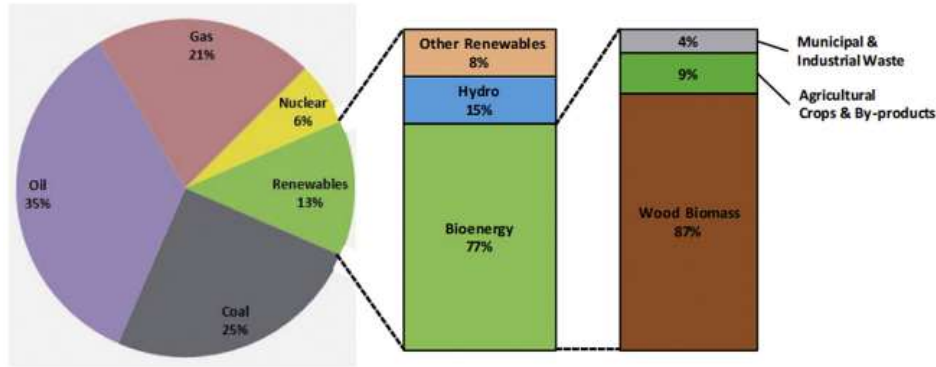
Türkiye’de her geçen yıl nüfus ve ekonomik büyümenin ardından enerji talebi artmakta, fosil yakıtların büyük bir kısmı ithal edilen toplam enerji tüketiminin yaklaşık %87’sini sağlamaktadır [Yurtkuran, 2021]. Enerji talebinin 2023 yılına kadar %4-6 oranında artması beklenmektedir [Erdin, 2019].

Türkiye’nin biyokütle potansiyeli 36 Mtep (milyon ton petrol eşdeğeri) olup, kullanılabilir biyokütle potansiyeli 18 Mtep eşdeğeridir [Keles ve diğ., 2017]. 2017’de yapılan başka bir araştırmada ise, Türkiye’nin biyokütle enerji potansiyelinin 33 Mtep ve mevcut biyokütlenin 17 Mtep olduğu belirlenmiştir [Toklu, 2017]. Türkiye’de toplam biyokütle üretiminin 2030 yılına kadar 52,5 Mtep’i aşacağı tahmin edilmektedir [Acaroğlu ve Aydoğan, 2012]. Türkiye’de planlanan biyokütle enerji üretimi Tablo 2.1’de verilmiştir.

Tablo 2.1. Türkiye’de mevcut ve planlanan biyokütle enerji üretimi [Keles ve diğ., 2017]

	Modern biyokütle	Klasik biyokütle	Toplam
Yıllar	(ktoe)	(ktoe)	(ktoe)
2012	2121	5364	7485
2014	2543	5082	7625
2016	2854	4856	7710
2018	3284	4568	7852
2020	3598	4234	7832
2022	3860	3976	7836
2024	4086	3785	7871
2026	4472	3556	8028
2028	4732	3322	8054
2030	4940	3300	8240
Toplam	39840	53773	93613

2020 yılında Dünya’daki biyokütle, küresel enerji arzının %10’unu ve enerji tüketiminin %13’ünü oluşturmaktadır. 2016 yılında, küresel birincil enerji arzı 13.8 Mtep veya 576 exajoule (EJ) idi. Fosil yakıtlar (kömür, madeni yağ ve doğal gaz) toplam birincil enerji arzının %81’ini, nükleer enerji %5’ini ve yenilenebilir enerji kaynakları %14’ünü oluşturmaktadır. Biyokütle, %10 ile (tüm yenilenebilir enerji kaynaklarının %70’i) küresel olarak en büyük enerji kaynağıdır, bunu %2,5 ile hidroelektrik ve %1,5 ile diğer yenilenebilir kaynaklar (güneş, rüzgar, jeotermal ve hidrotermal) izlemiştir. Yenilenebilir enerji arzı %30’un üzerinde artmasına rağmen yenilenebilir enerji kaynaklarının payı 2000’den bu yana sadece %1 artmıştır. Bu da küresel birinci enerji arzının hemen hemen aynı hızla arttığını göstermiştir [Popp ve diğ., 2021].



Şekil 2.1. Biyoenerjinin Dünya birincil enerjideki payı [Toklu, 2017]

2.3. Biyokütlenin Temel Bileşenleri ve Yapıları

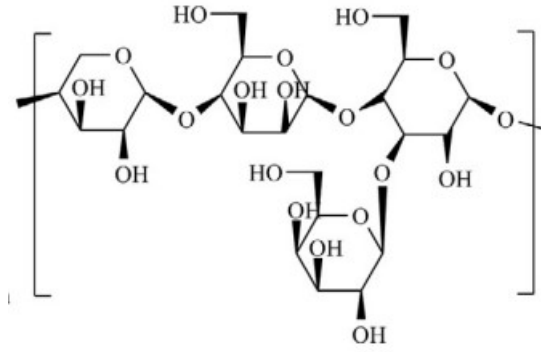
Lignoselülozik biyokütlenin bileşiminde bulunulabilen üç ana karbonhidrat polimeri, selüloz, hemiselüloz ve lignindir. Diğer karbonatlar ise, kül, pektin ve proteinler gibi daha düşük yüzdelerde bulunan diğer bileşenlerdir. Lignoselülozik malzemenin bitki hücre duvarlarının temel bileşeni olduğu gerçeği göz önüne alındığında, dünyada en bol miktarda bulunan organik kaynağın olarak lignoselülozik malzeme olduğu kabul edilebilir. Çoğu lignoselülozik biyokütlerdeki ortalama selüloz %30 ile %60, hemiselüloz %20 ile %40 ve lignin ise %15 ile %25 arasındadır. Hücre duvarında bulunan bu temel bileşenlerin biyokütle türlerinde bulunan yüzdeleri Tablo 2.2’de verilmiştir [Koupaie ve diğ., 2019].

Tablo 2.2. Bazı seçilmiş lignoselülozik biyokütle malzemelerinin ana bileşenlerinin seçilmiş hammaddelerdeki ortalama yüzdeleri

Biyokütle Türü	Selüloz [%]	Hemiselüloz [%]	Lignin [%]
Arpa Samanı	33,8	21,9	13,8
Mısır Koçanı	35,0	16,8	7,0
Pamuk Atığı	58,5	14,4	21,5
Pirinç Atığı	36,2	19,0	9,9
Şeker Kamışı	40,0	27,0	10,0
Buğday Samanı	32,9	24,0	8,9

2.3.1. Hemiselüloz

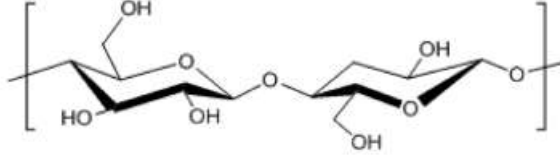
Hemiselüloz, bitki hücre duvarlarında selülozdan sonra en bol bulunan ikinci polisakkarittir. Genel olarak, odun ve odunsu biyokütlerdeki hemiselüloz miktarı otsu ve tarımsal biyokütlerden fazladır. Biyokütlenin üç ana bileşeni arasında yer alan hemiselüloz, katma değerli kimyasallar üretmek için iyi bir malzemedir. Selülozdan farklı olarak hemiselülozun, ksilan, mannan, β -glukanlar ve ksiloglukanlar gibi beş ve altı karbonlu polisakkarit birimlerinden oluşan kısa, oldukça dallı ve amorf yapısı, kolayca dönüştürülmesini sağlamaktadır. Hemiselüloz, selüloz ve lignin ile karşılaştırıldığında çok daha düşük bir polimerizasyon derecesine sahiptir. Hemiselüloz, selüloza göre daha kararsızdır ve bu nedenle ısıtma işlem uygulandığında daha kolay bozunmaktadır. Hemiselüloz, gıda, ilaç, enerji, kimya endüstrisi ve polimerik malzemeler gibi çeşitli alanlarda uygulanabilirlik biyolojik olarak parçalanabilirlik, biyoyumluluk, biyoaktiviteye benzer birçok özellik gösterebilmektedir [Luo ve diğ., 2019]. Şekil 2.2’de hemiselülozun yapısı verilmiştir.



Şekil 2.2. Hemiselülozun yapısı [Foong ve diğ., 2020]

2.3.2. Selüloz

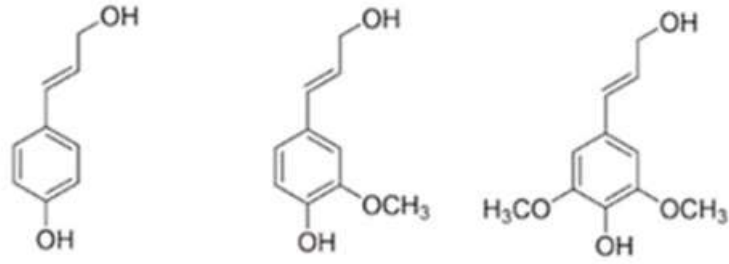
Selüloz, bitkilerin yanı sıra bakteri, mantar ve alglerin hücre duvarlarını oluşturan dallanmamış, kristal yapılı bir biyopolimerdir. Selüloz, β -1,4-glikozidik bağlarla birbirine bağlanan yüz ile binlerce birim arasında glikozdan oluşmaktadır. Selüloz mikrofibrillerin yüksek stabilitesi ve bunları çevreleyen polisakkaridik kaplama nedeniyle selülozun bozunması zordur [Kucharska ve diğ., 2018]. Selülozun yapısı Şekil 2.3’de verilmiştir.



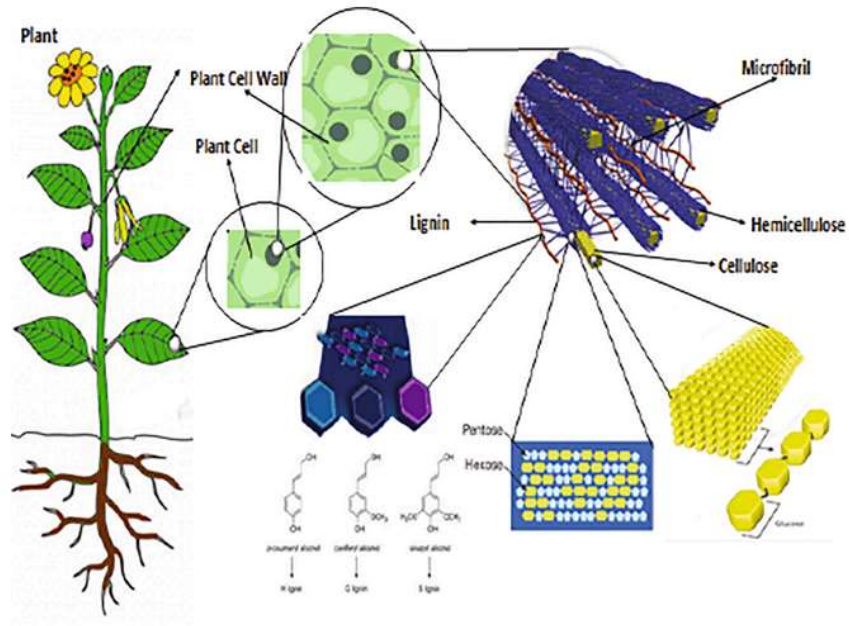
Şekil 2.3. Selülozun yapısı [Zhou ve diğ., 2021]

2.3.3. Lignin

Lignin, lignoselülozik malzemenin polisakkarit içermeyen en yüksek fraksiyonu ve selülozdan sonra en bol bulunan ikinci biyopolimerdir. Lignin, selüloz ve hemiselüloza bağlı karmaşık bir fenolik polimerden oluşmaktadır. Özel dokuların (lifler, damar, korteks) bitki sekonder hücre duvarlarında bulunur ve burada selülozik mikrofibrillerle etkileşime girerek hücre büyümesini kesintiye uğratır, bitkiye mekanik dayanıklılık ve patojenlere, otçullara ve abiyotik streslere karşı kimyasal direnç sağlar [Mota ve diğ., 2018]. Şekil 2.4’de ligninin yapısı ve Şekil 2.5’de lignoselülozik biyokütlenin yapısı gösterilmiştir.



Şekil 2.4. Ligninin yapısı [Safian ve diğ., 2020]



Şekil 2.5. Lignoselülozik biyokütlenin yapısı [Velhizhi, 2022]

2.4. Lignoselülozik Yapılı Biyokütle Kaynaklarının Hidrolizi ve Uygulanan Ön İşlemler

Farklı lignoselülozik biyokütle maddeleri, serbest şekerlere dönüştürmek için bileşimlerine bağlı olarak farklı ön işlemler gerekmektedir. Biyokütleye uygulanan ideal ön işlem yöntemi, biyokütle boyutunun küçültülmesine gerek olmaması, selülozik ve hemiselüloz kısmın korunması, toksik inhibitör üretilmemesi, daha düşük enerji talepleri, düşük maliyet ve kimyasalların geri dönüşümü özelliklerine sahip olmalıdır. Ön işlem yöntemleri, fiziksel (boyut küçültme ve mikrodalga), kimyasal (asit, alkali, ozonoliz, organosolv, oksidatif, iyonik sıvılar, ıslak oksidasyon), fizikokimyasal (sıvı sıcak su, buhar patlaması, amonyak lifi patlaması, karbonhidrat

patlaması) ve biyolojik (mikrobiyal konsorsiyum, enzimatik, mantar ön işlem) olmak üzere dört gruba ayrılmaktadır [Bhatia ve diğ., 2020].

2.4.1. Fiziksel ön işlemler

Fiziksel ön işlem, genellikle biyokütlenin boyutunu azaltan, yüzey alanını artıran, selülozun kristallliğini azaltan, polimerizasyon derecesini azaltan işlemleri içermektedir. Fiziksel ön işlem, yüzey alanını arttırarak ısı ve kütle transferini sağlayarak hidrolizi arttırmaktadır [Shrestha ve diğ., 2020].

Boyut küçültme

Lignoselülozik biyokütlenin boyutunun küçültülmesi, partikül boyutunu düşürmek için kullanılmaktadır ve tipik olarak çoğu biyoyakıt üretimi işlemini iyileştirmek için diğer ön işlem yöntemlerinden önce uygulanmaktadır. Biyokütle partikül boyutunun küçültülmesi, lignoselülozik biyokütlenin doğal yapısını değiştirebilir, erişebilir yüzey alanını arttırabilir, selüloz kristallik derecesini azaltabilir ve iyileştirilmiş sindirilebilirlik için selüloz polimerizasyon derecesini azaltabilmektedir. Biyokütlenin boyutunun küçültülmesi bilyalı, vibro, çekiç, bıçak, iki silindirli, kolloid ve aşındırma değirmenlerinin yanı sıra ekstrüderler dahil olmak üzere öğütme makinaları kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Bir boyut küçültme makinesinin seçimi, besleme stoğunun nem içeriğine bağlıdır. İki silindirli, çekiçli, aşındırma ve bıçaklı değirmenler, genellikle %10-15'e kadar nem içeriğine sahip kuru biyokütlenin boyut küçültme işlemi için kullanılırken, kolloid değirmenler ve ekstrüderler yalnızca daha fazla nem içeriğine sahip malzemeleri küçültmek için kullanılabilir. Farklı boyut küçültme işlemi sonucunda çeşitli partikül boyutuna sahip maddeler elde edilmektedir [Zheng ve diğ., 2014].

Mikrodalga

Mikrodalgalar, 0,3-300 GHz frekanslı manyetik dalgalarından oluşmaktadır. Sıcaklıktaki artışa, kinetik enerjiyi artıran manyetik dalgalar neden olmaktadır. Mikrodalga ön işlemi, numunelerinin ısınlamaya tabi tutulduğu ve daha fazla işlem gerektirmediği en kolay yöntemdir. Polar ve dielektrik bir malzemenin hızlı salınımı, elektrik alanı, biyokütlenin bozulması sırasında moleküler yapının sürtünme kuvvetleri tarafından ısıyı indüklemektedir [Onumaegbu ve diğ., 2018].

2.4.2. Kimyasal ön işlemler

Kimyasal ön işlem, biyokütlenin asitler, alkaliler, organik çözücüler, iyonik sıvılar, metal klorürler ve plazma gibi kimyasal reaktiflerle işlenebilir.

Ozonoliz

Ozonoliz, lignoselülozik biyokütleyle uygulanan etkili bir oksidatif ön işlemdir. Ozonoliz ön işlemiyle deglifikasyon için, odun yongaları, çimen, saman, hamurlar, küspeler, mikroalg ve makroalgler kullanılabilir. Ozon ve lignin arasında gerçekleşen reaksiyon mekanizmalarıyla alakalı farklı teoriler mevcuttur. Kısaca söylemek gerekirse ozonoliz, ozon gazının aşırı oksidatif gücüne dayanmaktadır. Su varlığında ozon gazı yüksek derecede reaktif hidroksil radikalleri üretir ve bu da onun farklı makromoleküllerle reaktivitesini artırır. Ozonolizde, karbonhidratlar ve diğer moleküllerle gerçekleşen ana ve ikincil reaksiyonlar, ön işlemin performansını azaltan inhibitör yan ürünler biriktirebilecekleri için çok önemlidir. Saf ozon kullanımı etkili bir ön işlem olmasına rağmen, lignoselülozik biyokütlenin işlenmesi için büyük miktarlarda ozon gerekli olduğundan bu teknolojinin endüstriyel ortamda uygulanması oldukça zordur. Artan maliyetler nedeniyle ozonoliz uygulaması azdır [Sankaran ve diğ., 2020].

Asit ön işlem

Asit ön işlemi, lignoselülozik biyokütlenin ön muamelesi için sıklıkla kullanılan geleneksel bir yöntemdir. Aşındırıcı ve toksik asitlerin kullanımı, mikroplara karşı inhibitör olan ve bu işlemi daha az elverişli hale getiren aldehitler, fenolik asitler ve furfuraller gibi ürünlerin büyük miktarlarda üretilmesine sebep verir. Sülfürik asit genel olarak kullanılan asittir. Biyoreaktörde uygun malzemenin seçilmesi, asitlerin korozyon yapısı düşünüldüğünde büyük bir sorundur ve bunun dışında oksalik ve maleik asit gibi daha zayıf asitler de kullanılabilir [Arora ve diğ., 2020].

Alkali ön işlem

Alkali ön işlem, lignin yapısını bozarak lignin ve karbonhidrat polimerleriyle ilişkili bağları kırmaktadır. Bu, heterojen matrisi, enzim ve fermentasyon süreçleri için daha erişilebilir hale getirmektedir. Alkali ön işlem, genellikle NH_4OH , NaOH , KOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ gibi alkaliler kullanılarak uzun sürelerde oda sıcaklığında ya da daha yüksek sıcaklıklarda daha kısa sürelerde gerçekleştirilebilir. Bu yöntemde, hemiselülozlar ve

lignin/selüloz arasındaki çapraz bağların bozulması nedeniyle biyokütle gözenekliliğini iyileştiren sabunlaşma reaksiyonu içeren selüloz şişmesine neden olur. Alkali işlem yüzey alanını iyileştirir, selüloz kristallliğini azaltır, ligninin yapısını bozar, asetil gruplarını uzaklaştırır ve üronik asidi parçalar. Sodyum hidroksit, biyo-etanol, biyo-bütanol ve biyo-hidrojenin üretimi sırasında biyokütle ön işlemlerinde en yaygın olarak kullanılan alkalidir [Kumar ve diğ., 2020a].

Islak oksidasyon

Islak oksidasyon yönteminde, oksijen, oksitleyici bir ortam olarak kullanılmaktadır. Biyokütle kalıntısının ıslatılması için sıklıkla su kullanılmaktadır. Bu yöntemde, iki reaksiyon aynı anda gerçekleşmektedir. İşlemlerden biri düşük sıcaklık, diğeri yüksek sıcaklık gerektirmektedir. Partikülün boyutu, biyokütle su ile karıştırıldıktan sonra 2 mm'ye düşmektedir. Bileşiklerin yan ürün olarak üretimini azaltmak için Na_2CO_3 gibi katkı maddeleri eklenmektedir. Oksidasyon işlemi için, havanın basılması hava basıncı 12 bara ulaşana kadar devam eder. Sistem sıcaklığı, besleme stoğuna bağlı olarak yarım saat $195\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de tutulmaktadır. Hemiselülozları çözündürmek ve ligninin uzaklaştırılması için ıslak oksidasyon yöntemi kullanılır. Bu yöntemde, lignin karbondioksit, su ve karboksilik asitlere dönüştürülmektedir [Beig ve diğ., 2021].

Oksidatif ön işlem

Oksidatif ön işlem, lignoselülozik biyokütlerde lignin ve hemiselüloz yapılarını bozmaktadır. Ayrıca, aromatik çekirdeklerin kırılmasını, elektrofilik yan değiştirmeleri yan zincirlerinin yer değiştirmesini ve akril aril eter bağlarının bölünmesini desteklemektedir. Oksidatif ön işlem sırasında, hidrojen peroksit karşılık gelen hidroksil radikallerine dönüştürülür ve lignoselülozik biyokütle üzerine etki eder. Bu yöntemde, oksidatif etki mekanizması biyokütleye göre daha az seçicidir ve ön işlemden sonra hemiselüloz ve selüloz kısımları değişmektedir. Fenton, ozon ve Fe (II) gibi kimyasallar bu işlemde kullanılabilir [Abraham, 2020].

Organik çözücü ön işlemi

Organik çözücü prosesinde, lignin ve hemiselülozun giderilmesi için organik çözücü kullanılmaktadır ve katı-sıvı ayırma işleminden sonra katı gluklan açısından daha yüksek saflıkta zengin bir fraksiyon bırakmaktadır. Çözücüler arasında, kısa zincirli alifatik alkoller, polihidrik alkoller, alkilen karbonatlar ve organik asitler yer

almaktadır. Ön işlem sırasında genellikle katalizör eklenmektedir. Katalizörlerin eklendiğindeki temel fark, ligninde hemiselüloz hidrolizinin ve α ve β -aril eter bağlarının parçalanmasının hız ve kapsamının artmasıdır. Bu, lignin ve hemiselülozun parçalanmasına ve çözünmesine yol açmaktadır. Katalizör ilavesi, daha kısa tutma süreleri ve daha düşük sıcaklıkların kullanılması olasılığını sağlarken, etkili delignifikasyon ve hemiselülozun uzaklaştırılmasına katkıda bulunur [Ferreira ve Taherzadeh, 2020].

İyonik sıvılar

İyonik sıvı ön işlemi, organik çözücülere yeşil alternatifler olarak kabul edilmektedir. İyonik sıvılar uygulamalarında tehlikeli kimyasallar oluşturmamaktadır ve kullanılan ligninin %100'nün geri kazanımı mümkündür. Bu tuzlar, hem anyonik hem de katyonik türler oluşturarak 100 °C'den daha düşük bir erime noktasına sahip olan organik yapıdadır. Oda sıcaklığında birçok iyonik sıvı, sıvı haldedir ve bu da çalıştırmayı kolaylaştırmaktadır. İyonik sıvılar modüler bir yapıya sahiptir ve katyon çekirdeği, anyon veya diğer yer değiştiricilerde yapısal değişiklikler meydana gelebilir. Ön işlemler sırasında, selüloz ve ligninin çözünmesi hem anyonlardan hem de katyonlardan etkilenmektedir. İyonik sıvılar, katyona bağlı alkil zincirlerinin dallanması ve uzunluğu değiştirilerek ayarlanabilir. Bu özellikler, onların çevre kimyası, tıp ve nanoteknolojideki uygulamalar için uygun çözücüler olarak kullanılabilmesini sağlamaktadır. İyonik sıvıların geri dönüştürülerek yeniden kullanılabilir olması uygulamaların ekonomik verimliliğini daha da arttırmaktadır [Usmani ve diğ., 2020].

2.4.3. Fizikokimyasal ön işlemler

Fizikokimyasal ön işlem, biyokütleyle yüksek basınç ve sıcaklığın uygulanmasını ve ardından, moleküller arası bağların bozulmasıyla yapısal değişikliklere neden olan basıncın aniden salınmasını ifade etmektedir. Buhar patlaması, sıvı sıcak su ve amonyak lif patlaması ve karbondioksit patlaması en çok kullanılan yöntemlerdir [Halder ve diğ., 2020].

Buhar patlaması

Buhar patlaması işlemi, yüksek sıcaklıklarda hemiselülozun kendi kendini hidrolizindeki kimyasal kuvvetler ve hızlı bir şekilde azaltılmış basınç altında

patlayacak şekilde sıkıştırılmış doymuş buharın kesme etkisi aracılığıyla lignoselülozun lif demetlerini depolimerize edebilir. Bu, lignoselülozik yapının bozulmasıyla sonuçlanarak, ligninin kısmen çıkarılmasına ve/veya yeniden dağıtılmasına yol açar ve selüloz erişilebilirliğini önemli ölçüde artırır. Genel olarak, buhar patlaması işlemi, kirletici etkisi olmaması ve atık akışının düşük geri dönüşüm maliyeti açısından avantajlıdır. Ancak, 160-270 °C gibi yüksek sıcaklık ve 20-50 bar gibi yüksek basınç gerektirmektedir. Bu da, yüksek enerji tüketimine ve selüloz kristalleşmesine yol açmaktadır [Zhang ve diğ., 2021].

Sıvı Sıcak Su (Hidrotermoliz)

Hidrotermal ön işlem olarak da adlandırılan sıvı sıcak su biyokütlenin karmaşık yapısal matrisini parçalamak için yeşil teknoloji olarak bilinmektedir. Ayrıca proses solvent olarak herhangi bir kimyasal madde eklenmeden sadece sıkıştırılmış su içermektedir. Dolayısıyla maliyeti nispeten daha azdır. Hidronyum iyonlarının oluşumu yoluyla aracılık eden hemiselülozun seçici hidrolizi, lignoselülozun değişimlerine kısmen müdahale eder ve istenmeyen inhibitörlerle pseudo-lignin oluşumu, enzimatik hidroliz sürecini büyük ölçüde bozar. Sonuç olarak, farklı biyokütleler için hidrotermal şartları farklı şekillerde optimize etmek mümkündür [Haldar ve diğ., 2020].

Amonyak lif patlaması (AFEX)

Bu yöntemde, lignoselülozik biyokütlenin ön işlemi, amonyak lifi ile genişletilerek gerçekleştirilmektedir. Biyokütleye ön işlem, basınçlı bir kap içinde veya susuz amonyak ile uygulanmaktadır. Kısaca, 1 kg kurutulmuş biyokütle üzerine 90 °C sıcaklıkta ve 30 dakikalık bir uygulama süresinde 1-2 kg sıvı amonyak uygulanmaktadır. Yüksek sıcaklıkta yüksek basınçlı amonyak eklendiğinde, selülozu dekrystalize eder, asetil gruplarını deasetile eder ve biyokütlerde bulunan hemiselülozu depolimerize eder. Bu yöntem, ana sisteme bağlı gaz geri dönüşüm sistemi amonyağı birkaç kez yeniden kullanabildiği için avantajlıdır. Bu nedenle, bu ön işlem prosesinin toplam maliyeti, amonyağın maliyetinin düşük olması ve yeniden kullanılabilir olmasından dolayı düşüktür. İnhibitör de üretilmediği için bu sonraki prosesleri daha da kolaylaştırmaktadır [Haq ve diğ., 2021].

CO₂ patlaması

Karbondioksit patlaması, süper kritik akışkan (SC-CO₂) olarak karbondioksit kullanan bir biyokütle ön işlemidir. Buhar patlaması ve amonyak lif patlaması gibi diğer ön işlemlerle karşılaştırıldığında, bu yöntem daha düşük sıcaklıkta çalıştığı için maliyeti düşüktür. Karbondioksit, 304 °K ve 73 bar basınçta süper kritik hale gelmektedir. Süper kritik karbondioksit (SC-CO₂), bir ekstraksiyon çözücüsü olarak sıklıkla kullanılmaktadır. Bu yöntem, lignoselülozik biyokütle için uygun bir ön işlem prosesi olarak bilinmektedir. Selüloz ve hemiselüloz yüzey alanı, karbondioksitin kullanılmasından sonra enzim müdahalesine daha yatkın hale gelmektedir. Karbonik asit, asit benzeri sülfürik asit kullanımının yerini alarak asit katalizörleri görevi görür. Karbonik asidin pH'ı reaktördeki karbondioksit basıncının serbest kalmasıyla korunur. Karbonik asit bazlı prosesin sermaye ve işletme maliyetleri, sülfürik asit bazlı bir prosese göre daha yüksektir. Karbonik asit bazlı proses, reaktör CO₂ basıncına ve katı konsantrasyonuna oldukça duyarlıdır. Bitki ligninin biyoproseslenmesi durumunda, karbondioksit ve karbonik asit, hidrolizi ilerletmek için güçlü mineral asitler kullanmadan uygun reaktif görevi görürler [Meera ve diğ., 2020].

2.4.4. Biyolojik ön işlemler

Biyolojik ön işlem, lignoselülozik substratların ön işlemi için mikroorganizmaları kullanan ve kimyasalların eklenmesini içermeyen, enerji açısından yoğun, uygun maliyetli ve çevre dostu bir işlemdir [Aransiola ve diğ., 2020].

Mikrobiyal konsorsiyum ön işlemi

Sinerjik mikrobiyal süreçler doğada bol miktarda bulunur ve benzer türde fonksiyonel mikrobiyal konsorsiyumlar geliştirmeye yönelik özellikler gösterir. Bu tür bir konsorsiyum, çöplerden veya tarım arazilerindeki çürüyen saman gibi lignoselülozik biyokütlenin olduğu doğal ortamlardan izole edilir [Bhurat ve diğ., 2020]. Mikrobiyal konsorsiyumun kullanılmasının, üretkenliği arttırma, enzimatik şekerleme etkinliğini iyileştirme, şeker kullanımı sırasında pH'ı kontrol etme ve substrat kullanımını arttırma gibi çeşitli avantajları bulunmaktadır [Sindhu ve diğ., 2016].

Enzimatik ön işlem

Enzimatik ön işlemin temel amacı, hemiselülozu hidrolize etmek ve delignifikasyon yapmaktır. Bu proseste, genellikle iki ana enzim kullanılmaktadır. Bu enzimler, fenol

oksidaz (lakkaz) ve peroksidaz (manganez peroksidaz ve lignin peroksidaz)dır. Glikoz oksidaz, glioksal oksidaz, metanol oksidaz ve oksido-redüktaz gibi diğer bazı enzimler de kullanılmaktadır ancak bu enzimlerin etki mekanizması henüz tam olarak bilinmemektedir. Bu tür enzimler, genellikle, kağıt ve kağıt hamuru endüstrisinde, klor ve klor türevi maddelere dönüştürmede kullanılmaktadır [Anu ve diğ., 2020].

Mantar ön işlemi

Her yerde bulunan filamentli mantarlar delignifikasyon için uygun orman kaynakları olarak tanımlanmıştır. Mantardaki, aril-alkol oksidaz, manganez peroksidaz, lakkazlar piranoz-2 oksidaz ve glioksalin oksidaz gibi enzimlerin etkisi, delignifikasyonda hidrolitik ve oksidatif mekanizmalarla sonuçlanmaktadır [Kaur ve diğ., 2020].

2.5. Biyokütle Dönüşüm Prosesleri

Günümüzde, mevcut çevresel ve ekonomik koşullar nedeniyle, geri dönüşüm ve enerji tasarrufuna yönelik ihtiyaç artmaktadır. Biyoenerji üretmek için atıklar kullanılarak farklı teknolojiler geliştirilmiştir. Atığı enerjiye dönüştürme teknolojileri, atık maddenin enerji sağlamak için kullanılabilecek birçok yakıt biçimine dönüştürülmesini sağlamaktadır. Son yıllarda, biyokütle atıklarının çevre dostu olarak kullanılması ve kimyasal yakıtlara dönüştürülmesi, yenilenebilir enerjiyi geliştiren etkili yaklaşımlardan biridir. Biyokütle enerji dönüşümü için kullanılabilecek çeşitli teknoloji ve prosesler vardır. Transesterifikasyon tekniği dışında, atık biyokütlenin enerjiye dönüştürülmesi, iki genel dönüşüm prosesi olan termokimyasal ve biyokimyasal dönüşüm prosesleri kullanılarak gerçekleştirilir. Termokimyasal dönüşüm, biyokütledeki organik bileşenlerin ısı kullanılarak ayrışmasıdır fakat biyokimyasal dönüşüm, biyokütleyi veya atığı enerjiye dönüştürmek için mikroorganizmaları veya enzimleri kullanmaktadır. Termokimyasal dönüşüm teknikleri, yakma, piroliz, hidrotermal sıvılaştırma ve gazlaştırmadır. Biyokimyasal dönüşüm teknikleri ise, anaerobik sindirim, alkollü fermantasyon ve fotobiyolojik reaksiyon olarak bilinen üç yöntemdir [Lee ve diğ., 2019].

2.5.1. Termokimyasal Dönüşüm Teknikleri

Termokimyasal dönüşüm proseslerinin temel amacı, proses parametrelerinin optimizasyonu yoluyla istenmeyen yan ürünleri azaltmaktır. Yüksek kaliteli ve yoğun

enerji içeriğine sahip biyoyakıt üretmek için, termokimyasal dönüşüm sırasında ısı ve kimyasal işlemler uygulanmaktadır [Ong ve diğ., 2020].

Yakma

Ham biyokütlenin doğrudan yakılması, biyokütlenin en yaygın olarak kullanılan termokimyasal dönüşüm yoludur. Yanma, kuruma ile başlar, daha sonra buharlaşma, gazların yanması ve kömürün yanması gelir. Prosesin amacı, minimum ısı kaybı ile biyokütlenin su ve karbondioksit tamamen yanmasıdır. Ekipman ölçeği, ev tipi sobalardan birkaç yüz megavatlık endüstriyel kazanlara kadar değişebilir. Tek doğrudan ürün, enerjinin son kullanımı olabilen veya mekanik iş ve ondan elektrik üretmek için uygulanabilen ısıdır. Farklı biyokütle türleri için çeşitli yakma teknolojileri mevcuttur. Yüksek kalorifik değere sahip düşük nem içerikli biyokütller ızgarada yakma için veya yakıt yeterince kırılabilir ve öğütülebilir ise toz halinde yakma için uygundur. Akışkan yataklı yakma ise, yüksek nemli, düşük veya karışık kalitedeki biyokütllerin kullanımı için uygundur [Martinez ve diğ., 2021].

Piroliz

Klasik piroliz, esas olarak odun kömürü üretmek için geliştirilmiştir ve yan ürün olarak metanol elde edilmiştir. Modern pirolitik proses, inert atmosfer altında gelişmiş ısı işlemin biyokütleyi biyo-yag, çar ve gazlara dönüştürdüğü termokimyasal yoldur. Biyokütlenin oksitleyici olmayan bir atmosferde, yüksek sıcaklıkta (200-750 °C) ısıtılmasını içermektedir. Doğrudan termal ayrışma, alternatif bir enerji kaynağı olarak kullanılabilir çeşitli ürünler vermektedir. Piroliz, tüm termokimyasal biyokütle dönüşüm proseslerinin ilk adımıdır. İzomerizasyon, depolimerizasyon, dehidrasyon, aromatisasyon ve karbonizasyon gibi reaksiyonları içeren kompozit bir işlemdir. Biyokütle pirolizi, nem kaybı ile başlar ve daha sonra reaksiyonlar, çar oluşumu, parçalanma ve depolimerizasyon ile karakterize edilen birincil prosesler ve yağ parçalanması ve yeniden polimerizasyon ile karakterize edilen ikincil prosesleri içeren iki aşamada gerçekleşmektedir. Biyokütle pirolizi, katıların ısıtma hızına, partikül boyutuna, sıcaklığına ve kalma süresine göre üç tipte olmaktadır. Bunlar, yavaş, orta ve hızlı piroliz şeklindedir. Bu işlemde, çok çeşitli katı (biyo-çar), sıvı (biyo-yag) ve gazlı ürünler oluşmaktadır. Reaksiyon koşullarının optimize edilmesiyle bu işlemde büyük miktarda istenen ürün elde edilebilir, örneğin sıvı ürünler, orta sıcaklıkta, daha kısa kalma süresinde ve yüksek ısıtma hızında maksimize edilebilmektedir. Gazlı

ürünler ise, yüksek bir sıcaklıkta ve daha uzun kalma süresinde ancak daha düşük bir ısıtma hızında ana ürün olarak elde edilebilmektedir. Benzer şekilde, önemli miktarda odun kömürü elde etmek için, daha uzun kalma süresi için düşük bir sıcaklık ve daha düşük bir ısıtma hızı gereklidir.

Tablo 2.3. Piroliz prosesi için en uygun koşullar [Kauhara ve diğ., 2018]

Yöntem	Koşullar	Ağırlıkça Yüzde Oran		
		Sıvı	Çar	Gaz
Hızlı	300-1000 °C; çok kısa sıcak buhar yaklaşık 1 saat, kısa katılar reaksiyon sıcaklığı	%75	%12	%13
Orta	300-450 °C; kısa sıcak buhar 10-30 s; orta düzeyde katı	%50	%25	%25
Yavaş	300-550 °C; uzun sıcak buhar; çok uzun katı	%35	%35	%30

Karbonizasyon olarak da adlandırılan geleneksel piroliz, yavaş ısıtma hızında ve daha uzun kalma süresinde gerçekleşmektedir. Bu koşullar, repolimerizasyon reaksiyonlarının meydana gelmesi için yeterli zaman sağlar ve bu nedenle odun kömürü üretimi için kullanılmaktadır. Bu işlemin çalışma koşulları, biyokütlenin yavaş buharlaşması nedeniyle daha az sıvı ve gaz halinde ürün oluşumuna ve daha fazla katran ve çar üretimine yol açmaktadır. Daha yüksek konsantrasyonda sıvı ürünler elde etmek için tercih edilen sıcaklık aralığı 350-450 °C arasındadır. Sıvı ürünler elde etmek için kullanılan teknolojiler orta ve hızlı pirolizdir.

Hızlı piroliz (termoliz), yüksek dereceli biyo-yağ elde etmek için biyokütlenin yüksek sıcaklıklarda hızlı bir şekilde ısıtılmasıdır. Hızlı piroliz prosesinde ısıtma hızı hızlıdır, ancak yine de flaş pirolizden daha düşüktür. Flaş piroliz prosesinde, biyokütle kalma süresi sadece birkaç saniye sürer ve ısıtma hızı son derece yüksektir. Biyokütlenin hızlı/flaş pirolizini gerçekleştirmek için çeşitli tipte reaktörler tasarlanmıştır. Bunlar, akışkan yataklı reaktörler, sabit yataklı reaktörler, devridaim akışkan yataklı reaktörler, dönen koni pirolizörleri, ablatif piroliz reaktörleri, burgu veya vidalı pirolizörler ve vakumlu pirolizörlerdir. Hızlı ve yavaş pirolizden elde edilen biyo-yağ ve gaz halindeki ürünleri, metanol ve diğer ulaşım yakıtlarına dönüştürmek için daha fazla katalitik reaksiyona girmesi gerekmektedir [Gautam ve diğ., 2020].

Hidrotermal sıvılaştırma

Termokimyasal prosesler arasında hidrotermal sıvılaştırma (HTL) genellikle biyokütle sıvılaştırılmasına uygulanmaktadır. HTL, 400 °C'nin altındaki orta sıcaklıklarda ve 20 MPa'a kadar yüksek basınçlarda, bir çözücü varlığında, biyokütlenin karbonlu maddelerini sıvı ürünlere dönüştüren bir depolimerizasyon işlemidir. Hidrotermal sıvılaştırmadan elde edilen sıvı ürün, genellikle bazı çözünür makromoleküller ve küçük moleküller (genellikle hidrokarbonlar, aminler, aldehytler, asitler ve esterler) içermektedir. Bu prosesteki su, organik bir çözücü ve hidrojen donorü olarak işlev görmektedir. Hidrotermal sıvılaştırma, hidroliz, dekompozisyon ve repolimerizasyon olmak üzere üç ana adımı içermektedir. Hidrolizde, ön işlem sıcaklığı kademeli olarak artar ve biyokütle, karbonhidratlar, lipitler, peptidler ve bunların türevleri gibi bazı parçalara hidrolize olmaya başlar. Ayrışmada, bu moleküller dehidrasyon, deoksijenasyon ve dekarboksilasyon gibi reaksiyon yollarıyla küçük moleküllere veya oligomerlere bozunmaktadır. Ayrışma, ayrıca su ve CO₂ oluşumuna da katkıda bulunmaktadır. Bununla birlikte, biyokütle ayrışması, bazı yüksek derecede aktif radikaller de üretebilmektedir ve bunlar kömür ve makromoleküler bileşikler oluşturmak için kolayca yeniden polimerizasyona uğramaktadırlar. Bileşikler, genellikle 30 MJ/kg ile 40 MJ/kg arasında değişen bir ısı değere sahip ketonlar, alkoller, fenoller, nitrojen heteroksilleri ve doymuş yağ asitleridir [Fan ve diğ., 2020].

Gazlaştırma

Gazlaştırma, sentez gazı olarak da adlandırılan bir gaz karışımı üretmek için farklı hammaddelerin kısmi oksidasyonu olarak tanımlanmaktadır. Bu gaz karışımı, CO, H₂, CH₄ ve CO₂'den oluşmaktadır. Sentez gazı bileşimi, hammaddenin (örneğin kömür, petrokok ve biyokütle) yanı sıra gazlaştırma maddesine (O₂, buhar, CO₂ ve hava) bağlı olarak değişmektedir. Gazlaştırma işleminin ana ürünü sentez gazıdır. Gazlaştırma teknolojisinin en yaygın uygulamaları, ısı ve güç, kimyasallar (örneğin, etanol, metanol ve asetik asit), gübreler ve sentetik yakıt eldesidir. Büyük ölçekli uygulamalar hala hammadde olarak fosil yakıtları (petrol ve kömür) kullanmaktadır. Oksijen ve buhar, yüksek ısı değerlere (12-20 MJ/Nm³) sahip sentez gazı üretmektedir. Hava kullanımı, düşük ısı değere sahip (4-5 MJ/Nm³) sentez gazı üretmektedir. Biyokütle gazlaştırma, 800-1200 °C arasındaki bir sıcaklık aralığında gerçekleştirilen birkaç karmaşık gaz-katı reaksiyonunu içermektedir [Solarte-Toro ve diğ., 2021].

2.5.2. Biyokimyasal Dönüşüm Teknikleri

Biyokimyasal dönüşüm, biyokütle bileşenlerinin enzimler ve mikroorganizmalar kullanılarak değerli ürünlere dönüştürülebilmesidir. Bu proseste, sitrik asit, etanol ve penisilin gibi birincil ve ikincil metabolitlerin üretilmesi sağlanabilmektedir. Ayrıca, biyoteknolojik dönüşüm, kimya ve gıda endüstrilerinde ticarileştirilmeye yatkın moleküllerin üretilmesi avantajına sahiptir [Solarte-Toro ve diğ., 2021].

Anaerobik sindirim

Anaerobik sindirim, atıktan enerjiye dönüşüm için iyi geliştirilmiş bir teknolojidir ve atıktaki organik maddeden faydalanır. Atıkların ayrışması, havanın yokluğunda mikropların yardımıyla gerçekleşirken, kompostla birlikte biyogazı almak için nemi bozulmadan tutar. Bu şekilde üretilen biyogaz, karbondioksit ve diğer safsızlıkların uzaklaştırılmasıyla daha da saflaştırılabilen metan, karbondioksit ve diğer safsızlıklardan oluşmaktadır. Sindirim sağlayıcılar sınıflandırıldığında, sıcaklık aralığına bağlı olarak mezofilik (30-37 °C) ve termofilik (50-60 °C) olarak gruplandırılabilirler. Sindirim sağlayıcı tipleri her biri kendi benzersiz niteliklerini sunmaktadır. Mezofilikler daha az patojen deaktivasyonu ile birlikte kullanım ve bakım kolaylığı sağlamaktadır. Termofiliklerin uygulanması zordur fakat atıkların işlenmesi için daha az zaman gerektirmektedir. Ayrıca, iki fazlı anaerobik sindirim, tek fazlı anaerobik sindirime kıyasla daha iyi metan üretimi oranları sunmaktadır. Yenilenebilir ve sürdürülebilir enerji teknolojisi alanında iki aşamalı anaerobik sindirim, organik atıkları potansiyel olarak biyometana dönüştürerek enerji kıtlığı ve atık bertarafı sorununu ele alan önemli bir gelişmedir. İki aşamalı anaerobik sistem, optimum proses kararlılığı, gelişmiş enerji verimliliği ve temel performans, enerji geri kazanım parametreleri üzerinde gelişmiş kontrol sağlamaktadır [Rasheed ve diğ., 2021].

Alkolik fermentasyon ile sindirim

Biyokütlenin basit şekerlere dönüştürülmesi ve ardından mikroorganizmaların yardımıyla alkol ve CO₂'e dönüştürülmesi olarak bilinmektedir. Bu işlem, şeker bitkilerinden etanol üretmek için uzun yıllardır uygulanmaktadır. Damıtma işleminden sonra elde edilen ürün, ayrıca hayvan yemi olarak veya termokimyasal dönüşüm için ham besleme olarak kullanılan fermante edilemeyen ürünlerdir. İşlemden üretilen

etanol, motorlu taşıtlar için yakıt olarak veya mevcut yakıtlar için tamamlayıcı olarak kullanılabilir [Aransiola ve diğ., 2020].

Fotobiyolojik hidrojen üretimi

Bu yöntemde, yeşil mikroalgler veya siyanobakteriler gibi mikroorganizmalar, suyu hidrojen ve oksijen iyonlarına ayırmak için güneş ışığını kullanır. Fotofermantatif biyolojik sistemlerde, organik madde substrat olarak kullanılmaktadır. Fotobiyolojik üretim teknolojisi düşük ile sıfır karbon emisyonlu güneş ışığından ekonomik hidrojen üretimi sağlayabilmektedir. Biyolojik hidrojen üretimi beş farklı yolla üretilmektedir; suyun doğrudan biyofotolizi, suyun dolaylı biyofotolizi, biyofermentasyon, su gaz reaksiyonu ile hidrojen üretimi ve karanlık fermentasyondur. Doğrudan hidrojen gazı üretimi, karbonhidratlar gibi ara moleküller olmadan hidrojenazın aktivitesi ile yapılmaktadır. Dolaylı olarak ise, karbonhidratların veya glikojenin depolanmasından sonra hidrojen gazı üretilmektedir. Sudan doğrudan fotobiyolojik H₂ üretimi, fotosentezle büyük ölçekte H₂ gazı üretmek için güneş enerjisini kullanmaktadır. Hidrojen gazı fotofermentasyon yoluyla üretilmektedir. Asetik asitler, laktik asitler ve bütirik asitler gibi organik bileşikler, anaerobik koşullarda güneş ışığı varlığında fotosentetik bakteriler tarafından H₂ ve CO₂'e dönüştürülmektedir. Hidrojenaz ve nitrojenaz enzimleri H₂ üretiminde kullanılmaktadır. Karanlık fermentasyon, fakültatif ve anaerobik fermentatif bakteriler tarafından biyokütleden H₂ ve CO₂ üretimi için karbon nötr bir işlemdir. Karanlık fermentasyonda hidrojen oluşum hızı diğer işlemlerin aksine daha yüksektir [Jose, 2020].

2.6. Ayçiçeği

Ayçiçeği (*Helianthus annus* L.), *Helianthus* cinsindeki 67 türden birisidir. Dikotiledonlu bir bitkidir ve *Compositae* (*Asteraceae*) ailesinin bir üyesidir ve tipik bir kompozit çiçeğe sahiptir. Ayçiçeği başı, çeşide bağlı olarak 700 ile 8000 ayçekirdeğinden oluşmaktadır. Diploid, tetraploid ve hexaploid türleri mevcuttur ve ayçiçeği 34 kromozom içermektedir. Ayçiçeği, “güneş” anlamına gelen Yunanca helios’tan ve “çiçek” anlamına gelen antos’tan türetilmiştir [Perez, 2003] Ayçiçeği tohumları, Kuzey Amerika meşeli olup dünyanın en önemli yağ bitkilerinden biridir [Yang ve diğ., 2021]. Milattan önce 3000 yıllarında Arizona ve New Meksika’da bulunduğu bildirilmiştir. İspanyol kaşif Monardes, ayçiçeği fabrikasını 1569’da Avrupa’ya getirmiş ve daha sonra Çar Büyük Peter bitkiyi Avrupa’dan Rusya’ya

getirmiştir. Subtropikal bölgelerde ortaya çıkan bu tür, seçici yetiştirme yoluyla, özellikle ılıman bölgelere son derece uyarlanabilir hale getirilmiştir. Ayçiçeği, çeşitli toprak koşullarına adapte edilmiştir, ancak en iyi şekilde nötr pH'a (6.5-7.5) yüksek su tutma kapasiteli topraklarda yetişir. Başlangıçta süs olarak ve daha sonra yiyecek ve tıbbi amaçlar için yetiştirilmiştir [Perez, 2003].

Ayçiçeği tohumları esas olarak ayçiçek yağı çıkarmak veya ayçiçeği çekirdeği atıştırmalıkları yapmak için kullanılır [Yang ve diğ., 2021]. Ayçiçeği tohumundaki kabuk ve çekirdek oranı önemli ölçüde değişiklik göstermektedir. Atıştırmalık olarak üretilen ayçiçeği %47 oranında kabuk içerirken yağ üretmek için üretilen ayçiçekleri %20-30 oranında kabuk içermektedir. Tohumun bileşimi, ayçiçeği çeşidinden önemli ölçüde etkilenmektedir Ayçiçeği kabuğu, yağ endüstrisinin yan ürünüdür ve tohum ağırlığının %45-60'ını oluşturmaktadır. Atık olarak açığa çıkan ayçiçeği küspesi hayvan yemi olarak kullanılmaktadır [Islamova ve diğ., 2022].

Ayçiçeği %35-42 yağ içermekte ve doğal olarak linolelik asit (%55-70) açısından zengindir ve dolayısıyla oleik asit bakımından fakirdir (%20-25). Ayçiçeği tohumlarının ve yağının besinsel bileşiminin, diyabet, kanser, hipertansiyon, hiperkolesterolemi, ve koroner kalp hastalığı gibi insan hastalıklarının önlenmesinde veya kontrolünde de etkili olan fonksiyonel özellikleri bulunmaktadır [Adeleke ve Babalola, 2020]. Ayçiçeği, diğer yağlı tohumlara (aspir tohumu (%28,2); susam (%25,5); keten (%22,4); pamuk tohumu (%18,1); yer fıstığı (%13,1) ve soya (%3,5)) kıyasla, zengin bir çoklu doymamış yağ asitleri kaynağıdır (yaklaşık %31) [Perez, 2003].

Ayçiçeği altı kıtada dünya yüzeyinde ekilmektedir. Toplam 56,07 milyon ton üretim ile 27,36 milyon hektara ekim yapılmaktadır. Dünya ortalamasına göre bu yağlı ürünün verimi 20.067 hg/ha'dır. Ayçiçeği dünya çapında yaygın olarak yetiştirilen ve toplam üretimi yaklaşık 48 milyon ton olan büyük bir otsu bitkidir. 2020 yılında Dünya'da üretilen ayçiçek 18.409.217 tondur. En büyük üreticiler Rusya (13.314.418 ton), Ukrayna (13.110.430 ton), Arjantin (3.232.649 ton), Çin (2.375.000 ton) ve Romanya (2.198.670 ton)'dır. Türkiye'de ayçiçek üretimi 751,693 hektar alanda 2.100.000 ton üretim yapılmaktadır [FAO, 2020].

2.7. Literatür Özeti

Ayçiçeği bitkisinin farklı kısımları ile yapılmış farklı çalışmalar mevcuttur. Bitkinin küspesiyle, yağıyla, sapıyla ve kabuğunun pirolizi ile ilgili çalışmalar bulunmaktadır. Küspe ile ilgili yapılan çalışmalarda, Pütün ve diğ. (1996), yaptıkları çalışmada tanecik boyutunun süpürme gazının ve hidrojen basıncının ürün verimleri ve özellikleri üzerindeki etkisini araştırmak için preslenmiş ayçiçeği küspesi numunesi üzerinde farklı sıcaklıklarda, ısıtma hızlarında ve basınçlarda piroliz deneyleri gerçekleştirmişlerdir. Kömür ve petrolün aksine preslenmiş ayçiçeği küspesinden elde edilen çar ve yağ verimlerinin tanecik boyutundan ve süpürme gazı hızından büyük ölçüde bağımsız olduğu bulunmuştur. Yüksek hidrojen basıncının (50 bar) kullanılması, yağ verimini %10'a kadar arttırmıştır, ancak bu artışların yağların düşük oksijen içeriği nedeniyle karbon bazında ifade edildiğinde çok daha fazla olduğu belirtilmiştir. Yorgun ve diğ. (2001), yaptıkları çalışmada, ayçiçeği küspesinin flaş piroliz deneylerinin azot atmosferi altında gerçekleştirmişlerdir. Piroliz sıcaklığının, tanecik boyutunun ve süpürme akış gazında hızının ürün verimi üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Maksimum yağ verimi 550 °C piroliz sıcaklığında 300 cm³dk⁻¹ süpürme gazı akış hızı, 0,425-0,850 mm tanecik boyutu ile %45 olarak elde edilmiştir. Kimyasal karakterizasyon, ayçiçek yağı küspesinden elde edilen yağın yenilenebilir bir yakıt ve kimyasal hammadde olarak kullanılabileceğini göstermiştir. Gerçel (2002), çalışmasında preslenmiş küspede azot gazı akış hızı ve son piroliz sıcaklığının piroliz ürünü ve kimyasal bileşimler üzerindeki etkisini araştırmıştır. Ağırlıkça %52,1'lik maksimum biyo-yağ verimi 50 ml/dk akış hızına sahip azot atmosferinde ve 5 °C/dk ısıtma hızıyla, 550 °C/dk piroliz sıcaklığında elde edilmiştir. Yorgun ve Tülbentçi (2003) yaptıkları çalışmalarında, ayçiçeği pres küspesinin piroliz ürünlerini, ısıl değerlerini ve enerji dağılımını incelenmiştir. Ayçiçeği küspesinin potansiyel bir yenilenebilir yakıt olma olasılığını belirlemek için sabit yataklı piroliz deneyleri yapmışlardır. Son piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı ve piroliz atmosferinin piroliz ürün verimleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır. %40,1'lik maksimum biyoyağ verimi, 450 °C son piroliz sıcaklığında ve 7 °C/dk'lık ısıtma hızında azot atmosferinde elde edilmiştir. Yue ve diğ. (2018), yaptıkları çalışmada, ayçiçeği samanının yavaş pirolizini incelemişlerdir. Bunun sonucunda, %28-40 biyo-çar, %29-44 sentez gazı, %29-31 biyo-yağ elde edilmiştir. Sıcaklık artışıyla biyo-çar yüzdesi azalırken sentez gazı artmış ve biyo-yağ değişikliği ise minimal düzeyde kalmıştır. 300, 500 ve 700

°C’de her 2 saat boyunca 10 °C/dk ısıtma akışıyla piroliz edilmiştir. SEM ve FTIR analizleri incelenmiştir. Sabit yataklı bir reaktörde ayçiçeği samanının yavaş pirolizi, yaklaşık %27-41 biyo-çar, sentez gazı, %29-31 biyo-yag üretmiştir. Hem sentez gazı hem biyo-yagın yakıt olarak potansiyel değeri mevcut olup ayçiçeği samanından elde edilen biyo-çarın da özellikleri kirleticileri uzaklaştırmak ve toprak verimliliğini arttırmak için potansiyel değere sahiptir.

Ayçiçek yağı ile ilgili yapılan çalışmalarda ise, Melo ve diğ. (2011), saf ayçiçek yağının bozunması ve mezogözenekli malzemelerle karıştırılmasını değerlendirmişlerdir. Kinetik parametreleri hesaplamak için modelden bağımsız kinetik yöntemler kullanarak 5, 10 ve 20 °Cdk⁻¹ ısıtma hızlarında ayçiçek yağının termal analizi gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak, saf ayçiçek yağının katalizörlerle karıştırıldığından daha yüksek sıcaklık değerleri gerektirdiği bulunmuştur. Correia ve diğ. (2012) yaptıkları çalışmada Brezilya’nın kuzeydoğusunda üretilen ayçiçek yağının pirolizi sırasında termal stabilitesini ve reolojisini incelemişlerdir. Modelden bağımsız yöntemler kullanarak görünür aktivasyon enerjisi belirlenmiştir. Numuneler 25 mldk¹ akış hızında 5,10, 20 °Cdk⁻¹ ısıtma hızlarında pirolize tabi tutulmuştur. Sonuçlar, yağ asitleri oluşumu için trigliserid bozunmasının 350 °C’de başladığını göstermiştir. Araujo ve diğ. (2018), çalışmalarında, mikrogözenekli (HZSM5) ve mezogözenekli (AIMCM-41) katalizörlerin varlığında ayçiçek yağının hızlı pirolizini incelemişlerdir. HZSM-5 (%25) ve AIMCM-41 (%75) varlığında elde edilen ürünler petrol türevi olan keroseninkine yakın olan C11 ve C16 arasındaki hidrokarbonların dönüşümü için seçicilik göstermiştir. HZSM5 malzemesi kısa zincirli hidrokarbonların (C5-C10) elde edilmesinden daha verimliyken, AIMCM-41 orta zincirli hidrokarbonların (C11-C16) elde edilmesinden daha etkilidir. İki katalizör birlikte kullanıldığında C16’nın üzerinde etiksi olduğu gözlemlenmiştir. Demirbas (2009), piroliz deneylerinde alkali ile muamele edilmiş alüminyum oksit (Al₂O₃) katalizörü kullanmıştır. Ayçiçek yağından piroliz işleminden elde edilen en yüksek biyo-yag verimi ağırlıkça %53,8 ile ağırlıkça %5 katalizör kullanıldığında elde edilmiştir. Katalitik pirolizden elde edilen sıvı yakıt, petrol bazlı benzine benzer kimyasal bileşenlere sahiptir.

Ayçiçeği sapı üzerine yapılan çalışmalarda; Dongyu ve diğ. (2011) yaptıkları çalışmada, HCl ile ön işlem görmüş ayçiçeği sapının pirolizini termogravimetrik analiz

yöntemiyle incelemişlerdir. HCl ile yıkanmış ayçiçeği sapı piroliz işleminin dört aşamaya ayrılabilceğini göstermiştir. Her DTG (türevsel termogravimetri) eğrisi tek pik vermiştir. Isıtma hızı arttıkça TG (termogravimetri) ve DTG eğrilerinin ana piroliz bölgesi yüksek sıcaklık yönüne hareket etmiştir ve maksimum piroliz oranıyla karşılık gelen sıcaklık da artmıştır. HCl ile yıkanmış ayçiçeği sapı numunelerinin son piroliz sıcaklığındaki kütle kayıp oranı önemli ölçüde artmıştır. He ve diğ. (2016) yaptıkları çalışmalarda, ayçiçeği sapı ve alkali ön işlem görmüş kalıntısının piroliz davranışını incelemişlerdir. Hidroliz işlemi sırasında hafif delignifikasyon sonucu olarak ön işlem görmüş ve görmemiş numunelerin kimyasal yapılarının ve yüzey morfolojilerinin önemli ölçüde farklı olduğunu gösterilmiştir. Termogravimetrik analizler, ön işlem görmüş numunelerin bozunmasının ön işlem görmemiş numunelere kıyasla daha kolay olduğunu göstermiştir. Ön işlem görmüş ve görmemiş piroliz süreci birincil mertebe kinetik modeli ile tanımlanmıştır ve aktivasyon enerji değerleri sırasıyla 78,36 ve 73,86 kJ/mol olarak belirlenmiştir. Alkali ön işlem görmüş ayçiçeği sapının ön işlem görmemiş numune ile karşılaştırıldığında daha yüksek katran verimine ancak daha düşük gaz verimine sahip olduğu belirtilmiştir.

Ayçiçeği kabukları ile yapılan çalışmalarda, Zabaniotou ve diğ. (2008) yaptıkları çalışmada, 300-600 °C'lerde ayçiçeği çekirdeği kabuklarının pirolitik davranışı üzerine çalışmıştır. Deneyler atmosferik basınç ve süpürücü gaz olarak 50 ml/dk akış hızındaki He gazı altında sabit bir numune reaktöründe gerçekleştirilmiştir. Ayçiçeği çekirdeği kabuklarının pirolizi, kesikli bir reaktörde 500 °C'de ağırlıkça %53 civarında maksimum gaz verimi, 400 °C'de ise, ağırlıkça %21'lik maksimum yağ verimi vermiştir. Ayçiçeği çekirdeği kabuklarına basit birincil derece kinetik model uygulanarak kinetik sabitler hesaplanmıştır. Casoni ve diğ. (2015) çalışmalarında, ayçiçeği çekirdeği kabuklarının asitle ön muamele görmüş enzimatik işlem görmüş pirolizinden elde edilen biyo-yagları incelemişlerdir. Lignin, hemiselüloz ve selüloz konsantrasyonları ön işleme göre değişiklik göstermiştir. Enzimatik ön işleme lignin bozulmuştur bu nedenle enzimatik ön işleme tabi tutulmuş ayçiçeği çekirdeği kabukları en yüksek biyoyag verimi vermiştir. Farklı şekillerde ön işleme tabi tutulmuş ayçiçeği çekirdeği kabukları farklı biyo-yag oluşumlarına neden olmuştur. Ön işlem görmemiş ayçiçeği çekirdeği kabuklarından elde edilen biyo-yag yüksek konsantrasyonda asetik asit içermektedir ve depolama kararlılığı düşüktür. Ön işlem görmüş ayçiçeği çekirdeği kabukları ise, depolamaya karşı daha karardır. Casoni ve

diğ. (2018) çalışmalarında, ayçiçeği çekirdeği kabuklarını kullanarak fulfuril alkol üretimini incelemişlerdir. Bu amaçla, ilk olarak fosforik asit veya çinko klorürün sulu çözeltileriyle ön işleme tabi tutulmuş kabukların hızlı pirolizi 400 °C’de 200 ml/dk azot akışı altında gerçekleştirilmiştir ve furfural açısından zengin bir biyo-yağ elde edilmiştir. İkinci olarak, ayçiçeği çekirdeği kabuklarının pirolizinin yan ürünleri olarak elde edilen palladyum destekli bioçarlar üzerinde furfuril alkol elde etmek için furfuralın katalitik hidrojenasyonu gerçekleştirilmiştir. 110 °C sıcaklık ve 0.4 MPa basınç altında furfuralın furfural alkole hidrojenasyonu için en yüksek katalitik performans sağlanmıştır. Wystalka ve diğ. (2018) yaptıkları çalışmada, ayçiçeği çekirdeği kabuğunun piroliz parametrelerinin biyo-çar verimi özelliklerini incelemişlerdir. Daha yüksek piroliz sıcaklıkları daha düşük biyo-çar verimi ile sonuçlanmıştır. Sıcaklığın artmasıyla organik madde azot, kalsiyum ve magnezyum içeriği azalırken, toplam karbon ve fosfor içeriği artmıştır. Ren ve diğ. (2018) yaptıkları çalışmalarında, ayçiçeği çekirdeği kabuğunun ve yerfıstığı kabuğunun ısıl oksidatif bozunma kinetiğini TGA ile çalışmışlardır. Dağıtılmış aktivasyon enerjisi modeli ile (DAEM) ayçiçeği çekirdeği kabuğunun aktivasyon enerjisini 94,86-169,18 kJ/mol aralığında bulmuşlardır. Isıtma hızı 5, 10, 20 ve 40 °C/dk arasında çalışılmış olup ön-üssel faktörü $4,40 \times 10^3$ - $3,47 \times 10^9$ olarak bulmuşlardır. Casoni ve diğ. (2019) yaptıkları çalışmada, ayçiçeği çekirdeği kabuğundan piroliz yoluyla biyo-yağ üretimini incelemişlerdir. Bu amaçla, hem işlem görmemiş hem de %15’lik (a/h) fosforik asit, sülfürik asit ve sodyum hidroksit çözeltileri ile ön işlem uygulayarak biyo-yağ verimine etkisini incelemişlerdir. 450 °C’de 200 ml/dk azot gazı akışı altında dikey piroliz reaktöründe gerçekleştirilen sonuçlara göre, ön işlemin farklı biyoyağ bileşimlerine neden olduğu görülmüştür. Kinetik çalışmalarında ise, ham ayçiçeği çekirdeği kabuğunun aktivasyon enerjilerini 103,69-257,56 kJ/mol aralığında, ve tek bir NaOH konsantrasyonu ile ön işlem uygulanmış biyokütlenin aktivasyon enerjilerini ise, 102,1-436,09 kJ/mol aralığında bulmuşlardır. Tibola ve diğ. (2021) yaptıkları çalışmada, ayçiçeği çekirdeği kabuğunun TGA ile beş farklı ısıtma hızında yavaş pirolizini çalışmışlardır ve kinetik parametreleri belirlemişlerdir. Eş dönüşümlü metotlarla hesapladıkları aktivasyon enerjilerini 79,11-162,57 kJ/mol aralığında, master eğriler yöntemiyle buldukları reaksiyon mekanizmasını D3 ve ön-üssel faktörü ise $8,96 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ bulmuşlardır. Bağımsız paralel reaksiyonlar yöntemiyle hesaplanan aktivasyon enerjileri pseudo-hemiselüloz, pseudo-selüloz, pseudo-lignin için sırasıyla;

90,45; 170,15; 72,44 kJ/mol olarak, ön-üssel faktörler ise sırasıyla $1,29 \times 10^7$; $1,21 \times 10^{13}$ ve $1,31 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ olarak bulunmuştur.



3. MALZEME ve YÖNTEM

3.1. Biyokütle Atık Madde

Bu çalışmada, biyokütle atık madde kaynağı olarak ayçiçeği çekirdeği kabuğu kullanılmıştır. Tuzlanmamış ayçiçeği çekirdeği kabukları, Kocaeli’de bulunan Tadım fabrikasından sağlanmıştır.

3.1.1. Numunelerin hazırlanması

Ayçiçeği çekirdeği kabukları etüvde 105 °C’de 6 saat kurutma işlemine tabi tutulmuştur. Desikatörde bekledikten sonra, ayçiçeği çekirdeği kabukları Lavion Marka HR-02A model öğütücü kullanılarak öğütülmüştür. Cihazın öğütücü kapağı ve gövdesi alaşımlı çelikten yapılmıştır ve üç gruplu çekiçli rotoru denge balanslıdır. Değirmen kapağında statora dik, öğütücü yükleme bunkerı bulunmaktadır. Rotor öğütücünün motoruna doğrudan bağlantılı olarak tasarlanmış ve dışarıdan toz alması engellenmiştir. Öğütücü yükleme bunkerının besleme girişi 110x50 mm’dir. Kapak açıkken çalışmaması için emniyet kilidi mevcuttur. Öğütücü odası çapı 120 mm’dir. Değirmen motoru 2,2 kW güce sahip olup, hızı dakikada 28000 devirdir.

Öğütme işleminden sonra, PROTEK marka elekler kullanılarak numuneler fraksiyonlarına ayrılmıştır. Delik çapı 1 ile 1000 mikrometre arasında değişen birbirinden farklı dört elek kullanılmıştır. Elek sarsma işlemi manuel yapılmıştır. Bu işlem sonunda numune, 180-425 µm fraksiyon aralığındaki ayçiçeği çekirdeği kabukları deneylerde kullanılmak üzere ayrılmıştır. Hazırlanan numuneler cam kavanozlarda saklanmıştır.

3.1.2. Deneylerin yapılışı

Ayçiçeği çekirdeği kabuklarına uygulanan alkali ön işlem için NaOH çözeltisi kullanılmıştır. Farklı konsantrasyonlarda NaOH çözeltisi kullanılarak alkali ön işlemin piroliz özelliklerine etkisi araştırılmıştır. Öğütülmüş ve kurutulmuş numuneler 1:20 katı/sıvı oranında (g/ml) %1, %3 ve %10 (a/h) NaOH çözeltileri ile 90 °C’de 3 saat boyunca muamele edilmiştir. Sonrasında, Büchner hunisi ile vakumlu filtrasyona tabi tutulduktan sonra, tekrar etüvde 6 saat kurutma işlemi uygulanmıştır. Elde edilen numuneler cam numune kapları içerisinde desikatörde muhafaza edilmiştir.

3.2. Numunelerin Karakterizasyonu

Karakterizasyon işlemi, yakıt potansiyeli olan biyokütle atık maddenin tanımlanabilmesi açısından önem taşımaktadır. Elde edilen bulguların karakterizasyonu yapılmış biyokütle atık maddelerle ilişkilendirilmesi mümkündür. Numunelerin karakterizasyonları, kısa analiz, ısıl değer analizi, elemental analiz, FTIR ve SEM analizidir.

3.2.1. Kısa analizler

Kısa analizler, TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi'nde (MAM) ASTM D5373 standartlarına uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Kısa analiz kapsamında yapılacak olan analizler nem tayini, uçucu madde tayini ve kül tayinidir.

3.2.2. Isıl değer analizi

Isıl (kalorifik) değer analizi, Yalova Üniversitesi Merkez Laboratuvarı bünyesinde bulunan Yakıt Laboratuvarı'nda IKA C5000 model bomba kalorimetresi kullanılarak yapılmıştır. Bu analiz ile biyokütle atık maddenin yanması sonucu verdiği enerji miktarı tespit edilmiştir.

3.2.3. Elemental analiz

Biyokütle atık maddelerin elemental analizi, Bilecik Üniversitesi Merkez Laboratuvarı'nda LECO marka CHNS-628 model elemental analiz cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Elemental analiz cihazına verilen biyokütle atık maddenin karbon, hidrojen ve azot elementleri eş zamanlı olarak analiz edilerek bileşim yüzdeleri belirlenmiştir.

3.2.4. FTIR analizi

Biyokütle atık madde FTIR (Fourier Dönüştümlü Kızılötesi Spektrometresi) analizi, Bilecik Üniversitesi Merkez Laboratuvarı'nda PERKIN ELMER marka SPECTRUM 100 model FTIR analiz cihazı ile gerçekleştirilmiştir. FTIR analiz cihazına verilen biyokütle atık maddenin fonksiyonel grupları tanımlanmıştır.

3.2.5. SEM analizi

Biyokütle atık maddenin SEM analizi, Yalova Üniversitesi Merkez Laboratuvarı bünyesinde bulunan Görüntüleme ve Karakterizasyon Laboratuvarı'nda Inspect S50 model SEM ve EDAX Inc., Octane Prime model EDS kullanılarak gerçekleştirilmiştir. SEM analizi kullanılarak ön işlem uygulanmış ve uygulanmamış numunelerin morfolojik yapılarının farklılıklarının aydınlatılması amaçlanmıştır.

3.3. Isıl Bozunma Karakterizasyonu

Bu çalışmada, ısıl bozunma tepkimelerinin kinetik incelemelerinde yaygın olarak kullanılan ve numunelerin ağırlıklarında meydana gelen değişimlerin sıcaklığın belli bir hızda değiştiği bir ortamda ölçüldüğü dinamik termogravimetri yöntemi kullanılmıştır. Termogravimetrik analiz sonucu elde edilen veriler, ısıl bozunma karakteristiklerinin belirlenmesinde ve kinetik parametrelerin hesaplanmasında kullanılmıştır. Bu amaçla, oda sıcaklığından 800 °C'ye kadar 200 ml/dk azot gazı varlığında, 10, 20 ve 40 °C/dk ısıtma hızlarında gerçekleştirilen termogravimetrik analizler, Yalova Üniversitesi Merkez Araştırma Laboratuvarı bünyesindeki Görüntüleme ve Karakterizasyon Laboratuvarı'ndaki EXSTAR S II TG/DTA cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

3.4. Kinetik Çalışmanın Gerçekleştirilmesi

Termogravimetrik deneyler sonucu elde edilen veriler kullanılarak üç farklı kinetik modelle biyokütle atık maddenin piroliz kinetiği çalışılmıştır. Biyokütlenin piroliz prosesi bozunma reaksiyonudur. Proses boyunca biyokütle uçucu maddeler ve gazı alınmış katıya dönüşmektedir [Guan ve diğ., 2019].

$$\text{Biyokütle} = \text{Uçucu Maddeler} + \text{Gazı Alınmış Katı (Char)} \quad (3.1)$$

Ham madde olarak katı malzemeden dönüşüm oranı aşağıdaki denklemle tanımlanmaktadır:

$$d\alpha/dt = k(T)f(\alpha) \quad (3.2)$$

denklemden, α piroliz işlemi sırasında dönüşüm derecesidir ve $d\alpha/dt$ dönüşüm hızıdır. T mutlak sıcaklığı ifade etmekte olup t zamandır. α ise aşağıdaki denklemle hesaplanabilir:

$$\alpha = (m_i - m_\alpha)/(m_i - m_f) \quad (3.3)$$

Burada, m_i numunenin başlangıç kütlesi, m_f piroliz reaksiyonunu sonundaki numune kütlesi ve m_α ise piroliz reaksiyonu sırasında t zamanındaki numune kütlesidir.

Hız sabitinin sıcaklığa bağlı ifadesi $k(T)$, Arrhenius denklemi ile tanımlanmıştır:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (3.4)$$

A üssel faktör, E_a reaksiyonunun görünen aktivasyon enerjisidir. R (8,314 J/molK) ise gaz sabiti ve T mutlak sıcaklıktır.

Denklem (3.2) ve (3.4) birleştirilmesiyle izotermal şartlarda kinetik parametrelerin hesaplanması için aşağıdaki denklem elde edilir:

$$d\alpha/dt = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}f(\alpha) \quad (3.5)$$

Sabit ısıtma hızı β ile sıcaklık artarsa,

$$\beta = \frac{d\alpha}{dT} = \frac{dT}{d\alpha} \frac{d\alpha}{dT} \quad (3.6)$$

Denklem (3.5) ve (3.6) birleştirilip, (3.5) denkleminin integralinin alınmasıyla aşağıdaki denklem elde edilir:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{1}{f(\alpha)} d\alpha = \frac{A}{\beta} \int_0^T e^{-E_a/RT} dT = \frac{AE}{\beta R} \int_x^\infty \frac{e^{-x}}{x^2} dx = \frac{AE_a}{\beta R} p(x) \quad (3.7)$$

Denklemde $g(\alpha)$, $f(\alpha)$ 'nın integrali $x = E_a/RT$ ve $p(x)$ de sıcaklık integralidir [Guan ve diğ. 2019].

Genel eşitlik (3.5) diferansiyel yöntemlerde ve genel eşitlik (3.7) integral yöntemlerde kullanılmaktadır. Bu çalışmada, modelden bağımsız yöntemlerden integral yöntem olarak Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) ve Flynn-Wall-Ozawa (FWO), diferansiyel yöntem olarak ise Friedman yöntemi kullanılarak reaksiyon kinetiği çalışılmıştır.

3.4.1. Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)

Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) yöntemi aşağıdaki denklemle ifade edilmektedir:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_a g(\alpha)}\right) - \left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3.8)$$

Farklı ısıtma hızlarında, $\ln(\beta/T^2)$ 'ye karşı $1/T$ grafiğinin eğiminden aktivasyon enerjisi hesaplanmaktadır [Khan ve diğ., 2016].

3.4.2. Flynn-Wall-Ozawa Yöntemi (FWO)

Flynn-Wall-Ozawa (FWO) yöntemi, aktivasyon enerjisini hesaplamak için kullanılan eşdönüşümlü modelsiz yöntemdir. Bu yöntemin logaritmik denklemi aşağıdaki gibi ifade edilmektedir:

$$\ln(\beta) = \ln\left(\frac{AE_a}{Rg(\alpha)}\right) - 5.331 - 1.052\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3.9)$$

Bu denklemde, β , K min⁻¹ cinsinden ısıtma hızıdır. T ise Kelvin cinsinden sıcaklıktır. E_a , kJ/mol cinsinden aktivasyon enerjisidir ve R gaz sabitidir. Reaksiyon mekanizması ise, $g(\alpha)$ ile gösterilmektedir. Farklı ısıtma hızlarındaki $\ln\beta$ 'ya karşı $1/T$ grafiğinin eğiminden aktivasyon enerjisi hesaplanmaktadır [Phuankbunt, 2022].

3.4.3. Friedman yöntemi

Diferansiyel bir yöntem olan Friedman yönteminin ifadesi aşağıdaki gibidir:

$$\ln\left(\beta \frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln(A f(\alpha)) - \frac{E_a}{RT} \quad (3.10)$$

Doğrusal denklemin elde edilmesi için $\ln(\beta(d\alpha/dt))$ 'e karşı $1/T$ grafiği çizilmektedir. Aktivasyon enerjisi doğrunun eğiminden elde edilmektedir [Phuankbunt, 2022].

3.4.4. Criado yöntemi

Reaksiyon mekanizmasını belirlemek için Criado yöntemi $z(\alpha)$ fonksiyonu kullanılmıştır.

$$z(\alpha) = ((d\alpha/dt)/\beta)\pi(x)T \quad (3.11)$$

$\pi(x)$ ise sıcaklık integralinin bir yaklaşımıdır ve aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir

$$\pi(x) = \frac{x^3 + 18x^2 + 86x + 120}{x^4 + 20x^3 + 240x^2 + 120} \quad (3.12)$$

Dönüşüm derecesinin bir fonksiyonu olarak master eğriler aşağıdaki eşitlik ile ifade edilebilir;

$$z(\alpha) = f(\alpha)g(\alpha) \quad (3.13)$$

Burada $f(\alpha)$ ve $g(\alpha)$ katı hal ısı bozunmayı tanımlayan Tablo 3.1'de belirtilen farklı reaksiyon modelleridir [Casstro ve diğ., 2020].

Tablo 3.1. Biyokütle için gerekli bazı reaksiyon mekanizmaları [Açıkalın, 2021]

Numara	Reaksiyon Mekanizması	Kod	$f(\alpha)$	$g(\alpha)$
Reaksiyon Modellerinin Dereceleri				
1	n=0	F0	1	α
2	n=0.5	F0.5	$(1 - \alpha)^{1/2}$	$2(1 - (1 - \alpha)^{1/2})$
3	n=1	F1	$(1 - \alpha)$	$-\ln(1 - \alpha)$
4	n=1.5	F1.5	$(1 - \alpha)^{3/2}$	$2((1 - \alpha)^{-1/2} - 1)$
5	n=2.0	F2	$(1 - \alpha)^2$	$(1 - \alpha)^{-1} - 1$
6	n=2.5	F2.5	$(1 - \alpha)^{5/2}$	$2/3 ((1 - \alpha)^{-3/2} - 1)$
7	n=3	F3	$(1 - \alpha)^3$	$((1 - \alpha)^{-2} - 1)/2$
8	n=3.5	F3.5	$(1 - \alpha)^{7/2}$	$2/5 ((1 - \alpha)^{-5/2} - 1)$
9	n=4	F4	$(1 - \alpha)^4$	$((1 - \alpha)^{-3} - 1)/3$
Difüzyon Modelleri				
10	1-D difüzyon	D1	$1/2\alpha$	α^2
11	2-D difüzyon	D2	$-(1/\ln(1 - \alpha))$	$((1 - \alpha) \ln(1 - \alpha)) + \alpha$
12	3-D (Jander) Difüzyon	D3	$(3(1 - \alpha)^{2/3} / (2(1 - (1 - \alpha)^{1/3})))$	$(1 - (1 - \alpha)^{1/3})^2$
13	3-D (Ginsling Brounshtein) Difüzyon	D4	$3/(2((1 - \alpha)^{-1/3} - 1))$	$1 - 2/3 \alpha - (1 - \alpha)^{2/3}$
14	3-D (Zhuravlev-Lesokhin-Tempelman) Difüzyon	D5	$3/2 (1 - \alpha)^{4/3} ((1 - \alpha)^{1/3} - 1) - 1$	$((1 - \alpha)^{1/3} - 1)^2$
Çekirdeklenme Modelleri				
15	Avrami-Erofeev	A1.5	$1.5(1 - \alpha)(-\ln(1 - \alpha))^{1/3}$	$(-\ln(1 - \alpha))^{2/3}$
16	Avrami- Erofeev	A2.0	$2(1 - \alpha)(-\ln(1 - \alpha))^{1/2}$	$(-\ln(1 - \alpha))^{1/2}$
17	Avrami-Erofeev	A3	$3(1 - \alpha)(-\ln(1 - \alpha))^{2/3}$	$(-\ln(1 - \alpha))^{1/3}$
18	Avrami-Erofeev	A4	$4(1 - \alpha)(-\ln(1 - \alpha))^{3/4}$	$(-\ln(1 - \alpha))^{1/4}$
19	Prout-Tompkins	B1	$\alpha(1 - \alpha)$	$\ln(\alpha / (1 - \alpha))$
20	Power Law	P2/3	$2/3\alpha^{-1/2}$	$\alpha^{3/2}$
21	Power Law	P2	$2\alpha^{1/2}$	$\alpha^{1/2}$
22	Power Law	P3	$3\alpha^{2/3}$	$\alpha^{1/3}$
23	Power Law	P4	$4\alpha^{3/4}$	$\alpha^{1/4}$
24	Exponent Power first-order	E1	α	$\ln \alpha$
25	Exponent Power second-order	E2	$0,5\alpha$	$\ln(\alpha)^2$
Geometrik Modeller				
26	Contracting area	R2	$2(1 - \alpha)^{1/2}$	$1 - (1 - \alpha)^{1/2}$
27	Contracting volume	R3	$3(1 - \alpha)^{2/3}$	$1 - (1 - \alpha)^{1/3}$

4. BULGULAR ve SONUÇLAR

4.1. Fizikokimyasal Karakterizasyon

4.1.1. Kısa analiz

Ayçiçeği çekirdeği kabuklarına ön işlem uygulanmamış ve %3 alkali ön işlem uygulanmış numunelerin kısa analiz sonuçları Tablo 4.1’de verilmiştir. Uçucu madde, kül ve nem oranları kuru temel üzerinden gösterilmektedir.

Tablo 4.1. Ayçiçeği çekirdeği kabuğunun kısa analiz sonuçları

	Ön işlem uygulanmamış biyokütle	%3 Alkali ön işlem uygulanmış biyokütle
Nem [%]	4,41	2,51
Kül [%]	1,94	4,70
Uçucu Madde [%]	74,41	73,74
Sabit Karbon [%]	19,24	19,05

*Sabit karbon 100’den farkının alınmasıyla hesaplanmıştır.

Nem içeriği açısından, %3 alkali ön işlem uygulanmış numunenin ön işlem uygulanmamış numuneye kıyasla nem içeriğinin daha düşük olduğu görülmektedir. Yüksek nem içeriği, biyokütlenin dönüşüm verimini ve ısı değerini etkileyerek ayrışma sonucunda depolama sırasında enerji kalitesini bozma potansiyeline sahiptir [Agrawalla ve diğ., 2011]. Ön işlem uygulanmış biyokütlenin nem içeriği, düşük olmasına rağmen ön işlem uygulanmamış numunenin nemi de kabul edilebilir sınırlar içinde kalmaktadır. Biyokütlenin yanmasından sonra kalan kül miktarı ön işlem uygulanmamış ve %3 alkali ön işlem uygulanmış biyokütle için sırasıyla; %1,94 ve %4,70’dir. Düşük kül içeriği ısı kullanım için uygun olduğunu, yüksek kül içeriği ise daha düşük kalorifik değere sahip olduğunu göstermektedir [Efomah ve Gbabo, 2015]. Biyokütlerdeki alkali metallerinin varlığı, kül üretimini arttırmaktadır [Yogalakshmi ve diğ., 2022]. Kısa analize göre, ön işlem uygulandığında, sabit karbon içeriği ve uçucu madde içeriği az miktarda da olsa düşmüştür. Bu durumun sebebi, inorganik türlerin uzaklaştırılması ve alkali ön işlem ile biyokütle bileşen oranlarının değişmesi olabilir [Lu ve diğ., 2020].

4.1.2. Isıl değer analizi

Ayçiçeği çekirdeği kabuğunun kalorimetre bombası ile yapılan üst ısı değer analizi Tablo 4.2’de diğer bazı selülozik örneklerle karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Tablo 4.2. Alkali ön işlem uygulanmış ve uygulanmamış ayçiçeği çekirdeği kabuğunun ve bazı biyokütle maddelerin üst ısı değerleri

Madde	Üst ısı değer (cal/kg)
Ön işlem uygulanmamış ayçiçeği çekirdeği kabuğu	4129
%3 Alkali işlem uygulanmış ayçiçeği çekirdeği Kabuğu	4129
Kakao kabuğu *	4183
Fıstık kabuğu *	4263
Badem kabuğu *	4446

*[Özyüğuran ve diğ., 2018]

Biyokütlenin termokimyasal dönüşümü için enerji değerinin bilinmesi çok önemlidir. Bu, biyokütlenin ısı değerinin belirlenmesiyle sağlanabilir. Su buharının, yoğunlaşma ısısı dikkate alınırsa ısı değer genellikle üst ısı değer cinsinden, su buharının yoğunlaşma ısısı dikkate alınmaz ise, alt ısı değer olarak ifade edilir [Fakayode ve diğ., 2021]. Tablo 4.2 incelendiğinde ayçiçeği çekirdeği kabuğunun üst ısı değerinin diğer bazı biyokütle maddelerle yakınlık gösterdiği görülmektedir ayrıca ayçiçeği çekirdeği kabuğunu içeren başka bir çalışmada ise üst ısı değer 4302 cal/kg olarak tespit edilmiştir [Demirbas, 2006]. Biyo-yağ kalitesini en üst düzeye çıkarmak için, besleme stoğunun selüloz içeriğinin yüksek olması ve aynı zamanda da yüksek bir ısı değere sahip olması gerekmektedir [Alvarez ve diğ., 2019]. Sonuçlara göre, ön işlem uygulanmış ve uygulanmamış numunelerin üst ısı değer sonuçlarının aynı olduğu görülmektedir. Bu durumun nedeni olarak, kül içeriğinin ön işlem uygulanmış numunede relatif olarak yüksek olmasının ve nem içeriğinin relatif olarak düşük olmasının, üst ısı değer ön işlem uygulanmamış numune ile aynı değerde kalmasını sağladığı düşünülmektedir.

4.1.3. Elemental analiz

Elemental analiz sonuçları Tablo 4.3’de bazı biyokütle maddelerle karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Tablo 4.3. Ayçiçeği çekirdeği kabuğunun ve diğer bazı biyokütle maddelerin elemental analizi (% ağı.)

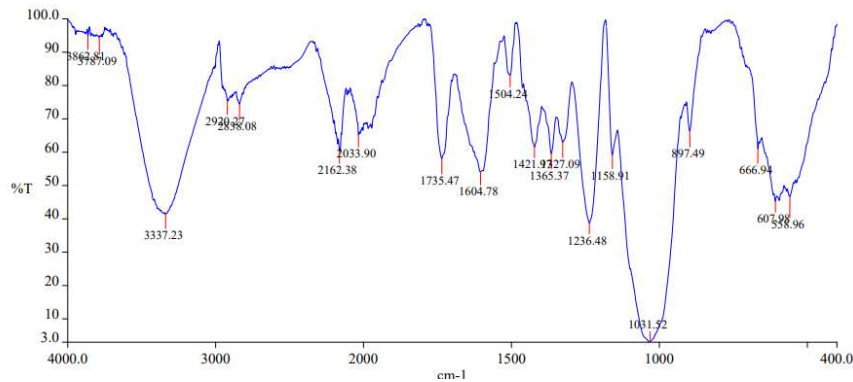
Madde	C [%]	H [%]	N [%]	O [%]
Ayçiçeği kabuğu ön işlem uygulanmamış	47,42	6,8	0,28	45,92
Ayçiçeği kabuğu %3 alkali işlem uygulanmış	47,47	6,27	0,11	46,15
Fındık kabuğu*	44,11	6,28	0,64	48,91
Fıstık kabuğu*	45,31	5,49	0,28	48,92
Sarımsak kabuğu*	42,1	4,6	0,34	52,87

*[Tagade ve diğ., 2021]

Biyokütlede oksijen ve kükürt içeriğinin düşük olması tercih edilir [Alvarez-Chavez, 2019]. Genellikle piroliz öncesi uygulanan alkali ön işlem ile çoğu biyo-yag bileşiklerinin konsantrasyonlarında düşüş beklenir [Hassan ve diğ., 2009]. Ayçiçeği çekirdeği kabuğunun elemental analiz sonuçları literatürdeki diğer bazı maddelerle benzerlik göstermektedir. Ön işlem uygulanmış ve uygulanmamış numunelerin değerleri arasında belirgin bir fark bulunmamaktadır. Tablo 4.3’de verilen elemental analiz sonuçlarına ek olarak ayçiçeği çekirdeği kabuğunun kükürt değerinin çok düşük olduğu literatürde belirtilmiştir [Demirbaş, 2006]. H/C oranı yakıt özelliğinin belirlenmesinde önemli bir parametredir [Islamova ve diğ., 2022]. Ön işlem uygulanmış ve uygulanmamış her iki numune için de bu değer 0,13 olarak bulunmuştur. Ayçiçeği çekirdeği kabuğu ile ön işlem uygulanmamış başka bir çalışmada Casoni ve diğ. (2018) de, bu değeri 0,13 olarak hesaplamıştır.

4.1.4. FTIR

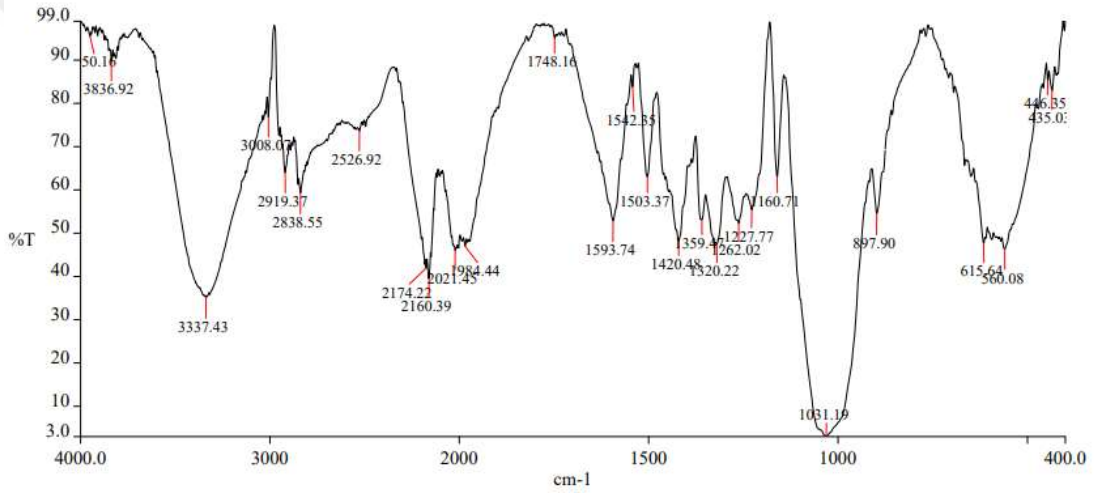
Ön işlem uygulanmış ve uygulanmamış ayçiçeği çekirdeği kabuğunun yapısal değişikliğini gösteren FTIR analiz sonuçları Şekil 4.1 ve Şekil 4.2’de verilmiştir.



Şekil 4.1. Ön işlem uygulanmamış ayçiçeği çekirdeği kabuğunun FTIR analizi

1735 cm^{-1} 'deki pik, ligninin C-O gerilmesinden dolayı ön işlem görmemiş ayçiçeği çekirdeği kabuğunda meydana gelmiştir. 1604 cm^{-1} 'deki tepe noktası lignin titreşimini göstermektedir. Geniş absorpsiyon bandı, hemiselüloz ve selülozdaki, alkolik hidroksilin ve lignindeki fenol hidroksilin tipik fonksiyon grubunu temsil eden O-H germe titreşimi nedeniyle 3337 cm^{-1} 'de ortaya çıkmıştır [Öztürk ve diğ., 2021].

2920 cm^{-1} 'de pik aromatik metoksil gruplarındaki ve yan zincirlerin metilen gruplarındaki C-H gerilmesinden kaynaklanmaktadır. 1400-1600 cm^{-1} aralığındaki pikler, yoğunlukları farklı olsa da, lignin için farklı olan aromatik iskelet titreşimlerini temsil etmektedir [Prakash ve diğ., 2022]. 1230 cm^{-1} 'deki pik fenoldeki C-O titreşimini temsil etmektedir [Casoni ve diğ., 2018].

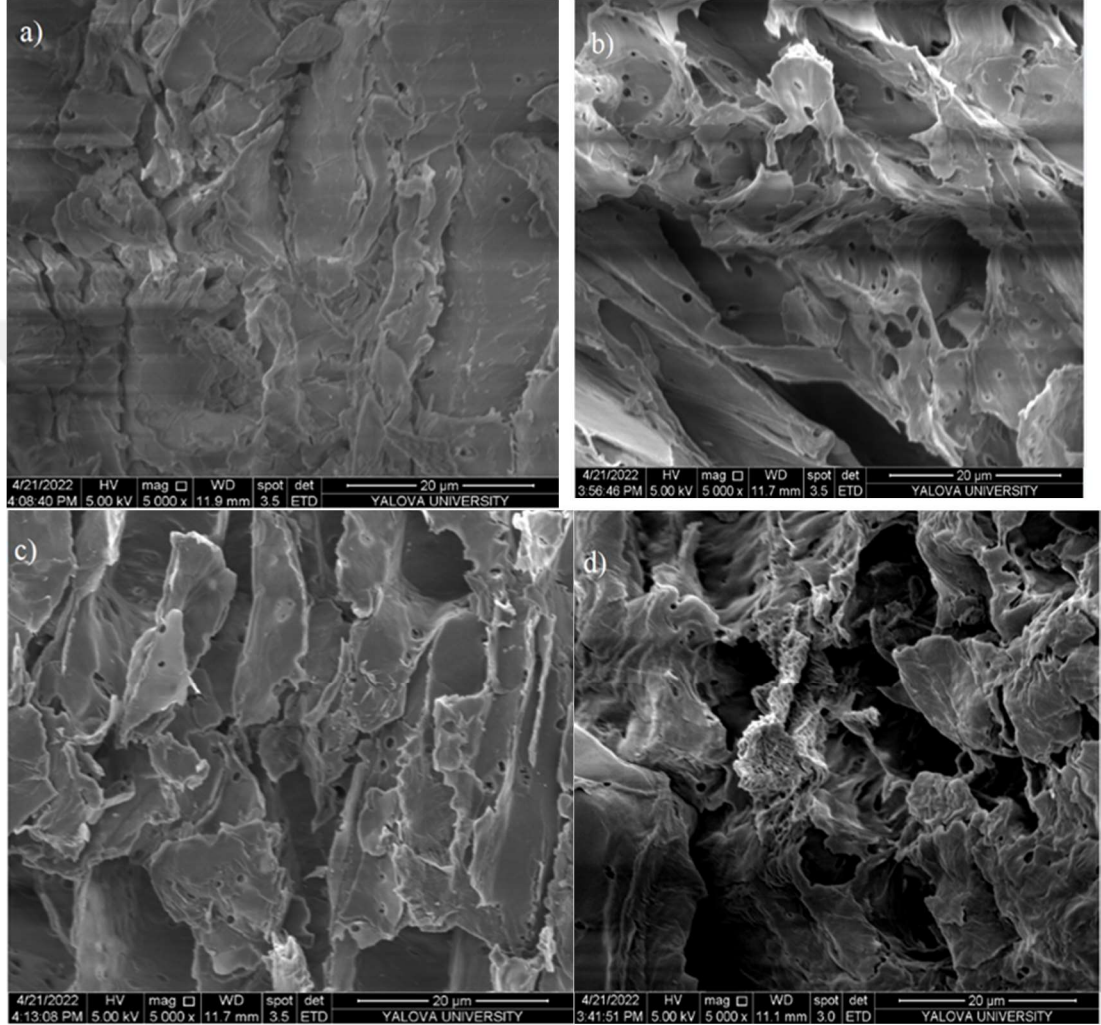


Şekil 4.2. %3 Alkali ön işlem uygulanmış ayçiçeği çekirdeği kabuğunun FTIR analizi

Alkali ön işleme tabi tutulmuş numunenin spektrumunda 1734, 1607, 1400-1300 cm^{-1} 'deki pikler, alkali ön işlemin etkisini göstererek hemiselülozun ve ligninin uzaklaşmasına neden olduğunu göstermektedir. C-C ve C-H gerilmelerinden kaynaklanan 1031 cm^{-1} 'deki pik, ön işlem uygulanmamış ve %3 alkali işlem uygulanmış ayçiçeği çekirdeği kabukları için en yüksek tepe noktasıdır. 893 cm^{-1} 'deki titreşim ön işlem uygulanmamış ve ön işlem uygulanmış ayçiçeği çekirdeği kabuğunda selülozdaki glikoz halkasını temsil etmekte olup ön işlem uygulanmış numunede selüloz yapısının tamamen bozulmadığını göstermektedir [Öztürk ve diğ., 2021].

4.1.5. SEM analizi

Farklı konsantrasyonlarda alkali ön işlem uygulanmış ve hiç uygulanmamış numunelerin yüzey morfolojisini tanımlamak amacıyla SEM analizi gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Şekil 4.3’de verilmiştir.



Şekil 4.3. Ayçiçeği çekirdeği kabuğuna alkali ön işlem uygulanmış ve uygulanmamış SEM görüntüleri a) ön işlem uygulanmamış b) %1 ön işlem c) %3 ön işlem d) %10 ön işlem

Ön işlem uygulanmamış ayçiçeği çekirdeği kabuğunun bağları bozulmadığından kompakt bir yapı gösterdiği gözlemlenmektedir. Alkali işlem uygulanmış biyokütlede ise, yapının serbestleştiği ve şiştiği görülmektedir. Çözeltinin alkali konsantrasyonu arttıkça yüzey morfolojisi değişmekte ve lignin yapısının bozulmasının sonucu olarak partikül yüzeyinde parçalanmalar görülmektedir. Benzer yapısal değişiklikler, ultrasonik titreşim yaklaşımıyla ön işlem uygulanmış şeker kamışı küspesinin alkalik delignifikasyonunda da gözlemlenmiştir [Kininge ve diğ., 2021]. Ayrıca asit

uygulanen ön işlemlerde de benzer morfolojik değişimler görülmüştür [Zhao ve diğ., 2021].

4.2. Isıl Bozunma Karakterizasyonu

TG (termogravimetri) ve DTG (türevsel termogravimetri) eğrileri bir piroliz prosesinin ısı bozunma karakteristiğinin belirlenmesinde kullanılan temel yöntemlerdir. Mevcut çalışmanın kapsamında, tanecik boyutu (180-425 µm) ayçiçeği çekirdeği kabuğu için üç farklı ısıtma hızında (10, 20 ve 40 °C/dk) yapılan termogravimetrik analizler sonucunda elde edilen TG ve DTG eğrileri Şekil 4.4’de verilmiştir. Ön işlem uygulanmamış numune ve %3 alkali ön işlem uygulanmış numune için, 10 °C/dk ısıtma hızında verilen TG/DTG eğrileri göz önüne alınarak şu yorumlar yapılabilir:

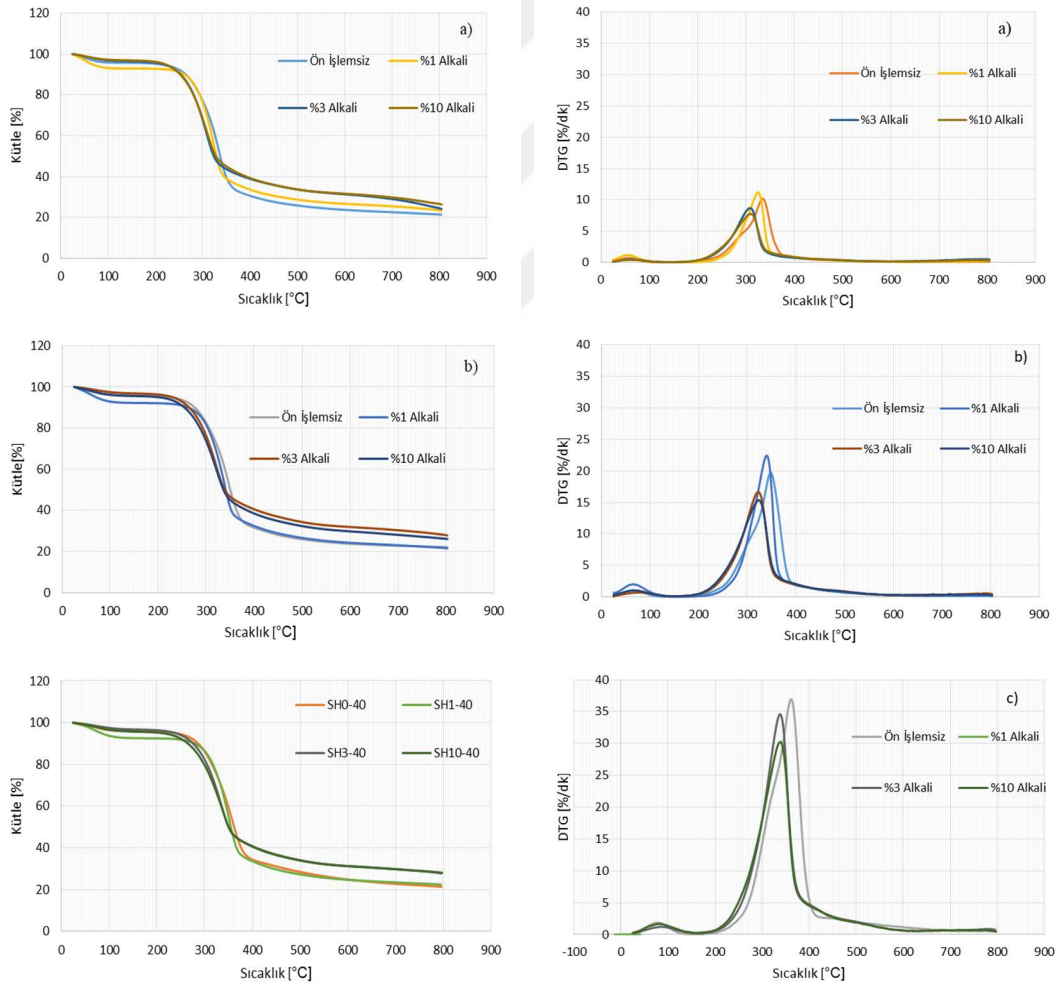
TG eğrisindeki temel eğim değişimine ve bu eğim değişikliğine karşılık gelen DTG piklerine bakıldığında, ayçiçek çekirdeği kabuklarının piroliz prosesinin biri aktif olmak üzere, üç basamakta gerçekleştiği görülmektedir.

Birinci basamak, her iki biyokütle için nem ve düşük molekül ağırlıklı uçucu maddelerin uzaklaştırılmasını içerip ~190 °C’ye kadar süren bölgedir. Ön işlem uygulanmamış biyokütle için kütle kaybı bu basamakta yaklaşık olarak %4,58 ve en yüksek kütle kaybı hızı ise 0,67 %/dk olarak bulunmuştur. %3 alkali ön işlem uygulanmış biyokütle için kütle kaybı %3,96 ve kütle kaybı hızı 0,49 %/dk’dır.

İkinci basamak, her iki biyokütle için de 190-365 °C arasındaki bölgedir. Ön işlem uygulanmamış biyokütle için bu basamaktaki kütle kaybı %59,73’dur. Kütle kaybı hızının ilk basamağa göre daha yüksek olduğu hem TG eğrisindeki eğim değişikliğinden hem de DTG eğrisindeki yüksek pikten görülebilir. Bu nedenle, ikinci basamak aktif piroliz basamağıdır. Bu basamakta ön işlem uygulanmamış biyokütle için en yüksek kütle kaybı hızı 337 °C’de 9,96 %/dk olarak bulunmuştur. %3 alkali ön işlem uygulanmış biyokütlerde en yüksek kütle kaybı hızı 312 °C’de 8,51 %/dk ve kütle kaybı %48,19 olarak bulunmuştur. Biyokütlenin ana ısı bozunması bu basamakta meydana gelmekte olup burada önce, hemiselüloz ve selülozun bozunma reaksiyonları başlar. Hemiselüloz ve selüloz ayrışmasının sıcaklıkları kısmen birbiriyle örtüşmektedir. Hemiselüloz 200-350 °C sıcaklık aralığında ve 300-400 °C selüloz sıcaklık aralığında bozunmaktadır [Martinez, 2022]. Bu nedenle, ikinci

basamağın temel olarak hemiselüloz ve selülozun bozunmasından kaynaklandığı söylenebilir.

Üçüncü basamak her iki biyokütle için, piroliz prosesinin son basamağıdır ve 800 °C'ye kadar devam etmektedir. Ön işlem uygulanmamış biyokütle için kütle kaybı %12,72'dir. %3 alkali ön işlem görmüş biyokütle için kütle kaybı % 17,41'dir. DTG eğrisindeki pikin kaybolması ve TG eğrisindeki eğimin azalmasından kütle kaybı hızının çok düşük olduğu görülebilmektedir. Bu nedenle, üçüncü ve son basamak pasif piroliz basamağıdır. Lignin 200 °C sıcaklıktan itibaren bozunmaya başlamaktadır [Martinez, 2022]. Bu yüzden, bu basamağın esas olarak ligninin bozunmasından kaynaklı olduğu söylenebilir.



Şekil 4.4. Farklı konsantrasyonlarda alkali ön işlem uygulanmış ayçiçeği çekirdeği kabuğunun farklı ısıtma hızlarındaki TG ve DTG eğrileri a) 10 °C/dk b) 20 °C/dk c) 40 °C/dk

Casoni ve diğ. (2018) ayçiçeği çekirdeği kabuğuna uyguladıkları asit ön işlemi ile yaptıkları çalışmalarında, başlangıç piroliz sıcaklığını 200 °C olarak belirtmişlerdir. He ve diğ. (2016) da, ayçiçeği sapıyla %1 alkali ön işlem uygulayarak yaptıkları çalışmalarında, ayçiçeği sapının başlangıç piroliz sıcaklığını 200 °C olarak belirtmişlerdir. Yapılan bu çalışmalarda elde edilen başlangıç piroliz sıcaklıkları ile ayçiçeği çekirdeği kabuğu sonuçları benzerlik göstermektedir.

Alkali ön işlem uygulanmamış, %1, %3 ve %10 alkali ön işlem uygulanmış ayçiçeği çekirdeği kabuğunun kütle kayıp değerleri sırasıyla, 10 °C/dk için %59,73; %50,87; %48,19; %47,18; 20 °C/dk için %60,80; %52,82; %47,78; %49,21; 40 °C/dk için %58,95; %54,17; %50,23; %49,07'dir.

4.2.1. Çalışılan parametrelerin piroliz karakteristiklerine etkisi

Ayçiçeği çekirdeği kabuklarının aktif piroliz bölgesi karakteristik özellikleri olan başlangıç sıcaklığı (T_i), bitiş sıcaklığı (T_f), maksimum ağırlık kaybı hızı (W_{max}) ve maksimum ağırlık kaybı hızının gözlemlendiği sıcaklık (T_{max}), üç farklı ısıtma hızı (10, 20 ve 40 °C/dk) için belirlenmiş elde edilen sonuçlar Tablo 4.4'de verilmiştir.

Tablo 4.4. Ayçiçeği çekirdeği kabuğunun piroliz karakteristikleri

Isıtma Hızı (°C/dk)	Alkali işlem	T_i [°C]	T_f [°C]	T_{max} [°C]	W_{max} [%/dk]
10	Ön işlemsiz	237	367	338	9,96
	%1	262	350	328	11,01
	%3	237	342	313	8,5
	%10	228	338	313	7,6
20	Ön işlemsiz	250	387	351	19,25
	%1	270	365	342	22,03
	%3	240	352	326	16,3
	%10	235	357	327	15,04
40	Ön işlemsiz	262	397	365	36,17
	%1	284	385	358	44,11
	%3	252	375	342	33,95
	%10	240	370	342	26,69

Isıtma hızının etkisi

Isıtma hızı parametresinin, aktif piroliz bölgesinde, karakteristik özellikler üzerinde belirgin bir şekilde etkili olduğu görülmüştür. Tablo 4.4 incelendiğinde, aktif piroliz bölgesine ait tüm karakteristik sıcaklıklarının (T_i , T_f ve T_{max}), hem ön işlem

uygulanmamış hem de ön işlem uygulanmış numunelerde daha yüksek değerlere kaydığı görülmüştür. Bu kayma, farklı ısıtma hızları için farklı davranan maddelerin bozunma sıcaklığındaki değişikliğe bağlanabilir. Düşük ısıtma hızlarında bozunma düşük sıcaklıklarda birkaç aşamadan geçerken, yüksek ısıtma hızlarında bozunma aşamaları yüksek sıcaklıklarda meydana gelir. Yüksek ısıtma hızlarındaki bozunma sürecindeki gecikme zayıf ısı transferinden kaynaklanmaktadır. Diğer taraftan, düşük ısıtma hızlarında partiküller içinde ve partiküller arasında daha iyi ısı transferi vardır [Parthasarathy ve diğ., 2021]. Maksimum kütle kaybı hızı (W_{max}) değerleri, ön işlem uygulanmamış ve ön işlem uygulanmış biyokütle örnekleri için, ısıtma hızı arttıkça yükselmiştir. Bunun nedeni, daha yüksek ısıtma hızına çıkmak için, daha yüksek enerji sağlanmasıdır. Daha yüksek enerji verildiği için dönüşüm hızı artmış bu da daha çok bağ kopmasını sağlayarak W_{max} değerlerinin yükselmesine neden olmuştur. Bu da en yüksek ısıtma hızında yani en kısa reaksiyon süresinde dahi, düşük ısıtma hızlarındaki kütle kaybına ulaşıldığını göstermektedir. Tüm ısıtma hızlarında ön işlem uygulanmış ve uygulanmamış çalışmalarda, kütle kayıpları yakın değerlerdedir.

Alkali ön işlemin etkisi

Alkali ön işlemin, ayçiçeği çekirdeği kabuklarının piroliz bölgesinin karakteristik özelliklerine etkili olduğu Tablo 4.4’de açıkça görülmektedir. Tablo 4.4 incelendiğinde, aktif piroliz bölgesi için çalışılan tüm ısıtma hızlarında alkali ön işlem konsantrasyonunun arttırılması ile karakteristik sıcaklıklarda değişiklik gözlemlenmiştir. Konsantrasyon arttıkça, tüm ısıtma hızlarında T_i ve T_f düşmüştür. T_{max} ’a bakıldığında ise konsantrasyon %1’den %3’e çıktığında sıcaklıkların düştüğü yani bozunma işleminin daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştiği görülmektedir. Konsantrasyon oranı %3’den %10’a çıktığında ise en yüksek pikin görüldüğü sıcaklık değişmemektedir. Bu nedenle, biyokütlenin etkili bir ön işlem için en az %3’lük NaOH ile muamele edilmesi gerektiği söylenebilir. Ön işlem uygulandığında, tüm konsantrasyonlar için ön işlem uygulanmamış duruma göre tüm ısıtma hızlarında T_{max} değerlerinde düşüş gözlemlenmektedir. Bu durum, pirolizde daha düşük enerji harcanması açısından önemlidir. Konsantrasyon arttıkça tüm ısıtma hızlarında W_{max} düşmüştür. Bunun nedeni, alkali ön işlem konsantrasyonu arttıkça biyokütlerde bulunan lignin yapısının çözünmesi ve çözeltiliye geçmesiyle açıklanabilir. %3 ve %10’luk ön işlemin tüm ısıtma hızlarında kütle kaybı değerleri karşılaştırıldığında,

aradaki farkın, %1’lik ve %3’lük ön işlemin kütle kaybı değerleri farkına göre belirgin şekilde daha düşük olduğu görülmektedir. Bu durum, %10’dan daha yüksek konsantrasyonlardaki çözeltiyle muamele edilmiş biyokütlenin %10’luk ön işlem ile benzer kütle kaybı vereceğine işaretler. Diğer bir ifadeyle, konsantrasyon daha da arttırılırsa, kütle kaybının daha fazla değişmeyeceği öngörülebilir.

4.3. Kinetik Değişkenlerin Hesaplanması

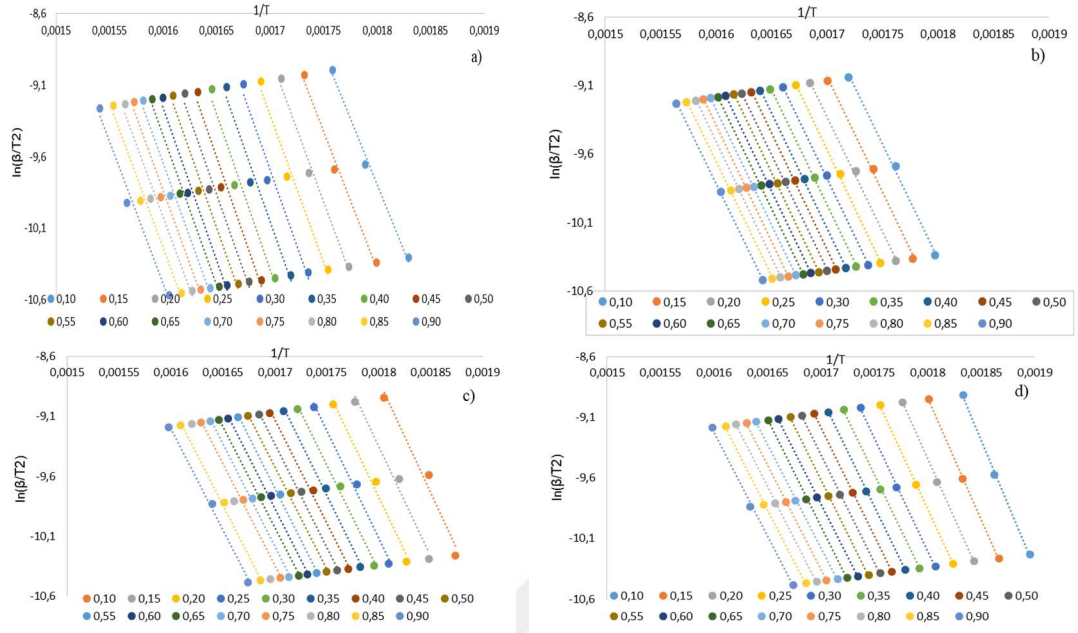
Biyokütleyle uygulanan ön işlemin piroliz performansı üzerindeki etkilerini daha iyi anlamak için ön işlemlerin biyokütlenin yapısal ve kimyasal yapısının değişikliği, ısı davranışı ve piroliz kinetik parametreleri analiz edilmelidir [Shrestha, 2021]. Kinetik parametreler aktivasyon enerjisi, reaksiyon modeli ve ön-üssel faktördür.

4.3.1. Aktivasyon enerjisinin hesaplanması

Aktivasyon enerjisi hesaplanmasında, eşdönüşümlü integral yöntemlerden KAS ve FWO, diferansiyel yöntemlerden ise Friedman yöntemi uygulanmıştır.

Kissinger–Akahira–Sunose (KAS)

Bu yöntemde Eşitlik (3.8) ve Tablo 4.4’deki aktif piroliz bölgesi karakteristikleri kullanılarak, 0,05’lik artışlarla 0,1-0,9 arasındaki dönüşüm derecelerinde, alkali ön işlem uygulanmış ve uygulanmamış deneyler için KAS yöntemiyle $\ln\beta/T^2$ ’ye karşı $1/T$ grafikleri oluşturulmuştur. Bu grafikler Şekil 4.5’de verilmiştir.



Şekil 4.5 Ayçiçeği çekirdeği kabuğu için KAS yöntemiyle aktif piroliz bölgelerinde farklı dönüşüm dereceleri ve farklı konsantrasyonlarda elde edilen $\ln\beta/T^2 - 1/T$ doğruları a) ön işlem uygulanmamış b) %1 alkali ön işlem uygulanmış c) %3 alkali ön işlem uygulanmış d) %10 alkali ön işlem uygulanmış

Regresyon analizi sonucu bulunan doğrular ve denklemleri ile korelasyon katsayıları elde edilmiş ve doğruların eğiminden aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. KAS yöntemiyle hesaplanan aktivasyon enerjileri, ön işlem uygulanmamış ayçiçeği çekirdeği kabuğu için Tablo 4.5’de; %1, %3, %10 alkali ön işlem uygulanmış olanlar için sırasıyla, Tablo 4.6, Tablo 4.7 ve Tablo 4.8’de verilmiştir.

KAS yöntemiyle, sırasıyla ön işlem uygulanmamış biyokütle, %1, %3 ve %10 ön işlem uygulanmış biyokütle için elde edilen ortalama aktivasyon enerjileri 171,5; 139,9; 144,4 ve 151,5 kJ/mol’dür. Buna göre, aktif piroliz bölgesinde ortalama aktivasyon enerjilerinin konsantrasyon arttığında az da olsa arttığı görülmektedir. Ön işlem uygulanmış deneylerin ise tüm konsantrasyonlar için ön işlem uygulanmamış deneylere kıyasla daha düşük aktivasyon enerjisi verdiği bulunmuştur.

Tablo 4.5. Ön işlem uygulanmamış ayçiçeği çekirdeği kabuğunun KAS yöntemiyle farklı dönüşüm derecelerinde aktif bölgede elde edilen doğru eşitlikleri, korelasyon katsayıları ve aktivasyon enerjileri

Dönüşüm, α	Doğru eşitliği	R ²	E _a [kJ/mol]
0,10	$y = -18355x + 23,245$	0,9927	152,6
0,15	$y = -19277x + 24,312$	0,9891	160,3
0,20	$y = -20462x + 25,893$	0,9874	170,1
0,25	$y = -20538x + 25,602$	0,9809	170,8
0,30	$y = -21166x + 26,289$	0,9737	176,0
0,35	$y = -21375x + 26,283$	0,9758	177,7
0,40	$y = -21648x + 26,413$	0,9691	180,0
0,45	$y = -21517x + 25,903$	0,9746	178,9
0,50	$y = -21344x + 25,356$	0,9781	177,5
0,55	$y = -21159x + 24,818$	0,9813	175,9
0,60	$y = -21435x + 25,043$	0,9816	178,2
0,65	$y = -20781x + 23,798$	0,988	172,8
0,70	$y = -20615x + 23,34$	0,9852	171,4
0,75	$y = -20678x + 23,251$	0,9853	171,9
0,80	$y = -20437x + 22,679$	0,9793	169,9
0,85	$y = -20134x + 21,978$	0,9826	167,4
0,90	$y = -19813x + 21,213$	0,9823	164,7
Ortalama		0,982	171,5

Tablo 4.6. %1 alkali ön işlem uygulanmış ayçiçeği çekirdeği kabuğunun KAS yöntemiyle farklı dönüşüm derecelerinde elde edilen doğru eşitlikleri, korelasyon katsayıları ve aktivasyon enerjileri

Dönüşüm, α	Doğru eşitliği	R ²	E [kJ/mol]
0,10	$y = -16657x + 19,619$	0,9965	138,5
0,15	$y = -16841x + 19,593$	0,9975	140,0
0,20	$y = -16750x + 19,147$	0,998	139,3
0,25	$y = -17045x + 19,409$	0,9986	141,7
0,30	$y = -16909x + 18,97$	0,9995	140,6
0,35	$y = -16711x + 18,438$	0,9994	138,9
0,40	$y = -16813x + 18,439$	0,9996	139,8
0,45	$y = -16963x + 18,538$	0,9996	141,0
0,50	$y = -16796x + 18,108$	0,9996	139,6
0,55	$y = -16942x + 18,218$	0,9997	140,9
0,60	$y = -16816x + 17,877$	0,9996	139,8
0,65	$y = -16874x + 17,846$	0,9999	140,3
0,70	$y = -16877x + 17,731$	0,9999	140,3
0,75	$y = -16874x + 17,607$	0,9999	140,3
0,80	$y = -16965x + 17,632$	0,9999	141,0
0,85	$y = -16726x + 17,106$	0,9996	139,1
0,90	$y = -16602x + 16,749$	0,9995	138,0
Ortalama		0,9991	139,9

Tablo 4.7. %3 alkali ön işlem uygulanmış ayçiçeği çekirdeği kabuğunun KAS yöntemiyle farklı dönüşüm derecelerinde elde edilen doğru eşitlikleri, korelasyon katsayıları ve aktivasyon enerjileri

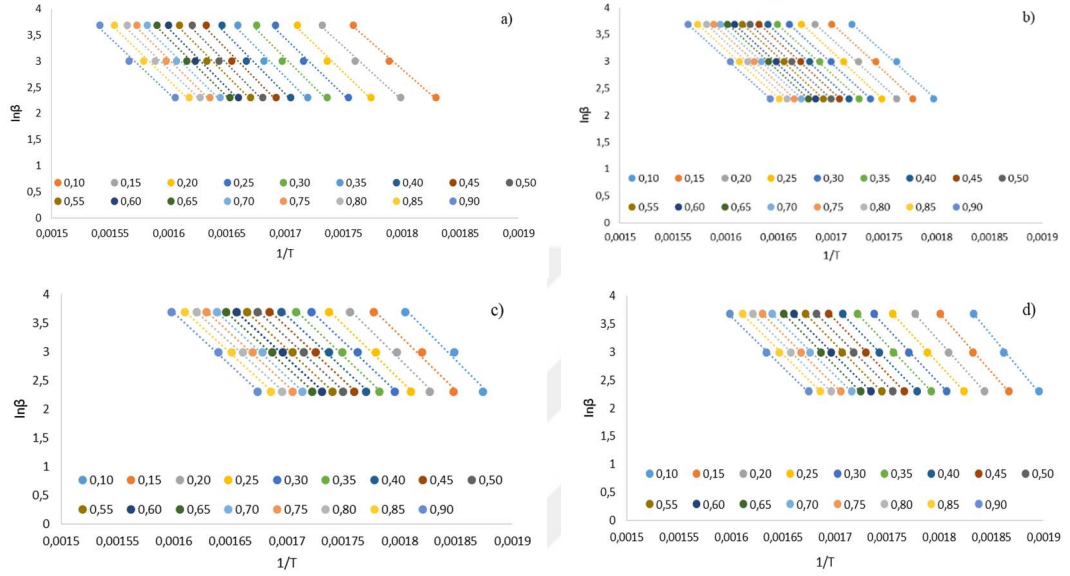
Dönüşüm, α	Doğru eşitliği	R ²	E[kJ/mol]
0,10	$y = -18611x + 24,698$	0,9753	154,7
0,15	$y = -18177x + 23,366$	0,9837	151,1
0,20	$y = -18268x + 23,113$	0,9886	151,9
0,25	$y = -17967x + 22,229$	0,992	149,4
0,30	$y = -17556x + 21,213$	0,9948	146,0
0,35	$y = -17572x + 20,989$	0,9959	146,1
0,40	$y = -17209x + 20,129$	0,9952	143,1
0,45	$y = -17239x + 19,98$	0,9964	143,3
0,50	$y = -17093x + 19,539$	0,9972	142,1
0,55	$y = -17137x + 19,436$	0,998	142,5
0,60	$y = -17026x + 19,082$	0,9975	141,6
0,65	$y = -16846x + 18,616$	0,9981	140,1
0,70	$y = -17056x + 18,812$	0,9981	141,8
0,75	$y = -16920x + 18,427$	0,9977	140,7
0,80	$y = -16976x + 18,357$	0,9976	141,1
0,85	$y = -16790x + 17,865$	0,9967	139,6
0,90	$y = -16875x + 17,796$	0,9968	140,3
Ortalama		0,9940	144,4

Tablo 4.8. %10 alkali ön işlem uygulanmış ayçiçeği çekirdeği kabuğunun KAS yöntemiyle farklı dönüşüm derecelerinde elde edilen doğru eşitlikleri, korelasyon katsayıları ve aktivasyon enerjileri

Dönüşüm, α	Doğru eşitliği	R ²	E [kJ/mol]
0,10	$y = -21083x + 29,716$	0,9984	175,3
0,15	$y = -20017x + 27,092$	0,9995	166,4
0,20	$y = -19647x + 25,923$	0,9994	163,3
0,25	$y = -19169x + 24,647$	0,9997	159,4
0,30	$y = -18696x + 23,452$	0,9995	155,4
0,35	$y = -18430x + 22,682$	0,9997	153,2
0,40	$y = -18129x + 21,888$	0,9998	150,7
0,45	$y = -17961x + 21,352$	0,9999	149,3
0,50	$y = -17783x + 20,825$	0,9998	147,8
0,55	$y = -17815x + 20,675$	0,9995	148,1
0,60	$y = -17438x + 19,833$	0,9997	145,0
0,65	$y = -17650x + 20,007$	0,9994	146,7
0,70	$y = -17044x + 18,8$	0,9993	141,7
0,75	$y = -17345x + 19,131$	0,9998	144,2
0,80	$y = -17170x + 18,661$	0,9996	142,8
0,85	$y = -17264x + 18,627$	0,9988	143,5
0,90	$y = -17046x + 18,046$	0,9981	141,7
Ortalama		0,9994	151,5

Flynn-Wall-Ozawa (FWO) yöntemi

Bu yöntemde, Eşitlik (3.9) kullanılarak, Tablo 4.4'deki aktif piroliz bölgesi karakteristikleri kullanılarak farklı dönüşüm derecelerinde alkali ön işlem uygulanmış ve uygulanmamış deneyler için FWO yöntemiyle $\ln\beta$ 'ya karşı $1/T$ grafikleri çizilmiştir. Grafikler Şekil 4.6 'da verilmiştir.



Şekil 4.6. Ayçiçeği çekirdeği kabuğu için FWO yöntemiyle aktif piroliz bölgelerinde farklı dönüşüm dereceleri ve farklı konsantrasyonlarda elde edilen $\ln\beta - 1/T$ doğruları a) ön işlem uygulanmamış b) %1 alkali ön işlem uygulanmış c) %3 alkali ön işlem uygulanmış d) %10 alkali ön işlem uygulanmış

Farklı dönüşüm derecelerinde regresyon analizi sonucu bulunan doğruların eğiminden aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. FWO yöntemiyle hesaplanan aktivasyon enerjileri, ön işlem uygulanmamış ayçiçeği çekirdeği kabuğu için Tablo 4.9'da; %1, %3, %10 alkali ön işlem uygulanmış deneyler için sırasıyla Tablo 4.10, Tablo 4.11 ve Tablo 4.12'de verilmiştir.

FWO yöntemiyle elde edilen ortalama aktivasyon enerjileri, ön işlem uygulanmamış, %1, %3 ve %10 konsantrasyonlarında alkali ön işlem uygulanmış biyokütle için sırasıyla 172,6; 142,5; 146,5; 153,1 kJ/mol'dür. Aynı şekilde, FWO yöntemiyle KAS yöntemiyle elde edilen sonuçlara yakınlık göstermektedir. Ön işlem uygulanmış çalışmalarda konsantrasyon arttıkça aktivasyon enerjisinin az da olsa artma eğilimi ve ön işlem uygulanmış çalışmaların uygulanmamış çalışmaya kıyasla daha düşük aktivasyon enerjisi vermesi FWO yönteminde de görülmektedir.

Tablo 4.9. Ön işlem uygulanmamış ayçiçeği çekirdeği kabuğunun FWO yöntemiyle farklı dönüşüm derecelerinde elde edilen doğru eşitlikleri, korelasyon katsayıları ve aktivasyon enerjileri

Dönüşüm, α	Doğru eşitliği	R ²	E _a [kJ/mol]
0,10	$y = -19474x + 37,899$	0,9935	153,9
0,15	$y = -20409x + 38,99$	0,9902	161,3
0,20	$y = -21629x + 40,632$	0,9885	170,9
0,25	$y = -21698x + 40,328$	0,9828	171,5
0,30	$y = -22338x + 41,036$	0,9762	176,5
0,35	$y = -22558x + 41,049$	0,9781	178,3
0,40	$y = -22841x + 41,196$	0,9721	180,5
0,45	$y = -22719x + 40,701$	0,977	179,5
0,50	$y = -22555x + 40,168$	0,9803	178,3
0,55	$y = -22378x + 39,643$	0,9832	176,9
0,60	$y = -22662x + 39,881$	0,9834	179,1
0,65	$y = -22014x + 38,647$	0,9892	174,0
0,70	$y = -21855x + 38,198$	0,9867	172,7
0,75	$y = -21924x + 38,121$	0,9868	173,3
0,80	$y = -21690x + 37,558$	0,9815	171,4
0,85	$y = -21395x + 36,871$	0,9845	169,1
0,90	$y = -21084x + 36,121$	0,9843	166,6
Ortalama		0,98	172,6

Tablo 4.10. %1 alkali ön işlem uygulanmış ayçiçeği çekirdeği kabuğunun FWO yöntemiyle farklı dönüşüm derecelerinde elde edilen doğru eşitlikleri, korelasyon katsayıları ve aktivasyon enerjileri

Dönüşüm, α	Doğru eşitliği	R ²	E _a [kJ/mol]
0,10	$y = -17795x + 34,307$	0,997	140,6
0,15	$y = -17992x + 34,303$	0,9978	142,2
0,20	$y = -17912x + 33,876$	0,9983	141,6
0,25	$y = -18215x + 34,153$	0,9988	144,0
0,30	$y = -18087x + 33,727$	0,9996	142,9
0,35	$y = -17897x + 33,208$	0,9995	141,4
0,40	$y = -18005x + 33,22$	0,9996	142,3
0,45	$y = -18161x + 33,329$	0,9997	143,5
0,50	$y = -18000x + 32,909$	0,9996	142,3
0,55	$y = -18151x + 33,028$	0,9998	143,4
0,60	$y = -18031x + 32,696$	0,9997	142,5
0,65	$y = -18093x + 32,673$	0,9999	143,0
0,70	$y = -18102x + 32,566$	0,9999	143,1
0,75	$y = -18104x + 32,45$	0,9999	143,1
0,80	$y = -18200x + 32,483$	0,9999	143,8
0,85	$y = -17967x + 31,967$	0,9997	142,0
0,90	$y = -17850x + 31,621$	0,9996	141,1
Ortalama		0,9993	142,5

Tablo 4.11. %3 alkali ön işlem uygulanmış ayçiçeği çekirdeği kabuğunun FWO yöntemiyle farklı dönüşüm derecelerinde elde edilen doğru eşitlikleri, korelasyon katsayıları ve aktivasyon enerjileri

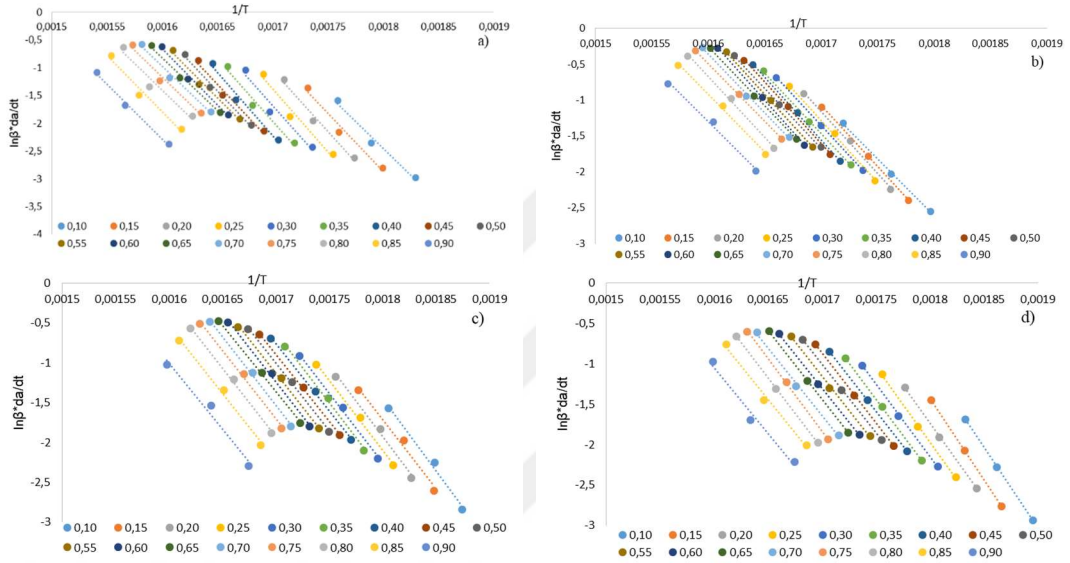
Dönüşüm, α	Doğru eşitliği	R ²	E _a [kJ/mol]
0,10	$y = -19701x + 39,299$	0,9781	155,7
0,15	$y = -19282x + 37,996$	0,9857	152,4
0,20	$y = -19386x + 37,766$	0,9901	153,2
0,25	$y = -19096x + 36,902$	0,993	150,9
0,30	$y = -18694x + 35,902$	0,9956	147,7
0,35	$y = -18719x + 35,693$	0,9965	147,9
0,40	$y = -18364x + 34,847$	0,9959	145,1
0,45	$y = -18401x + 34,71$	0,997	145,4
0,50	$y = -18262x + 34,281$	0,9976	144,3
0,55	$y = -18313x + 34,189$	0,9983	144,7
0,60	$y = -18208x + 33,846$	0,9979	143,9
0,65	$y = -18034x + 33,39$	0,9984	142,5
0,70	$y = -18250x + 33,596$	0,9984	144,2
0,75	$y = -18120x + 33,222$	0,9981	143,2
0,80	$y = -18183x + 33,163$	0,998	143,7
0,85	$y = -18004x + 32,683$	0,9973	142,3
0,90	$y = -18099x + 32,629$	0,9973	143,0
Ortalama		0,9948	146,5

Tablo 4.12. %10 alkali ön işlem uygulanmış ayçiçeği çekirdeği kabuğunun FWO yöntemiyle farklı dönüşüm derecelerinde elde edilen doğru eşitlikleri, korelasyon katsayıları ve aktivasyon enerjileri

Dönüşüm, α	Doğru eşitliği	R ²	E kJ/mol]
0,10	$y = -22155x + 44,285$	0,9985	175,1
0,15	$y = -21107x + 41,695$	0,9995	166,8
0,20	$y = -20752x + 40,552$	0,9995	164,0
0,25	$y = -20286x + 39,298$	0,9998	160,3
0,30	$y = -19825x + 38,123$	0,9996	156,7
0,35	$y = -19568x + 37,37$	0,9998	154,6
0,40	$y = -19277x + 36,592$	0,9998	152,3
0,45	$y = -19117x + 36,072$	0,9999	151,1
0,50	$y = -18946x + 35,558$	0,9998	149,7
0,55	$y = -18986x + 35,42$	0,9995	150,0
0,60	$y = -18616x + 34,59$	0,9997	147,1
0,65	$y = -18835x + 34,776$	0,9994	148,9
0,70	$y = -18236x + 33,581$	0,9994	144,1
0,75	$y = -18545x + 33,923$	0,9998	146,6
0,80	$y = -18376x + 33,465$	0,9996	145,2
0,85	$y = -18477x + 33,443$	0,9989	146,0
0,90	$y = -18268x + 32,876$	0,9983	144,4
Ortalama		0,999459	153,1

Friedman yöntemi

Bu yöntemde, Eşitlik (3.10) ve Tablo 4.4'deki aktif piroliz bölgesi karakteristikleri kullanılarak, belirli dönüşüm derecelerinde, alkali ön işlem uygulanmış ve alkali ön işlem uygulanmamış deneyler için Friedman yöntemiyle $(\ln\beta(da/dt))$ 'ya karşı $1/T$ grafikleri çizilmiştir. Bu grafikler, Şekil 4.7'de ön işlem uygulanmamış, %1, %3 %10 alkali ön işlem uygulanmış deneyler için verilmiştir.



Şekil 4.7. Ayçiçeği çekirdeği kabuğunun Friedman yöntemiyle aktif piroliz dönüşüm dereceleri ve alkali ön işlem uygulanmış elde edilen $(\ln\beta(da/dt))$ - $1/T$ doğruları a) alkali ön işlem uygulanmamış b) %1 alkali ön işlem uygulanmış c) %3 alkali ön işlem uygulanmış d) %10 alkali ön işlem uygulanmış

Aktivasyon enerjilerini hesaplamak için, elde edilen doğruların eşitlikleri bulunmuş ve eğimlerinden faydalanılmıştır. Friedman yöntemiyle hesaplanan aktivasyon enerjileri, ön işlem uygulanmamış ayçiçeği çekirdeği kabuğu için Tablo 4.13'de; %1, %3, %10 alkali ön işlem uygulanmış deneyler için sırasıyla Tablo 4.14, Tablo 4.15 ve Tablo 4.16'da verilmiştir.

Friedman yöntemiyle elde edilen ortalama aktivasyon enerjileri, ön işlem uygulanmamış, %1, %3 ve %10 konsantrasyonlarında alkali ön işlem uygulanmış ayçiçeği çekirdeği kabuğu için sırasıyla, 171,7; 139,4; 142,9 ve 146,8 kJ/mol'dür.

Tablo 4.13. Ön işlem uygulanmamış ayçiçeği çekirdeği kabuğunun Friedman yöntemiyle farklı dönüşüm derecelerinde elde edilen doğru eşitlikleri, korelasyon katsayıları ve aktivasyon enerjileri

Dönüşüm, α	Doğru eşitliği	R ²	E _a [kJ/mol]
0,10	$y = -19449x + 32,547$	0,9823	161,7
0,15	$y = -21034x + 34,984$	0,9754	174,9
0,20	$y = -21934x + 36,237$	0,9811	182,4
0,25	$y = -22547x + 36,941$	0,9714	187,5
0,30	$y = -22193x + 36,035$	0,9607	184,5
0,35	$y = -22352x + 36,035$	0,9743	185,8
0,40	$y = -22714x + 36,389$	0,9809	188,8
0,45	$y = -20998x + 33,346$	0,9796	174,6
0,50	$y = -20928x + 33,108$	0,9903	174,0
0,55	$y = -19991x + 31,437$	0,9832	166,2
0,60	$y = -20178x + 31,616$	0,9909	167,8
0,65	$y = -19042x + 29,639$	0,9924	158,3
0,70	$y = -19137x + 29,639$	0,9893	159,1
0,75	$y = -19267x + 29,654$	0,9789	160,2
0,80	$y = -19100x + 29,154$	0,9487	158,8
0,85	$y = -20439x + 30,9$	0,972	169,9
0,90	$y = -19769x + 29,345$	0,9933	164,4
Ortalama		0,98	171,7

Tablo 4.14. %1 alkali ön işlem uygulanmış ayçiçeği çekirdeği kabuğunun Friedman yöntemiyle farklı dönüşüm derecelerinde elde edilen doğru eşitlikleri, korelasyon katsayıları ve aktivasyon enerjileri

Dönüşüm, α	Doğru eşitliği	R ²	E _a [kJ/mol]
0,10	$y = -15848x + 25,916$	0,9989	131,8
0,15	$y = -17000x + 27,821$	0,9996	141,3
0,20	$y = -17278x + 28,214$	0,9975	143,6
0,25	$y = -17371x + 28,246$	0,9988	144,4
0,30	$y = -16806x + 27,216$	1	139,7
0,35	$y = -16867x + 27,208$	0,9994	140,2
0,40	$y = -17463x + 28,136$	0,9996	145,2
0,45	$y = -17185x + 27,607$	0,9992	142,9
0,50	$y = -16622x + 26,589$	0,9995	138,2
0,55	$y = -17355x + 27,717$	0,9999	144,3
0,60	$y = -17605x + 28,042$	0,9999	146,4
0,65	$y = -16555x + 26,232$	0,9992	137,6
0,70	$y = -16279x + 25,685$	0,9985	135,3
0,75	$y = -16126x + 25,311$	0,9996	134,1
0,80	$y = -16897x + 26,365$	0,997	140,5
0,85	$y = -16046x + 24,754$	0,9942	133,4
0,90	$y = -15665x + 23,765$	0,9913	130,2
Ortalama		0,9983	139,4

Tablo 4.15. %3 alkali ön işlem uygulanmış ayçiçeği çekirdeği kabuğunun Friedman yöntemiyle farklı dönüşüm derecelerinde elde edilen doğru eşitlikleri, korelasyon katsayıları ve aktivasyon enerjileri

Dönüşüm, α	Doğru eşitliği	R ²	E _a [kJ/mol]
0,10	$y = -18150x + 31,224$	0,989	150,9
0,15	$y = -17498x + 29,788$	0,9855	145,5
0,20	$y = -17839x + 30,18$	0,9935	148,3
0,25	$y = -17481x + 29,371$	0,9976	145,3
0,30	$y = -17405x + 29,077$	0,9958	144,7
0,35	$y = -17556x + 29,219$	0,9967	146,0
0,40	$y = -16902x + 27,973$	0,9986	140,5
0,45	$y = -16780x + 27,631$	0,9994	139,5
0,50	$y = -17008x + 27,905$	0,9993	141,4
0,55	$y = -16893x + 27,587$	0,9983	140,4
0,60	$y = -17094x + 27,821$	0,9966	142,1
0,65	$y = -16643x + 26,93$	0,9992	138,4
0,70	$y = -17214x + 27,73$	0,9968	143,1
0,75	$y = -17113x + 27,386$	0,9958	142,3
0,80	$y = -17208x + 27,327$	0,9963	143,1
0,85	$y = -16995x + 26,657$	0,9931	141,3
0,90	$y = -16493x + 25,385$	0,973	137,1
Ortalama		0,994382	142,9

Tablo 4.16. % 10 alkali ön işlem uygulanmış ayçiçeği çekirdeği kabuğunun Friedman yöntemiyle farklı dönüşüm derecelerinde elde edilen doğru eşitlikleri, korelasyon katsayıları ve aktivasyon enerjileri

Dönüşüm, α	Doğru eşitliği	R ²	E _a [kJ/mol]
0,10	$y = -19897x + 34,781$	0,9999	165,4
0,15	$y = -20104x + 34,762$	1	167,1
0,20	$y = -18705x + 31,934$	0,9999	155,5
0,25	$y = -18659x + 31,621$	0,9995	155,1
0,30	$y = -17869x + 30,018$	0,9996	148,6
0,35	$y = -17844x + 29,792$	0,9999	148,4
0,40	$y = -17144x + 28,418$	1	142,5
0,45	$y = -17331x + 28,598$	0,9997	144,1
0,50	$y = -16935x + 27,782$	0,9995	140,8
0,55	$y = -16896x + 27,569$	0,998	140,5
0,60	$y = -16784x + 27,237$	0,9997	139,5
0,65	$y = -17116x + 27,659$	0,9998	142,3
0,70	$y = -16788x + 26,899$	0,9979	139,6
0,75	$y = -17888x + 28,576$	0,9996	148,7
0,80	$y = -17359x + 27,469$	0,9999	144,3
0,85	$y = -16597x + 25,943$	0,9914	138,0
0,90	$y = -16312x + 25,053$	0,9812	135,6
Ortalama		0,997971	146,8

Konsantrasyon arttıkça aktivasyon enerjisinde görülen nispi artış KAS ve FWO yönteminde olduğu gibi Friedman yönteminde de görülmektedir. Yine, ön işlem uygulanmamış deneyler sonucunda elde edilen ortalama aktivasyon enerjisi ön işlem uygulanmış deneylerle karşılaştırıldığında daha yüksek sonuç vermektedir. Uygulanan tüm yöntemler birbiriyle uyumlu olup birbirine çok yakın sonuçlar vermiştir. Farklı kinetik yöntemlerin uygulanması, sonuçların doğruluğunu kanıtlamaktadır. Alkali ön işlem uygulanmış piroliz deneyleri sonucunda, elde edilen aktivasyon enerjisi değerlerinin ön işlem uygulanmamış deneylere kıyasla daha düşük olması biyokütle komponentlerinden ligninin çözünmesiyle açıklanabilir.

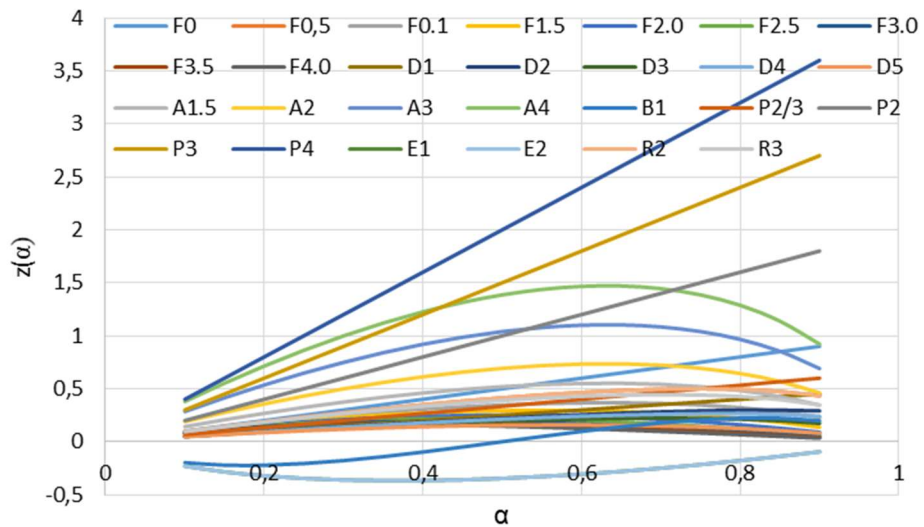
Dongyu ve diğ. (2011) ayçiçeği sapı ile yaptığı çalışmalarında, ön işlem uygulanmamış numunenin aktivasyon enerjisi değerlerini 106,33-180,05 aralığında; asit ile ön işlem uygulanmış biyokütlenin aktivasyon enerjisi değerlerini ise 129,35 ile 187,97 kJ/mol aralığında hesaplamıştır. He ve diğ. (2016) ise yine ayçiçeği sapı ile yaptıkları çalışmalarında, ön işlem uygulanmamış biyokütlenin ortalama aktivasyon enerjisini 78,36 kJ/mol olarak çok daha düşük hesaplamıştır. Aynı çalışmada, alkali ön işleme tabi tutulmuş ayçiçeği sapının ortalama aktivasyon enerjisi 73,86 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Zabaniotou ve diğ. (2018), ayçiçeği çekirdeği kabuğu ile yaptıkları piroliz çalışmasında ortalama aktivasyon enerjisini 78,15 kJ/mol olarak bulmuştur. Ren ve diğ. (2018), ayçiçeği çekirdeği kabuğunun aktivasyon enerjisinin 94,86-169,18 kJ/mol aralığında hesaplamışlardır. Casoni ve diğ. (2019), ayçiçeği çekirdeği kabuğunun aktivasyon enerjisini 103,69-257,56 kJ/mol aralığında, %15'lik NaOH çözeltisi uygulandığında ise 102,1-436,09 aralığında hesaplamışlardır. Tibola ve diğ. (2021), ayçiçeği çekirdeği kabuğu ile yaptıkları çalışmalarında aktivasyon enerjisini 79,11-162,57 kJ/mol aralığında hesaplamışlardır. Bu yapılan çalışmalar ile mevcut çalışmada elde edilen ayçiçeği çekirdeği kabuğunun aktivasyon enerjisi değerleri yakınlık göstermektedir. Biyokütle menşei, saklanma koşulları, piroliz öncesi hammaddeye uygulanan herhangi bir işlemin etkisi gibi nedenler, aktivasyon enerjisi değerleri arasındaki farkla ilişkilendirilebilir.

4.3.2. Reaksiyon modelinin belirlenmesi

Reaksiyon modelinin belirlenmesi, piroliz koşullarının belirlenmesinde ve piroliz reaktörünün tasarımında önem teşkil etmektedir. Bozunma reaksiyonlarının mekanizması Criado'nun master eğriler yöntemiyle bulunabilir (Bölüm 3.4.4). Bu

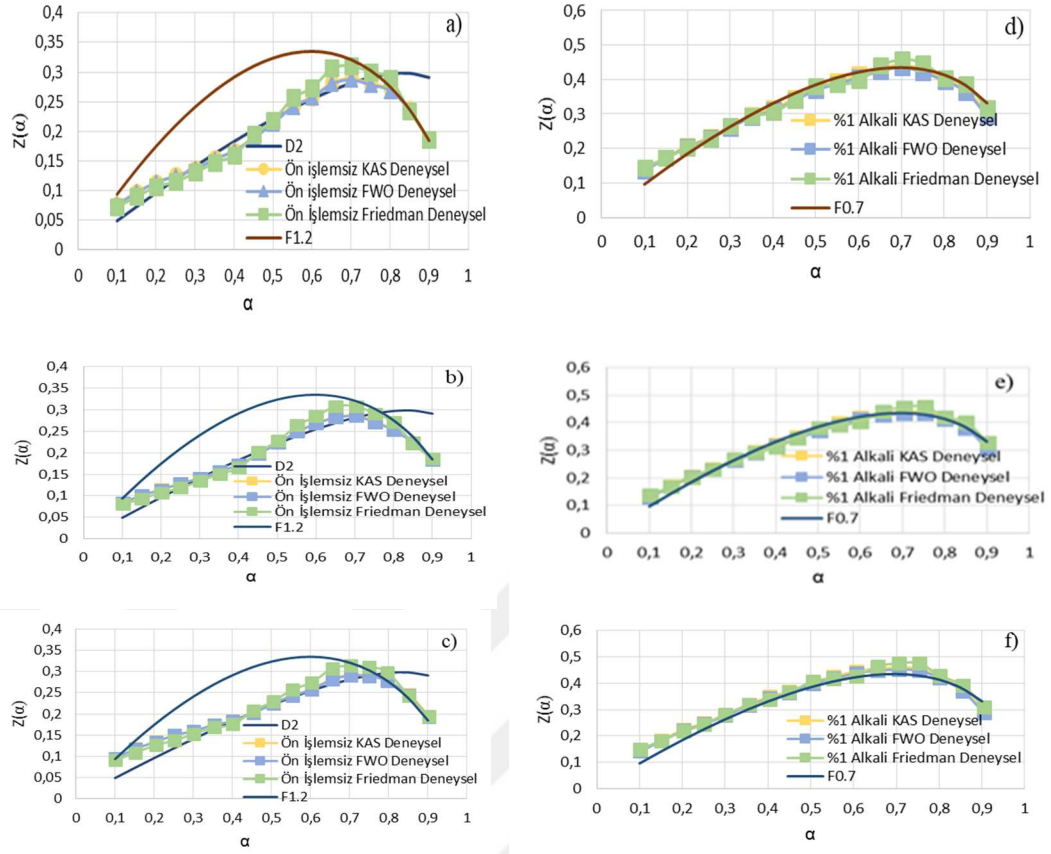
yöntem, piroliz prosesi sırasında, aktif piroliz basamağında gerçekleşen en uygun reaksiyon mekanizmasını belirlemek için uygun bir yöntemdir. Master eğriler yaklaşımı, özellikle karmaşık reaksiyonlar yoluyla bozunan ve doğru reaksiyon modelini bulmanın zor olduğu doğal malzemelerin pirolizini incelemek için yararlı olabilir [Sanchez-Jimenez ve diğ., 2013]. Bozunma prosesinin $f(\alpha)$ ve $g(\alpha)$ fonksiyonlarının belirlenmesi deneysel elde edilen veriler ile teorik master eğrilerin karşılaştırılması ile bulunabilir.

Mevcut çalışmada, Bölüm (4.3.1)'de KAS, FWO ve Friedman yöntemleriyle elde edilen dönüşüm bazlı aktivasyon enerjisi değerleri kullanılarak reaksiyon modelleri belirlenmiştir. Eşitlik (3.11)'den elde edilen α 'ya karşı $z(\alpha)$ teorik eğrileri, deneysel olarak elde edilenlerle (Eşitlik 3.7) karşılaştırılmıştır. Tablo 3.1'de verilen reaksiyon mekanizması denklemleri kullanılarak teorik master eğriler oluşturulmuştur. Deneysel eğriler ise, farklı ısıtma hızlarında piroliz reaksiyonu sonucunda elde edilmiştir. Teorik master eğriler Şekil 4.8'de verilmiştir.



Şekil 4.8. $z(\alpha)$ - α master eğrileri

Bu teorik eğriler ile 10, 20 ve 40 °C/dk ısıtma hızlarında elde edilen deneysel $z(\alpha)$ - α eğrileri karşılaştırıldığında, en çok uygunluğu sağlanan reaksiyon mekanizması eğrileri, ön işlem uygulanmamış ve %1 alkali ön işlem uygulanmış biyokütleler için Şekil 4.9'da verilmiştir.



Şekil 4.9. Teorik ve deneysel $z(\alpha)$ - α grafikleri a) Ön işlem uygulanmamış, 10 °C/dk ısıtma hızı b) Ön işlem uygulanmamış, 20 °C/dk ısıtma hızı c) Ön işlem uygulanmamış, 40 °C/dk ısıtma hızı d) %1 alkali ön işlem uygulanmış, 10 °C/dk ısıtma hızı e) %1 alkali ön işlem uygulanmış, 20 °C/dk ısıtma hızı f) %1 alkali ön işlem uygulanmış, 40 °C/dk ısıtma hızı

Şekil 4.9 incelendiğinde, ayçiçeği çekirdeği kabuğunun ön işlem uygulanmamış ve %1 alkali ön işlem uygulanmış farklı ısıtma hızlarındaki reaksiyon modelleri farklı dönüşüm dereceleri için tespit edilmiş olup tüm ısıtma hızları için sırasıyla Tablo 4.17 ve Tablo 4.18’de verilmiştir.

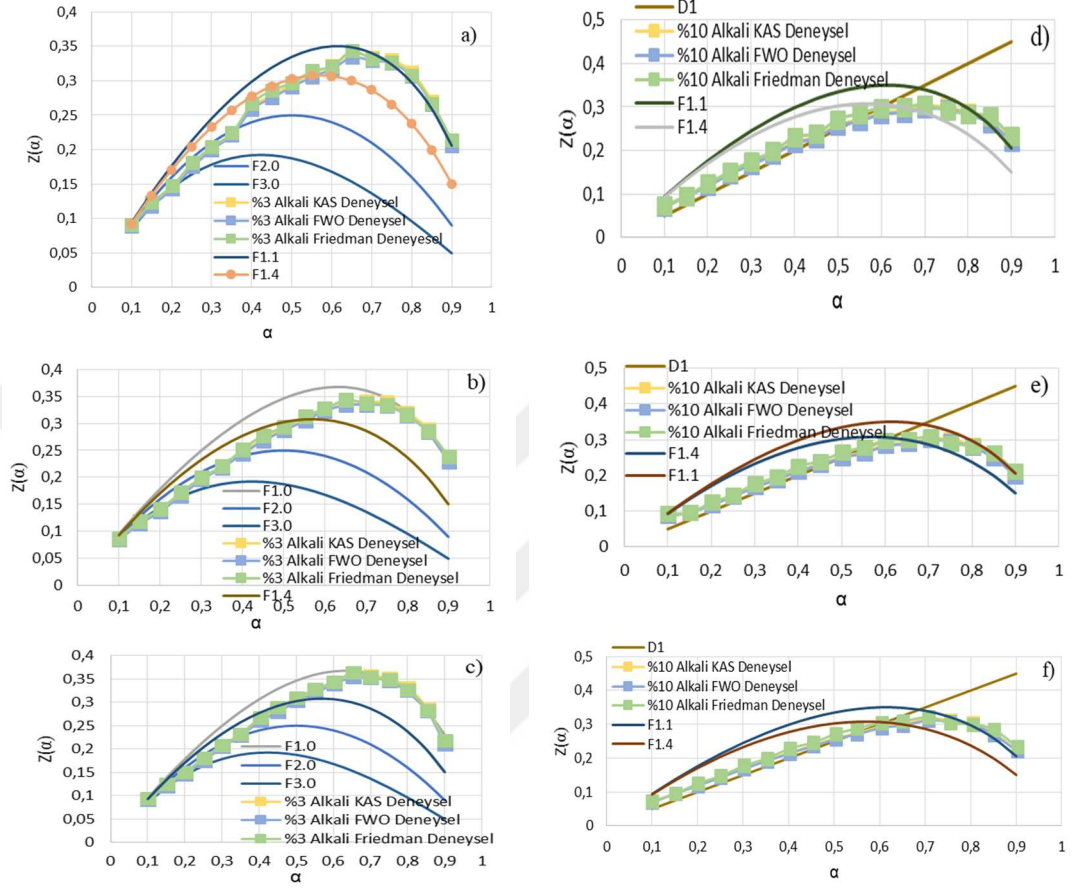
Tablo 4.17. Ön işlem uygulanmamış ayçiçeği çekirdeği kabuğunun tüm ısıtma hızları için farklı dönüşüm derecelerinde tespit edilen reaksiyon mekanizmaları

α	Kod	$f(\alpha)$	$g(\alpha)$
0,10	D2	$-(1/\ln(1-\alpha))$	$((1-\alpha)\ln(1-\alpha)) + \alpha$
0,15	D2	$-(1/\ln(1-\alpha))$	$((1-\alpha)\ln(1-\alpha)) + \alpha$
0,15	D2	$-(1/\ln(1-\alpha))$	$((1-\alpha)\ln(1-\alpha)) + \alpha$
0,20	D2	$-(1/\ln(1-\alpha))$	$((1-\alpha)\ln(1-\alpha)) + \alpha$
0,25	D2	$-(1/\ln(1-\alpha))$	$((1-\alpha)\ln(1-\alpha)) + \alpha$
0,30	D2	$-(1/\ln(1-\alpha))$	$((1-\alpha)\ln(1-\alpha)) + \alpha$
0,35	D2	$-(1/\ln(1-\alpha))$	$((1-\alpha)\ln(1-\alpha)) + \alpha$
0,40	D2	$-(1/\ln(1-\alpha))$	$((1-\alpha)\ln(1-\alpha)) + \alpha$
0,45	D2	$-(1/\ln(1-\alpha))$	$((1-\alpha)\ln(1-\alpha)) + \alpha$
0,50	D2	$-(1/\ln(1-\alpha))$	$((1-\alpha)\ln(1-\alpha)) + \alpha$
0,55	D2	$-(1/\ln(1-\alpha))$	$((1-\alpha)\ln(1-\alpha)) + \alpha$
0,60	D2	$-(1/\ln(1-\alpha))$	$((1-\alpha)\ln(1-\alpha)) + \alpha$
0,65	D2	$-(1/\ln(1-\alpha))$	$((1-\alpha)\ln(1-\alpha)) + \alpha$
0,70	D2	$-(1/\ln(1-\alpha))$	$((1-\alpha)\ln(1-\alpha)) + \alpha$
0,75	D2	$-(1/\ln(1-\alpha))$	$((1-\alpha)\ln(1-\alpha)) + \alpha$
0,80	F1.2	$(1-\alpha)^{1,2}$	$((1-\alpha)^{-0,2} - 1)/0,2$
0,85	F1.2	$(1-\alpha)^{1,2}$	$((1-\alpha)^{-0,2} - 1)/0,2$
0,90	F1.2	$(1-\alpha)^{1,2}$	$((1-\alpha)^{-0,2} - 1)/0,2$

Tablo 4.18. %1 alkali ön işlem uygulanmış ayçiçeği çekirdeği kabuğunun tüm ısıtma hızları için farklı dönüşüm derecelerinde tespit edilen reaksiyon mekanizmaları

α	Kod	$f(\alpha)$	$g(\alpha)$
0,10	F0.7	$(1-\alpha)^{0,7}$	$((1-\alpha)^{0,3} - 1)/(-0,3)$
0,15	F0.7	$(1-\alpha)^{0,7}$	$((1-\alpha)^{0,3} - 1)/(-0,3)$
0,20	F0.7	$(1-\alpha)^{0,7}$	$((1-\alpha)^{0,3} - 1)/(-0,3)$
0,25	F0.7	$(1-\alpha)^{0,7}$	$((1-\alpha)^{0,3} - 1)/(-0,3)$
0,30	F0.7	$(1-\alpha)^{0,7}$	$((1-\alpha)^{0,3} - 1)/(-0,3)$
0,35	F0.7	$(1-\alpha)^{0,7}$	$((1-\alpha)^{0,3} - 1)/(-0,3)$
0,40	F0.7	$(1-\alpha)^{0,7}$	$((1-\alpha)^{0,3} - 1)/(-0,3)$
0,45	F0.7	$(1-\alpha)^{0,7}$	$((1-\alpha)^{0,3} - 1)/(-0,3)$
0,50	F0.7	$(1-\alpha)^{0,7}$	$((1-\alpha)^{0,3} - 1)/(-0,3)$
0,55	F0.7	$(1-\alpha)^{0,7}$	$((1-\alpha)^{0,3} - 1)/(-0,3)$
0,60	F0.7	$(1-\alpha)^{0,7}$	$((1-\alpha)^{0,3} - 1)/(-0,3)$
0,65	F0.7	$(1-\alpha)^{0,7}$	$((1-\alpha)^{0,3} - 1)/(-0,3)$
0,70	F0.7	$(1-\alpha)^{0,7}$	$((1-\alpha)^{0,3} - 1)/(-0,3)$
0,75	F0.7	$(1-\alpha)^{0,7}$	$((1-\alpha)^{0,3} - 1)/(-0,3)$
0,80	F0.7	$(1-\alpha)^{0,7}$	$((1-\alpha)^{0,3} - 1)/(-0,3)$
0,85	F0.7	$(1-\alpha)^{0,7}$	$((1-\alpha)^{0,3} - 1)/(-0,3)$
0,90	F0.7	$(1-\alpha)^{0,7}$	$((1-\alpha)^{0,3} - 1)/(-0,3)$

Farklı ısıtma hızlarında elde edilen deneysel $z(\alpha)$ - α eğrileri master eğriler ile karşılaştırıldığında, uyumlu olan reaksiyon mekanizması eğrileri, %3 ve %10 alkali ön işlem uygulanmış biyokütle için Şekil 4.10'da verilmiştir.



Şekil 4.10. Teorik ve deneysel $z(\alpha)$ - α grafikleri a) %3 alkali ön işlem uygulanmış, 10 °C/dk ısıtma hızı b) %3 alkali ön işlem uygulanmış, 20 °C/dk ısıtma hızı c) %3 alkali ön işlem uygulanmış, 40 °C/dk ısıtma hızı d) %10 alkali ön işlem uygulanmış, 10 °C/dk ısıtma hızı e) %10 alkali ön işlem uygulanmış, 20 °C/dk ısıtma hızı f) %10 alkali ön işlem uygulanmış, 40 °C/dk ısıtma hızı

Ayçiçeği çekirdeği kabuğunun %3 alkali ön işlem uygulanmış, farklı dönüşüm derecelerinde, 10, 20 ve 40 °C/dk ısıtma hızları için reaksiyon mekanizmaları bulunmuş olup sırasıyla; Tablo 4.19, Tablo 4.20 ve Tablo 4.21'de verilmiştir. %10 alkali ön işlem uygulanmış ayçiçeği çekirdeği kabuğunun tüm ısıtma hızları için farklı dönüşüm derecelerinde tespit edilen reaksiyon mekanizmaları Tablo 4.22'de verilmiştir.

Tablo 4.17 ve Tablo 4.18'de verilen reaksiyon mekanizmaları tüm ısıtma hızları için aynı olarak tespit edildiğinden tek bir tabloda verilmiştir. Bu tablolar incelendiğinde,

reaksiyon mekanizmalarının farklı dönüşüm dereceleri için değişkenlik gösterdiği görülmektedir. Ön işlem uygulanmamış ayçiçeği çekirdeği kabuğunun tüm ısıtma hızları için tespit edilen reaksiyon mekanizması 0,1-0,75 dönüşüm derecesi aralığı için D2; 0,80-0,90 dönüşüm derecesi aralığı için ise F1.2'dir. %1 alkali ön işlem uygulanmış ayçiçek çekirdeği kabuğunun tüm ısıtma hızları için reaksiyon mekanizması 0,10-0,90 dönüşüm derecesi aralığında F0.7'dir.

Tablo 4.19, Tablo 4.20 ve Tablo 4.21 incelendiğinde, %3 konsantrasyonlu alkali çözelti ile muamele edilmiş ayçiçeği çekirdeği kabuğunun 10 °C/dk ısıtma hızı için reaksiyon mekanizmaları 0,10-0,20 dönüşüm derecesi aralığında F3; 0,25-0,35 dönüşüm derecesi aralığında F2; 0,40-0,60 dönüşüm derecesi aralığında F1.4; 0,65-0,90 dönüşüm derecesi aralığında F1.1'dir. Aynı koşullarda 20 °C/dk ısıtma hızı için reaksiyon mekanizmaları 0,10-0,25 dönüşüm derecesi aralığında F3; 0,30-0,40 dönüşüm derecesi aralığında F2; 0,45-0,55 dönüşüm derecesi aralığında F1.4; 0,60-0,90 dönüşüm derecesi aralığında F1'dir. 40°C/dk ısıtma hızı için reaksiyon mekanizmaları ise; 0,10-0,20 dönüşüm derecesi aralığında F3; 0,25-0,35 dönüşüm derecesi aralığında F2; 0,40-0,60 dönüşüm derecesi aralığında F1.4; 0,65-0,90 dönüşüm derecesi aralığında F1'dir.

%10 alkali ön işlem uygulanmış ayçiçeği çekirdeği kabuğunun Tablo 4.22'de verilen reaksiyon mekanizmaları tüm ısıtma hızları için aynı olarak tespit edildiğinden tek bir tabloda (4.22) verilmiştir. %10 konsantrasyonlu alkali ile muamele edilmiş ayçiçeği çekirdeği kabuğunun tüm ısıtma hızları için reaksiyon mekanizmaları 0,10-0,60 dönüşüm derecesi aralığında D1; 0,65-0,75 dönüşüm derecesi aralığında F1.4; 0,80-0,90 dönüşüm derecesi aralığında ise F1.1'dir.

Tablo 4.19. %3 alkali ön işlem uygulanmış ayçiçeği çekirdeği kabuğunun 10 °C/dk ısıtma hızı için farklı dönüşüm derecelerinde tespit edilen reaksiyon mekanizmaları

α	Kod	$f(\alpha)$	$g(\alpha)$
0,10	F3	$(1 - \alpha)^3$	$((1 - \alpha)^{-2} - 1)/2$
0,15	F3	$(1 - \alpha)^3$	$((1 - \alpha)^{-2} - 1)/2$
0,20	F3	$(1 - \alpha)^3$	$((1 - \alpha)^{-2} - 1)/2$
0,25	F2	$(1 - \alpha)^2$	$(1 - \alpha)^{-2} - 1$
0,30	F2	$(1 - \alpha)^2$	$(1 - \alpha)^{-2} - 1$
0,35	F2	$(1 - \alpha)^2$	$(1 - \alpha)^{-2} - 1$
0,40	F1.4	$(1 - \alpha)^{1,4}$	$((1 - \alpha)^{-0,4} - 1)/0,4$
0,45	F1.4	$(1 - \alpha)^{1,4}$	$((1 - \alpha)^{-0,4} - 1)/0,4$
0,50	F1.4	$(1 - \alpha)^{1,4}$	$((1 - \alpha)^{-0,4} - 1)/0,4$
0,55	F1.4	$(1 - \alpha)^{1,4}$	$((1 - \alpha)^{-0,4} - 1)/0,4$
0,60	F1.4	$(1 - \alpha)^{1,4}$	$((1 - \alpha)^{-0,4} - 1)/0,4$
0,65	F1.1	$(1 - \alpha)^{1,1}$	$((1 - \alpha)^{-0,1} - 1)/0,1$
0,70	F1.1	$(1 - \alpha)^{1,1}$	$((1 - \alpha)^{-0,1} - 1)/0,1$
0,75	F1.1	$(1 - \alpha)^{1,1}$	$((1 - \alpha)^{-0,1} - 1)/0,1$
0,80	F1.1	$(1 - \alpha)^{1,1}$	$((1 - \alpha)^{-0,1} - 1)/0,1$
0,85	F1.1	$(1 - \alpha)^{1,1}$	$((1 - \alpha)^{-0,1} - 1)/0,1$
0,90	F1.1	$(1 - \alpha)^{1,1}$	$((1 - \alpha)^{-0,1} - 1)/0,1$

Tablo 4.20. %3 alkali ön işlem uygulanmış ayçiçeği çekirdeği kabuğunun 20 °C/dk ısıtma hızı için farklı dönüşüm derecelerinde tespit edilen reaksiyon mekanizmaları

α	Kod	$f(\alpha)$	$g(\alpha)$
0,10	F3	$(1 - \alpha)^3$	$((1 - \alpha)^{-2} - 1)/2$
0,15	F3	$(1 - \alpha)^3$	$((1 - \alpha)^{-2} - 1)/2$
0,20	F3	$(1 - \alpha)^3$	$((1 - \alpha)^{-2} - 1)/2$
0,25	F3	$(1 - \alpha)^3$	$((1 - \alpha)^{-2} - 1)/2$
0,30	F2	$(1 - \alpha)^2$	$(1 - \alpha)^{-1} - 1$
0,35	F2	$(1 - \alpha)^2$	$(1 - \alpha)^{-1} - 1$
0,40	F2	$(1 - \alpha)^2$	$(1 - \alpha)^{-1} - 1$
0,45	F1.4	$(1 - \alpha)^{1,4}$	$((1 - \alpha)^{-0,4} - 1)/0,4$
0,50	F1.4	$(1 - \alpha)^{1,4}$	$((1 - \alpha)^{-0,4} - 1)/0,4$
0,55	F1.4	$(1 - \alpha)^{1,4}$	$((1 - \alpha)^{-0,4} - 1)/0,4$
0,60	F1	$(1 - \alpha)$	$\ln(1 - \alpha)^{-1}$
0,65	F1	$(1 - \alpha)$	$\ln(1 - \alpha)^{-1}$
0,70	F1	$(1 - \alpha)$	$\ln(1 - \alpha)^{-1}$
0,75	F1	$(1 - \alpha)$	$\ln(1 - \alpha)^{-1}$
0,80	F1	$(1 - \alpha)$	$\ln(1 - \alpha)^{-1}$
0,85	F1	$(1 - \alpha)$	$\ln(1 - \alpha)^{-1}$
0,90	F1	$(1 - \alpha)$	$\ln(1 - \alpha)^{-1}$

Tablo 4.21. %3 alkali ön işlem uygulanmış ayçiçeği çekirdeği kabuğunun 40 °C/dk ısıtma hızı için farklı dönüşüm derecelerinde tespit edilen reaksiyon mekanizmaları

α	Kod	$f(\alpha)$	$g(\alpha)$
0,10	F3	$(1 - \alpha)^3$	$((1 - \alpha)^{-2} - 1)/2$
0,15	F3	$(1 - \alpha)^3$	$((1 - \alpha)^{-2} - 1)/2$
0,20	F3	$(1 - \alpha)^3$	$((1 - \alpha)^{-2} - 1)/2$
0,25	F2	$(1 - \alpha)^2$	$(1 - \alpha)^{-1} - 1$
0,30	F2	$(1 - \alpha)^2$	$(1 - \alpha)^{-1} - 1$
0,35	F2	$(1 - \alpha)^2$	$(1 - \alpha)^{-1} - 1$
0,40	F1.4	$(1 - \alpha)^{1,4}$	$((1 - \alpha)^{-0,4} - 1)/0,4$
0,45	F1.4	$(1 - \alpha)^{1,4}$	$((1 - \alpha)^{-0,4} - 1)/0,4$
0,50	F1.4	$(1 - \alpha)^{1,4}$	$((1 - \alpha)^{-0,4} - 1)/0,4$
0,55	F1.4	$(1 - \alpha)^{1,4}$	$((1 - \alpha)^{-0,4} - 1)/0,4$
0,60	F1.4	$(1 - \alpha)^{1,4}$	$((1 - \alpha)^{-0,4} - 1)/0,4$
0,65	F1	$(1 - \alpha)$	$\ln(1 - \alpha)^{-1}$
0,70	F1	$(1 - \alpha)$	$\ln(1 - \alpha)^{-1}$
0,75	F1	$(1 - \alpha)$	$\ln(1 - \alpha)^{-1}$
0,80	F1	$(1 - \alpha)$	$\ln(1 - \alpha)^{-1}$
0,85	F1	$(1 - \alpha)$	$\ln(1 - \alpha)^{-1}$
0,90	F1	$(1 - \alpha)$	$\ln(1 - \alpha)^{-1}$

Tablo 4.22. %10 alkali ön işlem uygulanmış ayçiçeği çekirdeği kabuğunun tüm ısıtma hızları için farklı dönüşüm derecelerinde tespit edilen reaksiyon mekanizmaları

α	Kod	$f(\alpha)$	$g(\alpha)$
0,10	D1	$1/2\alpha$	α^2
0,15	D1	$1/2\alpha$	α^2
0,20	D1	$1/2\alpha$	α^2
0,25	D1	$1/2\alpha$	α^2
0,30	D1	$1/2\alpha$	α^2
0,35	D1	$1/2\alpha$	α^2
0,40	D1	$1/2\alpha$	α^2
0,45	D1	$1/2\alpha$	α^2
0,50	D1	$1/2\alpha$	α^2
0,55	D1	$1/2\alpha$	α^2
0,60	D1	$1/2\alpha$	α^2
0,65	F1.4	$(1 - \alpha)^{1,4}$	$((1 - \alpha)^{-0,4} - 1)/0,4$
0,70	F1.4	$(1 - \alpha)^{1,4}$	$((1 - \alpha)^{-0,4} - 1)/0,4$
0,75	F1.4	$(1 - \alpha)^{1,4}$	$((1 - \alpha)^{-0,4} - 1)/0,4$
0,80	F1.1	$(1 - \alpha)^{1,1}$	$((1 - \alpha)^{-0,1} - 1)/0,1$
0,85	F1.1	$(1 - \alpha)^{1,1}$	$((1 - \alpha)^{-0,1} - 1)/0,1$
0,90	F1.1	$(1 - \alpha)^{1,1}$	$((1 - \alpha)^{-0,1} - 1)/0,1$

Özetlemek gerekirse, %1 ve %3 alkali ön işlem uygulanmış biyokütlenin pirolizine n. dereceden reaksiyon mekanizmasının hakim olduğu, ön işlem uygulanmamış ve %10 alkali ön işlem uygulanmış biyokütlenin pirolizinin ise, önce sırasıyla 2 boyutlu difüzyon modeli ve 1 boyutlu difüzyon modeli ile başlayıp daha sonra yine n. dereceden reaksiyon ile devam ettiği görülebilir. Tibola ve diğ. (2021) de, ön işlem uygulanmamış ayçiçeği çekirdeği kabuğu ile yaptıkları çalışmalarında reaksiyon mekanizmasını master eğriler yöntemiyle üç boyutlu difüzyon modeli olarak bulmuşlardır. Başlangıçta pirolizin difüzyon modelleri ile başlaması daha düşük dönüşüm derecelerinde biyokütle içine ısı transferinin difüzyonla olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte ligninin yüksek ısı kararlılığı ısı transfer prosesindeki zorlukla ilgili olabilir [Hu ve diğ., 2016]. Alkali ön işlem uygulanmamış ve %3 alkali ön işlem uygulanmış biyokütleler karşılaştırıldığında, ligninin çözünmesiyle birlikte piroliz reaksiyonunun tüm dönüşüm derecelerinde n. dereceye kaydığı görülmektedir. Piroliz başlangıcında difüzyon modelinin takip edilmesi, difüzyon yoluyla selülozun bozunmasını arttıran hemiselüloz içeriği ile ilişkilendirilebilir [Collazzo ve diğ., 2017].

4.3.3 Ön-üssel faktörün hesaplanması

Ön-üssel faktörün hesaplanması reaksiyon modelini tanımlanmasını gerektirir. Eşitlik (3.11), Eşitlik (3.12) ve Eşitlik (3.13) 'deki kayım değerleri ve Bölüm (4.3.2)'de elde edilen reaksiyon modelleri kullanılarak, aktivasyon enerjisinin hesaplanmasında kullanılan her bir metod için ön-üssel faktör değerleri hesaplanmıştır. Ön işlem uygulanmamış, %1, %3 ve %10 alkali ön işlem uygulanmış biyokütleler için üç farklı kinetik modelle hesaplanan ön-üssel faktörler farklı dönüşüm derecelerinde 10, 20 ve 40 °C/dk ısıtma hızları için sırasıyla Tablo 4.23, Tablo 4.24, Tablo 4.25 ve Tablo 4.26'da verilmiştir.

Tablo 4.23. Ön işlem uygulanmamış ayçiçeği çekirdeği kabuğunun 10, 20 ve 40 °C/dk ısıtma hızlarında KAS, FWO ve Friedman yöntemiyle hesaplanan ön-üssel faktörleri

	KAS			FWO			Friedman		
α	A(10°C/dk)	A(20°C/dk)	A(40°C/dk)	A(10°C/dk)	A(20°C/dk)	A(40°C/dk)	A(10°C/dk)	A(20°C/dk)	A(40°C/dk)
0,10	1,2E+12	1,2E+12	1,2E+12	1,7E+12	1,7E+12	1,7E+12	1,4E+13	1,4E+13	1,5E+13
0,15	8,3E+12	8,3E+12	8,5E+12	1,1E+13	1,1E+13	1,1E+13	2,5E+14	2,5E+14	2,6E+14
0,20	7,8E+13	7,8E+13	8,1E+13	9,6E+13	9,6E+13	1,0E+14	1,2E+15	1,2E+15	1,3E+15
0,25	9,3E+13	9,3E+13	9,4E+13	1,1E+14	1,1E+14	1,1E+14	3,2E+15	3,2E+15	3,2E+15
0,30	2,8E+14	2,8E+14	2,8E+14	3,3E+14	3,3E+14	3,3E+14	1,6E+15	1,6E+15	1,6E+15
0,35	3,9E+14	3,9E+14	4,0E+14	4,5E+14	4,5E+14	4,6E+14	1,9E+15	1,9E+15	1,9E+15
0,40	6,0E+14	6,0E+14	6,0E+14	7,0E+14	7,0E+14	7,0E+14	3,3E+15	3,3E+15	3,3E+15
0,45	4,6E+14	4,7E+14	4,7E+14	5,5E+14	5,6E+14	5,6E+14	1,8E+14	1,8E+14	1,8E+14
0,50	3,4E+14	3,4E+14	3,4E+14	4,1E+14	4,1E+14	4,2E+14	1,7E+14	1,7E+14	1,7E+14
0,55	2,4E+14	2,4E+14	2,5E+14	3,1E+14	3,1E+14	3,1E+14	3,6E+13	3,6E+13	3,6E+13
0,60	3,8E+14	3,8E+14	3,8E+14	4,7E+14	4,7E+14	4,7E+14	4,9E+13	4,9E+13	5,0E+13
0,65	1,3E+14	1,3E+14	1,3E+14	1,7E+14	1,7E+14	1,7E+14	7,8E+12	7,8E+12	7,9E+12
0,70	9,6E+13	9,7E+13	9,6E+13	1,3E+14	1,3E+14	1,3E+14	9,0E+12	9,0E+12	9,0E+12
0,75	1,0E+14	1,1E+14	1,0E+14	1,4E+14	1,4E+14	1,4E+14	1,1E+13	1,1E+13	1,0E+13
0,80	6,9E+13	6,9E+13	6,8E+13	9,8E+13	9,8E+13	9,7E+13	7,4E+12	7,4E+12	7,3E+12
0,85	4,0E+13	4,0E+13	4,0E+13	5,9E+13	5,9E+13	5,9E+13	5,0E+13	5,0E+13	5,0E+13
0,90	2,2E+13	2,2E+13	2,2E+13	3,4E+13	3,4E+13	3,4E+13	1,3E+13	1,3E+13	1,3E+13

Tablo 4.24. %1 alkali ön işlem uygulanmış ayçiçeği çekirdeği kabuğunun 10, 20 ve 40 °C/dk ısıtma hızlarında KAS, FWO, Friedman yöntemiyle hesaplanan ön-üssel faktörleri

	KAS			FWO			Friedman		
α	A(10°C/dk)	(20°C/dk)	A(40°C/dk)	A(10°C/dk)	A(20°C/dk)	A(40°C/dk)	A(10°C/dk)	A(20°C/dk)	A(40°C/dk)
0,10	5,7E+11	5,8E+11	5,8E+11	1,0E+12	1,0E+12	1,0E+12	1,9E+11	1,9E+11	1,9E+11
0,15	8,6E+11	8,6E+11	8,7E+11	1,5E+12	1,5E+12	1,5E+12	1,4E+12	1,4E+12	1,4E+12
0,20	7,5E+11	7,5E+11	7,6E+11	1,4E+12	1,4E+12	1,4E+12	2,1E+12	2,1E+12	2,1E+12
0,25	1,3E+12	1,3E+12	1,3E+12	2,3E+12	2,3E+12	2,2E+12	2,3E+12	2,3E+12	2,3E+12
0,30	9,9E+11	1,0E+12	9,9E+11	1,8E+12	1,8E+12	1,8E+12	8,5E+11	8,5E+11	8,5E+11
0,35	6,9E+11	6,9E+11	7,0E+11	1,3E+12	1,3E+12	1,3E+12	8,9E+11	8,9E+11	8,9E+11
0,40	8,1E+11	8,2E+11	8,2E+11	1,5E+12	1,5E+12	1,5E+12	2,4E+12	2,4E+12	2,4E+12
0,45	1,0E+12	1,0E+12	1,0E+12	2,0E+12	2,0E+12	2,0E+12	1,5E+12	1,5E+12	1,5E+12
0,50	7,7E+11	7,7E+11	7,8E+11	1,5E+12	1,5E+12	1,5E+12	5,7E+11	5,7E+11	5,8E+11
0,55	9,8E+11	9,8E+11	9,9E+11	1,9E+12	1,9E+12	1,9E+12	1,9E+12	1,9E+12	1,9E+12
0,60	7,8E+11	7,8E+11	7,9E+11	1,5E+12	1,5E+12	1,6E+12	2,9E+12	2,9E+12	2,9E+12
0,65	8,6E+11	8,6E+11	8,7E+11	1,7E+12	1,7E+12	1,7E+12	5,2E+11	5,2E+11	5,2E+11
0,70	8,6E+11	8,6E+11	8,7E+11	1,7E+12	1,7E+12	1,7E+12	3,3E+11	3,3E+11	3,4E+11
0,75	8,5E+11	8,5E+11	8,6E+11	1,7E+12	1,7E+12	1,7E+12	2,6E+11	2,6E+11	2,6E+11
0,80	9,9E+11	9,9E+11	9,9E+11	2,0E+12	2,0E+12	2,0E+12	8,7E+11	8,7E+11	8,7E+11
0,85	6,5E+11	6,5E+11	6,6E+11	1,3E+12	1,3E+12	1,4E+12	2,1E+11	2,1E+11	2,2E+11
0,90	5,2E+11	5,2E+11	5,3E+11	1,1E+12	1,1E+12	1,1E+12	1,1E+11	1,1E+11	1,1E+11

Tablo 4.25. %3 alkali ön işlem uygulanmış ayçiçeği çekirdeği kabuğunun 10, 20 ve 40 °C/dk ısıtma hızlarında KAS, FWO ve Friedman yöntemiyle hesaplanan ön-üssel faktörleri

	KAS			FWO			Friedman		
A	A(10°C/dk)	A(20°C/dk)	A(40°C/dk)	A(10°C/dk)	A(20°C/dk)	A(40°C/dk)	A(10°C/dk)	A(20°C/dk)	A(40°C/dk)
0,10	1,2E+14	1,2E+14	1,2E+14	1,5E+14	1,5E+14	1,5E+14	5,0E+13	5,0E+13	5,0E+13
0,15	4,9E+13	4,9E+13	5,0E+13	6,9E+13	6,9E+13	7,0E+13	1,411E+13	1,4E+13	1,4E+13
0,20	5,7E+13	5,7E+13	5,6E+13	8,1E+13	8,0E+13	8,0E+13	2,52E+13	2,5E+13	2,5E+13
0,25	3,2E+13	3,2E+13	3,2E+13	4,8E+13	4,7E+13	4,7E+13	1,02E+13	1,4E+13	1,4E+13
0,30	1,5E+13	1,5E+13	1,5E+13	2,4E+13	2,4E+13	2,4E+13	8,671E+12	1,2E+13	1,2E+13
0,35	1,6E+13	1,6E+13	1,6E+13	2,5E+13	2,5E+13	2,5E+13	1,162E+13	1,8E+13	1,8E+13
0,40	8,5E+12	8,4E+12	8,6E+12	1,4E+13	1,4E+13	1,5E+13	2,883E+12	6,5E+12	6,6E+12
0,45	9,5E+12	9,5E+12	9,5E+12	1,6E+13	1,6E+13	1,6E+13	2,312E+12	6,0E+12	6,1E+12
0,50	7,9E+12	7,9E+12	7,9E+12	1,4E+13	1,4E+13	1,4E+13	3,473E+12	1,1E+13	1,1E+13
0,55	9,4E+12	9,4E+12	9,4E+12	1,7E+13	1,7E+13	1,7E+13	2,938E+12	1,1E+13	1,1E+13
0,60	8,7E+12	8,7E+12	8,7E+12	1,6E+13	1,6E+13	1,6E+13	4,377E+12	1,9E+13	1,9E+13
0,65	7,4E+12	7,4E+12	7,5E+12	1,4E+13	1,4E+13	1,4E+13	1,576E+12	1,2E+13	1,2E+13
0,70	1,3E+13	1,3E+13	1,3E+13	2,4E+13	2,4E+13	2,3E+13	4,173E+12	4,2E+13	4,1E+13
0,75	1,3E+13	1,3E+13	1,3E+13	2,4E+13	2,4E+13	2,4E+13	3,597E+12	5,0E+13	5,1E+13
0,80	1,9E+13	1,9E+13	1,9E+13	3,6E+13	3,6E+13	3,7E+13	4,348E+12	9,3E+13	9,4E+13
0,85	2,1E+13	2,1E+13	2,2E+13	4,1E+13	4,2E+13	4,4E+13	3,061E+12	1,1E+14	1,2E+14
0,90	4,4E+13	4,7E+13	4,5E+13	8,8E+13	9,2E+13	8,8E+13	1,328E+12	1,1E+14	1,1E+14

Tablo 4.26. %10 alkali ön işlem uygulanmış ayçiçeği çekirdeği kabuğunun 10, 20 ve 40 °C/dk ısıtma hızlarında KAS, FWO ve Friedman yöntemiyle hesaplanan ön-üssel faktörleri

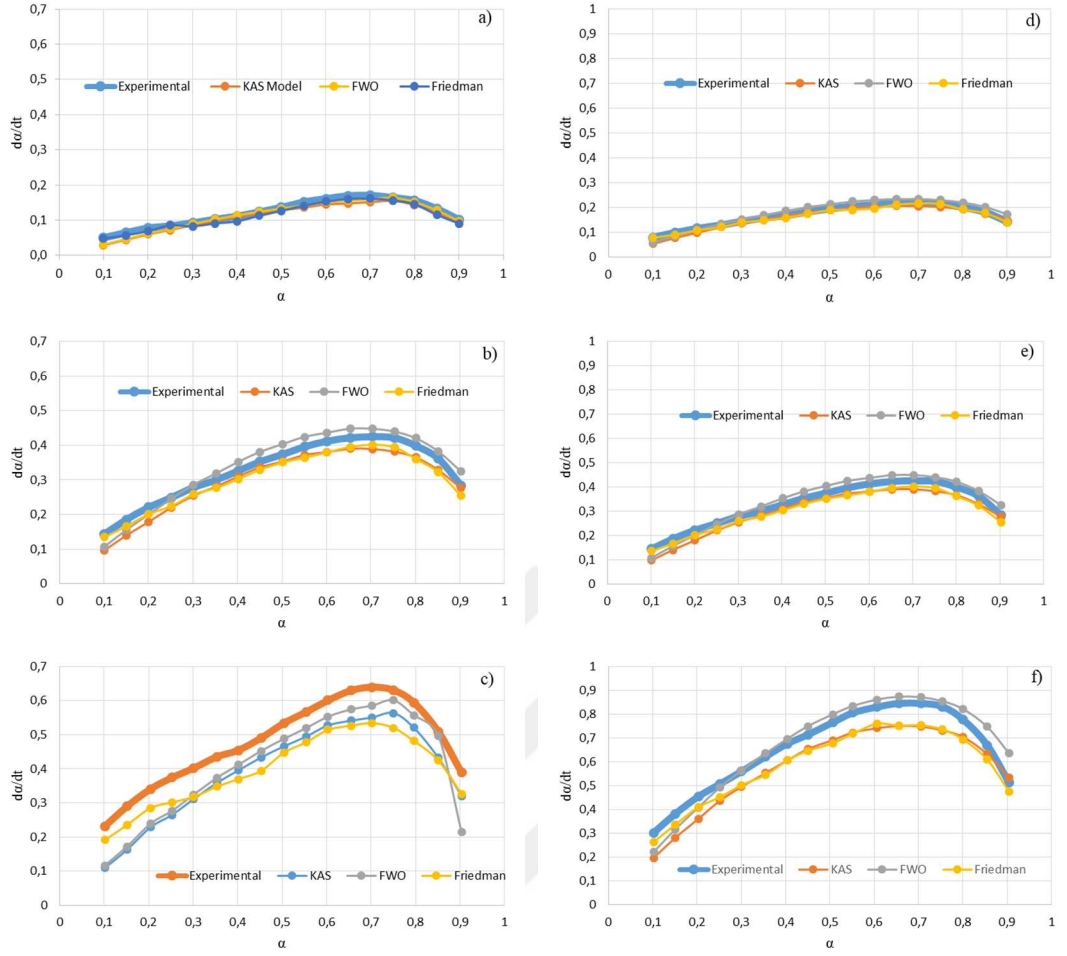
	KAS			FWO			Friedman		
A	A(10°C/dk)	A(20°C/dk)	A(40°C/dk)	A(10°C/dk)	A(20°C/dk)	A(40°C/dk)	A(10°C/dk)	A(20°C/dk)	A(40°C/dk)
0,10	1,7E+15	1,7E+15	1,7E+15	1,7E+15	1,7E+15	1,7E+15	2,6E+14	2,6E+14	2,6E+14
0,15	2,6E+14	2,7E+14	2,7E+14	3,0E+14	3,0E+14	3,1E+14	3,8E+14	3,8E+14	3,8E+14
0,20	1,4E+14	1,4E+14	1,4E+14	1,7E+14	1,7E+14	1,7E+14	3,0E+13	3,0E+13	3,0E+13
0,25	6,1E+13	6,1E+13	6,1E+13	7,8E+13	7,8E+13	7,9E+13	2,7E+13	2,7E+13	2,7E+13
0,30	2,6E+13	2,6E+13	2,6E+13	3,6E+13	3,6E+13	3,6E+13	6,5E+12	6,6E+12	6,6E+12
0,35	1,6E+13	1,6E+13	1,6E+13	2,3E+13	2,3E+13	2,3E+13	6,1E+12	6,1E+12	6,1E+12
0,40	9,3E+12	9,4E+12	9,5E+12	1,4E+13	1,4E+13	1,4E+13	1,8E+12	1,8E+12	1,8E+12
0,45	6,8E+12	6,8E+12	6,9E+12	1,1E+13	1,1E+13	1,1E+13	2,4E+12	2,4E+12	2,4E+12
0,50	4,9E+12	5,0E+12	5,0E+12	7,9E+12	8,0E+12	8,1E+12	1,2E+12	1,2E+12	1,2E+12
0,55	5,1E+12	5,2E+12	5,1E+12	8,4E+12	8,4E+12	8,4E+12	1,0E+12	1,0E+12	1,0E+12
0,60	2,6E+12	2,6E+12	2,6E+12	4,4E+12	4,5E+12	4,5E+12	8,1E+11	8,1E+11	8,2E+11
0,65	3,7E+12	3,7E+12	3,7E+12	6,2E+12	6,3E+12	6,2E+12	1,3E+12	1,3E+12	1,3E+12
0,70	1,2E+12	1,2E+12	1,2E+12	2,2E+12	2,3E+12	2,3E+12	6,7E+11	6,8E+11	6,8E+11
0,75	2,0E+12	2,0E+12	2,0E+12	3,6E+12	3,6E+12	3,6E+12	3,9E+12	3,9E+12	3,9E+12
0,80	1,4E+12	1,4E+12	1,4E+12	2,6E+12	2,6E+12	2,6E+12	1,4E+12	1,4E+12	1,4E+12
0,85	1,5E+12	1,5E+12	1,5E+12	2,8E+12	2,9E+12	2,8E+12	3,1E+11	3,1E+11	3,1E+11
0,90	9,5E+11	9,5E+11	9,5E+11	1,8E+12	1,8E+12	1,8E+12	1,4E+11	1,4E+11	1,4E+11

Ön işlem uygulanmamış, %1, %3, %10 alkali ön işlem uygulanmış ayçiçeği çekirdeği kabuğunun tüm ısıtma hızları için farklı dönüşüm derecelerinde KAS yöntemiyle hesaplanan ön-üssel faktör değerleri sırasıyla; $1,2E+12-9,9E+13$; $1,0E+12-2,0E+12$; $1,2E+14-9,5E+12$; $1,2E+12-9,5E+11$ aralığındadır. Ön işlem uygulanmamış, %1, %3 ve %10 alkali ön işlem uygulanmış ayçiçeği çekirdeği kabuğunun tüm ısıtma hızları için FWO yöntemiyle hesaplanan ön-üssel faktör değerleri sırasıyla; $1,1E+13-9,8E+13$; $1,0E+12-2,3E+12$; $1,4E+13-9,2E+13$; $1,1E+13-8,4E+12$ aralığındadır. Ön işlem uygulanmamış, %1, %3 ve %10 alkali ön işlem uygulanmış ayçiçeği çekirdeği kabuğunun tüm ısıtma hızları için Friedman yöntemiyle hesaplanan ortalama ön-üssel faktör değerleri sırasıyla; $1,0E+13-9,0E+12$; $1,1E+11-8,9E+11$; $1,0E+14-9,4E+13$; $1,0E+12-8,2E+11$ aralığındadır.

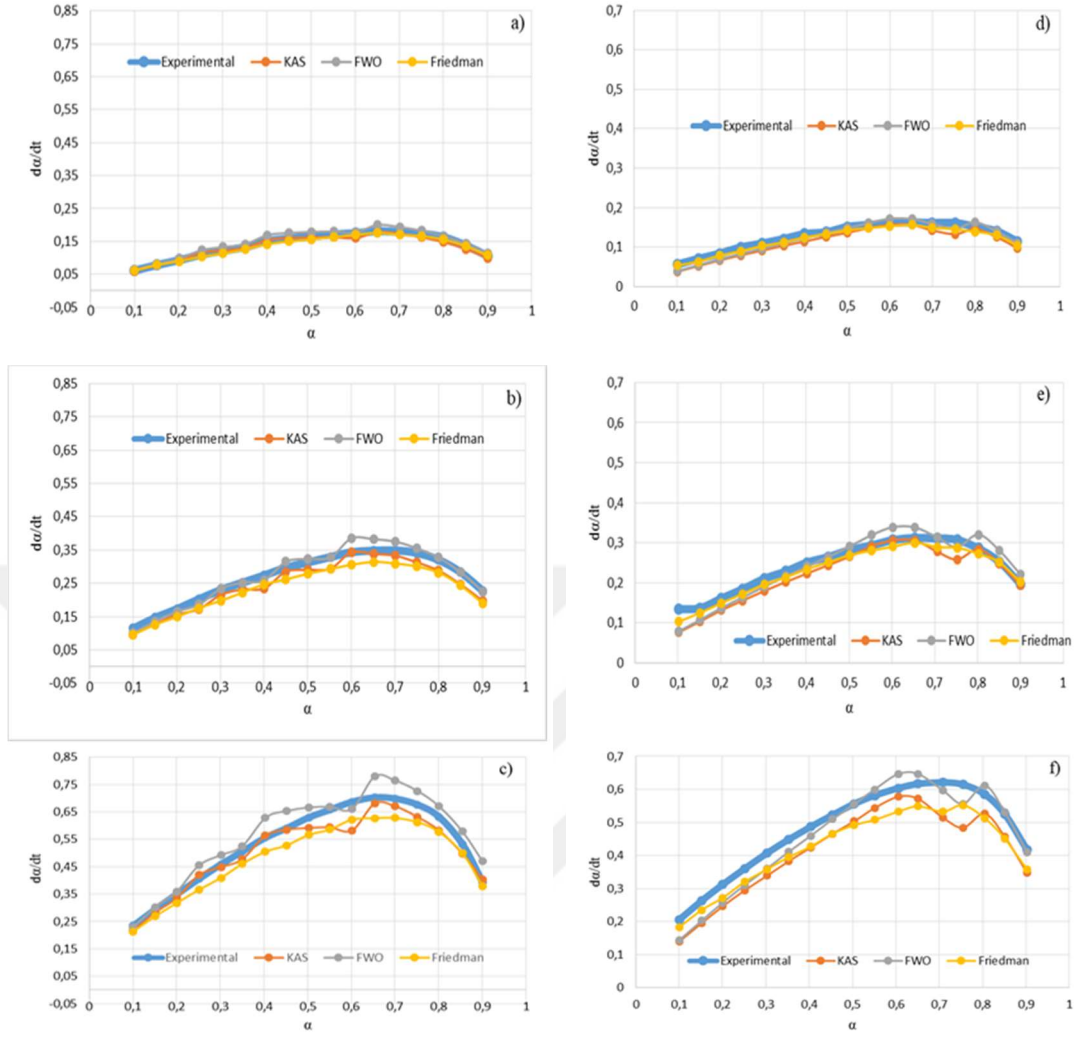
Uygulanan üç yöntem de birbiriyle uyumlu ön-üssel faktör aralıkları vermiştir. Hesaplanan ön-üssel faktör değerleri 10^9 'dan büyüktür. 10^9 s^{-1} 'den düşük ön-üssel faktör değerleri güçlü bağlarla kompleks oluşumunu gösterir ve 10^9 s^{-1} 'den büyük olması ise oluşan komplekslerin nispeten daha zayıf bağlarının olduğunu göstermektedir [Kumar, 2020b]. Alkali çözeltiyle muamele edilmiş ayçiçeği çekirdeği kabuğu için dönüşüm derecesinin artmasıyla ön-üssel faktörün minimal düzeyde arttığı KAS ve FWO yöntemleri için daha belirgin şekilde görülmesine rağmen Friedman yöntemiyle elde edilen değerler diferansiyel bir yöntem olması nedeniyle net olarak görülememektedir.

4.4 Kinetik Validasyon

Kinetik parametreler hesaplandıktan sonra kinetik validasyon yapılarak modellerden ve deneylerden elde edilen $d\alpha/dt-\alpha$ eğrileri karşılaştırılmıştır. DeneySEL ve KAS, FWO ve Friedman yöntemlerinden 10, 20 ve 40 °C/dk ısıtma hızlarında elde edilen $d\alpha/dt-\alpha$ eğrilerinin karşılaştırılması, ön işlem uygulanmamış ve %1 ön işlem uygulanmış biyokütle için Şekil 4.11'de; %3 ve %10 alkali ön işlem uygulanmış biyokütle için ise Şekil 4.12'de verilmiştir.



Şekil 4.11 Ayçiçeği çekirdeği kabuğunun model ve deneysel da/dt - α eğrilerinin karşılaştırılması a) ön işlem uygulanmamış, 10 °C/dk ısıtma hızı b) ön işlem uygulanmamış, 20 °C/dk ısıtma hızı c) ön işlem uygulanmamış, 40 °C/dk ısıtma hızı d) %1 alkali ön işlem, 10 °C/dk ısıtma hızı e) %1 alkali işlem uygulanmış, 20 °C/dk ısıtma hızı f) %1 alkali ön işlem uygulanmış, 40 °C/dk ısıtma hızı



Şekil 4.12. Ayçiçeği çekirdeği kabuğunun model ve deneysel $da/dt-\alpha$ eğrilerinin karşılaştırılması a) %3 alkali işlem uygulanmış, 10 °C/dk ısıtma hızı b) %3 alkali işlem uygulanmış, 20 °C/dk ısıtma hızı c) %3 alkali işlem uygulanmış, 40 °C/dk ısıtma hızı d) %10 alkali ön işlem uygulanmış, 10 °C/dk ısıtma hızı e) %10 alkali ön işlem uygulanmış, 20 °C/dk ısıtma hızı f) %10 alkali işlem uygulanmış, 40 °C/dk ısıtma hızı

Şekil 4.11-4.12, KAS, FWO ve Friedman yöntemleri kullanılarak elde edilen model ve deneysel eğrilerin oldukça iyi şekilde örtüştüğünü göstermektedir. Uygulanan her üç yöntem de birbiriyle uyumludur ve uygulanan modellerin doğruluğunu göstermektedir.



5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, Türkiye’de sıklıkla yetiştirilen ayçiçeği çekirdeğinin atığı olan kabuğuna uygulanan alkali ön işlemin piroliz kinetiğine olan etkisi termogravimetrik analiz yöntemiyle incelenmiştir. Bu amaçla, üç farklı ısıtma hızının (10, 20 ve 40°C/dk) ve üç farklı alkali çözeltisi konsantrasyonunun etkisi araştırılarak ayçiçeği çekirdeği kabuğunun bozunma kinetiği çalışılmıştır.

Çalışmanın ilk aşamasında, TG/DTG eğrileri kullanılarak ayçiçeği çekirdeği kabuğunun ısı bozunma karakterizasyonu incelenmiş, karakteristik sıcaklıklar belirlenmiştir. Yapılan analiz sonucunda ayçiçeği çekirdeği kabuğunun 190-365 °C sıcaklık aralığında bozunma gösteren tek aktif bozunma bölgesi içerdiği görülmüştür. Aktif piroliz bölgesine ait tüm karakteristik sıcaklıklarının (T_i , T_f ve T_{max}), hem ön işlem uygulanmamış hem de ön işlem uygulanmış numuneler için ısı transferi engellemeleri nedeniyle daha yüksek değerlere kaydığı görülmüştür. Tüm ısıtma hızlarında ve tüm çalışma şartlarında kütle kayıpları yakın değerlerdedir. Diğer taraftan, alkali çözeltisi konsantrasyonu arttıkça, tüm ısıtma hızlarında T_i ve T_f düşmüştür. Ön işlem uygulandığında, tüm konsantrasyonlar için ön işlem uygulanmamış duruma göre tüm ısıtma hızlarında T_{max} değerlerinde düşüş olması ise, pirolizde daha düşük enerji harcanması gerekeceğini göstermektedir. Ayrıca, %3 konsantrasyonlu çözelti ile %10 konsantrasyonlu çözelti arasında en yüksek pikin görüldüğü sıcaklığın değişmemesi %3’lük NaOH konsantrasyonunun yeterli olduğunu vurgulamaktadır. Bunun dışında, yapılan fizikokimyasal karakterizasyon neticesinde, ayçiçeği çekirdeği kabuğunun piroliz için biyokütle olarak uygun bir atık olduğu görülmüştür. FTIR analizi ve SEM analizi sonuçları ile uygulanan alkali işlemler, ligninin kısmen çözündüğü ve bunun da sonuçları etkilediği belirlenmiştir.

Çalışmanın ikinci aşamasında, model içermeyen KAS, FWO ve Friedman yöntemleri kullanılarak kinetik çalışması gerçekleştirilmiştir. Her üç yöntem için de aktivasyon enerjisi değerleri, alkali işlem uygulanmamış, %1, %3 ve %10 alkali işlem uygulanmış ayçiçeği çekirdeği kabuğu örnekleri için yaklaşık olarak sırasıyla, 172; 140; 144; ve 150 kJ/mol’dür. Uygulanan tüm kinetik yöntemler birbirini destekleyici sonuçlar vermiştir. Daha sonra, Criado’nun master eğriler yöntemiyle reaksiyon mekanizmaları belirlenmiştir. Buna göre ön işlem uygulanmamış çalışmada, piroliz reaksiyonu başlangıçta difüzyon modelini takip etmiş, sonrasında n. dereceden reaksiyon

mekanizması ile devam etmiştir. Ön işlem uygulanmış çalışmalarda ise tüm ısıtma hızlarında çoğunlukla n. dereceden reaksiyon modeli izlemiştir. Ön-üssel faktörler ise, ön işlem uygulanmamış numuneler için, KAS, FWO ve Friedman yöntemleriyle sırasıyla, $1,2E+12-9,9E+13$, $1,1E+13-9,8E+13$ ve $1,0E+13-9,0E+12$ aralığında; %1 ön işlem uygulanmış biyokütleler için $1,0E+12-2,0E+12$, $1,0E+12-2,3E+12$ ve $1,1E+11-8,9E+11$ aralığında; %3 ön işlem uygulanmış biyokütleler için $1,2E+14-9,5E+12$, $1,4E+13-9,2E+13$ ve $1,0E+14-9,4E+13$ aralığında; %10 ön işlem uygulanmış biyokütleler için $1,2E+12-9,5E+11$, $1,1E+13-8,4E+12$ ve $1,0E+12-8,2E+11$ aralığında hesaplanmıştır. Son olarak, kinetik validasyon ile her üç yöntemle elde edilen modeller ve deneysel veriler karşılaştırılarak modellerin doğruluğu kanıtlanmıştır.



KAYNAKLAR

- Abraham, A., Mathew K. A., Park H., Choi O., Sindhu R., Parameswaran B., Pandey A., Park H. J., Sang B., (2020). Pretreatment Strategies For Enhanced Biogas Production From Lignocellulosic Biomass, *Bioresource Technology*, 301, 122725.
- Acaroğlu, M. ve Aydoğan, H., (2017). Biofuels Energy Sources and Future of Biofuels Energy in Turkey, *Biomass and Bioenergy*, 36, 69-76.
- Açıkalin K., (2021). Determination of Kinetic Triplet, Thermal Degradation Behaviour and Thermodynamic Properties For Pyrolysis of a Lignocellulosic Biomass, *Bioresource Technology*, 337, 125438.
- Adeleke, B. A. ve Babalola, O. O., (2020). Oilseed Crop Sunflower (*Helianthus Annuus*) As a Source of Food: Nutritional And Health Benefits, *Food Science & Nutrition*, 8(9), 4666-4684.
- Agrawalla, A., Kumar S., Singh, R.K., (2011). Pyrolysis of Groundnut de-oiled Cake and Characterization of the Liquid Product, *Bioresource Technology*, 102, 10711-10716.
- Alvarez-Chavez, B., Dodbpout, S., Palacios-Rios J. H., Roux E. L., (2019). Pyhsical, Chemical, Thermal and Biological Pre-Treatment Technologies in Fast Pyrolysis to Maximize Bio-Oil Quality: A Critical Review, *Biomass and Bioenergy*, 128, 105333.
- Anu, Kumar, A., Rapoport, A., Kunze, G., Kumar, S., Singh, D., Singh, B., (2020). Multifarious Pretreatment Strategies For The Lignocellulosic Substrates For The Generation Of Renewable And Sustainable Biofuels: A Review, *Reenewable Energy*, 160, 1228-252.
- Aransiola, E. F., Shittu T. D., Oyewusi T. F., Adetoyese A. O., Fagbetiro O. S., Eyibio U. P., (2020) Lignocellulosic Pretreatment Methods for Bioethanol Production In: Daramola O. M., Ayeni O. A., (Eds.), Valorization of Biomass to Value-Added Commodities, Springer, South Africa, 135-162.
- Araujo, A. M. M., Queiroz, M. S. G., Maia, O. D., Gondim, D. A., Souza, D. L., Fernandes V., Araujo A., (2018). Fast Pyrolysis of Sunflower Oil In The Presence Of Microporous And Mesoporous Materials For Production of Bio-Oil, *Catalyst*, 8(7), 261.
- Armah, E. K., Cheetty, M., Adedeji, J. A., Kukwa, D. T., (2020). Volarization of Lignocellulosic and Microalgae Biomass, In: Basso, T. P., Basso, T. O., Basso, L. C. (Eds.), Biotechnological Applications of Biomass, IntechOpen, United Kingdom, pp. 1-23.
- Arora, A., Nandal, P., Singh J., Verma, M. L., (2020). Nanobiotechnological Advancements in Lignocellulosic Biomass Pretreatment, *Materials Science For Energy Technologies*, 3, 308-318.

- Balat, M. ve Ayar, G., (2005). Biomass Energy in the World, Use of Biomass and Potential Trends, *Energy Sources*, 27, 931-940.
- Beig, B., Riaz, M., Naqvi, R. S., Hassan, M., Zheng, Z., Karimi, K., Pugazhenhi, A., Atabani, A. E., Chi, N. T. L., (2021). Current Challenges and Innovative Developments in Pretreatment of Lignocellulosic Residues For Biofuel Production: A review, *Fuel*, 287, 119670.
- Bhatia, S. K., Jagtap S. S., Bedekar, A. A., Bhatia, R. K., Patel A. K., Pant, D., Banu, R., Christopher, V. R., Kim, Y., Yang, Y., (2020). Recent Developments in Pretreatments Technologies on Lignocellulosic Biomass: Effect of Key Parameters, Technological Improvements and Challenges, *Bioresource Technology*, 300, 122724.
- Bhurat, K. S., Banerjee, T., Pandey, J. K., Belapurkar, P., (2020). Fermentative Bio-Hydrogen Production Using Lignocellulosic Waste Biomass: A Review. *Waste Disposal & Sustainable Energy*, 2, 249-264.
- Casoni, A. I., Bidegain, M., Cubitto, M. A., Curvetto, N., Volpe, M. A., (2015). Pyrolysis of Sunflower Seed Hulls For Obtaining Bio-Oils, *Bioresource Technology*, 177, 406-409.
- Casoni, A. I., Gutierrez, V. S., Volpe, M. A., (2019). Conversion of Sunflower Seed Hulls, Waste From Edible Oil Production, Into Valuable Product, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7, 102893.
- Casoni, A. I., Hoch, P. M., Volpe, M. A., Gutierrez, V. S., (2018). Catalytic Conversion of Furfural From Pyrolysis of Sunflower Seed Hulls for Producing Bio-Based Furfuryl Alcohol, *Journal Of Cleaner Production*, 178, 237-246.
- Castro, J. D. S., Silva, E. G. P., Virgens, C. F., (2020). Evaluation of models to predict the influence of chemical Pretreatment on the Peels of *Nephelium Lappaceum L.* Based on Pyrolysis Kinetic Parameters Obtained Using a Combined Fraser-Suzuki Function and Friedman's Isoconversional Method, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 149, 104827.
- Collazzo, G.C., Broetto, C. C., Perondi, D., Junges, J., Dettmer, A., Filho, A. A. D., Foletto, E. L., Godiho, M., (2017). A Detailed Non-Isothermal Kinetic Study of Elephant Grass Pyrolysis From Different Models, *Applied Thermal Engineering*, 110, 1200-1211.
- Correia, I. M., Souza, M. J., Araujo, A. S., Sousa, E. M., (2012), Thermal Stability During Pyrolysis of Sunflower Oil Produced in the Northeast of Brazil, *Journal Thermal Analysis Calorimetry*, 109, 967-974.
- Demirbas A., (2006). Effect of Temperature on Pyrolysis Products From Four Nut Shells, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 76, 285-289.
- Demirbas A., (2009). Gasoline-rich Liquide From Sunflower Oil By Catalytic Pyrolysis With Alumina-Treated Sodium Hydroxide, *Energy Sources*, 31(8), 671-678.

- Demirtaş, M., ve Gün V., (2007). Avrupa ve Türkiye’deki Biyokütle Enerjisi, *Journal of Science*, 3(1), 49-56
- Dessie, W., Luo X., Wang, M., Feng, L., Liao Y., Wang, Z., Yong, Z., Qin, Z., (2020). Current Advances on waste biomass transformation into value-added products, *Applied Microbiology, and Biotechnology* 104, 4757-4770.
- Dongyu, C., Yanqing, H., Qingyu, L., Min Z., Jinyang, L., Li T., Yonghua, A.,(2011). Study on the Experiment and Mechanism of HCL-Washed Sunflower Stalk Pyrolysis, *International Conference on Materials for Renewable Energy & Environment*, pp. 504-507.
- Efomah, A. N. ve Gbabo, A., (2015). The Physical, Proximate and Ultimate Analysis of Rice Husk Briquettes Produced From a Vibratory Block of Rice Husk Briquetting Machine, *International Journal of Innovative Science, Engineering & Technology*, 2(5), 814-822.
- Erđin, C., ve Ozkaya, G., (2019). Turkey’s 2023 Energy Strategies and Investment Opportunities for Renewable Energy Sources: Site Selection Based on Electre, *Sustainability*, 11, 2136.
- Fakoyede, O. A., Wang, Z., Wahia, H., Mustapha, A. T., Zhou, C., Ma, H., (2021). Higher Heating Value, Exergy, Pyrolysis Kinetics and Thermodynamic Analysis of Ultrasound-Assisted Deep Eutectic Solvent Pretreated Watermelon Rind Biomass, *Bioresource Technology*, 332, 125040.
- Fan, L., Zhang, H., Li J., Wang, Y., Leng L., Li J., Yao Y., Lu Q., Yuan W., Zhou W., (2020) Algal Biorefinery to Value-Added by Using Combined Processes Based on Thermochemical Conversion: A review, *Algal Research*, 47, 101819.
- FAO, (2020). https://www.fao.org/faostat/en/#rankings/countries_by_commodity, Eriřim Tarihi: 26.05.2022.
- Ferreira, J. A., ve Taherzadeh, M. J., (2020) Improving The Economy of Lignocellulose-Based Biorefineries With Organosolv Pretreatment, *Bioresource Technology*, 299, 122695.
- Foong, S. Y., Liew, R. K., Yang, Y., Cheng, Y. W., Yek, P. N. Y., Mahari, W. A. W., Lee X. Y., Han C. S., Vo N., Le Q. V., Aagsbashlo M., Tabatabaei M., Sonne C., Peng W., Lam S. S., (2020). Valorization of Biomass Waste to Engineering Activated Biochar by Microvawe Pyrolysis: Progress, Challenges, and Future Directions, *Chemical Engineering Journal*, 369,124401.
- Gautam, P., Upadhyay, S. N., Dubey, S. K., (2020) Bio-Methanol As A Renewable Fuel From Waste Biomass: Current Trends and Future Perspective, *Fuel*, 273, 117783.
- Gerçel, H. F. (2002). Production And Characterization Of Pyrolysis Liquids From Sunflower-Pressed Baggasse, *Bioresource Technology*, 85, 113-117.

- Guan, Y., Liu C., Peng, Q., Zaman, F., Zhang, H., Jin Z., Wang, A., Wang, W., Huang, Y., (2019). Pyrolysis Kinetics Behavior Of Solid Leather Wastes, *Waste Management*, 100, 122-127.
- Haldar, D., ve Purkait M. K., (2020). Lignocellulosic Conversion into Value-Added Products:A Review, *Process Biochemistry*, 89, 110-133.
- Halkos G. E., ve Gkampoura, E.C., (2020). Reviewing Usage, Potentials and Limitations of Renewable Energy Sources, *Department of Economics*, 13(11), 2906.
- Haq, I., Quisar, K., Nawaz, A., Akram F., Mukhtar, H., Zohu, X., Xu Y., Mumtaz, W. M., Rashid, U., Ghani, W. A. W. A. K., Choong, T. S. Y., (2021). Advances in Volarization of Lignocellulosic Biomass Towards Energy Generation, *Catalyst*, 11(3), 309.
- Hassan, M., Steele, P. H., Ingram, L., (2009). Characterization of Fast Pyrolysis Bio-Oils Produced From Pretreated Pine Wood, *Application Biochemical Biotechnology*, 154, 182-192.
- He, X. F., Yang L., Wu H. J., Liu N., Zhang Y., Zhou A. N., (2016). Characterization And Pyrolysis Behaviors Of Sunflower Stalk And Its Hyrolysis Residue, *Asia-Pacific Journal Of Chemical Engineering*, 11(5), 803-811.
- Hu, M., Chen, Z., Wang, S., Guo D., Ma C., Zhou, Y., Chen, J., Laghari, M., Fazal, S., Xiao B., Zhang B., Ma S., (2016) Thermogravimetric Kinetics of Lignocellulosic Biomass Slow Pyrolysis Using Distributed Activation Energy Model, Fraser-Suzuki Deconvolution And Iso-Conversional Method, *Energy Conversion And Management*, 118, 1-11.
- Islamova, S. I, Ermolaev, D. V., Bulygina,, K. S., (2022), Oxidative Torrefaction of Sunflower Husk Pellets in the Kaolin Layer, *BioEnergy Research*, 15, 183-192.
- Jose, V., (2021). Photobiological Hydrogen As A Renewable Fuel, *The Holistic Approach Enironment*, 11(2), 67-71.
- Kauhara, H., Ahmad, D., Boogaert, I., Katsou, E., Simons, S., Spencer, N., (2018) Pyrolysis of domestic based Feedstoc at Temperatures up to 300 °C, *Thermal Science and Engineering Progress*, 5, 117-143.
- Kaur, N., Singh, G., Khatri, M., Arya, S. K., (2020). Review On Neoteric Biorefinery Systems From Detritus Lignocellulosic Biomass: A Profitable Approach, *Journal of Cleaner Production*, 256, 120607.
- Keles, S., Kar, T., Bahadır, A., Kaygusuz, K., (2017) Renewable Energy From Woody Biomass in Turkey, *Journal of Engineering Research and Applied Science*, 6(2), 652-661.
- Khan, A. S., Man Z., Bustam, M. A., Kait, C. F., Ullah, Z., Nasrullah, A., Khan, I. M., Gonfa, G., Ahmad, P., Muhammad N., (2016). Kinetics And Thermodynamic

- Parameters Of Ionic Liquid Pretreated Rubber Wood Biomass, *Journal of Molecular Liquids*, 223, 754-762.
- Kininge, M. M. ve Gogate, P. R., (2022). Intensification of Alkaline Delignification of Sugarcane Bagasse Using Ultrasound Assisted Approach, *Ultrasonics Sonochemistry*, 82, 105870.
- Koupaie, E. H., Dahadha, S., Lakeh, A. B., Azizi, A., Elbeshbisy, E., (2019). Enzymatic Pretreatment of Lignocellulosic Biomass For Enhanced Biomethane Production A Review, *Journal of Environmental Management*, 223, 774-784.
- Kucharska, K., Rybarczyk P., Holowacz, I., Lukatjis, R., Glinka, M., Kaminski, M., (2019). Pretreatment of Lignocellulosic Materials as Substrates for Fermentation Processes, *Molecules*, 23(11), 2937.
- Kumar, B., Bhardwaj N., Agrawal, K., Chatirvedi, V., Verma P., (2020a) Current Perspective On Pretreatment Technologies Using Lignocellulosic Biomass: An Emerging Biorefinery Concept, *Fuel Processing Technology*, 199, 106244.
- Kumar, M., Mishra P. K., Upadhyay, S. N., (2020b) Thermal degradation of rice husk: Effect of Pre-treatment on Kinetic and Thermodynamic Parameters, *Fuel*, 268, 117164.
- Lee, S. Y., Sankaran, R., Chew, K. W., Tan, C. H., Krishnamoorthy, R., Chu, D. T., Show P. L., (2019). Waste to Bioenergy: A review on the Recent Conversion Technologies, *BMC Energy*, 1(1), 1-22.
- Lu, X., Han, T., Jiang, J., Sun, K., Sun, Y., Ynag, W., (2020). Comprehensive Insights Into The Influences of Acid-Base Properties of Chemical Pretreatment Reagents on Biomass Pyrolysis Behaviour And Wood Vinegar Properties, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 151, 104907.
- Luo, Y., Li, Z., Li, X., Liu, X., Fan, J., Clark, J. H., Hu, C., (2019). The production of furfural directly from hemicellulose in lignocellulosic Biomass. A Review, *Catalysis Today*, 319, 14-24.
- Martinez, C. L. M., Saari, J., Melo, Y., Cardoso, M., Almeida, G. M., Vakkilainen, E. (2021). Evaluation of Thermochemical Routes for The Valorization of Solid Coffee Residues to Produce Biofuels: A Brazilian Case, *Renewable and Sustainability Energy Reviews*, 137, 110585.
- Martinez, M. G., Cource, A. A., Duont, C., Perez, D. S., Thiery, S., Meyer, X., Gourdan, C., (2022). Torrefaction of Cellulose, Hemicellulose and Lignin Extracted From Woody And Agricultural Biomass in TGA-CC/MS: Linking Production Profiles of Volatile Species to Biomass Type And Macromolecular Composition, *Industrial Crops and Products*, 176, 14350.
- Meera, Y., Nivedita, R., Singh, Y. H., Anindita, H., (2020). Bioconversion of Lignocellulose Materials Using Different Pre-treatment Strategies, *Research Journal of Chemistry and Environmental*, 24, 12.

- Melo, A. C., Araujo, A. S., Silva, E. F., Oliveira R. M., Fernandes, Jr, Luz, Jr, Souza, G. A., (2011). Kinetic Behaviour Of Sunflower Oil Pyrolysis Over Mesoporous Materials, *Fuel Processing Technology*, 92(7), 1340-1344.
- Mota, T. R., Oliveira, D. M., Marchiosi, R., Filho, F. O., Santos, W. D., (2018). Plant cell Wall Composition and Enzymatic Deconstructin, *Bioengineering*, 5(1), 63-77.
- Ong, H. C. Chen W., Singh, Y., Gan, Y. Y., Chen C., Show P. L., (2020). A State-of-the-art Review on Thermochemical Conversion of Biomass for Biofuel Production: A TG-FTIR Approach, *Energy Conversion and Management*, 209, 112634.
- Onumaegbu, C., Mooney J., Alaswad, A., Olabi, A. G., (2018). Pre-treatment Methods for Production of Biofuel from Microalgae Biomass, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 93, 16-26.
- Özyuğuran, A., Yaman, S., Küçükbayrak, S., (2018). Prediction of Calorific Value of Biomass Based on Elemental Analysis, 2(3), 254-260.
- Pang, Y. X., Yan Y., Foo D. C., Sharmin, N., Zhao, H., Lester, E., Wu, T., Pang, C. H., (2021). The Influence of Lignocellulose on Biomass Pyrolysis Product Distribution and Economics Via Steady State Proess Simulation, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 158, 104968.
- Parthasarathy, P., Al-Ansari, T., Mackey, H. R., McKay, G., (2021). Effect of Heating Rate On The Pyrolysis of Camel Manure, *Biomass Conversion and Biorefinery*, 1-13
- Perez, G. S., (2003). Physicochemical and Functional Properties of Sunflower Proteins, 1-28.
- Phuakpunk, K., Chalermssinsuwan, B., Assabumrungat, S., (2022). Pyrolysis Kinetic Parameters Investigation Of Single And Tri-Component Biomass. Models Fitting Via Comparative Model-Free Methods, *Renewable Energy*, 182, 494-507.
- Popp, J., Kovacs, S., Olah, J., Diveki, Z., Balazs, E., (2021). Bioeconomy: Biomass and Biomass-Based Energy Supply And Demand, *New Biotechnology*, 60, 76-84.
- Prakash, D. G., Gopinath, K. P., Prasanth, S. M., Harish, S., Rishikesh, M., Sivaramakrishnan R., Pugazhendhi A., (2022), Extraction Methodology of Lignin From Biomass Waste Influences The Quality of Bio-Oil Obtained by Solvothermal Depolymerization Process, *Chemosphere*, 293, 133473.
- Pütün, A. E., Koçkar, Ö. M., Yorgun, S. A. I. T., Gerçel, H. F., Andresan, J., Snape, C. E., Pütün, E., (1996). Fixed-bed Pyrolysis And Hydropyrolysis Of Sunflower Baggasse: Product Yields And Compositions, *Fuel Processing Technology*, 46(1), 49-62.

- Rasheed, T., Anwar, M. T., Ahmad, N., Sher, F., Khan, S. U. D., Ahmad, A., Khan, R., Wazeer, I., (2021). Valorization and Emerging Perspective of Biomass Based Waste-to-Energy Technologies and Their Socio-Environmental Impact: A review, *Journal of Environmental Management*, 287, 112257.
- Ren, X., Chen, J., Li G., Wang, Y., Lang, X., Fan, S. (2018). Thermal oxidative Degradation Kinetics of Agricultural Residues Using Distributed Activation Energy Model And Global Kinetic Model, *BioResource Technology*, 261, 403-411.
- Safian, M. T. U., Sekeri S. H., Yaqoob A. A., Serrra A., Jamudin M. D., Ibrahim M. N. M., (2022), Utilization of Lignocellulosic Biomass: A practical Journey Towards The Development Of Emulsifying Agent, *Talanta*, 239, 123109.
- Sanchez-Jimenez, P. E., Maqueda, L. A., Perejon, A., Criado, J. M., (2013), Generalized Master Plots As a Straightforward Approach For Determining The Kinetic Model: The case of Cellulose Pyrolysis, *Thermochimica Acta*, 552, 54-59.
- Sankaran, R., Cruz, R. A. P., Pakalapati, H., Show, P. L., Ling, T. C., Chen, W. H., Tao, Y., (2020). Recent Advances In The Pretreatment of Microalgal and Lignocellulosic Biomass: A Comprehensive Review, *Bioresource Technology*, 298, 122476.
- Shrestha, S., Kognou, A. L. M., Zhang J., Qin W., (2021). Different Facets of Lignocellulosic Biomass Including Pectin and Its Perspectives, *Waste and Biomass Valorization*, 12(9), 4805-4823
- Sidana, A., ve Yadav S. K., (2021). Recent Developments in Lignocellulosic Biomass Pretreatment With a Focus On Eco-friendly, Non-Conventional Methods, *Journal of Clear Production*, 335, 130286.
- Sindhu R., Binod, P., Pande, y A., (2016). Biological Pretreatment of Lignocellulosic Biomass-An Overview, *Bioresource Technology*, 199, 76-82.
- Solarte-Toro, J. C., Gonzalez-Aguirre, J. A., Giraldo, J. A. P., Alzate, C. A. C., (2021). Thermochemical Processing of Woody Biomass: A review Focused on Energy-Driven Applications And Catalytic Upgrading, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 136, 110376.
- Tagade, A., Kirti, N., Sawarkar, A. N., (2021). Pyrolysis of Agricultural Crop Residues. An overview of Researches by Indian Scientific Community, *Bioresource Technology Reports*, 15, 100761.
- Tibola, F. L., Oliveira, T. J., Ataide, C. H., Cerqueira, D. A., Sousa, N. G., Cardoso, C. R., (2021). Temperature-Programmed Pyrolysis of Sunflower Seed Husks: Application of Reaction Models For The Kinetic and Thermodynamic Calculation, *Biomass Conversion and Biorefinery*, 1-18.
- Toklu, E., (2017), Biomass Energy Potential and Utilization in Turkey, *Renewable Energy*, 107, 235-244.

- Urrutia R. I., Yeguerman C., Jesser E., Gutierrez V. S., Volpe M. A., Gonzalez J. O. W., (2021), Sunflower Seed Hulls Waste As a Novel Source of Insecticidal Product: Pyrolysis Bio-Oil Bioactivity on Insect Pests of Stored Grains And Products, *Journal of Cleaner Production*, 287, 125000.
- Usmani, Z., Sharma, M., Gupta, P., Karpichev, Y., Gathergood, N., Bhat, R., Gupta, V. K., (2020). Ionic Liquid Based Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Enhanced Bioconversion, *Bioresource Technology*, 304, 123003
- Vassilev, S. V., Vassileva, C. G., Vassilev, V. S., (2015). Advantages and Disadvantages of Composition And Properties of Biomass in Comparison With Coal: An Overview, *Fuel*, 158, 330-350.
- Velhizhi, G., Goswami, C., Shetti, N. P., Ahmad, E., Pant, K., K., Aminabhavi, T. M., (2022). Valorisation of Lignocellulosic Biomass to Value-Added Products: Paving The Pathway Towards Low-Carbon Footprint, *Fuel*, 313, 122678.
- Wang, W., Lemaire, R., Bensakhria, A., Luat, D., (2022). Review on the Catalytic Effects Of Alkali And Alkaline Earth Metals (AAEMs) Including Sodium, Potassium, Calcium and Magnesium On The Pyrolysis Of Lignocellulosic Biomass And On The Co-Pyrolysis Of Coal With Biomass, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 163, 105479.
- Wu, Y., Ghalkhani, M., Afshar, E. A., Karimi, F., Xia C., Van, Q., Vasseghian, Y., (2022). Recent Progress in Biomass-Derived Nanoelectrocatalysts For The Sustainable Energy Development, *Fuel*, 323, 124349.
- Wystalska, K., Malinska, K., Wlodarczyk, R., Chajczyk, O., (2018). Effects of Pyrolysis Parameters On The Yield And Properties Of Biochar From Pelletized Sunflower Husk, *Es Web Conferences*, 44, 00197.
- Yang, L., Chen, H., Yin C., Song, S., Zhang, Y., Liu X., Hu, Z., (2021). Research on Mechanical-Structure Properties During Sunflower Seed Extrusion-Oil Extraction, *Journal of Food Processing and Preservation*, 46(1), 16158
- Yogalakshmi, K. N., Devi, P., Sivashanmugam, P., Kavitha, S., Kannah, Y., Varjani, S., Kumar, A. S., Kumar, G., (2022). Lignocellulosic Biomass-Based Pyrolysis: A comprehensive Review, 286, 131824.
- Yorgun, S., Şensöz, S., Koçkar, Ö. M., (2001). Flash Pyrolysis of Sunflower Oil Cake For Production of Liquid Fuels, *Journal of Analytical And Applied Pyrolysis*, 60(1), 1-12.
- Yorgun, S., ve Tülbentçi H. S., (2003). Pyrolysis of Sunflower Press Baggasse: Heating Values And Energy Distribution Of The Pyrolysis Products, *Energy Sources*, 25(8), 809-817.
- Yue, Y., Lin Q., Irfan, M., Chen, Q., Zhao, X., Li, G., (2018). Slow Pyrolysis As A Promising Approach For Producing Biochar From Sunflower Straw , *Bioresources*, 13(4), 7455-7469.

- Yurtkuran, S., (2021). The Effect of Agriculture, Renewable Energy Production, and Globalization on CO₂ emissions in Turkey: A Bootstrap ARDL Approach, *Renewable Energy*, 171, 1236-1245.
- Zabaniotou, A. A., Kantarelis, E. K., Theodoropoulos, D. C., (2008). Sunflower Shells Utilization For Energetic Purposes In An Integrated Approach Of Energy Crops: Laboratory Study Pyrolysis And Kinetics, *Bioresource Technology*, 99(8), 3174-3181.
- Zhang, H., Han, L., Dong, H., (2021). An Insight to Pretreatment, Enzyme Adsorption and Enzymatic Hydrolysis of Lignocellulosic Biomass: Experimental and Modelling Studies, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 140, 110758.
- Zhao, H., Ezech, C. I., Yin, S., Xie Z., Pang, C. H., Zheng, C., Gao, X., Wu, T., (2020). MoO₃-adjusted &-MnO₂ Nanosheet For Catalytic Oxidation of Hg⁰ to Hg⁺², *Applied Catalysis B: Environmental*, 263, 117829.
- Zheng, Y., Zhao, J., Xu, F., Li, Y., (2014). Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Enhanced Biogas Production, *Progress in Energy and Combustion Science*, 42, 35-53.
- Zhou, S., Xue, Y., Cai, J., Cui, C., Ni, Z., Zhou, Z., (2021). An Understanding For Improved Biomass Pyrolysis Toward a Systematic Comparison of Different Acid Pretreatments, *Chemical Engineering Journal*, 411, 128513.



ÖZGEÇMİŞ

İlk ve orta öğrenimini Bursa’da tamamladı. 2012 yılında girdiği Yalova Üniversitesi Kimya ve Süreç Mühendisliği Bölümü’nden 2020 yılında mezun oldu. 2020 yılından beri Yalova Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı’nda yüksek lisans yapmaktadır.

TEZDEN TÜRETİLEN YAYIN ve ESERLER

Karakoyun Ö., Gözke G., The Effect Of Pretreatment On The Pyrolysis Characteristics Of Sunflower Seed Hulls, 8. Uluslararası Fen Bilimleri Kongresi, 13-14 Mayıs 2022, Kocaeli, Türkiye

