

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ



**BENİN'DE CASSAVA VE YAM BİTKİLERİ ATIKLARININ
BİYOENERJİ POTANSİYELİNİN ARAŞTIRILMASI**

Soliath FASSASSI

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ARALIK 2024

ANTALYA

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ



**BENİN'DE CASSAVA VE YAM BİTKİLERİ ATIKLARININ
BİYOENERJİ POTANSİYELİNİN ARAŞTIRILMASI**

Soliath FASSASSI

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ARALIK 2024

ANTALYA

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BENİN'DE CASSAVA VE YAM BİTKİLERİ ATIKLARININ
BİYOENERJİ POTANSİYELİNİN ARAŞTIRILMASI

Soliath FASSASSI
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

Bu tez Akdeniz Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Proje birimi
tarafından FYL-2024-6435 nolu proje ile desteklenmiştir

ARALIK 2024

Evrak Tarih ve Sayısı: 23.12.2024-624

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BENİN'DE CASSAVA VE YAM BİTKİLERİ ATIKLARININ
BİYOENERJİ POTANSİYELİNİN ARAŞTIRILMASI**

Soliath FASSASSI
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Bu tez 17/12/2024 tarihinde jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Hasan MERDUN (Danışman)
Prof. Dr. Aslı Seyhan ÇİĞGIN
Prof. Dr. Murat ERTAŞ

ÖZET

BENİN'DE CASSAVA VE YAM BİTKİLERİ ATIKLARININ BİYOENERJİ POTANSİYELİNİN ARAŞTIRILMASI

Soliath FASSASSI

Yüksek Lisans Tezi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Hasan MERDUN

Aralık 2024; 71 sayfa

Bu tez, Benin'de üretilen cassava ve yam bitkisi atıklarının enerji potansiyelini araştırmayı amaçlamıştır. Bu bağlamda, ilk olarak cassava, yam, kömür ve bunların karışımlarının termal davranışları termogravimetrik analiz (TGA) kullanılarak azot gazı ortamında 10, 20 ve 40 °C dk⁻¹ ısıtma hızında (β) ve atmosferik basınçta analiz edilmiştir. Ardından, TGA verileri FWO ve KAS modelleri kullanılarak kinetik ve termodinamik analiz için kullanılmıştır. İkinci olarak, cassava, yam ve bunların karışımı için sıcaklık (T) ve taşıyıcı gaz akış hızı (TGAH) gibi hızlı piroliz proses parametreleri, Merkezi Kompozit Tasarım (MKT) ile Cevap Yüzey Yöntemi (CCY) kullanılarak Bio-Yağ Verimi (BYV) maksimize etmek için optimize edilmiştir.

TG ve DTG eğrileri, hammaddelerin ilk kütle kaybını nem içeriğini gösteren 200 ila 250°C arasında göstermiştir. İkinci kütle kaybı 430 ila 530°C arasındadır ve yaklaşık %50-60'a karşılık gelmektedir. TG eğrilerine göre, cassava, yam ve karışımlarının bozunmaları yaklaşık 400-700°C arasında gerçekleşmiştir. Kömür ise 600 ila 700°C arasında kademeli kütle kaybı ile ~600°C'ye kadar sabit kalmıştır. Cassava, FWO ve KAS modelleri için sırasıyla 124,28 ve 121,20 kJ mol⁻¹ gibi nispeten düşük E_a sergilemiştir. FWO modeli için, yam'ın ortalama E_a değeri 129,15 kJ mol⁻¹ ile biraz daha yüksek ve KAS modelinin ortalama E_a değeri ise 126,53 kJ mol⁻¹'dir. Kömür için, her iki model de özellikle yüksek α (0,9) değerinde daha yüksek E_a göstermiştir; FWO için 384,34 kJ mol⁻¹ ve KAS için 387,26 kJ mol⁻¹ değerine ulaşmıştır; bu da onun daha sonraki aşamalarda daha fazla piroliz enerjisi gerektirdiği anlamına gelmektedir. Biyokütlenin hızlı pirolizi için optimum koşullar cassava ve yam için 400°C, cassava ve yam için sırasıyla 200 mL dk⁻¹ ve 500 mL dk⁻¹ olarak belirlenmiştir. En yüksek BYV %47,83 ile karışımda 460°C ve 300 mL dk⁻¹'daki hızlı piroliz şartlarında elde edilmiştir. 200, 500 ve 300 mL dk⁻¹ TGAH'da elde edilen bio-yağ numunelerinin bileşikleri analiz edildiğinde, 300 mL dk⁻¹ hızlı piroliz uygulaması sonucunda elde edilen biyo-yağın daha dengeli hidrokarbon ve asit içeriğine sahip olduğu belirlenmiştir. Genel olarak, cassava ve yam için optimum parametre değerleri, biyoyakıt veya değerli kimyasallar üretmek için uygun görünmektedir.

ANAHTAR KELİMELE: Biyokütle, Biyo-yağ, Cassava, Cevap Yüzey Yöntemi, Hızlı piroliz, Yam.

JÜRİ: Prof. Dr. Hasan MERDUN

Prof. Dr. Aslı Seyhan ÇİĞGIN

Prof. Dr. Murat ERTAŞ

ABSTRACT

INVESTIGATION OF BIOENERGY POTENTIAL OF CASSAVA AND YAM CROPS WASTES IN BENIN

Soliath FASSASSI

MSc. Thesis in Environmental Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Hassan MERDUN

December 2024; 71 pages

This thesis aimed to investigate the energy potential of cassava and yam crop wastes produced in Benin. In this context, firstly, the thermal behavior of cassava, yam, coal, and their blends was analyzed by using thermogravimetric analysis (TGA) in a nitrogen gas environment at a heating rate (β) of 10, 20, and 40 °C min⁻¹ and atmospheric pressure. Then, the TGA data was used for kinetic and thermodynamic analysis using FWO and KAS models. Secondly, fast pyrolysis process parameters such as temperature (T) and carrier gas flow rate for cassava, yam, and their blend were optimized to maximize bio-oil yield using Response Surface Methodology with Central Composite Design.

The TG and DTG curves showed first mass loss of feedstocks between 200 and 250°C, which indicates moisture content. The second mass loss was between 430 and 530°C, accounting for about 50-60%. Based on TG curves, degradation for cassava, yam, and their blends was approximately between 400-700°C. Whereas coal stayed stable until ~ 600°C, with gradual mass loss from 600 to 700°C. Cassava exhibited relatively low E_a of 124.28 and 121.20 kJ mol⁻¹ for FWO and KAS models respectively. For the FWO model, the mean E_a of yam was slightly higher at 129.15 kJ mol⁻¹ and the KAS model had a mean E_a of 126.53 kJ mol⁻¹. For coal, both models showed a higher E_a , particularly at high α (0.9), where E_a reached 384.34 kJ mol⁻¹ for FWO and 387.26 kJ mol⁻¹ for KAS, signifying more energy-demanding pyrolysis at later stages. The optimum conditions for fast pyrolysis of biomass were determined as 400°C, with 200 mL min⁻¹ for cassava and 500 mL min⁻¹ for yam. The highest bio-oil yield of 47.83% was obtained in the fast pyrolysis of biomass blend at 460°C and 300 mL min⁻¹. When the compounds of bio-oil samples obtained at carrier gas flow rate of 200, 500, and 300 mL min⁻¹ were analyzed, it was determined that the bio-oil had more balanced hydrocarbon and acid content as a result of the application of fast pyrolysis at 300 mL min⁻¹. In general, using optimized parameter values for cassava and yam appears to be suitable for producing biofuels or valuable chemicals.

KEYWORDS: Biomass, Bio-oil, Cassava, Fast Pyrolysis, Response Surface Methodology, Yam.

JURY: Prof. Dr. Hasan MERDUN

Prof. Dr. Aslı Seyhan ÇİĞGIN

Prof. Dr. Murat ERTAŞ

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tezim olan bu bilimsel yolculukta beni yönlendiren, tezin hem teorik hem de deneysel çalışmaları boyunca beni motive eden ve bana destek olan değerli danışman hocam sayın Prof. Dr. Hasan MERDUN'a,

Yüksek lisans tezi kapsamında yapılan karakterizasyon ve optimizasyon çalışmalarında tecrübelerini esirgemeyerek bana destek veren sayın Prof. Dr. Aslı Seyhan ÇİĞGİN'a,

Yüksek lisans tez çalışmaları sürecinde bilgi ve tecrübeleri ile beni destekleyen sayın Öğr. Gör. Dr. İsmail Veli SEZGİN'e,

Türkiye'deki Akdeniz Üniversitesi'nde bana yüksek lisans yapma fırsatı veren YTB'ye,

Babam FASSASSI Osseni'ye, annem SALGATE Josephine'e ve özellikle hem mesleki hem de diğer konularda her zaman bana destek olan amcam FASSASSI Djelilou'ya teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
ÖNSÖZ	iii
İÇİNDEKİLER	iv
AKADEMİK BEYAN	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK TARAMASI.....	3
2.1. Enerji.....	3
2.1.1. Dünya'da enerji	3
2.1.2. Yenilenebilir Enerji Kaynakları	3
2.2. Biyokütle Enerjisi	5
2.2.1. Biyokütle bileşenleri	5
2.2.2. Biyokütle kaynakları	7
2.3. Biyokütle Dönüşüm Teknolojileri	7
2.3.1. Biyokimyasal dönüşüm	8
2.3.2. Termokimyasal dönüşüm	9
2.4. Piroliz.....	9
2.5. Hızlı piroliz	11
2.6. Biyokütlenin Hızlı Piroliz Üzerine Çalışmalar	12
3. MATERYAL VE METOT.....	14
3.1. Materyal	14
3.2. Metot.....	14
3.2.1. Hammadde karakterizasyonu.....	14
3.2.2. Termogravimetrik analiz	18
3.2.3. Hızlı piroliz parametrelerinin optimizasyonu	20
3.2.4. Cevap yüzeyi yöntemi (CYY)	21
3.2.5. Hızlı piroliz deneyleri.....	24
3.2.6. Biyo-yag analizi	24
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	25
4.1. Hammadde Karakterizasyonu	25

4.2. Termogravimetrik Analiz (TGA)	27
4.3. Hızlı Piroлиз Parametrelerinin Optimizasyonu	53
4.4. Biyo-yağ Analizi	58
5. SONUÇLAR.....	64
6. KAYNAKLAR.....	66
ÖZGEÇMİŞ	



AKADEMİK BEYAN

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Benin’de cassava ve yam bitkileri atıklarının biyoenerji potansiyelinin araştırılması” adlı bu çalışmanın, akademik kurallar ve etik değerlere uygun olarak yazıldığını belirtir, bu tez çalışmasında bana ait olmayan tüm bilgilerin kaynağını gösterdiğimi beyan ederim.

17/12/2024

Soliath FASSASSI



SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

°C : Santigrat derece

cm³ : Santimetre küp

dk : Dakika

g : Gram

K : Kelvin

m³ : Metreküp

MJ : Megajul

mL : Mililitre

mm : Milimetre

R² : Regresyon katsayısı

s : Saniye

α : Dönüşüm oranı

β : Isıtma oranı

Kısaltmalar

A : Ön-eksponansiyel faktör

BYV : Bio-yağ verimi

C : Karbon

CCY : Cevap Yüzey Yöntemi

CFC : Kloroflorokarbonlar

CH₄ : Metan

CO₂ : Karbondioksit

DSC : Diferansiyel Tarama Kalorimetrisi

DTG : Diferansiyel Termogravimetri

DTG _{max}	: Maksimum kütle kaybı
E _a	: Aktivasyon enerjisi
FTIR	: Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi
FWO	: Flynn-Wall-Ozawa
GC-MC	: Gaz kromatografisi Kütle Spektrometrisi
GHG	: Sera gazı
H	: Hidrojen
HHV	: Isıl değeri
IEA	: Uluslararası Enerji Ajansı
KAS	: Kissenger-Akahira-Sunose
KK	: Kütle kaybı
LB	: Lignoselülozik biyokütle
MKT	: Merkezi Kompozit Tasarım
N	: Azot
NI	: Nem İçeriği
NK	: Nihai Kalıntı
NO _x	: Azot oksit
PB	: Partikül Boyutu
S	: Sülfür
SO _x	: Kükürt oksit
TG	: Termogravimetri
TGA	: Termogravimetrik Analiz
TGAH	: Taşıyıcı Gaz Akış Hızı
ΔG	: Gibbs serbest enerjisi
ΔH	: Entalpi
ΔS	: Entropi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Yenilenebilir enerji kaynakları (Nurulhude 2018).....	4
Şekil 2.2. Lignoselülozik biyokütlenin yapısı (Sankaran vd. 2021).....	6
Şekil 2.3. Biyokütle kaynakları (Elif 2019)	7
Şekil 2.4. Biyokütle dönüşüm teknolojileri (Gökçe 2022)	8
Şekil 3.1. Bu çalışmada kullanılan tarımsal atıklar	15
Şekil 3.2. Atıkların öğütülmesi ve elenmesi	15
Şekil 3.3. Numuneleri tartmak için terazi	16
Şekil 3.4. Hızlı piroliz deney sistemi.....	24
Şekil 4.1: Cassava, yam, kömür ve bunların karışımlarının farklı ısıtma hızlarında pirolizinin TG ve DTG eğrileri.....	28
Şekil 4.2. Beş farklı ısıtma hızında biyokütleden ve biyokütleye ısı akışını gösteren DSC eğrileri.....	32
Şekil 4.3. Farklı ısıtma hızlarında cassava, yam, kömür ve bunların karışımlarının pirolizi için kütle dönüşüm derecesi ve sıcaklık arasındaki ilişki	35
Şekil 4.4: FWO ve KAS yöntemlerini kullanarak farklı dönüşüm oranları (α) için biyokütlenin aktivasyon enerjisini hesaplamak için doğrusal uyum grafiği.	43
Şekil 4.5. Cassava (üstte), yam (ortada) ve bunların karışımlarının (altta) FTIR spektrumları.	51
Şekil 4.6. Cevap yüzey yöntemi kullanılarak cassava ve yam karışımının hızlı pirolizinden elde edilen biyoyağ verimi.....	53
Şekil 4.7. Ölçülen ve model tarafından öngörülen biyo-yag verimleri	55
Şekil 4.8. Bağımsız değişkenlerin cevap değişkeni veya biyo-yag verimi üzerindeki etkilerini gösteren cevap yüzeyi 3D grafikleri ve kontur grafikleri	56

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1. Termogravimetrik analiz deney planı	19
Çizelge 3.2. Hızlı piroliz deneyler için seçilen değişkenlerin seviyeleri	21
Çizelge 3.3. Hızlı piroliz prosesi parametre optimizasyonu için Design Expert® tarafından önerilen CYY deney setleri.....	23
Çizelge 4.1. Hammadde karakterizasyon analizi	25
Çizelge 4.2. Farklı ısıtma hızlarında cassava, yam ve bunların karışımlarının pirolizi sırasında ayrışmanın farklı aşamalarındaki kütle kayıplarıyla ilişkili karakteristik sıcaklıklar	29
Çizelge 4.3. Piroliz sırasında kütle kaybı, kütle kaybı oranı ve kömürün deneysel ve hesaplanan değerleri arasındaki sapma	37
Çizelge 4.4. Cassava, yam, ve kömür pirolizi için farklı kinetik modellerle hesaplanan kütle dönüşüm derecesindeki aktivasyon enerjileri	38
Çizelge 4.5. Cassava ve yam 25:75, 50:50, 75:25 (%:%) karışımlarının pirolizi için hesaplanan aktivasyon enerjileri.....	39
Çizelge 4.6. Cassava: yam (%50:%50) ile kömürün 25:75, 50:50, 75:25 (%:%) karışımlarının pirolizi için hesaplanan aktivasyon enerjileri	40
Çizelge 4.7. Cassava, yam ve kömürün pirolizi için hesaplanan termodinamik parametreler	45
Çizelge 4.8. Cassava ve yam 25:75, 50:50, 75:25 (%:%) karışımlarının pirolizi için hesaplanan termodinamik parametreler	46
Çizelge 4.9. Cassava: yam (%50:%50) ile kömürün 25:75, 50:50, 75:25 (%:%) karışımlarının pirolizi için hesaplanan termodinamik parametreler	47
Çizelge 4.10. ANOVA testi sonuçları	55
Çizelge 4.11. Hızlı piroliz parametrelerinin optimizasyonundan elde edilen ölçülen ve model tarafından öngörülen değerler	57
Çizelge 4.12. Biyoyağ elementel analizi.....	58
Çizelge 4.13. Cassava'dan elde edilen biyo-yagın GC-MS analizi.....	60
Çizelge 4.14. Yam'dan elde edilen biyo-yagın GC-MS analizi.....	62
Çizelge 4.15. Cassava ve yam karışımından elde edilen biyo-yagın GC-MS analizi	63

1. GİRİŞ

Enerji, sosyal ve ekonomik kalkınmanın temel kaynaklarından biridir. Dünyada büyük ölçüde yenilenemeyen (fosil) enerji kaynaklarının kullanılıyor olması çevre sorunlarını önemli ölçüde artırmıştır (Bilgen vd. 2008). Küresel nüfusun 2050 yılında 9 milyara ulaşacağı ve enerji kaynaklarına olan talebin artacağı öngörülmektedir.

Bu nedenle çevresel etkileri düşük olan yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelim her açıdan olumludur. Yenilenebilir enerji kaynaklarına dayalı teknolojiler, kaynakların sürdürülebilirliği nedeniyle sınırsız kullanım olanağı sağlamasının yanı sıra temiz emisyon değerleri ile sera gazı (GHG) sorununa da çözüm getirmektedir. *Biyokütle*, yakıtların ve çoğu tüketim malının üretiminde önemli bir bileşen olan karbonlu yenilenebilir bir kaynak olarak tanımlanabilir. Biyokütle yakıldığında, karbondioksit (CO₂) doğal döngüde fotosentez yoluyla tekrar biyokütleye dönüştürülür. Fosil yakıtların aksine biyokütle, atmosferdeki CO₂ azaltma ve yenileme döngüsü üzerindeki etkisi nedeniyle sürdürülebilir ve yenilenebilir bir enerji kaynağı olarak kullanılabilir. Biyokütle, dünya çapında hem gelişmiş hem de gelişmekte olan ekonomiler için modern toplumların enerji ihtiyaçlarına katkıda bulunma potansiyeli en yüksek yenilenebilir enerji kaynağı olarak kabul edilmektedir. Bu nedenle, yenilenebilir enerji kaynaklarının kısa sürede dünyanın enerji talebini karşılayacak şekilde geliştirilmesinin umut verici olması, bu alandaki faaliyet ve politikaları hızlandırmaya başlamıştır (REN21 2012).

Afrika'nın ve özellikle Benin'in sosyo-ekonomik ilerlemesi, enerji üretimi ve kullanımından büyük ölçüde etkilenmektedir. Afrika, önemli miktarda keşfedilmemiş biyokütle kaynaklarına, özellikle de tarımsal kalıntılara sahiptir. Biyokütle değer zincirinin olmaması, sürdürülebilir biyoenerjinin geliştirilmesinde önemli bir zorluk teşkil etmektedir. Hammaddelerin, özellikle de organik atık kaynaklarının ve teknolojilerinin mevcudiyetinin daha iyi anlaşılmasına ihtiyaç vardır. Atıkların etkin yönetimi, çevresel sürdürülebilirlik girişimlerinin etkinliğini değerlendirmek için çok önemli bir ölçüt olarak tanımlanmıştır.

Biyokütle, dünya üzerinde bulunan organik bazlı canlı bir kaynaktır. Bitkiler fotosentez süreciyle sürekli olarak biyokütle üretmekte (Goyal ve ark. 2008). Dünyaya gelen enerjinin yaklaşık %1-2'si biyokütleye dönüştürülmekte ve karbonhidrat olarak depolanmaktadır. Fotosentez sırasında üretilen organik maddelerin yanmasıyla açığa çıkan CO₂ daha önce bu maddelerin oluşumunda kullanıldığından biyokütleden enerji üretiminde çevre sera etkisi açısından korunmuş olmakta (Aksoy ve Acaroğlu 1994).

Tarımsal atıkların biyokütle kaynağı olarak kullanımı son yıllarda daha fazla dikkat çekmektedir. Biyokütle kaynaklarından katı, sıvı ve gaz yakıtlar elde etmek için çeşitli dönüşüm yöntemleri uygulanmaktadır. Dört temel termokimyasal yöntem; yakma, piroliz, gazlaştırma ve sıvılaştırma (Bridgwater 2006). Tarımsal bir atık olarak cassava rizomlarının yüksek uçucu içeriği ve kalorifik değerleri, piroliz gibi termokimyasal dönüşüm süreçleri için iyi bir hammadde kaynağıdır (Nurhidayah ve ark. 2012). Termokimyasal yöntemlerden biri olan pirolizin avantajı, hava kirliliğine neden olabilecek CO₂, kükürt ve azot emisyonlarının milyon ton olarak düşük olması ve sonuç olarak elde edilmek istenen ürün türüne göre proses parametrelerinin ayarlanabilmesidir. Piroliz türlerinden biri olan hızlı pirolizin biyo-kömür, biyo-yağ ve gaz karışımı gibi farklı ürünleri bulunmaktadır.

Bu ürünlerin dağılımı hızlı piroliz parametrelerinden etkilenir. Bu parametreler, bu ürünlerden herhangi birinin optimum verimini elde etmek için optimize edilebilir. Optimizasyon için en yaygın kullanılan deneysel tasarımlardan biri, zaman, yer ve hammadde tasarrufu sağlaması nedeniyle geleneksel tek parametrelili optimizasyondan daha avantajlı olan Cevap Yüzeyi Yöntemidir (CCY) (John et al. 2007). Ayrıca, termal davranış analizi, bir biyokütle hammaddesinin ayrıştırılması sırasında optimum hızlı piroliz sıcaklığının (T) belirlenmesi için önemlidir. Termogravimetrik analizin (TGA) cassava bitkisi kalıntıları tarafından sunulan karmaşık organik bileşiklerin termal davranışını araştırmak için uygun bir yöntem olduğu kanıtlanmıştır (Cintia 2019).

Cassava bitkisinin biyoenerji üretimi için hammadde kaynağı olarak potansiyelini araştırmaya yönelik çalışmalar literatürde sınırlıdır. Çalışmalar kapsamında “Cassava ve Yam”, “piroliz”, “biyoyağ”, “biyo-kömür” anahtar kelimeleri kullanılarak yapılan araştırmalarda herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bununla birlikte, benzer biyokütle türlerini birleştiren çalışmalar mevcuttur. Örneğin, Lagoué (2020) millet ve sida biyokütlelerinin hızlı pirolizini araştırmıştır. Benin’de en çok yetiştirilen kök ve yumrular olan cassava ve yam bitki atıklarının enerji üretimi için biyokütle kaynağı olarak kullanılması araştırmaya değer bir alandır. Bu bağlamda, bu çalışma Benin’de üretilen cassava ve yam bitki atıklarının enerji potansiyelini araştırmayı amaçlamaktadır. Özellikle, hızlı piroliz sırasında bu atıkların kullanımından kaynaklanan ürünlerin dağılımı belirlenecek ve bir biyoyakıt olarak BYV araştırılacaktır. Hızlı piroliz uygulamasından önce, bu atıkların termal davranışı TGA ile araştırılacaktır. BYV maksimize eden hızlı piroliz proses parametrelerinin optimum değerlerini belirlemek için CCY de uygulanacaktır.

Bu nedenle, bu çalışmanın amaçları şunlardır:

- Benin’deki cassava ve yam bitki atıklarının hızlı piroliz prosesi ile değerlendirirken çevrenin korunması.
- Cassava ve yam bitki atıklarının termal davranışını analiz etmek.
- Bu atıkların enerji potansiyelini ve ürün dağılımını araştırmak.
- CYY aracılığıyla atıktan BYV elde edilmesini maksimize eden hızlı piroliz parametre değerlerinin optimize edilmesi.

Hava, su ve toprak kirliliği açısından ciddi çevre sorunları oluşturan bu atıklar, günümüzde yaygın olarak kullanılan hızlı piroliz prosesi ile enerji (biyo-yağ) üretilerek ve atık bertarafı sonucunda ülke ekonomisine önemli katkılar sağlayacaktır. Tarımsal atıkların hızlı pirolizi ile üretilen biyo-yağdan katma değerli kimyasalların üretimine yönelik laboratuvar ölçekli bir çalışmada veri üretilecektir. Hızlı piroliz ile elde edilecek biyo-yağın kalitesinin incelenmesi için de veri üretilecektir.

2. KAYNAK TARAMASI

2.1. Enerji

Yaklaşık 400 bin yıl önce insanlar tarafından sürtünme kuvveti yoluyla ateşin keşfedilmesinden bu yana, yanıcı maddeler çeşitli işlemler için gerekli olmuştur. Yanma sonucu ortaya çıkan ısı enerjisinin ilk kullanım alanları yemek pişirme ve ısınma olmuştur. Enerjinin belirli görevleri yerine getirme yeteneği daha sonra sanayileşme nedeniyle keşfedilmiş, ancak bu enerji dönüşümlerinden tam olarak yararlanılamamıştır. Geliştirilen sistemler sayesinde enerji dönüşümleri arasındaki açıklar artık en aza indirilmiştir. 18'inci yüzyıldaki Sanayi Devrimi dünya çapında enerji talebinin artmasına yol açmıştır. Artan enerji talebi nedeniyle kömür, petrol ve doğal gaz gibi fosil yakıtlar birincil enerji kaynağı olarak sıklıkla kullanılmaktadır.

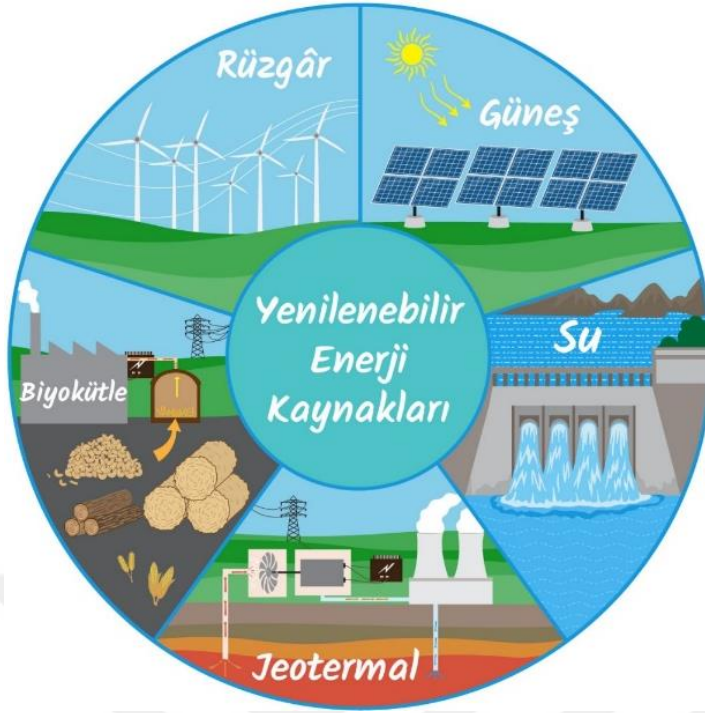
2.1.1. Dünya'da enerji

Teknoloji, eğitim, sanayileşme, sağlık ve diğer birçok sektörün ilerlemesi enerjiye bağlıdır. Son zamanlarda, sınırlı doğalarına ve ürettikleri zararlı emisyonlara rağmen fosil yakıtlar kullanılmaktadır. Küresel nüfusun 2050 yılına kadar 9 milyara ulaşacağı öngörüldüğünde ve hem geleneksel hem de yenilenebilir enerji kaynaklarına olan talep artacaktır. Uluslararası Enerji Ajansı (IEA) 2021 raporunda, toplam enerji talebinin 2040 yılına kadar %21 artacağını öngörmektedir. Küresel nüfusun 2022'de 8 milyarın altında iken 2030'da 8,5 milyarın üzerine çıkması beklenmektedir. Enerji verimliliğinde sürekli iyileştirmeler olmasaydı, dünya bugün ürettiğinin iki katı enerjiye ihtiyaç duyacaktı.

Fosil yakıtlar şu anda küresel birincil enerji talebinin %80'inden fazlasına katkıda bulunmaktadır (Michael 2013). Fosil yakıtlardan enerji üretmek için kullanılan süreçlerden kaynaklanan atmosferik kirlilik, küresel ısınma ve iklim değişikliği, düzensiz yağış, aşırı soğuk veya sıcak, yerleşim alanlarını kaplayan duman ve asit yağmuru gibi çevresel sorunlar yaratmaktadır (Goyal vd. 2008). Ayrıca hem çevre hem de insan sağlığı açısından birincil enerji kaynaklarının kullanımıyla ilgili artan riskler söz konusudur. Bu yakıtların yanması sonucunda CO₂, metan (CH₄), azot oksit (NO_x), kükürt oksit (SO_x) ve kloroflorokarbonlar (CFC'ler) gibi sera gazları (GHG'ler) ortaya çıkmakta ve bunların atmosferi terk etmesi uzun zaman almaktadır. Bunun nedeni, bu gazların atmosfere serbestçe karışması ve T ve basınçtaki değişimlere göre değişmemesidir. Fosil enerji kaynaklarıyla ilgili temel sorunlar; i) sınırlı kaynakların tükenmesi, ii) küresel ısınma ve iklim değişikliğine neden olması, iii) kaynakların heterojen coğrafi dağılımıdır (Serrano-Ruiz ve Dumesic 2012). Dolayısıyla, bu sorunlar birçok ülkeyi yenilenebilir enerji kaynakları gibi çevre dostu yeni kaynaklar aramaya yöneltmiştir.

2.1.2. Yenilenebilir Enerji Kaynakları

Yenilenebilir enerji, devam eden doğal süreçler kullanılarak üretilen ve kendisini üretmek için kullanılan kaynaklardan daha hızlı bir şekilde yenileyebilen enerji olarak bilinir. Başka bir deyişle, doğal süreçlerle üretildiği için kaynağı sürdürülebilirdir ve çevresel etkisi minimum düzeydedir. Fosil yakıtlara olan bağımlılığın azaltılmasında en önemli rolü yenilenebilir enerji kaynakları oynamaktadır (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. Yenilenebilir enerji kaynakları (Nurulhude 2018)

Güneş enerjisi, Dünya'ya ulaşan güneş radyasyonu olarak tanımlanır. En kolay bulunabilen enerji kaynağıdır. Güneş, dünyanın güç istasyonu ve gezegenimizdeki tüm enerjinin kaynağıdır. Güneş enerjisi, tüm bitkiler, hayvanlar ve insanlar için dünya'daki yaşamı sürdüren enerji gücüdür. Tüm toplumların gelecekte temiz, bol enerji kaynaklarına olan ihtiyaçlarını karşılamaları için zorlayıcı bir çözüm sunmaktadır (Prasad ve ark. 2017).

Rüzgâr enerji teknolojisi, hava hareketinde bulunan enerjiyi yakalama yeteneğine dayanır. Rüzgâr gücü, bu kinetik enerjinin çıkarılma oranını ölçer. Rüzgâr gücü aynı zamanda hareket eden hava tarafından taşınan kinetik enerji akışının oranıdır. Hareket hem enerjinin kaynağı hem de taşınma aracı olduğundan, rüzgâr enerjisi çıkarma verimliliği, yeterli bir akışı korurken rüzgârı yavaşlatma dengesidir (Kalmikov ve Alex 2017).

Hidroelektrik, akan su tarafından üretilen güçtür. En uygun ve aynı zamanda verimli enerji kaynaklarından biridir. Hidroelektrik verimli bir yenilenebilir enerji kaynağıdır ve gelecekteki enerji üretimi ihtiyaçları için küçümsenemeyecek çeşitli potansiyel uygulamalara sahiptir (Kundu vd. 2020).

Jeotermal enerji genel olarak "yeraltında depolanan, içerdiği herhangi bir akışkan da dahil olmak üzere, çıkarılmaya ve enerji ürünlerine dönüştürülmeye müsait termal enerji" olarak tanımlanmaktadır. Jeotermal enerjideki ısı kaynağı, dünyanın iç ısısından gelmektedir (Cerrutti 2020). Dünyanın çekirdeğinden gelen ısı, uygulanabilir, verimli ve sürdürülebilir bir şekilde erişildiği takdirde neredeyse sınırsız bir yenilenebilir enerji kaynağı sunabilir. Hava durumu ve mevsimsel değişikliklerden etkilenmeyen

yenilenebilir bir enerji kaynağıdır ve bu nedenle istikrarlı bir baz yük kapasitesi üretebilir (Rozanne vd. 2022). Buhar ve sıcak su boruları ile elektrik üretmek veya evleri ısıtmak için kullanıldığı enerji santrallerine taşınır. Jeotermal enerji uygun maliyetli, güvenilir, sürdürülebilir ve çevre dostudur, ancak tarihsel olarak tektonik plaka sınırlarına yakın alanlarla sınırlı kalmıştır (Igwe 2021).

Biyoenjerji çok yönlü bir enerji sistemidir. Çok sayıda hammadde, teknoloji yolu ve nihai ürün biyokütlenin enerjiye dönüşümünü kapsamaktadır. Biyoenjerjinin genel enerji karışımındaki önemi göz önüne alındığında, biyoenjerjinin potansiyel faydaları hakkında farkındalık eksikliği nedeniyle sektör dikkat çekmemiştir (Küresel Biyoenjerji İstatistikleri 2022). Buna rağmen biyoenjerji, nihai enerji tüketiminin yaklaşık %12'sine katkıda bulunan en büyük yenilenebilir enerji kaynağı olmaya devam etmektedir. Enerji üretimi ve ısıtma, pişirme ve ulaşım dahil olmak üzere son kullanımlar için kullanılabilir.

2.2. Biyokütle Enerjisi

Çevrenin korunması ve sürdürülebilir kalkınmaya verilen önemin artması, özellikle biyo-enerjiye odaklanarak yenilenebilir enerjilere yönelik küresel bir ilgi yaratmıştır. Şu anda biyoenjerjinin yarısından fazlası binalarda ve sanayide pişirme ve ısıtma için kullanılmaktadır. 2020 yılında biyoenjerji, %8'i modern biyoenjerji biçimlerinden ve %12'si geleneksel biyokütle kullanımından olmak üzere toplam ısı tüketiminin yaklaşık %20'sini sağlamıştır (IRENA 2022).

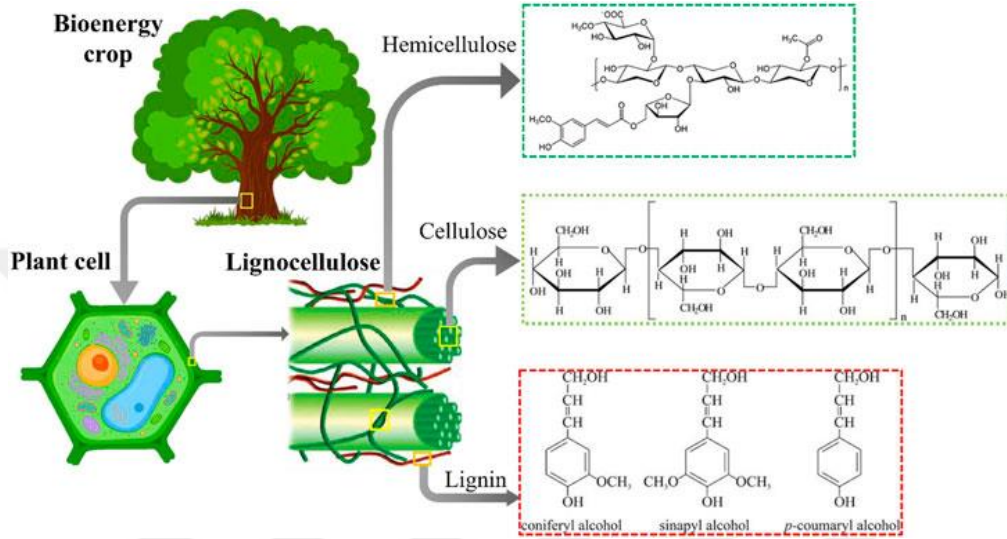
Biyoenjerji, odunsu biyokütle (örneğin ormancılık ve tarımsal artıklar) ve diğer organik malzemeler ve atıklar gibi biyolojik olarak ayrıştırılabilir ve parçalanabilir malzemeler kullanılarak elektrik enerjisinin üretildiği enerjidir. Bu organizmalardan elde edilen enerji hem doğrudan hem de dolaylı yöntemlerle kullanılabilir enerjiye dönüştürülebilir. Biyokütle, doğrudan yanma yoluyla ısı üretimi için kullanıma potansiyeline sahiptir veya dolaylı kullanım için çeşitli yöntemlerle biyoyakıtla dönüştürülebilir (Mohammed 2021).

Biyoenjerjinin ana formları biyoyakıtlar, biyogüç ve biyo-ürünlerdir. Biyogaz, biyoetanol ve biyodizel gibi biyoyakıtlar yenilenebilir olarak kabul edilir çünkü bitkiler enerjilerini güneşten elde ettikleri için kaynakları tükenmez. Enerji talebimizi karşılamak için mevcut olan çeşitli kaynaklardan biridir ve sıfıra yakın emisyon geçişinde karbonsuzlaştırmanın önemli bir ayağıdır.

2.2.1. Biyokütle bileşenleri

Biyokütle, selüloz, hemiselüloz ve lignin içeren bitki ve hayvan atıkları olarak tanımlanabilir. Bunlar ağaçlar, orman atıkları, odunsu ve otsu bitkiler, hayvan dışkıları, katı atıklar ve çöpler, endüstriyel atıklar, atık sular ve insan atıklarıdır (Komiya vd. 2014). Biyokütlenin element bileşimi (% kuru ağırlık) %51 karbon (C), %42 oksijen (O), %5 hidrojen (H), %0,9 azot (N) ve %0,01-2 klor (Cl) içerir (Bolyos vd. 2009). Ayrıca biyokütle, selüloz, hemiselüloz, lignin, ekstraktifler (yağlar, proteinler, nişastalar, şekerler, zamlar, reçineler vb.) ve inorganikler (kül, Ca, Mg, Na, K, Al, Si vb. metaller) içeren herhangi bir lignoselüloz, nişasta ve trigliserit içeren yapıdır (Bridgwater ve Grassi 1991).

Bitki kökenli biyokütle lignoselülozik bir yapıya sahiptir ve ortalama %40-50 selüloz, %20-30 hemiselüloz, %20-25 lignin ve %1-5 kül içerir (McKendry 2002). Sankaran vd. (2021), lignoselülozun yapısal işlevselliği şu şekilde açıklamıştır; selüloz hücre duvarlarının yapısını oluştururken, hemiselüloz kovalent bağlanma yoluyla selülozik olmayan ve selülozik polimerler arasındaki çapraz bağlanmaya yardımcı olur (Şekil 2.2). Lignoselülozik biyokütle (LB), esas olarak polisakkaritlerden (selüloz ve hemiselülozlar) ve aromatik bir polimerden (lignin) oluşan bol ve yenilenebilir bir kaynaktır (Zoghلامي ve Paës 2019).



Şekil 2.2. Lignoselülozik biyokütlenin yapısı (Sankaran vd. 2021)

Selüloz, doğal olarak oluşan en yaygın polimerdir. Bitki dokularının temel bileşeni ve odunsu türler de dahil olmak üzere tüm yüksek bitkilerde hücre zarının ana bileşenidir. Kimyasal açıdan bakıldığında selüloz kavramı, değişken sayıda D-glukoz biriminin yoğunlaşması sonucu ortaya çıkan ve ham formülle temsil edilebilen fibriller yapıya sahip doğal bir polisakkarit anlamına gelmektedir: $(C_6H_{10}O_5)_n$ (Flavius ve Butnariu 2022). PCC Group'a (2023) göre bitki hücre duvarlarının bileşimi oldukça basittir: β -1,4-glikozidik bağlarla bağlanmış ve karakteristik, katlanmış zincirler oluşturan bir monosakkarit, D-glukoz kalıntıları içerir. Selüloz, yapısını oluşturmak için iç içe geçmiş hem kristalin hem de amorf bölgelere sahiptir (Singhvi vd. 2019).

Hemiselüloz, lignoselülozik biyokütlenin doğal olarak en bol bulunan ikinci yenilenebilir bileşenidir (Rao vd. 2023). Ne selüloz ne de pektin olan ve β (1→4) bağlantılı glukoz, mannoz veya siloz omurgalarına sahip bir grup hücre duvarı polisakkariti olarak karakterize edilir (Kontturi 2022). Hemiselüloz, pentozlar, heksozlar ve şeker asitleri gibi çeşitli polisakkaritlerin dallanmış heterojen polimeridir. Dallı yapısı sayesinde selüloz ve lignin ile neredeyse yok edilemez bağlar oluşturarak lignoselülozik materyalin sertliğini artırır (Ferdeş vd. 2021).

Lignin, bir karbonhidrat olan ve doğal olarak bol miktarda bulunan polimerik bir malzemedir. Bu nedenle, oldukça karmaşık görünmesine rağmen, moleküler yapısı yalnızca karbon, hidrojen ve oksijen atomlarından oluşur (Johnson ve Haak 2023). Doğal

olarak her zaman diğer biyokütle bileşenleriyle karışmış olsa da kâğıt veya tekstil lifleri elde etmek için polisakkaritlerin (esas olarak selüloz) ekstraksiyonu veya biyoetanol üretimi gibi çeşitli işlemler, lignini bir yan ürün olarak sağlar ve prensipte diğer aşağı akış uygulamaları için kullanılabilir hale getirir (Balk vd. 2023). Öte yandan, ligninin önemli yapısal özelliklerinden biri farklı şekillerde çapraz bağlanmasıdır, bu nedenle çok heterojen çapraz bağlı bir polimerdir. Mono-lignoller çapraz bağlı polimeri (lignin) oluşturan monomerlerdir ve bu monomerlerin üç ana türü (parakoumaril, koniferil ve sinapil) vardır (Zeyad vd. 2021).

2.2.2. Biyokütle kaynakları

Biyokütle enerji kaynakları tüm ülkelerin kırsal ve kentsel alanlarında hazır olarak bulunmaktadır. Mevcut biyokütle kaynak kategorileri çoğunlukla kullanım ve amaçlarına dayanmaktadır. İki ana biyokütle kaynağı vardır. Bunlardan ilki üretken biyokütle ve kullanılmayan biyokütledir. Diğer ise biyokütle kaynaklarını tarımsal, ormancılık ve sucül biyokütle, atık biyokütle ve ekili biyokütle olarak ayırır (Long vd. 2013). Enerji için kullanılan en yaygın biyokütle malzemeleri bitkiler, odun ve atık ürünlerdir (Mohammed 2021). Yenilenebilir bazda mevcut olan ve doğrudan yakıt olarak kullanılan veya başka bir enerji ürününe dönüştürülen biyokütle kaynakları genellikle hammadde olarak adlandırılır. Bunlar, ormanlardan elde edilen odun, tarım ve ormancılık süreçlerinden arta kalan malzeme ve organik endüstriyel, insan ve hayvan atıkları gibi bitki ve hayvan materyallerini içeren temel yenilenebilir enerji kaynaklarıdır. Yani aşağıdaki şekilde gösterildiği gibi çeşitli kaynaklardan gelmektedir. Biyokütle kaynakları, katı, sıvı ya da gaz yakıtlara dönüştürülebilen dinamik bir hammadde olarak enerji dönüşümünde önemli bir rol oynayabilir (Domingos 2023).



Şekil 2.3. Biyokütle kaynakları (Elif 2019)

2.3. Biyokütle Dönüşüm Teknolojileri

Biyokütle dönüşüm teknolojileri, biyokütleyi enerjiye veya diğer değerli ürünlere dönüştüren süreçleri ifade eder. Organik atıkların ve enerji bitkilerinin yakıtı dönüştürülmesi, rejeneratif hammaddeden temiz yakıt üreterek topluma yardımcı olmaktadır (Rafat vd. 2023). Biyokütle, enerji üretimi ve kimyasallar için çeşitli faydalı ürünlere dönüştürülebilir. Bazı faktörler (biyokütle hammaddesinin kalitesi ve miktarı,

bulunabilirliği, son ürün seçimi, proses ekonomisi ve çevresel konular) biyokütleyle uygulanacak dönüşüm teknolojisinin seçimini etkilemektedir (Abdurahman 2020).

İki temel biyokütle dönüşüm süreci vardır (Şekil 2.4). Bu teknikler, fosil hammaddelerden elde edilenlerden ayırt edilemeyecek kadar değişebilir, gaz ve sıvı yakıtlardır. Biyokütle hammaddelerinin, fosil yakıtlardan elde edilen hemen hemen tüm yakıtları ve emtia kimyasallarını yapmak için kullanılabileceğini belirtmek gerekmektedir. Organik maddeyi biyoenerjiye dönüştürmek için uygun teknolojiyi seçmek, enerji üretimini optimize etmenin anahtarıdır.



Şekil 2.4. Biyokütle dönüşüm teknolojileri (Gökçe 2022)

2.3.1. Biyokimyasal dönüşüm

Atık veya biyokütleyi kullanılabilir enerjiye dönüştürmek için maya ve/veya spesifik bakteri mayası kullanmak biyokimyasal dönüşüm olarak adlandırılır (Lee vd. 2019). Biyokütlenin biyolojik ön işlemler yoluyla dönüştürülmesini ifade eder. Bu ön işlemler, farklı mikro-organizmaların veya enzimlerin seçilmesi yoluyla biyokütleyi çeşitli ürünlere ve ara maddelere dönüştürmeyi amaçlamaktadır (Abrahman 2020). Ön işlem tekniği fiziksel, kimyasal, fizikokimyasal veya biyolojik olabilir. Fiziksel teknik piroliz, boyut küçültme ve mikrodalga ısıtmayı içerirken, asit/alkali işlemleri kimyasal ön işlem tekniklerinin bir parçasıdır (El-Desouky vd. 2022).

Biyodizelin üretildiği biyokimyasal süreç, hayvansal veya bitkisel yağlar gibi biyolojik bileşenler kullanılarak *transesterifikasyon* olarak bilinir (Sridevi vd. 2022). Üretim, bir alkol ile tipik olarak yağ veya sıvı yağ şeklinde bir hammaddenin kullanılmasını gerektirir. Ek olarak, süreçte genellikle bir katalizör kullanılır. Biyodizel üretimi için homojen alkali (baz) katalizli transesterifikasyon, homojen asit katalizli transesterifikasyon, heterojen baz veya asit katalizli transesterifikasyon, enzim katalizli transesterifikasyon, süperkritik alkol transesterifikasyonu vb. dahil olmak üzere çeşitli süreçler vardır (Alexandros vd. 2020). Biyogaz, uygun koşullar altında bir bakteri sınıfının anaerobik etkisiyle üretilir. Gaz, 21 ila 24 MJ/m³ arasında bir kalorifik değere sahip çevre dostu bir enerji kaynağıdır (Moses ve Oludolapo 2021). Biyoetanol ise karbonhidrat bakımından zengin, fermente edilebilir şekerlere hidrolize edilebilen ve etanole dönüştürülebilen çeşitli yenilenebilir malzemelerden üretilebilir. Biyoetanol üretimi için üç ana hammadde türü kullanılabilir: tahıllar, şeker kamışı, mısır ve

benzerleri gibi sakkaroz ve nişasta bitkileri (birinci nesil biyoetanol), lignoselülozik biyokütle (ikinci nesil biyoetanol) ve mikroalgler (üçüncü nesil biyoetanol) (Magdalena vd. 2022). Biyoetanol, doğrudan araçlarda kullanılabilirdiği veya benzinle karıştırılabildiği ve hem sera gazı emisyonlarında hem de benzin tüketiminde azalmaya yol açtığı için geleneksel benzine umut verici bir alternatif olarak kabul edilmektedir.

2.3.2. Termokimyasal dönüşüm

Başlıca termokimyasal dönüşüm teknolojileri arasında Şekil 2.4'te gösterildiği gibi yakma, piroliz, gazlaştırma ve sıvılaştırma yer almaktadır.

Yanma, en eski ve en çok uygulanan termokimyasal dönüşüm süreci olarak bilinmektedir. Elektrik ve ısı enerjisi üretmek için tek yöntem olduğu iyi bilinmektedir (Azwifunimunwe ve Ellias 2023). İşlem sırasında biyokütle hammaddesi, biyokütlenin bileşimine ve işlem parametrelerine bağlı olarak daha az sayıda diğer türler de dahil olmak üzere CO₂ ve suya dönüştürülür (Abrahman 2020).

Piroliz, oksijen yokluğunda 500-1000 K T'ta katı, sıvı ve gaz ürünlerle sonuçlanan bir biyokütle termal parçalanma sürecidir (Azwifunimunwe ve Ellias 2023). Bu yan ürünlerin oranları T, alıkonma süresi ve kullanılan biyokütle türü gibi farklı parametrelere bağlıdır. Ürünlerin kalitesi ve büyüklüğü de kullanılan reaktöre bağlıdır (Capareda 2020).

Gazlaştırma, buhar, karbondioksit veya diğer gazlaştırma ajanları ile kısmi oksidasyon ve reformasyon yoluyla biyokütlenin bir kimyasal veya yakıt olan sentez gazına termokimyasal olarak dönüştürülmesidir. Biyokütlerde yanma sırasında olduğundan daha az oksijen bulunur (Rafat 2023). Gazlaştırma; kurutma veya dehidrasyon, piroliz, yakma ve indirgeme olmak üzere dört adımdan oluşur (Hwai vd. 2019).

Hidrotermal sıvılaştırma (HTL) olarak da adlandırılan sıvılaştırma, biyokütlenin 60 dakikadan daha kısa bir süre boyunca yüksek T basınçlı bir ortamda termokimyasal olarak sıvı yakıtlara dönüştürülmesidir ve polimer yapısını sıvı bileşenlere ayırır. Sıvılaştırmadaki sıcak sıkıştırılmış su, reaksiyonu piroliz gibi yapmak için reaktantın katalizörü olarak işlev görür (Hwai vd. 2019).

Çeşitli araştırma çalışmalarına dayanarak, termal dönüşüm teknolojilerinin, oldukça gelişmiş termokimyasal dönüşüm ekipmanı tedarik edecek endüstriyel altyapının mevcudiyeti, kısa işlem süresi, azaltılmış su kullanımı ve mikrobiyal aktivite ile sindirilemeyen plastik atıklardan enerji üretme avantajı nedeniyle daha fazla ilgi gördüğü bildirilmiştir (Rafat 2023).

2.4. Piroliz

Piroliz, organik maddenin azot varlığında veya oksijen yokluğunda termal depolimerizasyonu olarak tanımlanır (Abrahman 2020). Aynı anlamda Rafat (2023) da pirolizin biyokütlenin termal bozunması olduğunu ve 700° C'ye kadar ulaşabilen T'ta oksijensiz bir ortamda meydana geldiğini söylemektedir. Organik maddeler piroliz işlemi sırasında katı (biyo-kömür), sıvı (biyoyağ) ve gaz karışımları olmak üzere üç ana ürüne ayrılır.

Biyokömür veya odun *kömürü*, bir mineral fraksiyonuna ek olarak biyokütle bileşenlerinin kısmen veya tamamen parçalanmasından oluşan dönüştürülmemiş organik katılar ve karbonlu atıklardan oluşur (Dina vd. 2023). Hammadde türü ve piroliz koşulları, kömürün fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirler. Çoğunlukla, önemli ölçüde gelişmiş gözeneklilik, yüksek gözeneklilik ve yüksek stabil organik karbon ve mineral madde içeriği gibi uygun fizikokimyasal özelliklerle karakterize edilir. Ayrıca, çevre korumada yaygın olarak kullanılmaktadır (Igliński vd. 2023).

Biyoyağ, biyokütlenin pirolizi sırasında üretilir ve uçucu maddelerin bir karışımıdır. Biyokütleden oluşan biyo-yağdaki ağır organiklerin ana bileşeni pirolitik lignindir (Igliński vd. 2023). Daha sonra piroliz yağı depolama sırasında fiziksel ve kimyasal olarak değişir, çeşitli reaksiyonlar meydana gelir ve yaşlanma nedeniyle uçucular açığa çıkar. Kazanlar, motorlar ve gaz türbinleri gibi petrol türevi yakıtlarla kullanılmak üzere tasarlanmış geleneksel makinelerde yakıt olarak biyo-yağ kullanılırken karşılaşılan sorunlar nedeniyle, endüstri henüz bunları ticari bir standart olarak benimsememiştir. Bunun başlıca nedenleri arasında biyo-yağ viskozitesi, koklaşma ve korozyon yer almaktadır (Dina vd. 2023).

Gazlar, biyokütlenin birincil ayrışmasından ve buharların daha yüksek sıcaklıklarda ikincil olarak çatlamasından üretilir. Ve T arttıkça, piroliz gazı verimini daha da artıran dekarboksilasyon, deoksijenasyon, dehidrojenasyon ve çatlama gibi ikincil reaksiyonlar gerçekleşir (Ahmad 2021). Biyokütle pirolizinin potansiyel yan ürünleri arasında karbondioksit, karbon monoksit, hidrojen, metan ve etan gibi karbon sayısı azaltılmış hidrokarbonlar bulunur. Propan, amonyak, nitrojen oksit, sülfür oksit ve minimum karbon sayısına sahip alkoller gibi bazı gazlar elde edilir. Piroliz gazı, gaz yakma ve sıkıştırma ateşlemeli motorlar aracılığıyla ısı veya elektrik üretimi de dahil olmak üzere çeşitli amaçlar için kullanılabilir (Dina vd. 2023).

Piroliz yöntemleri üç farklı kategoride sınıflandırılır: yavaş, hızlı ve flaş piroliz. *Yavaş piroliz* veya *geleneksel piroliz*, organik maddeyi anaerobik bir ortamda 400° C'den daha yüksek T'ta yavaşça ısıtan, minimum ısıtma hızları 5 ila 7° C dk⁻¹ ve maksimum ısıtma hızları 20 ila 100° C dk⁻¹ arasında değişen "kömür" sistemleri olarak bilinen sürekli sistemleri kullanır (Aisha vd. 2022). Bu koşullar altında, piroliz dönüşüm reaksiyonu maksimum katı ürün kömürü verimine doğru yönelir. Öte yandan, nispeten daha küçük miktarlarda da olsa biyo-yağ ve sentez gazı da üretilmektedir (Mohsin 2021). *Hızlı piroliz*, daha yüksek bir çalışma T aralığına (800-1250° C), daha yüksek bir ısıtma hızına (10-200° C dk⁻¹) ve çok kısa bir kalma süresine (1-10 s) sahiptir. Bu koşullar, biyokütle piroliz reaksiyon mekanizmasını daha fazla sıvı yakıt üretmeye doğru yönlendirir. Hızlı piroliz sürecinin ana ürünü biyo-yağ (%65-75), daha az miktarda biyo-kömür (%10-25) ve yoğunlaşmayan gazlardır (%10-20) (Mohsin 2021). Hızlı pirolizde olduğu gibi, *flaş pirolizde* de ham maddenin ayrışması, soğutulması ve yoğunlaştırılmasından sonra koyu kahverengi piroliz yağı üretilir. Esas olarak az miktarda kömür içeren buharlar ve aerosoller üretir (Aisha et al. 2022).

Biyokütlenin bileşimi, özellikle de H/C oranı, piroliz verimi üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Lignoselülozik bir biyokütlenin üç ana bileşeninin her biri farklı bir ayrışma T'ına sahiptir. Seçilen bazı biyokütle kaynaklarının TGA verileri sonucunda, pirolizin başlatılması için aşağıdaki T aralıkları önerilmektedir (Çorbacıoğlu 2020): hemiselüloz (150-350°C), selüloz (275-350°C) ve lignin (250-500°C).

Piroliz işleminde, elde edilen ürün en çok çalışma T'inden etkilenir. Piroliz işleminde kullanılan T ne kadar yüksek olursa, üretilen gaz ürünü o kadar yüksek olur ve kullanılan çalışma T ne kadar düşük olursa, üretilen baskın ürünler katılar ve sıvılardır (Muhhammad 2022). Daha sonra piroliz işlemi sırasında, elde edilmek istenen ürüne göre uygulanması gereken ısıtma şekilleri şu şekilde önerilmektedir (Basu 2010): i) biyokömür üretimini en üst düzeye çıkarmak için, yavaş bir ısıtma hızı ($< 0.01-2.0^{\circ} \text{C s}^{-1}$), düşük bir son T ve uzun bir gaz kalma süresi uygulanmalıdır, ii) sıvı verimini maksimize etmek için yüksek bir ısıtma hızı, orta bir son T ($450-600^{\circ}\text{C}$) ve kısa bir gaz kalma süresi uygulanmalıdır ve iii) gaz üretimini maksimize etmek için yavaş bir ısıtma hızı, yüksek bir son T ($700-900^{\circ}\text{C}$) ve uzun bir gaz kalma süresi uygulanmalıdır. Piroliz işleminden üretilen gaz hafif hidrokarbon gazı (C1-C4) şeklindedir, metan ve hidrojen gazı en yüksek konsantrasyona ve hidrojen gazı en yüksek ısıtma değerine sahiptir (Muhhammad 2022).

2.5. Hızlı piroliz

Hızlı piroliz, organik maddelerin oksijen yokluğunda çok hızlı bir ısıtma hızı altında katı (biyo-kömür), sıvı (biyoyağ) ve çeşitli gaz ürünleri oluşturmak üzere termal olarak ayrışmasıdır (Akgül 2017). Hızlı pirolizde reaksiyon cihazının yapı tipi ve ısıtma yöntemi, nihai ürünün dağılımı ve üretim etkileri üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Bu anlamda Pan vd. (2021), T düşük olduğunda hızlı piroliz reaksiyonunun yetersiz olduğunu ve piroliz tarafından üretilen piroliz gazındaki serbest radikallerin yoğunlaşma ve kok oluşumu reaksiyonlarına eğilimli olduğunu, ancak T kademeli olarak arttıkça koklaşma reaksiyonunun engellendiğini ve ligninin ayrışmasının kademeli olarak güçlendiğini söylemiştir. Ek olarak, gaz fazının kalma süresi biyokütlenin hızlı pirolizini etkileyen önemli bir faktördür. Gaz hacim oranı küçükse, ikincil çatlamanın kalma süresi azalır, BYV artar ve gaz verimi düşer. Ayrıca, besleme hızı küçük ve arttığında, biyokütle ısı salınımının birim zamanı başına salınan uçucu gazların sayısı artar ve gaz fazı kalma süresi azalır (Pan vd. 2021). Hızlı piroliz, oksijensiz bir ortamda, atmosferik basınçta ve yaklaşık 500°C 'lik bir T'ta, sadece birkaç saniyelik çok kısa bir reaksiyon süresinde gerçekleşmekte. Çoğu biyokütle türü için hızlı piroliz sıvı verimi $450-500^{\circ}\text{C}$ arasında optimize edilir (Bridgwater 2003). Çok düşük T'ta, ısıtma hızı düşük olduğu için yavaş piroliz nedeniyle kömür oluşumu yüksektir. Ancak, T 500°C 'nin üzerinde uygulanırsa, yoğunlaşmayan gaz üretimi artar ve ortam koşulları gazlaştırma koşullarına uygun hale geldiğinden sıvı verimi düşer (Çorbacıoğlu 2020). Mümkün olunca fazla biyo-yağ elde etmek için yüksek ısıtma (transfer) oranları, kısa buhar kalma süreleri (1-2 saniye) ve küçük partikül boyutları ($<2 \text{ mm}$) kriterleri karşılanmalıdır (IEA 2006).

Hızlı pirolizin uygulandığı reaktör tipi çok önemlidir (Brown ve Wang 2017). Biyokütlenin hızlı pirolizi için ideal bir reaksiyon cihazı, akışkan yatak katmanında yüksek T kuvars kumu ve ısı transferi için biyokütle parçacıklarının temasını kolaylaştırmak ve karıştırmak için akışkanlaştırılmış bir gaz kullanan akışkan yataklı bir reaktördür (Pan vd. 2021). Biyokütleyi birkaç saniye içinde 400°C 'yi aşan T değerine ısıtmak için çeşitli reaktörler araştırılmıştır. Uygun reaktörler arasında kabarcıklı akışkan yataklar, sirkülasyonlu akışkan yataklar, döner koni reaktörleri, burğu reaktörleri, sürüklenen akış reaktörleri ve ablatif reaktörler bulunmaktadır (Wang ve Brown 2017).

Hızlı piroliz, biyokütleden elde edilen BYV ağırlıkça %75'e kadar artırmayı amaçlamaktadır (IEA 2006). Hızlı pirolizden kaynaklanan yoğunlaşabilir buharların ve aerosollerin söndürülmesi biyoyağ üretir. Buharları çatlatabilecek ikincil reaksiyonları en

aza indirmek için piroliz ürünlerinin hızla uzaklaştırılması ve soğutulması, yüksek sıvı verimi elde etmek için kritik öneme sahiptir. Hızlı pirolizden elde edilen koyu kahverengi bir sıvı olan biyo-yag, su, uçucu oksijenatlar, anhidroşekerler ve uçucu olmayan oligomerlerin karmaşık bir karışımıdır. Fizyokimyasal özellikleri, yükseltme olmadan nakliye yakıtı için uygun olmamasına neden olur ve üretim için çeşitli süreçler araştırılmaktadır (Wang ve Brown 2017). Hızlı piroliz işlemi sırasında atık oluşmaz, çünkü elde edilen biyo-yag ve biyo-kömür doğrudan yakıt olarak kullanılabilirken, gazlar enerji sağlamak için sisteme geri beslenir.

Biyokütle ve proses parametrelerine bağlı olarak; %60-75 biyo-yag, %15-25 biyo-kömür ve %10-20 gaz ürünleri elde edilmektedir (Bridgwater 2003). Günümüzde hızlı pirolizle üretilen biyo-yag, kazanlarda doğrudan yakılarak ısı ve elektrik üretiminde, iyileştirme yoluyla araç yakıtlarının (benzin, dizel) üretiminde ve gıda aromaları gibi diğer katma değerli kimyasalların üretiminde kullanılmaktadır (Bridgwater 2012; Tripathi vd. 2016).

2.6. Biyokütlenin Hızlı Piroliz Üzerine Çalışmalar

Enerji üretimi ve fosil kaynakların kullanımından kaynaklanan küresel ısınma ve çevre üzerindeki diğer olumsuz etkileri azaltmak için bilim insanlar sürekli olarak yeni alternatif enerji kaynakları aramakta ve üretim yöntemlerinin geliştirilmesi üzerinde çalışmaktadır. Biyokütlenin piroliz yöntemiyle enerji için kullanımı da bu bağlamda bilim insanlarının dikkatini çeken önemli konulardan biridir. Tarımsal kalıntılar, orman atıkları ve enerji bitkilerinden elde edilen çeşitli lignoselülozik biyokütle kaynakları, hızlı piroliz hammaddesi olarak uygunluk açısından test edilmiştir. Lignoselülozik biyokütlenin ana bileşenleri olan selüloz, hemiselüloz ve ligninin her birinin hızlı pirolizi sonucunda farklı ürünler elde edilmektedir (Brown ve Wang 2017). Hızlı piroliz yoluyla biyokütleden biyo-yag üretimi sırasında farklı parametreler BYV ve kalite üzerinde etkilidir. Bu parametrelerin optimum değerlerinin bilinmesi, istenilen verim ve kalitede biyo-yag elde edilmesi ve dolayısıyla ekonomik enerji üretimi için önemlidir (Çorbacioğlu 2020).

Piroliz sıcaklığı, hızlı piroliz ürünlerini etkileyen ana faktördür (Koson vd. 2022). Biyokütlenin proximate analizinden elde edilen nem, uçucu madde, sabit karbon ve kül içeriği oranlarının BYV üzerinde önemli etkileri vardır. Yüksek uçucu madde içeriğine sahip biyokütle yüksek miktarda biyo-yag ve sentez gazı üretirken, sabit karbon ise kömür üretimini artırmaktadır (Çorbacioğlu 2020). Thangalazhy vd. (2010), T'in pirolizden elde edilen biyoyakıtın özellikleri üzerindeki etkisini araştırmıştır. Deneyler 500 g numune ile dört farklı sıcaklıkta (425, 450, 475 ve 500° C) gerçekleştirilmiştir. Her deneyden önce inert bir atmosfer sağlamak için azot gazı kullanılmıştır. Maksimum BYV (ağırlıkça %50) 450° C'de elde edilmiştir. Seçilen sıcaklıklar için biyo-yagın fiziksel analizi, T'taki artış için biyo-yag yoğunluğunda hafif bir düşüş olduğunu göstermiştir. Başka bir çalışmada Onay ve Kockar (2003), Sıcaklık, ısıtma hızı, partiküle boyutu (PB) ve taşıyıcı gaz akış hızının (TGAH) ürün verimi üzerindeki etkisini araştırmak için kolza tohumunun hızlı pirolizi üzerine deneyler yapmıştır. Ve T'taki artışla kömür veriminin %27'den %14,5'e düştüğü sonucuna varılmıştır. 550-600°C'lik bir sıcaklıkta, 0,61,25 mm'lik bir PB'ta ve 100 cm³ dk⁻¹ 'lık bir TGAH'da maksimum %73'lük bir BYV elde edilmiştir. Aynı şekilde Yanık vd. (2007) 500°C'de akışkan yataklı bir reaktörde buğday samanının hızlı pirolizini çalışmışlardır. Üretilen piroliz sıvısı, yağ ve sulu faz olmak üzere iki ayrı fazdan oluşmuştur. Yağın nem içeriği (NI) %4,68'si ve ağırlıkça elementel

bileşimi yüksek oranda oksijenli bir yağ oluşumuna işaret ediyordu. Sonuçlara dayanarak, piroliz sıvısının özel kimyasalların kaynağı veya yakıt kaynağı olarak kullanılmak üzere geliştirilmesi gerektiği bildirilmiştir. Ancak bazen, biyokütledeki daha yüksek oksijen içeriği, üretilen biyo-yagda daha yüksek su içeriğini teşvik eder ve bu da daha fazla rafinasyon uygulaması olasılığını sınırlar (Li vd. 2021). Şensöz vd. (2006) de zeytin küspesinin pirolizi üzerinde T, β , PB ve TGAH'nin etkisini araştırmıştır. Maksimum BYV (%37,7), 10oC dk-1 ısıtma hızı, 0,224 mm PS ve 150 cm³ dk-1 TGAH ile 500oC nihai T değerinde elde edilmiştir. Bu koşullar altında üretilen biyo-yag için ampirik formül C O N1.650.250.03, H/C molar oranı 1,65 O/C molar oranı 0,25 ve ısıtma değeri 31,8 MJ kg-1 şeklindedir. H/C oranı, biyo-yagın hafif ve ağır petrol ürünleri arasında olduğunu göstermektedir. FTIR ve GC-FID analizi, biyo-yag bileşiminin yakıt ve kimyasal hammadde olarak potansiyel olarak değerli olabileceğini, ancak oksijenli türlerin baskınlığının bu değeri sınırladığını ortaya koymuştur.

Ayrıca, akışkan yatak katmanında yüksek T kuvars kumu ve ısı transferi için biyokütle partiküllerinin temasını kolaylaştırmak ve karıştırmak için akışkan bir gaz kullanan akışkan yataklı bir reaktör, biyokütlenin hızlı pirolizi için ideal bir reaksiyon cihazıdır (Li vd. 2021). Heo vd. (2010) ise pirinç kabuğunun hızlı pirolizini akışkan yataklı bir reaktörde farklı koşullar altında (T, akış hızı, besleme hızı ve TGAH) değerlendirmişlerdir. Taşıyıcı gaz olarak azot kullanılmıştır. Deneyler sırasında ısı kaybını azaltmak için azot 350oC'ye kadar önceden ısıtılmış ve ardından reaktöre verilmiştir. Yatak malzemesi olarak ortalama PB'tu 40 mm olan 1000 g aşındırıcı (Al₂O₃ aşındırıcılar) kullanılmıştır. Optimum T'nin 400-450oC arasında olduğu bulunmuştur. Daha yüksek gaz akışları ve daha yüksek biyokütle besleme hızları biyo-yag üretimi için daha elverişli olmuş ancak BYV'mi önemli ölçüde etkilememiştir. Ürün gazının akışkanlaştırma ortamı olarak kullanılmasının BYV'mi artırdığı ve %60'a kadar yükseltebileceği belirlenmiştir. Li vd. (2021), akışkanlaştırıcı gaz hacim oranının hızlı piroliz üzerindeki etkisiyle ilgili olarak, akışkanlaştırılmış gaz miktarı arttıkça BYV'min önce arttığını ve ardından azalarak maksimum 22 m³ h-1 'ye ulaştığını ve besleme hızı 2,65 kg h-1 'ye çıkarıldığında BYV'un ağırlıkça %52'ye ulaştığını ve daha yüksek besleme hızlarında azaldığını belirtmiştir. Çorbacıoğlu (2020) domates, biber ve patlıcan atıklarının karışımından oluşan biyokütlenin hızlı piroliz prosesi için optimum çalışma koşullarının 400o T, 1,5 mm PB ve 300-350 mL dk-1 TGAH olarak belirlenmiştir. Bu koşulların uygulanması sonucunda hızlı piroliz prosesi ile elde edilen BYV ~%49 olarak bulunmuştur. James ve Tony (2016) de GC-MS'den elde edilen sonuçlar, hem cassava sapının hem de rizomunun en yüksek sıvı verimlerine 500oC T'ta ulaştığını ve cassava rizomunun pirolizinin, cassava sapına kıyasla neredeyse tüm sıvı aralıklı bileşiklerin daha yüksek verimlerini verdiğini göstermiştir. Yine cassava rizomlarının hızlı pirolizi üzerine çalışan Suntorn, Keartisak ve Adisak (2011), optimum T'in 472oC olduğunu ve bunun da kuru biyokütle bazında ağırlıkça %63,23 maksimum BYV verdiğini belirtmiştir. Vincent vd. (2020), heterojen kataliz kullanarak katalizör olmadan yam kabuklarının pirolizi için biyo-yag elde etmek için T aralığının 550-650oC olduğunu belirtmiştir.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

Bu çalışma kapsamında, Benin'de geniş alanlarda yetişen ve bol miktarda atık üreten cassava ve yam bitkileri biyokütle kaynağı olarak kullanılmıştır. Cassava ve yam Benin'de yaygın olarak yetiştirilen yumru bitkilerdir ve yüksek nişasta içerikleri onları metabolize edilebilir enerji için çok önemli kılmaktadır (PNDF 2021). Benin'in cassava üretimi 1972'de 615.000 tondan 2021'de 4,22 milyon tona ulaşarak yıllık ortalama %4,85 oranında artmıştır. Benin'de Tarım Sektörünün Geliştirilmesine Yönelik Stratejik Plan, cassava'nın kümülatif brüt değerinin 4 milyon dolara ulaşarak toplamın neredeyse %50'sini oluşturduğunu belirtmektedir. Öte yandan, yam bazı tropikal Afrika ülkelerinde 500 milyondan fazla insanın temel gıdasıdır ve 2017 yılında 71 milyon ton üretilmiştir (Onyeka vd. 2006). Üretimi 1972'de 535.400 tondan 2021'de 3,2 milyon tona çıkarak %4,50'lik bir artış göstermiş ve Benin'i yam üretiminde küresel olarak 20. ve faiz oranında izlenen 42 ülke arasında 4. sıraya yerleştirmiştir.

Cassava ve yam atıkları, tarımsal faaliyetlerin yoğun olduğu Benin Cumhuriyeti'nden (Batı Afrika) temin edilmiştir. Hızlı piroliz deneylerinde kullanılan biyokütlenin NI'nin %20'den düşük olması gerektiğinden, tarımsal atıklar doğal havada kurutulduktan sonra hava yoluyla Türkiye'ye getirilmiştir. Akdeniz Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü Laboratuvarı'na gelen biyokütleler (Şekil 3.1), bitki öğütme değirmeninde öğütüldükten sonra elek çalkalayıcı kullanılarak elenmiş ve istenen biyokütle elde edilmiştir.

Bu amaçla farklı açıklıklara sahip 5 elek (1700, 1500, 212, 180, 100 μ m) kullanılmıştır. Eleklerden, 1700-1500 μ m arasındakiler 1,5 mm PB olarak kabul edildi ve hızlı piroliz deneyleri için kullanıldı. Ayrıca 212-180 μ m arasındaki gelen PB proximate, ultimate, bileşen ve FTIR analizleri için kullanılırken, <100 μ m PB, TGA için kullanılmıştır. Benin'den elde edilen biyokütleler kurutulmuş, değirmende öğütülmüş ve kırıcıda elenmiştir (Şekil 3.2). Hazırlanan biyokütle numuneleri deneyler boyunca hava geçirmez kaplarda muhafaza edilmiştir. Hızlı piroliz deneylerinde kullanılacak biyokütle hammaddeleri Şekil 3.2'de gösterilmiştir.

3.2. Metot

3.2.1. Hammadde karakterizasyonu

Biyokütlenin üç ana organik bileşeni, özellikleri üzerinde önemli bir etkiye sahiptir ve biyokütle kaynağına, türüne, iklimine vb. bağlı olarak değişir. Biyokütlenin karakterizasyonu tipik olarak biyokütlenin kullanım amacına bağlı olarak proximate, ultimate ve bileşen analizleri açısından bir dizi analitik araç kullanılarak belirlenir ve raporlanır. Proximate analiz, biyokütlenin yanma performansı üzerinde doğrudan etkisi olan biyokütlenin fiziksel özelliklerini tahmin ederken, ultimate analiz, karbon (C), hidrojen (H), oksijen (O), nitrojen (N) ve sülfür (S) gibi element bileşenlerinin ağırlık fraksiyonları açısından kimyasal özelliklerin nitel ve nicel bir tahminini sağlar (Anukam ve Berghel 2020).



a) Cassava



b) Yam



c) Cassava atıkları



d) Yam atıkları

Şekil 3.1. Bu çalışmada kullanılan tarımsal atıklar



Atıkların öğütülmesi için değirmen



Öğütülmüş ve elenmiş atıklar

Şekil 3.2. Atıkların öğütülmesi ve elenmesi

Biyokütlenin kimyasal bileşimi ister lignoselülozik ister otsu olsun, beş ana bileşenle karakterize edilebilir: selüloz, hemiselüloz, lignin, ekstraktifler/uçucular ve kül (Williams vd. 2017). Hücresel yapının bir parçası olmayan ve çözücülerle uzaklaştırılabilen malzemeler, biyokütle kompozisyon analizi için ekstraktifler olarak adlandırılır (Sluiter ve Wolfrum 2013). Ayrıca β (1→4) bağlarına sahip bir polisakkarit olan selüloz, yeryüzünde en bol bulunan biyopolimerdir. Amorf bir heteropolimer olan hemiselüloz hidrolize daha duyarlıdır. Birlikte, lignoselülozik biyokütlenin %90'nı ve otsu biyokütlenin %80'ni oluştururlar. Aromatik bir alkol olan lignin, lignoselülozik malzemelere sertlik sağlar (Williams vd. 2017).

ASTM D3173-03 (2003) standardına göre gerçekleştirilen numunelerin NI için boş krozeler etüvde 105°C'de 30 dakika kurutulduktan sonra tartılmıştır (Şekil 3.3). Yaklaşık 1 g numune eklenen krozeler tekrar tartılmıştır. Numunelerin bulunduğu krozeler 2 saat boyunca 105°C'de fırına yerleştirildi. Etüvden çıkarılan numuneli krozeler nemden korunmaları için 30 dakika desikatörde bekletilmiştir. Son olarak, numunelerin bulunduğu krozeler desikatörden çıkarıldı ve tartıldı.



Şekil 3.3. Numuneleri tartmak için terazi

ASTM D3174-02 (2002) standardı kullanılarak gerçekleştirilen numune kül içeriği deneyinde, krozeler 550°C'de 1 saat boyunca etüvde kurutulmuş ve ardından desikatöre yerleştirilmiştir. Krozeler 30 dakika soğutulduktan sonra tartılmıştır. Yaklaşık 1 g numune içeren krozeler tekrar tartıldıktan sonra, ısıtma hızı 1 saatte 500°C'ye ulaşacak şekilde ayarlanmış fırına yerleştirilmiştir. 1 saatin sonunda fırının ısıtma hızı 1 saatte 750 °C olacak şekilde ayarlanmıştır. Fırın bu T'a ulaştıktan sonra numuneler 2 saat daha fırında tutuldu. 4 saatin sonunda numuneler fırından çıkarıldı ve sabit T'a ulaşmak için desikatörde bekletildi. Soğutulan numuneler tartıldı ve kaydedildi.

ASTM D3175-07 (2007) standardı kullanılarak gerçekleştirilen uçucu madde içeriği deneyinde, kroze ve kapağı 550°C'ye ayarlı fırında 1 saat süreyle kurutulmuştur. Kurutulan boş kroze ve kapağı soğuması için 30 dakika boyunca desikatörde bekletilmiş

ve ardından tartılarak kaydedilmiştir. Kroze yaklaşık 1 g numune ile tartıldıktan sonra kapağı kapalı olarak 950°C'ye ayarlanmış fırına yerleştirilmiştir. Numuneler 950±20°C'de 7 dakika tutulmuş, fırın yaklaşık 500°C'ye ulaştığında çıkarılmış ve desikatörde sabit ağırlığa ulaşmalarına izin verilmiştir. Daha sonra numuneler tartılmış ve son ağırlıkları kaydedilmiştir. ASTM D3172-07a (2007) standardına göre, biyokütlenin nem, kül ve uçucu madde içerikleri belirlendikten sonra, sabit karbon içeriğinin yüzdesi %100'den çıkarılarak hesaplanmıştır.

Bileşen analizi için ekstraksiyon ASTM D1107-96 (2013) standardına göre gerçekleştirilmiştir. Standarda göre, 1 g numune içeren soxhlet kartuşları soxhlet aparatına yerleştirilmiş ve aparatın altına 150 mL etanol-toluen karışımı içeren bir şişe bağlanmıştır. Daha sonra 4-6 çözücü devridaimi için T-ayarı yapılan soxhlet aparatında 8 saat boyunca ekstraksiyon gerçekleştirilmiştir. 8 saatin sonunda soxhlet aparatındaki kartuşta bulunan numune Whatmman No:5 filtre kâğıdı bulunan bir Buncher hunisine alınmış ve numune %95 etanol ile yıkanarak kalıntı çözücü uzaklaştırılmıştır. Numune 40-45°C'de kurutuldu ve çözücü giderimi için kullanılan etanol ve soxhlet aparatında kalan tüm çözücü balona aktarıldı. Erlen, tüm çözücü buharlaşana kadar bir ısıtıcıda 45±5°C'de kaynatılmış ve 2 saat boyunca 105°C'de etüvde tutulduktan sonra 30 dakika boyunca desikatörde soğutulmuş, tartılmış ve kaydedilmiştir. Yüzde (%) cinsinden Eşitlik (3.1)'de verilen ekstraktif madde miktarı (ASTM) formülü ile hesaplanır.

$$\text{Ekstratif madde (\%)} = \frac{W3 - W2}{W1 \times \frac{TKM}{100}} \times 100 \quad (3.1)$$

Bu eşitlikte; W1: Başlangıçtaki, numune ağırlığını, W2: Balon + kalıntı ağırlığını, W3: Balonun başlangıçtaki ağırlığını ve TKM: Numunenin % katı madde içeriğini ifade etmektedir.

Biyokütlenin selüloz içeriğini Kurschner-Hoffer (1969) yöntemine göre belirlemek için 1:4 asit ve alkol (HNO₃: etil alkol) karışımı hazırlanmıştır. Etil alkol selülozu nitrik asitten korur. Hazırlanan nitrik asit ile yağlı maddeler nitrik asit içinde çözülmüş, hemiselüloz hidrolize edilmiş ve lignin nitrofenol bileşiklerine dönüştürülmüştür. Asit-alkol karışımının 100 mL'si, 2±0,1 g ekstrakte edilmiş numune içeren bir balon jojeye eklenmiş ve alt soğutma altında 1 saat boyunca kaynamaya bırakılmış, ardından sıvı kısım katı madde kaybı olmadan boşaltılmıştır. Aynı prosedür 2 kez daha tekrarlanmış, ancak bu sefer numuneye 50 mL asit-alkol karışımı eklenmiştir. Kaynama sonunda, sıvı kısmın boşaltıldığı numune kabındaki tüm asidi uzaklaştırmak için numune sıcak su ile yıkandı. Şişedeki numune bir filtre krozesinden süzüldü ve filtre krozesi sıcak su ile yıkandı. Filtre krozesi daha sonra 103±3°C'de 2 saat kurutulmuş, bir desikatörde soğutulmuş, sabit ağırlığa kadar tartılmış ve sonuç kaydedilmiştir. Numunenin selüloz içeriği aşağıda görülen Eşitlik (3.2) ile hesaplanır.

$$\text{Selüloz (\%)} = \frac{W3 - W2}{W1 \times \frac{TKM}{100}} \times 100 \quad (3.2)$$

Bu eşitlikte; W1: Numunenin başlangıçtaki ağırlığını, W2: Kroze+numune ağırlığını, W3: Krozenin başlangıçtaki ağırlığını ve TKM: Numunenin % katı madde içeriğini ifade etmektedir

ASTM D1106-96 (2013) standardına göre numunenin lignin içeriğini belirlemek için 1 g ekstrakte edilmiş numune 100 mL'lik bir behere tartılmıştır. Beherglası 15 mL soğuk (4°C) %72 sülfürik asit eklenmiş ve numune beherglasta tamamen ıslanana kadar 1 dakika karıştırılmıştır. Numune 10 dakika aralıklarla 2 saat boyunca karıştırılmış ve oda sıcaklığında hidrolize edilmiştir. Hidroliz sonunda numune damıtılmış sudan geçirilerek bir balon jöjeye aktarılmış ve 4 saat boyunca kaynatılmıştır. Sıvı faz bir filtre krozesinde süzülür, 2 saat boyunca 105°C'de etüvde kurutuldu ve tartıldı. Numunenin asitte çözünmeyen lignin içeriği aşağıda görülen Eşitlik (3.3) ile hesaplanır.

$$Lignin (\%) = \frac{W3 - W2}{W1 \times \frac{TKM}{100}} \times 100 \quad (3.3)$$

Bu eşitlikte; W1: Numunenin başlangıçtaki ağırlığını, W2: Kroze+ numune ağırlığını, W3: Krozenin başlangıçtaki ağırlığını ve TKM: Numunenin % katı madde içeriğini ifade etmektedir.

Hemiselüloz içeriği, belirlenen ekstraktif madde, selüloz ve lignin değerlerinin %100'den çıkarılmasıyla hesaplanmıştır.

3.2.2. Termogravimetrik analiz

Termal analizde genellikle bir maddenin ağırlık değişimini T veya zamanın bir fonksiyonu olarak kaydeden TGA kullanılır. TGA'da bir numune ısıtılırken üzerinden inert bir gaz atmosferi geçirilerek sürekli olarak tartılır. Birçok katı madde, gaz halindeki yan ürünleri ortaya çıkaran reaksiyonlara girer. Bu gaz halindeki yan ürünler uzaklaştırılır ve numunenin kalan kütleindeki değişiklikler kaydedilir. Yaygın olarak üç varyasyon kullanılır: Dinamik TGA- Statik TGA- ve Kuasistatik TGA (Herrera ve Henry 2020).

Sıfır noktası terazi sistemi, ağırlıktaki bir sapmanın bir sensörün numunenin ağırlık değişimiyle orantılı olarak dengeyi yeniden kurmasına neden olduğu termogravimetri'de yaygın olarak kullanılmaktadır (Takkar 2022). Ağırlık değişiklikleri hem fiziksel değişikliklerden hem de yüksek T'de kimyasal bağların oluşması ve kopmasından kaynaklanır. Belirli T aralıklarında gerçekleşen fiziksel geçişlerin ve kimyasal reaksiyonların farklı sırası nedeniyle, termogravimetri (TG) eğrisi belirli bir madde veya malzeme için benzersizdir. İnert ya da reaktif atmosferlerde TG tipik olarak 1200°C T aralığında çalışır (Raut 2022). TGA, test edilen tüm numunelerin 25 ila 650°C arasında 10°C dk⁻¹ ısıtma hızıyla kontrollü olarak ısıtılması için kullanılır. Analiz, %21 O₂ ve %0 O₂ olmak üzere iki atmosferli bileşimler için gerçekleştirilir (Sitek vd. 2021). TGA, yüksek Ts dayanması amaçlanan malzemeler tasarlanırken hayati önem taşır. Malzemenin karşılaşması beklenen bir T'ta malzemede hafif bir ayrışma bile varsa, malzemedan yapılmış cihazlar tekrar tekrar kullanımda başarısız olabilir. TGA analizörünün dikkatle kontrol edilen ortamı, ayrışma reaksiyonu kinetiğinin ölçülmesine de olanak tanır (Herrera ve Price 2020). TGA deney planı Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Bu çalışmada, TGA deneyleri Akdeniz Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Yaklaşık 10 mg numune, taşıyıcı gaz olarak azot kullanılarak farklı ısıtma hızlarında (10, 20, 40 °C dk⁻¹) ısıtılmıştır. Analiz, kütle kaybı stabilize olana kadar 800 °C'de bekletilerek sonlandırılmıştır. Biyokütlenin termal davranışı, elde edilen TGA verilerinden termogravimetri (TG) ve Diferansiyel Termogravimetri (DTG) eğrileri oluşturularak belirlenmiştir. TGA verileri kinetik ve termodinamik parametreleri hesaplamak için kullanılmıştır. Aktivasyon enerjisinin dönüşüm oranıyla değişimi yoluyla karmaşık süreçleri belirlemek için kinetik ve termodinamik yöntemler kullanılmıştır.

Çizelge 3.1. Termogravimetrik analiz deney planı

Hammadde	Deney No	Isıtma Oranı (°C min ⁻¹)	Taşıyıcı Gaz Tipi
C	1	10	Azot
	2	20	Azot
	3	40	Azot
Y	4	10	Azot
	5	20	Azot
	6	40	Azot
Kömür	7	10	Azot
	8	20	Azot
	9	40	Azot
%25 C + %75 Y	10	10	Azot
	11	20	Azot
	12	40	Azot
%50 C + %50 Y (CY)	13	10	Azot
	14	20	Azot
	15	40	Azot
%75 C + %25 Y	16	10	Azot
	17	20	Azot
	18	40	Azot
%25 CY + %75 Kömür	19	10	Azot
	20	20	Azot
	21	40	Azot
%50 CY + %50 Kömür	22	10	Azot
	23	20	Azot
	24	40	Azot
%75 CY + %25 Kömür	25	10	Azot
	26	20	Azot
	27	40	Azot

C: Cassava, Y: Yam, CY: %50 Cassava + %50 Yam

Sabit bir dönüşüm derecesinde β hakkında veri elde etmek için birden fazla T programı kullanılarak modelden bağımsız bir şekilde, bu izo-dönüşümlü modeller kütle dönüşüm derecesine (α) dayalı Ea. tahminine izin vermektedir. Aşağıdaki Eşitlik (3.4) α 'nın nasıl hesaplandığını göstermektedir.

$$\alpha = \frac{m_0 - m}{m_0 - m\alpha} \quad (3.4)$$

Eşitlik'te: m_0 numunenin başlangıç ağırlığı, m numunenin t zamanındaki ağırlığı ve m_α numunenin dengedeki ağırlığıdır.

Bu çalışmada uygulanan izo-dönüşümlü kinetik modeller KAS (Akahira ve Sunose 1971; Kissinger 1957), FWO (Flynn ve Wall 1966; Ozawa 1965). Kinetik parametreler, sırasıyla FWO ve KAS modelleri için T işleminin tersine karşı $\ln(\beta)$ ve $\ln(\beta/T^2)$ değerleri çizilerek değerlendirilmiştir. E_a Eşitlik (3.5) ile hesaplanmaktadır:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{EG(\alpha)}\right) - \frac{E_a}{RT} \quad (3.5)$$

Burada A ön-eksponansiyel faktör, (α) integral yöntemi için cebirsel bir ifade; R gaz sabitini ve T reaksiyon sıcaklığını temsil eder.

DTG_{max} , kütle kaybı (ML) ve nihai kalıntı (NK) için deneysel (laboratuvar deneyleri yoluyla elde edilen) ve hesaplanan (model tabanlı tahminlerden elde edilen) değerler arasındaki sapma, sinerjik etkilerin varlığını veya yokluğunu analiz etmek için farklı hammadde karışımları için belirlenmiştir. Bu sapmayı hesaplamak için kullanılan formül Eşitlik (3.6)'da verilmiştir:

$$Deviasyon = \frac{Exp_{value} - Cal_{value}}{Exp_{value}} \times 100 \quad (3.6)$$

Burada Exp_{value} karışımın TG/DTG eğrisinden elde edilen değerdir, Cal_{value} ise oranlara göre her bir numunenin TG/DTG eğrilerinin toplamı olarak hesaplanan değerdir.

3.2.3. Hızlı piroliz parametrelerinin optimizasyonu

Herhangi bir optimizasyon süreci belirli aşamalardan geçerek gerçekleştirilir: Önemli ve anlamlı faktörlerin belirlenmesinin önemli olduğu tarama; optimuma yakın faktörlerin belirlenmesi gereken iyileştirme, bir veya daha fazla ölçülen cevap ile hayati girdi faktörü arasındaki ilişkiyi ölçerek cevap yüzeyi yöntemi (CYY) ile optimum veya en iyi ürünün tasarlandığı cevap yüzeyi tasarımı (Sankha 2021).

Çoğu çalışmada, T , β , buhar tutma süresi, reaksiyon süresi, reaktör tipi ve TGAH gibi parametreler hızlı piroliz sürecini etkilemektedir. Bu çalışmada, T ve TGAH proses değişkenleri olarak seçilmiştir. Geçmiş çalışmaların sonuçları göz önünde bulundurularak PB 1,5 mm'de sabit tutulmuştur. Bu parametreler için hızlı piroliz deneylerinde uygulanacak minimum ve maksimum seviyeler önceki çalışmalar incelenerek belirlenmiştir.

Hızlı piroliz işlemi ile çoğu biyokütle türünün en yüksek BYV 450 ve 500°C arasında bulunmuştur (Çorbacioğlu 2020). Buna göre, hızlı piroliz deneylerinde T parametresinin en düşük ve en yüksek değerleri 400 ve 600°C olarak seçilmiştir.

Literatürdeki birçok örnekte, en yüksek BYV 1,5 mm'lik bir PB'ta elde edilmiştir. Buna göre PB parametresi sabit tutulmuştur. TGAH için en düşük ve en yüksek seviyeler sırasıyla 200 ve 500 mL dak⁻¹ olarak seçildi. Bu veriler doğrultusunda, bu parametreler için seçilen değerler Çizelge 3.2'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.2. Hızlı piroliz deneyler için seçilen değişkenlerin seviyeleri

No	Parametre	Cassava	Yam	% 50 Cassava + %50 Yam
1	Sıcaklık (°C)	400-600	400-600	450-550
2	Taşıyıcı Gaz Akış Hızı (mL dk ⁻¹)	200-500	200-500	200-450

Belirlenen süreç değişkenleri ve bunların minimum ve maksimum seviyeleri, deneysel tasarım ve optimizasyon için geliştirilen Design Expert® istatistik paketinin deneme sürümüne aktarılmıştır (Stat Ease, ABD). Doğrulama deneyi ile, üç bağımsız değişken (Cassava, yam ve bunların karışımları) için toplam 15 hızlı piroliz deneyi (10 + 5) planlanmıştır. Hızlı piroliz deneyleri Çizelge 3.2'de gösterilen koşullar altında CYY kapsamında Design Expert® programı ile gerçekleştirilmiştir.

3.2.4. Cevap yüzeyi yöntemi (CYY)

İstenilen standartlarda ürün elde etmeyi ve en ekonomik maliyeti sağlamayı içeren herhangi bir prosesin tasarlanması, en uygun işletme koşullarının belirlenmesine bağlıdır. Geleneksel optimizasyon çalışmalarında değişken parametrelerin optimum değerlerinin belirlenmesi için çok sayıda deney yapılması gerekmektedir. Bu da uzun çalışma süreleri, yoğun işgücü ve yüksek maliyet gerektirmekte, hassas ve doğru proses optimizasyonuna olanak vermemektedir (Wang vd. 2007). Proses optimizasyonu, verimliliğin artırılması ve maliyetlerin düşürülmesi açısından büyük avantajlar sağlamaktadır. Optimizasyon yöntemlerinin etkin kullanımı sürecin kontrolünü kolaylaştırır.

Bu anlamda CYY, çeşitli deneylerde parametrelerin optimizasyonu için kullanılabilecek bilimsel yöntemlerden biri haline gelmiştir. Ayrıca, CYY sıklıkla, çeşitli girdi değişkenlerinin (bağımsız değişkenler) bir ürünün üretim veya çıkarılma performansını etkilediği koşullar altında kullanılır. Bu performans ölçüsü veya kalite niteliği cevap olarak adlandırılır. Daha az deneyle veri toplama, bağımsız değişkenlerin etkilerini toplu olarak inceleme ve sistemi tanımlamak için CYY, modeller kullanarak bağımsız değişkenler ile süreç cevabı arasındaki ilişkiyi ifade etme gibi çeşitli avantajlara sahiptir.

Bu yöntem, ampirik modelleme ve modelden yararlanma için bir dizi matematiksel/istatistiksel tekniktir. Uygun deney tasarımı ve analizi yoluyla CYY, bir cevap onu etkileyen çeşitli girdi değişkenlerinin veya faktörlerin seviyeleriyle ilişkilendirmeye çalışır (Eyjolfsson 2015). Sarabia ve Ortiz (2009) tarafından alıntılanan Box ve Wilson, CYY hedeflerinin deneysel alanda bilgi üretmeyi, deneysel değişkenliği tahmin etmeyi, model yeterliliğini sağlamayı, gözlemlenen cevapları doğru bir şekilde tahmin etmeyi, sıralı stratejiler önermeyi, maliyet, zaman ve pratik sınırlamalarda verimliliği korumayı, aykırı verileri belirlemeyi ve belirsizlik koşulları altında karar vermeyi sağlamayı ve belirsizliği azaltmayı amaçladığını söylemektedir. En genel haliyle CYY deneyselliğin temel kavramı olarak ortaya çıkmıştır.

Literatürü rehber olarak kullanarak, CYY'nin ilk aşamasında bağımsız değişkenler için minimum ve maksimum sınır değerler belirlenir. Sınır değerlerin belirlenmesi sayesinde deneyler daha etkin ve daha az sıklıkla gerçekleştirilebilir, bu da para ve zaman tasarrufu sağlar. Belirlenen sınır değerlere göre deneyler planlanır ve gerçekleştirilir. Planlanan deneyler sırasında toplanan proses cevap verilerine en iyi uyacak modelin bulunması ikinci adımdır. Üçüncü aşama, model oluşturulduktan sonra seçilen koşulların doğrulanmasını ve en uygun cevap değerini veren en uygun bağımsız değişkenlerin seçilmesini içerir. Bu noktada en uygun olduğu düşünülen bağımsız değişken seviyelerinde daha fazla deneme gerçekleştirilir. Deneyler model tarafından tahmin edilen en uygun süreç cevabını veriyorsa model doğrulanır. İdeal süreç cevabın elde edilememesi durumunda deneyler veya süreç cevabi analizleri tekrarlanır ve CYY adımları bir kez daha uygulanır. İlk üç aşama gerektiği kadar tekrarlanarak doğrulanmış bir model geliştirildiğinde, son adım olarak bağımsız değişkenlerin süreç cevabi üzerindeki etkileri araştırılır. Regresyon katsayısı (R^2), bir parametrenin ana etkisinin veya etkileşim etkisinin cevap değişkeninin değerleri üzerinde önemli bir etkiye sahip olup olmadığını belirler (Aslan vd. 2008). Bağımsız parametrelerin etkilerine ek olarak, iç etkileşimler de istenen cevabi etkileyebilir. Matematiksel modeli tanımlarken, bağımsız değişkenlerin doğrusal terimlerini, daha yüksek dereceli terimleri ve etkileşim terimlerini dikkate almak hayati önem taşımaktadır (Corbacıoğlu 2020).

Model parametreleri, veri toplama için uygun deneyler oluşturularak daha etkili hale getirilebilir. Çok çeşitli cevap değişkenlerine etkili bir şekilde katkıda bulunabilecek uygun bir deneysel tasarım seçmek her zaman zahmetli bir iş olmuştur. Bu değişkenler sıklıkla ikinci dereceden bir yüzey modeliyle sonuçlanır. Merkezi kompozit tasarım bu tür bir yorumlama için mükemmel bir seçenek olabilir. Bu model, cevap yüzeyi yönteminde en çok kullanılan kesirli faktöriyel tasarımıdır (Sankha 2021). Ortogonal bloklaşma ve döndürülebilirlik seçeneklerine sahip MKT beş seviyeli kısmi faktöriyel deneysel bir tasarımıdır. İkinci dereceden denklemlerin, ortogonal blokların ve blok etkilerinin bağımsız olarak tahmin edilmesini sağlayarak regresyon katsayıları arasındaki varyasyonu azaltır. Döndürülebilir tasarımlar, tasarım merkezleri ve diğer noktalar arasındaki eşit mesafeleri koruyarak tahmin kalitesini artırır (Şahan 2008).

Çeşitli deneysel tasarımlardan elde edilen sonuçlara ve ampirik modellere dayanarak, MKT bize mantıksal olarak düşünmek ve çok değişkenli analiz yapmak için bir yön verir. Bu modelde ikinci dereceden bir polinom denklemi oluşturmak için üç tasarım noktası ön koşuldur. İki seviyeli kesirli faktöriyel tasarım oluşturulması gerektiğinde, $2k$ olası $+1$ ve -1 faktör seviyelerine sahip olmalıdır (Eşitlik (3.7)). Merkez noktası olan MKT model, deneysel hatanın mükemmel bir bağımsız tahminini sağlar (Sankha 2021).

$$N = k^2 + 2k + n \quad (3.7)$$

Burada N gerçek deney sayısı, n birkaç tekrar ve k ise çalışmaya dahil edilen farklı faktörlerin sayısıdır. Sonuç olarak, MKT modeli en iyi şekilde Design Expert (Versiyon 11.0) yazılımı ile açıklanabilir. Deneysel çalışma sonucunda elde edilecek modelin uygunluğu ANOVA testi kullanılarak istatistiksel olarak analiz edilir (Sankha 2021).

Regresyon modeli oluşturulduktan sonra, modelin bağımsız değişkenler ile süreç yanıtı arasındaki bağlantıyı gösterme derecesini ve model tarafından oluşturulan tahminlerin doğruluğunu incelemek önemlidir (İkiz vd. 2000). Modelin gerçek ortalama cevabi doğru bir şekilde tasvir etmedeki etkinliğini değerlendirmek gerekir. Bu amaca ulaşmak için, varyans katsayısının hesaplanması, R^2 , düzeltilmiş R^2 ve model uygunsuzluğunun değerlendirilmesi dahil olmak üzere çeşitli teknikler kullanılır. Design Expert® programı, CYY deney setlerini kullanarak hızlı piroliz süreci optimizasyon deneylerini yürütmek için bir kılavuz olarak Çizelge 3.3'ü önermektedir.

Faktörün veya modelin etkisine ve hata teriminin varyansına göre, ortalama hataların karesinin oranına (F) varyasyon oranı da denir. Bu oran modelin anlamlılığını ölçmeyi mümkün etmektedir. Modelin kabul edilebilir olması için anlamlı olması gerekir (Noordin vd. 2004). Regresyon analizi, bir veya daha fazla bağımsız değişken ile bağımlı değişken arasındaki ilişkilerin matematiksel denklemlerle açıklandığı bir süreçtir. Birden fazla bağımsız değişken varsa bu çoklu regresyon, bir tane varsa basit regresyondur (Orhunbilge 2002).

İyi bir model, deneysel verileri doğru bir şekilde tanımlamalı ve cevaptaki tüm değişikliği açıklamalıdır. Regresyon R^2 çok önemli bir ölçüdür ve model tarafından hesaplanan değişimin toplam değişime bölünmesiyle hesaplanır. Yüksek bir R^2 değeri, gözlemlenen değerler ile modelin sonuçları arasında iyi bir ilişki olduğunu gösterir. Düzeltilmiş R^2 değeri, modeldeki değişken sayısının modeli nasıl etkilediğini gösterir ve çok fazla değişkenin olduğu deneylerde değişken sayısının azaltılmasına veya artırılmasına yardımcı olur (Montgomery 2005).

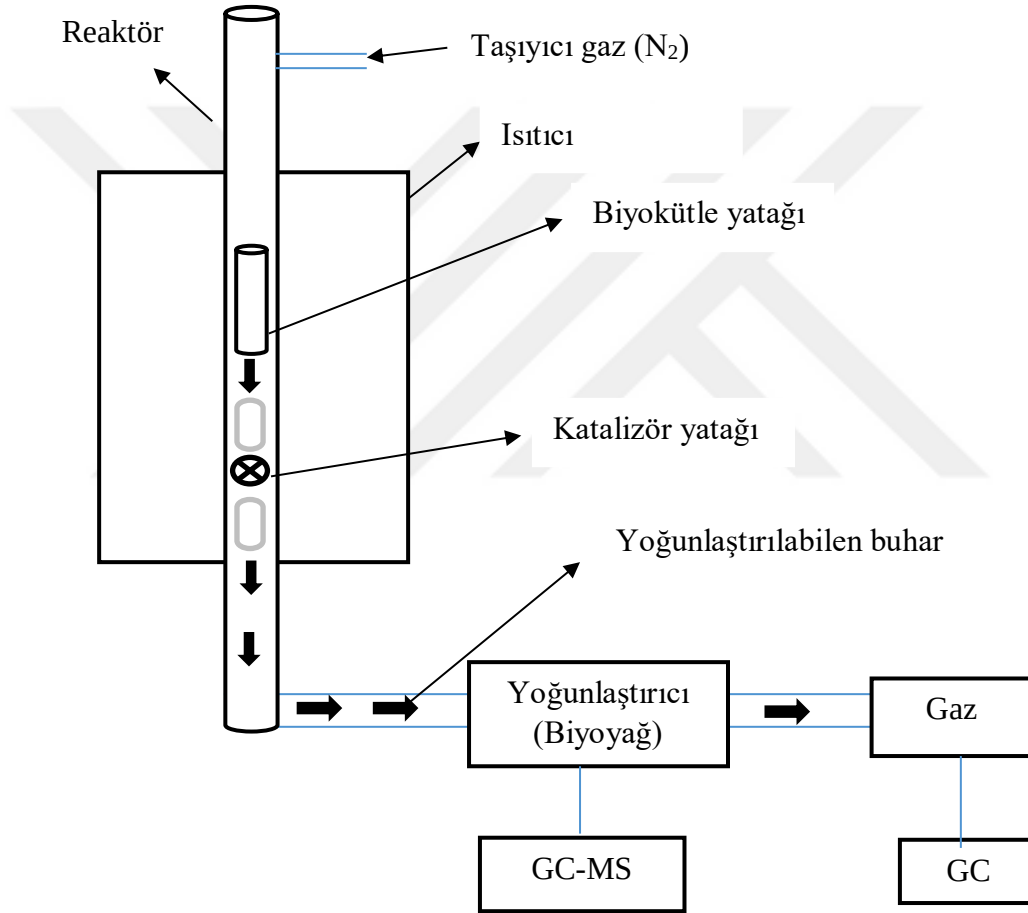
Çizelge 3.3. Hızlı piroliz prosesi parametre optimizasyonu için Design Expert® tarafından önerilen CYY deney setleri

Std	Deney No	Sıcaklık (°C)	Taşıyıcı Gaz Akış Hızı (mL dk ⁻¹)
1	1	400	200
5	2	400	350
3	3	400	500
7	4	500	200
9	5	500	350
10	6	500	350
8	7	500	500
2	8	600	200
6	9	600	350
4	10	600	500

Uygun model, CYY'de belirtilen tasarıma göre yapılan testlerden elde edilen proses cevabi verileri kullanılarak oluşturulur. Bu model gerçek proses cevabının sadece bir yaklaşımı olduğundan, tahmin edilen değerler ile deneysel veriler (kalıntılar) arasındaki tutarsızlık hem doğal deneysel hatayı hem de modelin matematiksel formülasyonunun yetersizliğinden kaynaklanan hataları içerir. Model yetersizliği, bir modelin yanlış bir matematiksel temsilinin sonucudur. Modelin matematiksel formunun istatistiksel önemsizliği minimum düzeyde tutulmalıdır (Corbacioğlu 2020).

3.2.5. Hızlı piroliz deneyleri

Hızlı piroliz deneyleri, Akdeniz Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü Laboratuvarında özel olarak tasarlanmış bir damla tüp reaktör hızlı piroliz deney düzeneği kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.4). Hammadde (biyokütle) besleme sistemi, cam tüp reaktör, biyokütle ve katalizör yatağı, fırın, T-ölçüm termokuplu, kondenser sistemi ve taşıyıcı gaz tankı deney düzeneğini oluşturmaktadır. Reaktörde üretilen piroliz buharı kondenserde biyo-yağa dönüştürülürken, yoğunlaşmayan buhar atmosfere gaz olarak boşaltılır. Bu çalışmada hızlı piroliz yoluyla üretilen biyo-yağın kalitesi değerlendirilmiştir. Hızlı piroliz deneyleri katalizör kullanılmadan gerçekleştirilmiştir. Deneyler için eşit miktarlarda 15 g cassava, yam ve bunların karışımlarından (%50 Cassava + %50 Yam) elde edilen biyokütle örnekleri kullanılmıştır.



Şekil 3.4. Hızlı piroliz deney sistemi

3.2.6. Biyo-yağ analizi

Hızlı piroliz proses parametrelerinin optimizasyonundan sonra, en uygun olduğu belirlenen işletme koşullarında elde edilen biyo-yağ numunelerinin kalitesini değerlendirmek için analizler gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, biyo-yağ örneklerinin yapısı ve bileşenleri (asitler, alkoller, şekerler, aldehitler, ketonlar vb. ve bunların alt bileşenleri) GC-MS ile belirlenmiştir. Biyo-yağ örneklerinin elementel analizi, numunelerin elementel içeriğini (C, H, N, S) belirlemek için yapılmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Hammadde Karakterizasyonu

Cassava, yam ve kömür hammaddelerin karakterizasyon analizi sonuçları Çizelge 4.1’de verilmiştir. Proximat analizi sırasında, biyokütle materyalleri (Cassava ve yam) kömürden önemli ölçüde daha yüksek NI’ye sahipti. Biyokütlerdeki daha yüksek NI, nemi buharlaştırmak için enerji gerektiğinden piroliz sırasında enerji verimliliğini düşürebilir. Biyokütle malzemeleri ayrıca kömürden çok daha yüksek uçucu madde içeriğine sahipti, yani Cassava ve yam ısıtıldığında daha fazla gaz ve sıvı açığa çıkarmakta. Bu, daha fazla sabit karbon içeren kömür gibi fosil yakıtlara kıyasla biyokütle için tipik bir durumdur. Kömürün cassava ve yam’dan daha fazla sabit karbona sahip olması, yanma ve piroliz uygulamaları için önemli bir faktör olan kömür üretme kapasitesinin daha yüksek olduğunu göstermektedir. Kömür, Cassava ve yam’a kıyasla son derece yüksek kül içeriğine sahiptir ve daha fazla yanmaz kalıntı üretmektedir.

Çizelge 4.1. Hammadde karakterizasyon analizi

Analiz	Cassava	Yam	Kömür
Ön Analiz			
Nem (%)	10,45	11,50	5,31
Uçucu Madde (%)	68,16	65,98	26,93
Sabit Karbon (%)	10,59	12,12	16,50
Kül (%)	10,80	10,39	51,26
Elementel Analiz			
Karbon (C) (%)	34,67	38,96	30,33
Hidrojen (H) (%)	5,76	7,79	3,16
Oksijen (O) (%)*	58,95	52,19	65,23
Azot (N) (%)	0,57	0,95	0,49
Kükürt (S) (%)	0,05	0,11	0,79
H/C	0,17	0,20	0,10
O/C	1,70	1,34	2,15
Isıl değer (MJ kg ⁻¹)	14,08	14,24	11,21
Bileşen Analizi			
Selüloz (%)	36,68±4,47	34,80±3,46	
Hemiselüloz (%)**	40,31	43,58	
Lignin (%)	12,78±1,59	11,34±0,63	
Ekstraktifler (%)	2,87±0,53	2,32±0,45	

*Oksijen (100- (C+H+N+S)) formülü ile hesaplanmıştır.

**Hemiselüloz (100- (Selüloz+Lignin+Ekstraktif)) formülü ile hesaplanmıştır.

Çorbacioğlu (2020), biyokütle karakterizasyonuna odaklanarak biyo-yağ üretimi için hızlı pirolizin optimizasyonunu tartışmıştır. Çalışmasında, biyokütle hammaddelerinin uygunluğunun belirlenmesinde uçucu madde, sabit karbon ve kül içeriklerinin önemini vurgulamıştır. Cassava ve yam’da görüldüğü gibi yüksek uçucu maddenin hızlı piroliz sırasında sıvı BYV’i iyileştirdiğini, yüksek sabit karbonun ise

kömür oluşumuna katkıda bulunduğunu tespit etmiştir. Ayrıca, kömüre kıyasla cassava ve yam gibi düşük sülfürlü biyokütle kullanmanın çevresel faydalarını vurgulamıştır. Bridgwater (2012) da biyokütlenin pirolizi üzerine kapsamlı çalışmalar yapmış ve nem, uçucu madde ve kül içeriğinin piroliz verimliliği üzerindeki etkisini tartışmıştır. Bridgwater'ın araştırması, cassava ve yam'da gözlemlendiği gibi biyokütlerde daha yüksek uçucu madde ve daha düşük kül içeriğinin, bunları biyo-yağ üretimi için kömüre göre daha uygun hale getirdiği fikrini güçlendirmektedir.

Elementel analiz ile, hammaddelerin ağırlıkça C, H, N, S ve O içerikleri belirlenmektedir. Biyokütle örneğinin organik ve mineral karbonat formunu içeren C. Numunedeki organik maddeyi ve su buharını içeren H. Ancak, N içeriği organik yapıyı temsil etmektedir. Hem cassava hem de yam kömürden daha yüksek karbon içeriğine sahipti, bu da kömür genellikle daha fazla karbon içerdiğinden beklenmedik bir durumdur. Bu durum, Cassava ve yam'ın biyokütle olmalarına rağmen pirolizde makul bir enerji çıktısı sağlayabileceğini göstermiştir. Hidrojen bakımından zengin yakıtlar yanma sırasında daha fazla ısı üretme eğiliminde olduğundan, enerji yoğunluğuna katkıda bulunan en yüksek hidrojen içeriği yam'daydı. Kömür ise çok daha düşük hidrojen içeriğine sahipti. Kömürün en yüksek oksijen içeriğine sahip olması dikkat çekicidir çünkü yakıttaki yüksek oksijen içeriği genellikle enerji içeriğini azaltır (düşük HHV). Azot içeriği her üç malzemede de nispeten düşüktü ve en yüksek değere sahip olan yam'dı. Daha yüksek N içeriği, yanma sırasında zararlı kirleticiler olan NO_x emisyonlarına yol açabilir.

Yüksek bir H/C oranı piroliz sırasında uçucu hidrokarbonlar için daha büyük bir potansiyele işaret eder. Yam en yüksek orana sahipti, bu da piroliz sırasında daha fazla biyo-yağ üretebileceğini düşündürmektedir. Kömür, oksijen bakımından zengin bileşiklerin varlığı nedeniyle tipik olarak daha düşük enerji içeriği ile ilişkili olan en yüksek O/C oranına sahipti. Yam'da görüldüğü gibi daha düşük bir O/C oranı, daha yüksek bir enerji yoğunluğuna işaret eder. Yam ve cassava benzer HHV sahiptir, her ikisi de kömürden daha yüksektir, bu da kömürden daha fazla enerji sağladıkları anlamına gelmektedir. Laouge (2020) piroliz optimizasyonu üzerine yaptığı çalışmada benzer şekilde biyokütle karakterizasyonunu analiz etmiştir. Yüksek O içeriğinin biyokütlenin ısıtma değerini düşürdüğüne dikkat çekerek elementel bileşiminin rolünü vurgulamıştır. Bulguları, bu çalışmada gözlemlenen O/C oranı ve HHV değerleriyle uyumludur ve düşük C içeriğine rağmen cassava ve yam gibi biyokütlerin oksijen içeriği düşük olduğunda kömüre kıyasla rekabetçi enerji çıktıları sağlayabileceğini düşündürmektedir. Demirbaş (2001) aynı konuda elementel bileşimi ile biyokütlenin ısı değeri arasındaki ilişkiyi araştırmıştır. Çalışması, daha yüksek H/C oranlarına sahip biyokütlenin biyoyakıt üretmek için daha etkili olduğunu, yüksek O/C oranlarının ise yakıtın enerji yoğunluğunu azalttığını doğrulamıştır.

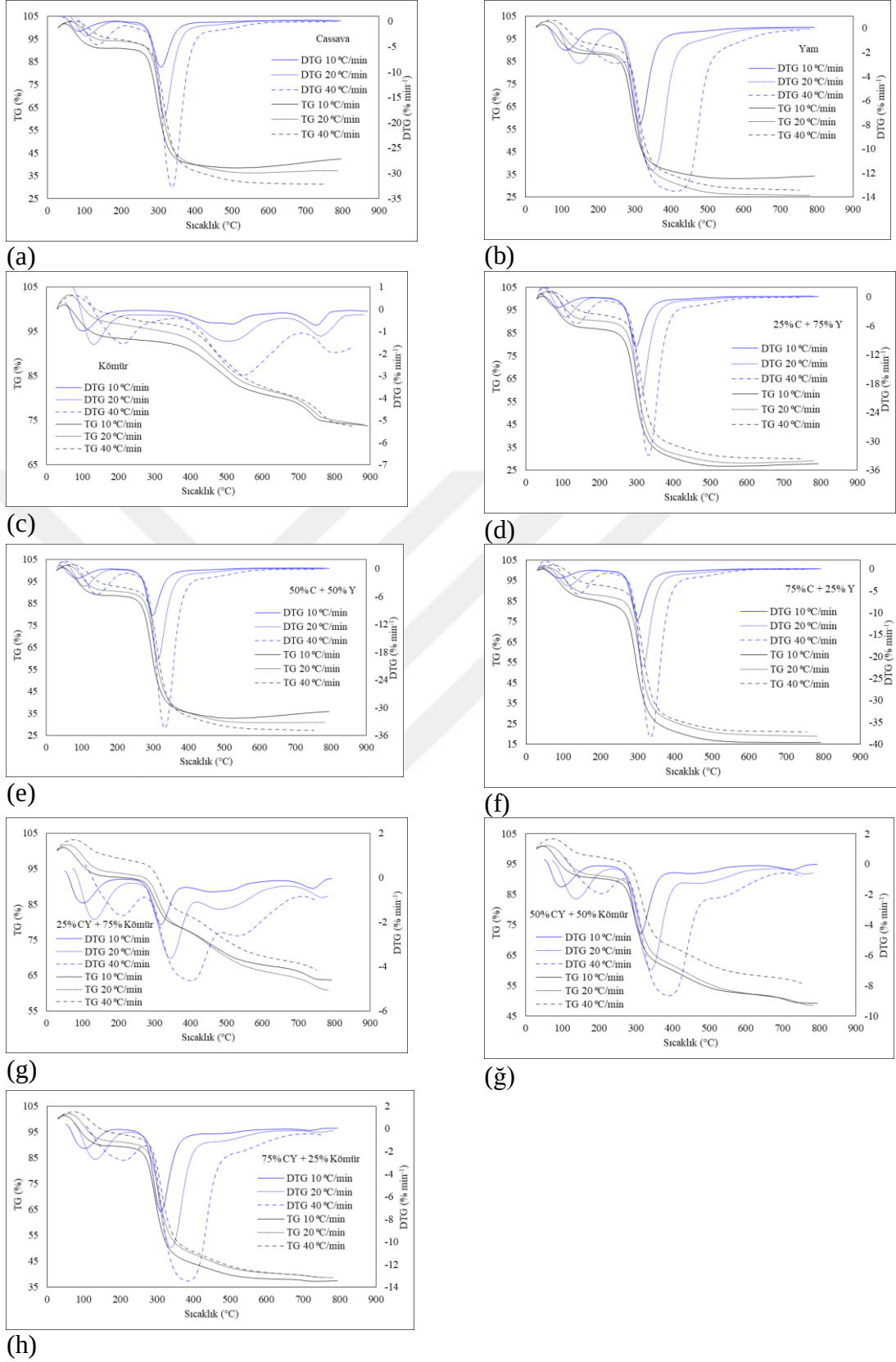
Bu çalışmanın ana biyokütlerinin (Cassava, yam) bileşen analizi yapılmış ve selüloz, hemiselüloz ve lignin içeriklerine ilişkin veriler gösterilmiştir. Selüloz biyokütlenin başlıca yapısal bileşenidir. Analiz sonuçları hem cassava hem de yam'ın yüksek selüloz içeriğine sahip olduğunu ve bu nedenle piroliz yoluyla biyoyakıt üretimi için iyi adaylar olduklarını göstermiştir. Hemiselüloz içeriği de özellikle yam'da yüksekti. Hemiselüloz, selüloza kıyasla daha düşük T'ta ayrışır ve pirolizin erken aşamalarını etkilemekte. Lignin biyokütlenin daha inatçı bir bileşenidir ve tipik olarak kömür oluşumuna katkıda bulunur. Jung vd. (2015) Miscanthus, switchgrass, kamış ve

sorgumun lignoselülozik bileşenleri değerlendirildi ve daha yüksek selüloz ve hemiselüloz içeriğinin BYV artırdığını, ligninin ise katı kalıntı (biyo-kömür) oluşumuna daha fazla katkıda bulunduğunu tespit etmiştir. Carrier vd. (2012) biyokütle pirolizi sırasında selüloz, hemiselüloz ve ligninin termal ayrışma profillerini tartışmıştır. Bileşen analizinin, farklı biyokütle türlerinin enerji değerini ve piroliz davranışını tahmin etmek için gerekli olduğunu, selüloz ve hemiselülozun daha yüksek uçucu verime yol açtığını ve ligninin biyo-kömür oluşumuna katkıda bulunduğunu bulmuşlardır. Biyokütle karakterizasyon verileri incelendiğinde, biyokütlenin enerji için kullanımını engelleyen bir faktör olan lignin içeriğinin en yüksek oranı cassava için %12,78 olarak belirlenmiştir. Bu orana göre biyokütle kaynaklarının en az %87,22'sinin enerji veya ürüne dönüştürülebilecek içeriğe sahip olduğu görülmektedir. Ekstraktifler kolayca uçabilen yapısal olmayan bileşiklerdir. Hem cassava hem de yam'da içerikleri nispeten düşüktür, yani piroliz davranışını önemli ölçüde etkilememişlerdir. Genel olarak, cassava ve yam, nispeten yüksek enerji içeriği ve düşük çevresel etkileri ile biyokütle yakıtları olarak umut verici özellikler göstermekte. Kömür ise daha düşük enerji içeriğine ve çok daha yüksek kül içeriğine sahipti, ancak sabit karbon içeriği pirolizde biyo-kömür oluşumuna daha fazla katkıda bulunacağını göstermektedir.

4.2. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Biyokütlenin TGA ile hızlı piroliz deneylerinde kullanılmak üzere biyokütlenin ayrıştığı optimum piroliz T'i belirlenmesi amaçlanmıştır. Cassava ve yam biyokütleleri ile biyokütle karışımının üç farklı ısıtma hızında (10, 20 ve 40 °C dk⁻¹) elde edilen TGA ve DTG sonuçları Şekil 4.1'de verilmiştir. Cassava, yam, kömür ve bunların karışımlarının farklı ısıtma hızlarında pirolizi sırasında ayrışmanın farklı aşamalarındaki kütle kayıplarıyla ilişkili T özellikleri Çizelge 4.2'de sunulmuştur. Çizelge 4.2'de ısıtma hızı (β), T, kütle kaybı (ML) aşamaları ve nihai kalıntı (NK) parametrelerinin analiz için ana referans noktaları olduğu belirtilmektedir. Piroliz sırasında β , T'in artış hızını temsil eder. Ayrıca, T_{min} pirolizin başladığı minimum T değeridir, T_{1-3} ise sırasıyla önemli kütle kaybı aşamaları I, II ve III'e karşılık gelmektedir. Pirolizden sonra kalan malzeme NK yüzdesi ile belirlenir. Zhao vd. (2017), lignoselülozik biyokütlerde bulunan nemin çoğunun TGA sırasında 150°C'nin altında uzaklaştırıldığını ve bunun da ilk ağırlık kaybına katkıda bulunduğunu gözlemlemiştir. Yang vd. (2007) pirinç kabuğu, saman ve odun biyokütlelerinin pirolizi üzerine kapsamlı bir çalışma gerçekleştirmiştir. Çalışma sonuçlarına göre, hemiselüloz TGA sırasında 200°C ile 320°C arasında önemli ağırlık kaybı göstermiştir. Her iki yazar da selülozun tipik olarak 320-400°C T aralığında ayrıştığını belirtmiştir. Yang vd. (2007) ve Zhao vd. (2017) tarafından yapılanlar da dahil olmak üzere çeşitli araştırmalar, ligninin 200°C ile 900°C arasında ayrıştığını ve süreç boyunca yavaş ve sabit ağırlık kaybına neden olduğunu göstermiştir.

Şekil 4.1'de gösterildiği gibi, TG ve DTG eğrileri oda sıcaklığında 800°C'ye kadar kaydedilmiştir. Artan β ile, T_s yanal olarak daha yüksek bir maksimum T bölgesine kaydıgı gözlenmiştir. Biyokütlenin ayrıştığı T aralığı, artan β ile daha geniş hale gelebilir (Laouge 2020). Benzer şekilde, Rani vd (2022) deve gübresinin piroliz davranışı üzerine yaptığı araştırma, artan ısıtma hızlarında (10 ila 50 °C dak⁻¹), TG eğrilerinin daha yüksek ayrışma T'ine doğru bir kayma gösterdiğini vurgulamıştır. Bu davranış, ısıtma hızına bağlı olarak farklı tepki veren farklı bileşenlerin bozunmasındaki değişikliklere bağlanmaktadır. Daha yüksek hızlarda, ısı transfer verimliliğinin azalması nedeniyle bozunma aşamaları daha yüksek T değerlerinde gerçekleşmektedir.



Şekil 4.1. Cassava (a), yam (b), kömür (c) ve bunların karışımlarının farklı ısıtma hızlarında pirolizinin TG ve DTG eğrileri

Tüm biyokütlelerin KK-I (Şekil 4.1) farklı β değerlerinde (10, 20, 40 °C dk⁻¹) 200 ila 250°C arasında gerçekleşir. Bu KK, Çizelge 4.2'de görüldüğü gibi yaklaşık %11'dir ve hammaddede bulunan nem miktarını göstermektedir.

Çizelge 4.2. Farklı ısıtma hızlarında cassava, yam ve bunların karışımlarının pirolizi sırasında ayrışmanın farklı aşamalarındaki kütle kayıplarıyla ilişkili karakteristik sıcaklıklar

Karışım Oranı	β °C min ⁻¹	T _{min} °C	KK-I (%)	T ₁ °C	KK-II (%)	T ₂ °C	KK-III (%)	T ₃ °C	T _{max} °C	NK (%)
Cassava	10	40	10,59	200	51,72	435	0,54	560	797	42,38
	20	60	8,60	210	56,16	450	1,53	580	787	37,12
	40	80	8,56	220	60,26	470	2,24	600	754	31,18
Yam	10	45	13,09	215	52,59	430	2,29	600	794	34,30
	20	65	14,39	240	59,24	450	2,85	640	784	25,66
	40	80	12,45	250	61,07	530	1,35	730	753	28,05
Kömür	10	40	7,36	200	13,04	630	5,88	800	894	73,74
	20	70	6,82	230	15,59	670	6,08	840	882	73,97
	40	85	6,89	370	16,67	715	5,83	850	852	73,63
%25 C + %75 Y	10	50	14,09	190	56,47	400	3,68	520	794	27,76
	20	70	12,56	200	58,80	420	3,34	560	783	29,06
	40	80	10,08	220	58,07	430	4,03	585	753	29,93
%50 C + %50 Y	10	40	12,48	190	53,19	400	2,53	520	795	35,84
	20	70	11,40	200	55,71	410	3,91	560	785	30,88
	40	80	10,32	220	59,52	420	4,80	600	753	27,32
%75 C + %25 Y	10	40	15,29	190	64,68	410	4,30	540	793	15,69
	20	70	13,06	200	62,59	410	5,27	560	784	18,88
	40	80	10,35	220	66,11	420	4,48	570	756	20,98
%25 CY + %75 Kömür	10	40	8,39	220	15,19	400	9,95	650	794	63,67
	20	65	8,40	240	17,35	420	11,11	675	784	60,81
	40	80	7,12	280	19,78	480	8,20	715	752	66,46
%50 CY + %50 Kömür	10	50	10,62	200	30,25	400	8,00	630	795	49,17
	20	65	10,46	240	30,73	430	8,62	680	783	48,46
	40	80	8,33	275	32,98	500	4,92	715	752	55,74
%75 CY + %25 Kömür	10	50	11,91	200	45,28	400	5,98	620	795	37,43
	20	60	11,77	240	44,19	430	6,16	670	783	38,63
	40	80	12,06	275	47,47	500	3,86	715	752	38,54

C: Cassava, Y: Yam, CY: %50 C + %50 Y, β : Isıtma hızı, KK-I-II-III: Sırasıyla I, II ve III. aşamalarda kütle kayıpları, NK: Nihai kalıntı.

Braga vd. (2014) tarafından, termokimyasal dönüşümler için uygun biyokütle NI <%10 olarak belirlenmiştir. Ayrıca, KK-II 430 ila 530°C arasındaydı (Çizelge 4.2). Bu, tipik olarak en önemli KK aşamasıdır ve toplam KK'nin yaklaşık %50-60'ını oluşturur. Bu aralık, biyokütlenin organik bileşenlerinin pirolize uğradığı ana ayrışma aşamasını temsil etmektedir. Bu fazdaki KK, biyokütlerde kömüre kıyasla daha belirgindir. Biyokütle ana bileşeninin bozunması şu şekilde tanımlanabilir: hemiselüloz (200-250°C), selüloz (430-530°C) ve lignin (560-730°C). Yang vd. (2007) çalışması, önce hemiselülozun (200-300°C), ardından selülozun (300-400°C) ayrıştığını, ligninin ise daha geniş bir T aralığında (200-900°C) ayrışarak biyo-kömür ve katran oluşumuna katkıda bulunduğunu doğrulamıştır. Kömür ~600°C'ye kadar sabit kalmış, 600 ila 700°C arasında kademeli KK görülmüştür. Tam ayrışma T, β 'ya (10, 20, 40 °C dk⁻¹) bağlı olarak biraz değişmiştir. Organik bileşiklerin uçucu gazlara ve artık kömürlere parçalanması nedeniyle KK-II numunelerin kütlelerinin önemli bir kısmını kaybetmektedir. Bu aşamadan sonra önemli bir KK meydana gelmemiştir. Daha yüksek β değerlerinde (örneğin, 40 °C dk⁻¹), çoğu biyokütle karışımında ilk (KK-I) ve ikincil (KK-II) ayrışma aşamalarında genellikle daha düşük KK ile sonuçlanır (Çizelge 4.2). Bu gözlem, artan β 'nın pirolizi hızlandırdığını, uçucu bileşiklerin buharlaşma süresini sınırladığını ve

böylece erken aşamalarda KK azalttığını bildiren Zhu vd. (2010) bulgularıyla uyumludur. Tersine, daha düşük β (örneğin, 10°C dk^{-1}) daha kapsamlı ayrışmaya izin vererek KK-I ve KK-II aşamalarında daha yüksek KK yol açar, bu da düşük β 'da daha fazla uçucu salınımı gözlemleyen Song vd (2005) ile tutarlıdır. Daha yüksek β değerleri, ayrışma aşamalarını ve NK'yi etkileyen T artışını hızlandırarak piroliz sürecini önemli ölçüde etkiler. Mao vd (2005) artan ısıtma hızlarının daha yüksek termal girdilere yol açarak ayrışma aşamalarını daha yüksek T'ye kaydırabileceğini gözlemlemiştir.

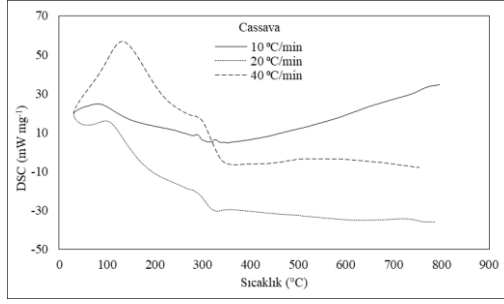
Cassava, benzer β değerlerinde yam kıyasla daha düşük KK-II ve daha yüksek NK sergilemiştir, bu da daha yüksek biyo-kömür oluşturma eğilimine işaret etmektedir (Çizelge 4.2). Gupta ve Bansal (2004), daha yüksek lignoselülozik içeriğe sahip tarımsal kalıntıların, sağlam yapısal çerçeveleri nedeniyle daha fazla biyo-kömür üretme eğiliminde olduğunu belirtmiştir. Buna karşılık, daha yüksek uçucu madde içeren yam, daha yüksek KK-I ve KK-II aşamaları göstererek, piroliz sırasında daha yüksek hemiselüloz ve selüloz içeriğine sahip biyokütlenin daha fazla uçucu madde açığa çıkardığını bildiren Xie vd (2005) ile uyumludur. İlk biyokütle karışımı (%25 C + %75 Y), KK-I ve KK-II'nin saf cassava'dan daha yüksek olduğunu, daha yüksek yam içeriği ile uyumlu olduğunu ve NK'in orta düzeyde olduğunu göstermiştir. İkinci karışım (%50 C + %50 Y) KK-I ve KK-II sırasında dengeli bir KK karakteristiği göstermiştir. Onun NK'si orta düzeydeydi ve dengeli kalıntı seviyeleri gerektiren uygulamalar için uygundu. Birinci ve ikinci KK sırasında son karışım (%75 C + %25 Y) tahmin edilebileceği gibi saf cassava özelliklerine daha yakındı ve KK azaldı. Ayrıca NK de daha yüksekti ve saf cassava'da görülen seviyelere yaklaşmaktadır. Tüm bunlar, daha yüksek yam içeriğinin uçucu madde salınımını artırdığını ve daha yüksek enerji salınımı gerektiren uygulamalar için faydalı olduğunu göstermektedir. Daha yüksek cassava içeriği ise biyokömür oluşumunu artırırken, toprak ıslahı veya karbon tutma amaçları için avantajlıdır.

Grafikler bakıldığında (Şekil 4.1), %25 CY + %75 Kömür karışımı erken aşamalarda daha az KK göstermiştir. Ayrışma 200°C 'den sonra daha belirgin hale gelmiştir. DTG eğrisi, daha yüksek kömür içeriği nedeniyle biyokütle ayrışması için daha az belirgin bir tepe noktasına sahipti. İkinci karışım (%50 CY + %50 Kömür) için grafikler kömür ve biyokütle arasında daha dengeli bir davranış göstermiştir. Ana ayrışma aşaması ($400-500^\circ\text{C}$) daha belirgindi ve biyokütlenin etkisi daha hissedildi. Son karışım (%75 CY + %25 Kömür), diğer karışımlar gibi nem giderimi nedeniyle önemli bir KK-I göstermiştir. Ayrıca biyokütle ayrışma pikleri (daha yüksek biyokütle içeriği nedeniyle), daha yüksek T ve daha küçük KK değerleri (azalan kömür içeriği nedeniyle) vardı. Kömür ilavesinin, piroliz sırasında hem T aralıklarını hem de KK etkileyerek biyokütlenin termal ayrışma özelliklerini hafiflettiği görülmekte. Park vd. (2014) piroliz sırasında biyokütleyi kömürle karıştırmanın faydalarını araştırmıştır. Birlikte pirolizin genel enerji verimliliğini artırdığını ve biyo-yag ve biyo-kömür verimlerini optimize ettiğini bulmuşlardır. Benzer şekilde, Meesri ve Moghtaderi (2002) birlikte piroliz sırasında kömür ve biyokütle arasındaki etkileşim üzerine çalışmalar yapmış ve kömürün yapısal stabilite sağladığını ve daha yavaş bir bozunma sürecini kolaylaştırdığını belirtmiştir. Bu, biyokütleden uçucuların salınımını yavaşlatarak piroliz sırasında orta dereceli T (yaklaşık 500°C) BYV iyileştirir.

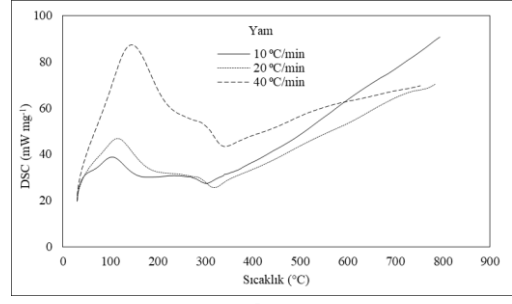
Ek olarak, 10°C dk^{-1} bir β değerinde, uçucu maddeden kaynaklanan toplam KK (nem giderme sonrası) tipik olarak $190-200^\circ\text{C}$ arasında meydana gelmiş ve yaklaşık %11,73'ünü oluşturmakta. Bu aşama, hemiselüloz ve selüloz ayrışmasından kaynaklanan

gazların salınımını içerir. Örneğin, Demirbaş (2004) biyokütle pirolizi üzerine yaptığı çalışmada, ilk büyük KK hemiselüloz ve selülozdan uçucu madde salınımından kaynaklandığını ve bunun tipik olarak 200 ila 400°C arasında gerçekleştiğini vurgulamıştır. Ayrıca Kandola ve Horrocks (1996), piroliz sırasında uçucu maddelerin salınımının çoğu biyokütlerde toplam KK'nin %60-80'ini oluşturabileceğini ve ligninin termal olarak daha kararlı yapısı nedeniyle kalan kütleye katkıda bulunduğunu belirtmiştir. Bu aşamada KK'den sonra kalan kalıntı kül ve sabit karbona karşılık gelmektedir. Daha yüksek β değerlerinde, biyokütlenin uçucu ürünlere ve biyokömüre eksiksiz bir şekilde dönüştüğünü gösteren düşük NK değerleri olduğu gözlemlenmiştir. Bununla birlikte, daha düşük β değerleri daha yüksek NK değerlerine yol açarak eksik ayrılmaya veya daha kararlı kalıntıların oluşumuna işaret etmektedir. Örneğin, $\beta = 10^\circ\text{C dk}^{-1}$ 'da cassava'nın NK %42,38 iken, $\beta = 40^\circ\text{C dk}^{-1}$ 'da %31,18'e düşmüştür. Bu durum, daha yüksek β değerlerinin biyokütlenin gaz ve sıvı ürünlere dönüşüm verimliliğini artırdığını ve böylece NK 'yi azalttığını tespit eden Chen vd. (2017) tarafından da desteklenmektedir. Ayrıca Li ve Zhang (2011), çeşitli biyokütle türlerinde artan β ile NK'de benzer azalmalar gözlemlenmiş ve bunu yüksek termal girdilerde malzemenin daha eksiksiz bir şekilde parçalanmasına bağlamıştır. Özetle, cassava, yam ve bunların karışımlarının piroliz özellikleri β değerleri ve karışım oranlarından önemli ölçüde etkilenmiştir. Daha yüksek β değerleri genellikle ilk aşamalarda KK'nin azalmasına ve daha düşük NK değerlerine yol açarak enerji verimliliğini ve biyokömür üretimini artırır. Biyokütle TGA eğrilerine göre cassava, yam ve bunların karışımları için bozunma yaklaşık 400-700°C arasında gerçekleşmiştir.

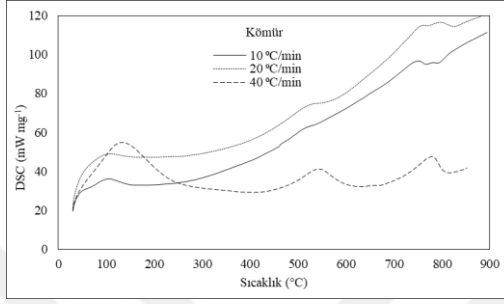
Diferansiyel Tarama Kalorimetrisi (DSC), hammaddelerdeki faz geçişleri, reaksiyonlar veya diğer termal olaylarla ilişkili ısı akışını ölçmek için kullanılır. Beş β değerinde hammaddelerin ısı akışını gösteren DSC eğrileri Şekil 4.2'de sunulmuştur. Cassava ve yam için DSC eğrisinde, lignoselülozik biyokütlerde yaygın olan hemiselüloz ve selülozun nem buharlaşması ve ayrışmasını gösterebilecek 100-300°C civarında ekzotermik pikler gözlemledik. Sonrasında, 10°C dk^{-1} β değerinde pikler daha genişti, bu da termal bozunma süreçlerinin daha geniş bir T aralığında gerçekleştiği anlamına geliyordu. Bu, hammaddenin daha uzun bir süre boyunca daha düşük bir β 'ya maruz kaldıkça kademeli olarak ayrıştığını göstermektedir. Ancak 40°C dk^{-1} β 'da, ayrışma zirveleri daha keskindi ve daha yüksek T'ta meydana geldi. Bu, hammaddenin hızlı ısıtma nedeniyle daha hızlı ayrılmaya uğradığını göstermiştir. Di Blasi (2008) ve Yang vd. (2006) göre, biyokütlenin piroliz davranışı büyük ölçüde β değerlerine bağlıdır. Düşük β değerleri selüloz, hemiselüloz ve ligninin daha tam termal bozunmasına yol açarken, yüksek β değerleri DSC eğrilerinde görüldüğü gibi ayrışmayı daha yüksek T'a kaydırmaktadır (Şekil 4.2). Biyokütlerin (cassava ve yam) aksine kömür pirolizinin tipik özelliği olan daha yüksek T'ta (400-800°C) meydana gelen daha geniş ekzotermik piklere sahipti. Kömürün termal kararlılığı, daha yüksek T ayrışması gösteren DSC eğrilerinde belirtildiği gibi cassava ve yam'dan daha yüksekti. Isı akışı T ile düzenli olarak artmış ve daha yüksek β değerleri tepe noktalarını daha yüksek T 'ye kaydırmıştır. Hu vd. (2012) kömürün daha yüksek termal kararlılığı ve karbon içeriği nedeniyle biyokütleden daha yüksek T'ta ayrıştığını açıklamıştır. Bu çalışmada kömürün DSC eğrileri, ana ayrışma olayları 400°C'nin üzerindeki T'ta meydana geldiğinden, bu bulguları desteklemiştir.



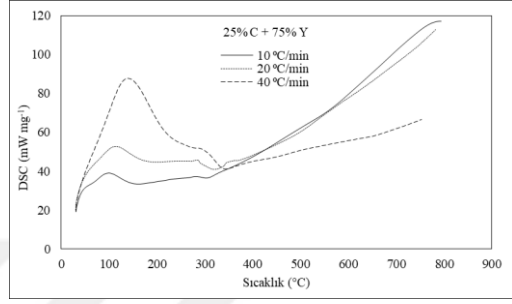
(a)



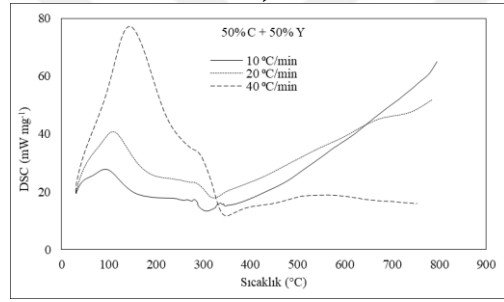
(b)



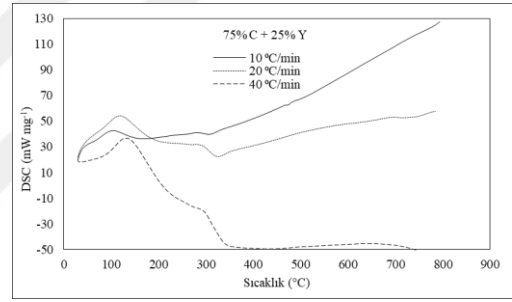
(c)



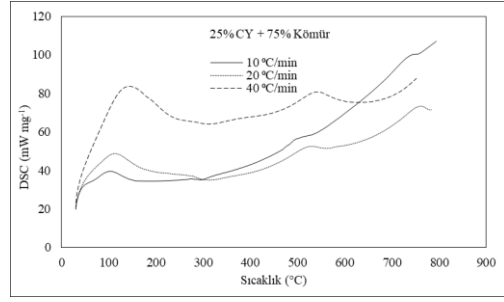
(d)



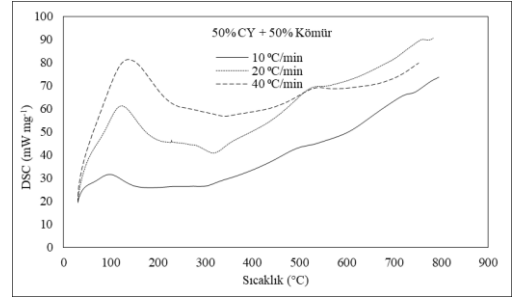
(e)



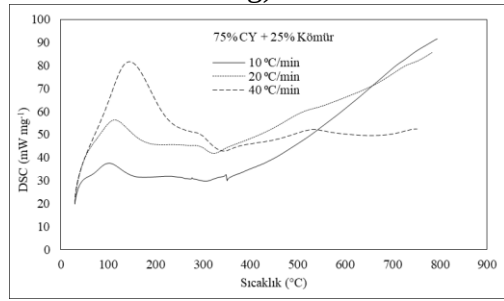
(f)



(g)



(ğ)



(h)

Şekil 4.2. Beş farklı ısıtma hızında biyokütleden ve biyokütleye ısı akışını gösteren DSC eğrileri

Bu deneyin ilk biyokütle karışımı (%25 C + %75 Y), 100-300°C aralığında, yam'daki hemiselüloz ve selülozun termal ayrışmasına karşılık gelen ekzotermik piklerin görülebildiğini göstermiştir. Pikler 10°C dk⁻¹ için daha keskin olup daha belirgin ve kontrollü termal olaylara işaret ederken, 40°C dk⁻¹'da pikler genişlemiş ve daha hızlı ısıtma nedeniyle daha yüksek T'a kayarak gecikmeli ve üst üste binen ayrışma olaylarına neden olmuştur. Ek olarak T yükseldikçe ısı akışındaki artış, öncelikle yam'ın ligninin ayrışmasından kaynaklanırken, cassava'nın da bir miktar katkısı olmuştur. Sonra 50 C + %50 Y karışımının DSC eğrisi, üst üste binen ayrışma olaylarını göstermektedir.

Hem yam hem de cassava'dan elde edilen hemiselüloz ve selüloz düşük T aralığında (100-400°C) ayrılmış ve ekzotermik pikler 200-300°C civarında merkezlenmiştir. 10 °C dk⁻¹'da pikler keskin kalırken, 40 °C dk⁻¹'da ayrışma daha yüksek T kaymış ve genişlemiştir. İki biyokütle arasında uçuculara ayrışırken devam eden ekzotermik reaksiyonlara katkıda bulunduğundan, ısı akışı artışı burada daha kademeli olmuştur. Yüksek oranda cassava içeren son karışım (%75 C + %25 Y), ilk karışımla aynı aralıkta ekzotermik pikler göstermiş ancak cassava'dan ayrışmasını daha fazla yansıtmıştır. Ayrıca 10 °C dk⁻¹'da eğri belirgin ve keskin tepeler gösterirken, 40 °C dk⁻¹'da ayrışma olayları daha yüksek T meydana gelmiş ve tepeler daha az tanımlanmıştır. Orta T aralığında (400-600°C), artan cassava içeriği, cassava lignin ayrışmasını gösteren daha önemli bir ısı akışı ile sonuçlanmıştır. Kalan biyokütle bileşenleri daha yüksek T'ta ayrıştıkça ısı akışı artmaya devam etmiştir. Kumar vd. (2010) ve Chen vd. (2016) tarafından yapılan çalışmalar, biyokütle karışımlarının kendi bileşenlerinin bir kombinasyonu olan termal ayrışma özellikleri sergilediğini doğrulamıştır. Hemiselüloz, selüloz ve ligninin ayrışması, bu DSC eğrilerinde gözlemlenen sonuçlarla tutarlı olarak ısıtma hızı ve biyokütle bileşiminden güçlü bir şekilde etkilenmiştir (Şekil 4.2). Chen vd. (2015) de β arttıkça, ayrışma T'in daha yüksek değerlere kaydığını ve piklerin daha geniş hale geldiğini, bunun da daha yüksek ısıtma hızlarında daha hızlı ancak daha az belirgin piroliz reaksiyonlarını yansıttığını belirtmiştir. Genel olarak, cassava'nın termal ayrışması yam'dan biraz daha fazla kararlılık göstermiştir, çünkü cassava'nın ayrışması daha geniş bir T aralığında gerçekleşmiştir. Bu durum özellikle cassava'nın lignin ayrışmasının devam ettiği ve ısı akışındaki kademeli artışa katkıda bulunduğu 400-600°C aralığında belirgindi. Yam ise daha büyük miktarlarda bulunan hemiselüloz ve selülozun ayrışması nedeniyle 100-300°C aralığında daha belirgin piklere sahiptir.

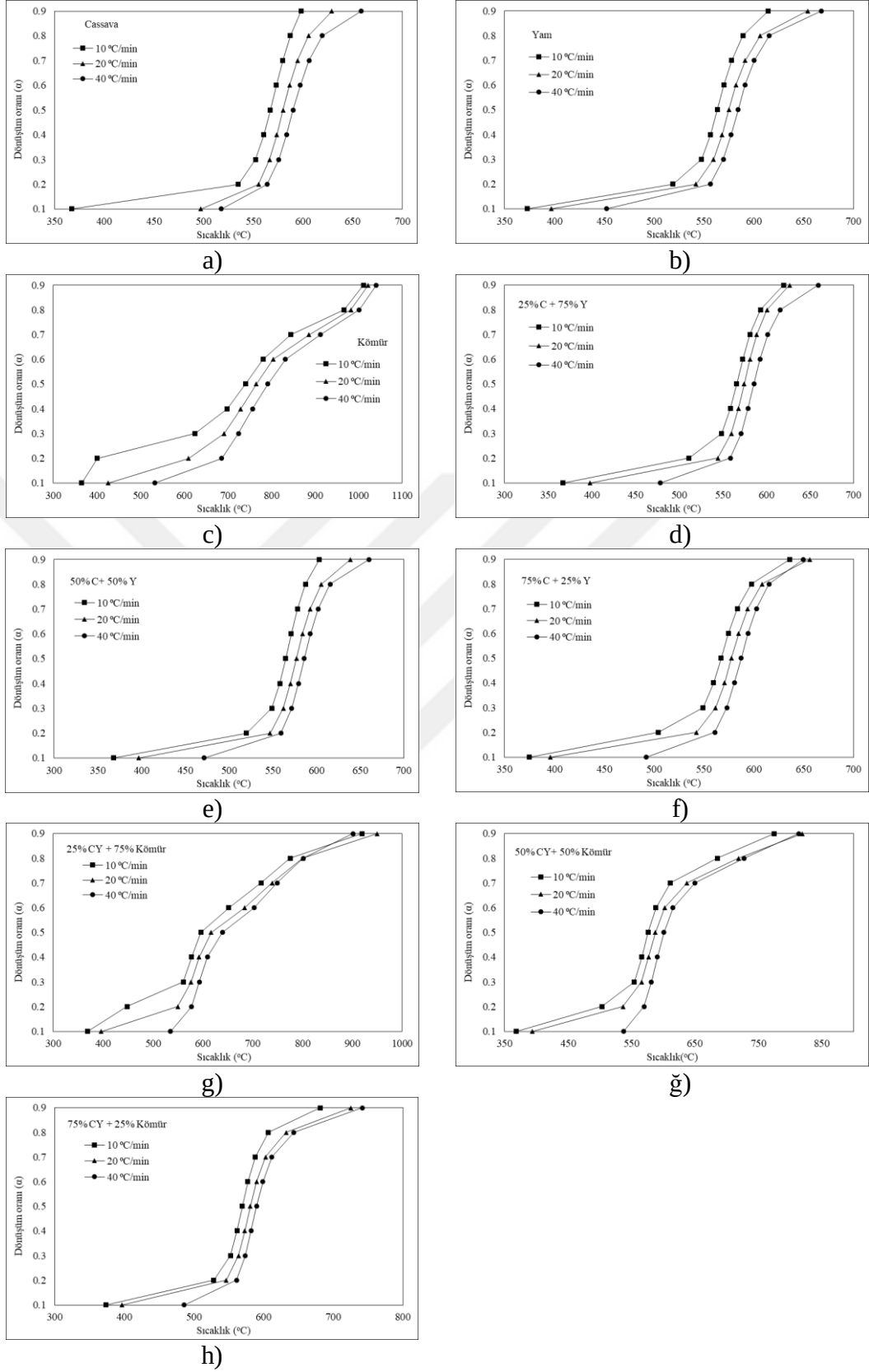
İlk karışımın %25 CY + %75 kömür eğri 100-300°C civarında endotermik bir pik göstermiştir. Bu aralık dehidrasyon ve hemiselüloz ayrışmasını temsil etmektedir. Pik 10°C dk⁻¹'da daha belirgindi ve 40°C dk⁻¹'da daha az keskin hale geldi. İkinci pik, muhtemelen selülozun ayrışması ve erken evre lignin ayrışması nedeniyle 300-500°C civarında gerçekleşmiştir. Biyokütle kısmında daha belirgindi, ancak kömürün varlığı ısı akışını ılımlı hale getirdi. Isı akışının 600-900°C civarında yükselmeye devam ettiği de gözlemlenmiştir. Bu durum, C açısından zengin malzemenin biyokömür oluşturmasıyla kömürün daha yüksek termal kararlılığına işaret etmektedir. İkinci karışım (%50 CY + %50 Kömür), aynı erken ayrışma meydana geldi, ancak kömürün etkisi daha belirgin hale gelmeye başladı ve β değerleri boyunca zirveleri yumuşattı. Sonra 300 ve 500°C arasında, saf biyokütleyle kıyasla pikler daha fazla birleşmiş ve genişlemiştir, bu da selüloz ve lignin ayrışmasının gerçekleştiğini ancak kömürün inert doğası nedeniyle daha düşük bir hızda olduğunu göstermektedir. Üçüncü karışım (%75 CY + %25 Kömür), ilk pik hala diğer eğrilerle aynı T aralıklarında gerçekleşmiştir. Hemiselüloz parçalanmasına karşılık gelen

bu ilk pik, $10^{\circ}\text{C dk}^{-1}$ 'da daha keskin ve daha belirgindi. Pik, termal gecikme etkilerini gösterecek şekilde daha yüksek oranlarda yumuşatılmıştır. Ve $300-500^{\circ}\text{C}$ aralığındaki ikinci önemli pik, biokütle karışımından selüloz ve lignin ayrışmasını içeriyordu. Daha yüksek kömür içeriğine sahip karışımlara kıyasla daha az geniştir. Kömürün varlığı ısı akışı artışını yavaşlatmış ancak düşük T'deki belirgin biyokütle zirvelerini ortadan kaldırmamıştır. Kömürün ayrışması 600 ila 900°C arasında devreye girmiştir, ancak daha yüksek kömür içerikli karışımlara kıyasla daha az belirgindir. Bu analiz, biyokütlenin erken aşamadaki termal ayrışmaya katkıda bulunduğu ve kömürün daha sonraki, termal olarak daha kararlı bölgelere hâkim olduğu termal analizde biyokütle-kömür karışımlarını tartışan literatüre iyi uymaktadır (Zhou vd., 2014; Lu vd., 2013). Genel olarak, kömür içeriği %25'ten %75'e çıktıkça, kömür ayrışmasının daha yüksek T aralıklarına ($600-900^{\circ}\text{C}$) uzanmasıyla termal stabilite iyileşmiştir. Daha yüksek CY içeriğine sahip karışımlar $100-500^{\circ}\text{C}$ aralığında hemiselüloz ve selüloz parçalanmasının hâkim olduğu daha belirgin erken aşama ayrışması sergilemiştir. Isı akışında 600°C 'nin ötesindeki karakteristik kademeli artış, kömürün yüksek T'ta termal süreci stabilize etmedeki etkisini göstermiştir.

Cassava, yam, kömür ve bunların karışımlarının pirolizi için kütle dönüşüm oranı (α), T ve β arasındaki ilişkiler Şekil 4.3'te verilmiştir. Grafiklerde T arttıkça α da artmıştır, bu da daha fazla biyokütlenin ayrıştığı ve piroliz ürünlerine (uçucu maddeler, gazlar ve biyokömür) dönüştüğü anlamına gelmektedir. Dönüşümün gerçekleştiği T, β tarafından etkilenmiştir. Ayrıca, $10^{\circ}\text{C dk}^{-1}$ 'de biyokütle termal olarak ayrılmak için daha fazla zamana sahipken, $40^{\circ}\text{C dk}^{-1}$ 'de aynı dönüşüm derecesi için gereken T daha yükseğe kaymıştır. O yüzden $10^{\circ}\text{C dk}^{-1}$ 'de biyokütle daha kademeli olarak ayrılarak tam bir dönüşüme izin verirken, $40^{\circ}\text{C dk}^{-1}$ 'de dönüşüm gecikmiştir çünkü T tam termal bozunma için çok hızlı yükselmiştir. Basu (2010) da β 'deki bir artışın biyokütlenin ayrışma T'nin bir kaymaya yol açtığını doğrulamıştır.

Biyokütle ve kömür karışımlarına baktığımızda, biyokütleye kömür eklenmesinin dönüşüm davranışını değiştirebileceğini teyit edebiliriz. López vd. (2020) biyokütle ve kömür karışımlarının termal davranışını TGA kullanarak analiz etmiştir. Kömürün varlığının biyokütlenin α ve termal özelliklerini önemli ölçüde değiştirdiğini ve bunun da biyokömür özelliklerinin ve enerji veriminin iyileşmesine yol açabileceğini bulmuşlardır. Grafikler (Şekil 4.3), cassava, yam ve bunların karışımları için nihai α değerlerinin yaklaşık 650°C 'de 0,8 ile 0,9 arasına ulaştığını ve biyokütlenin %80-90'ının ayrıştığını göstermiştir. Bu da hem cassava hem de yam'ın yüksek termal bozunma potansiyeline sahip olduğunu göstermektedir ki bu da verimli biyoenerji üretimi için gereklidir. Kömür numunesi ve kömür içeren karışımlarda ise nihai α değeri 0,9'a ulaşmış ancak saf biyokütle karışımlarına göre çok daha yüksek T oranlarına sahip olmuştur.

Düşük β değerlerinde, biyokütle düşük Ts'den başlayarak (yaklaşık 400°C) dönüşümde kademeli bir artış göstermiştir. Bu durum, daha yüksek T değerlerine ulaşmadan önce daha kapsamlı termal bozunmaya ve uçucuların salınmasına olanak tanıyan düşük T değerlerinde daha uzun kalma süresine bağlanabilir. Tersine, daha yüksek β değerlerinde, dönüşümün başlangıcı daha yüksek Ts'dan (yaklaşık 550°C) gerçekleşir. Sıcaklıdaki hızlı artış, biyokütlenin daha düşük T'de tamamen ayrışması için yeterli zamana izin vermez ve dönüşümün gecikmeli başlamasına neden olur. Bu davranış, β 'nin biyokütlenin termal ayrışmasını önemli ölçüde etkilediğini kaydeden Kumar vd. (2015) ile Li vd. (2011) bulgularıyla tutarlıdır.



Şekil 4.3. Farklı ısıtma hızlarında cassava (a), yam (b), kömür (c) ve bunların karışımlarının pirolizi için kütle dönüşüm derecesi ve sıcaklık arasındaki ilişki

Tek başına kömürün dönüşüm grafiği, biyokütleyle kıyasla yüksek Ts'de meydana gelen daha yüksek bir α göstermiştir. Bu durum, biyokütle ve kömür karışımları üzerine yapılan çeşitli çalışmaların bulgularıyla (Guo vd., 2018; Zhang vd., 2016) uyumlu olarak, kömürün varlığının biyokütlenin termal ayrışmasını potansiyel olarak artırabileceğini göstermiştir. Örneğin, %25 CY + %75 Kömür karışımı durumunda, dönüşüm tek başına biyokütle gibi daha düşük Ts'de başlamış, ancak kömür varlığı nedeniyle kaymıştır. Yine 50 CY + %50 Kömür için dönüşüm davranışı benzerdir, ancak saf biyokütleyle kıyasla biraz daha yüksek Ts'de dönüşümde daha belirgin bir artış göstermiştir. Genel olarak, cassava ve yam'ın piroliz davranışı, kömür ile karıştırıldığında, T, α ve kömürün varlığı arasında önemli bir ilişki olduğunu göstermiştir. Nihai α değerleri 0,8 ila 0,9 civarında tutulmuş, ancak dönüşümün başlangıcı hem β hem de karışımdaki kömür içeriğinden etkilenmiştir.

Maksimum kütle kaybı (DTG_{max}), KK ve NK için deneysel (laboratuvar deneylerinden elde edilen) ve hesaplanan (model tabanlı tahminlerden elde edilen) değerler arasındaki sapma Çizelge 4.3'te sunulmuştur. Pozitif sapma deneysel değer hesaplanan değerden daha yüksek olduğunu, negatif sapma ise deneysel değer hesaplanandan daha düşük olduğunu göstermektedir. Sapmalar, modellerin gerçek davranışını ne kadar iyi tahmin ettiğini göstermektedir. Genelde β , kinetiği ve termal ayrışma yollarını etkilediği için pirolizde çok önemlidir. Cassava ve yam biyokütlesi karışımları (%25 C + %75 Y, %50 C + %50 Y ve %75 C + %25 Y), kömür karışımlarına kıyasla daha yüksek KK ve daha düşük NK göstermiştir, bu da biyokütlenin daha kolay ayrıştığı, daha fazla uçucu madde ve daha az biyokömür ürettiği anlamına gelmektedir. Chen vd. (2020) cassava ve kömüre benzer tarımsal kalıntıların pirolizini araştırmıştır. Biyokütlenin piroliz sırasında uçucu salınımını artırdığını ve toplam biyokömür verimini azalttığını bulmuşlardır. Elde ettikleri sonuçlar, verilerimizde gözlemlenen biyokütle açısından zengin karışımlardaki daha düşük NK ile tutarlıdır (Çizelge 4.3). Kömürün ayrışmaya direnç gösteren 25 CY + %75 Kömür daha yüksek karbon ve kül içeriği nedeniyle daha yüksek NK ile sonuçlanmıştır.

Tüm karışımlar için 40°C dk⁻¹'de, DTG_{max} önemli ölçüde artmıştır, bu da daha hızlı termal ayrışmaya işaret etmektedir. Daha fazla termal enerji piroliz reaksiyonlarını hızlandırdığı için bu eğilim beklenmektedir. Zhang vd. (2017) biyokütle-kömür karışımlarının pirolizini incelemiş ve biyokütlenin varlığının özellikle yüksek β değerlerinde ayrışma hızını artırdığını belirtmiştir. Verilerde KK yüzdesi β değerleri arasında nispeten tutarlı kalmıştır, ancak daha yüksek β değerleri genellikle daha verimli devolatilizasyona yol açmıştır. Devam ederken NK 'ye gelince, daha hızlı ısıtma uçucu salınımını artırma eğiliminde olduğundan ve daha az biyokömür bıraktığından, daha yüksek β değerlerinde biraz azalmıştır (Çizelge 4.3). Yüksek β değerlerinde DTG_{max} için pozitif sapma (örneğin, 40°C dk⁻¹'de, %25 C + %75 Y için 0,786), KK'nin deneysel hızlarının modeller tarafından tahmin edilenden daha hızlı olduğunu göstermiştir. Bu durum, modelin yüksek Ts'deki hızlı devolatilizasyonu yakalamadaki sınırlamalarından kaynaklanıyor olabilir. Bazı durumlarda negatif sapmalar (örneğin, kömür açısından zengin karışımlarda) düşük β değerlerinde NK için modellerin biyokömür oluşumunu olduğundan fazla tahmin ettiğini göstermiştir. Bunun nedeni kömürün daha yavaş ayrışma hızının kolayca tahmin edilememesi olabilir. Genel olarak KK sapmaları küçüktü ve özellikle ılımlı β değerlerinde deneysel ve hesaplanan değerler arasındaki iyi uyumu yansıtıyordu (örneğin, 20°C dk⁻¹'de sifıra yakın sapmalar). Wang vd. (2018) biyokütle-

kömür pirolizindeki kinetik etkileşimleri analiz ederek biyokütle bileşenlerinin kömürden daha hızlı ayrıştığını göstermiştir. Bu etkileşimleri modellemeye çalışırken, özellikle yüksek β değerlerinde, Çizelge 4.3'te görülen sapmalara benzer şekilde önemli sapmalara neden olmaktadır.

Çizelge 4.3. Piroliz sırasında kütle kaybı, kütle kaybı oranı ve kömürün deneysel ve hesaplanan değerleri arasındaki sapma

Karışım Oranı	β °C min ⁻¹	Deneysel			Hesaplanmış			Sapma		
		DTG _{max}	KK (%)	NK (%)	DTG _{max}	KK (%)	NK (%)	DTG _{max}	KK (%)	NK (%)
25 C + %75 Y	10	10,37	60,15	27,76	8,11	54,23	36,32	0,278	0,109	-0,236
	20	20,51	62,14	29,06	13,48	60,99	28,53	0,521	0,019	0,019
	40	32,70	62,10	29,93	18,31	62,44	28,83	0,786	-0,005	0,038
50 C + %50 Y	10	10,09	55,72	35,84	8,33	53,57	38,34	0,211	0,040	-0,065
	20	19,51	59,62	30,88	15,29	59,89	31,39	0,276	-0,005	-0,016
	40	34,32	64,32	27,32	23,10	62,46	29,62	0,486	0,030	-0,077
75 C + %25 Y	10	11,58	68,98	15,69	8,56	52,92	40,36	0,354	0,304	-0,611
	20	21,36	67,86	18,88	17,10	58,79	34,26	0,249	0,154	-0,449
	40	37,77	70,59	20,98	27,88	62,48	30,40	0,354	0,130	-0,310
25 CY + %75 Kömür	10	2,11	25,14	63,67	3,02	28,12	64,27	-0,302	-0,106	-0,009
	20	3,59	28,46	60,81	5,94	31,23	63,20	-0,396	-0,089	-0,038
	40	4,64	27,98	66,46	10,81	32,96	62,05	-0,571	-0,151	0,071
50 CY + %50 Kömür	10	4,53	38,25	49,17	5,38	37,32	54,79	-0,158	0,025	-0,103
	20	6,94	39,35	48,46	10,47	40,70	52,43	-0,337	-0,033	-0,076
	40	8,65	37,90	55,74	18,64	43,41	50,48	-0,536	-0,127	0,104
75 CY + %25 Kömür	10	7,19	51,26	37,43	7,74	46,52	45,32	-0,070	0,102	-0,174
	20	10,34	50,35	38,63	14,99	50,16	41,65	-0,310	0,004	-0,073
	40	13,45	44,42	38,54	26,48	53,87	38,90	-0,492	-0,175	-0,009

C: Cassava, Y: Yam, CY: %50 C + %50 Y, β : Isıtma hızı, DTG_{max}: Maksimum kütle kaybı oranı, KK: Kütle kaybı, NK: Nihai kalıntı.

Piroliz sırasında cassava, yam ve kömür arasındaki etkileşim sinerjik etkilere yol açabilir. Biyokütle malzemeleri, daha yüksek reaktiviteleri ve uçucu madde içerikleri nedeniyle, kömürle harmanlandığında genel termal ayrışma sürecini geliştirebilir. Ancak, kömür açısından zengin karışımlarda kömürün piroliz özellikleri (daha yüksek biyokömür verimi gibi) baskındır. Çizelge 4.3 cassava, yam ve kömür karışımlarının pirolizine ilişkin temel bilgileri ortaya koymaktadır. Biyokütle açısından zengin karışımlar daha hızlı ayrışmış, daha az biyokömür üretmiş ve daha yüksek KK oranları göstermiştir. Deneysel ve hesaplanan değerler arasındaki sapmalar, özellikle termal etkileşimlerin daha karmaşık hale geldiği yüksek β değerlerinde, biyokütle-kömür pirolizinin doğru bir şekilde modellenmesindeki zorluklara işaret etmektedir.

Cassava, yam, kömür ve bunların karışımlarının pirolizi için farklı kinetik modeller (FWO: Flynn-Wall-Ozawa ve KAS: Kissenger-Akahira-Sunose) tarafından farklı α değerlerinde aktivasyon enerjisi (E_a) değerleri hesaplanmıştır. Cassava, yam ve kömür pirolizi için farklı kinetik modeller ile hesaplanan E_a değerleri Çizelge 4.4'te, biyokütle karışımlarının pirolizi için farklı kinetik modeller ile hesaplanan E_a değerleri ise Çizelge 4.5 ve Çizelge 4.6'da sunulmuştur. Karışımları piroliz kinetiği açısından analiz etmek için E_a , korelasyon katsayısı (R^2) ve FWO ve KAS modellerinden elde edilen eğilim çizgilerine odaklanmamız gerekir. Her karışımın farklı α değerleri altındaki performansı bize pirolitik davranış ve her karışımdaki bileşenler arasındaki etkileşim hakkında fikir vermektedir. Cassava, α değerleri boyunca nispeten düşük E_a sergilemiştir, bu da termal olarak ayrışmasının nispeten kolay olduğunu göstermektedir. Sürekli olarak R^2 değerleri yüksekti ve bu da ayrışmanın öngörülebilir bir model izlediğini gösteriyordu.

Güçlü bir korelasyonla ($R^2 = 0,99$) FWO modeli, ortalama $124,28 \text{ kJ mol}^{-1}$ Ea değeri vermiştir. KAS modeli de aynı derecede güçlü bir uyumla ($R^2 = 0,98$) $121,20 \text{ kJ mol}^{-1}$ benzer bir ortalama Ea vermiştir. Cassava doğası gereği, daha karmaşık bir yapıya sahip olan kömüre kıyasla daha kolay ayrılmıştır. Ortalama Ea daha yüksek α değerlerinde daha yüksekti, bu da piroliz sırasında daha sonra cassava ayrışmasında daha dirençli fraksiyonlara işaret etmekte. Yam, Ea değeri cassava ile benzer davranış göstermiştir. Bu muhtemelen nişasta ve lif bileşimindeki farklılıklardan kaynaklanıyordu. Yam FWO modeli için, ortalama Ea'sı $129,15 \text{ kJ mol}^{-1}$ ve $R^2 = 0,98$ ile biraz daha yüksekti, KAS modelinin ortalama Ea değeri ise $126,53 \text{ kJ mol}^{-1}$. Yam, cassava ile nispeten benzer bir termal ayrışma yoluna sahiptir. Biraz daha düşük Ea, cassava'nın yam ile karşılaştırıldığında biraz daha kolay parçalandığını göstermektedir. Bu çalışmada cassava ve yam'ın kinetik davranışı, lignoselülozik biyokütle bileşenleri için daha düşük Ea gözlemleyen Chen vd. (2018) bulgularıyla uyumludur. Benzer şekilde, Laougé (2020) biyokütlenin hızlı pirolizini araştırmış ve biyokütlenin kömürden daha düşük Ea gösterdiğini gözlemlemiştir. Kömür, hem cassava hem de yam'a kıyasla önemli ölçüde daha yüksek bir Ea'ya sahipti. Karbon bakımından zengin ve uçucu madde içeriği düşük olan yapısı nedeniyle ayrışması daha karmaşıktır.

Çizelge 4.4. Cassava, yam, ve kömür pirolizi için farklı kinetik modellerle hesaplanan kütle dönüşüm derecesindeki aktivasyon enerjileri

Biyokütle Model	α	Cassava			Yam			Kömür		
		y =	Ea, kJ mol ⁻¹	R ²	y =	Ea, kJ mol ⁻¹	R ²	y =	Ea, kJ mol ⁻¹	R ²
FWO	0,1	-6988,1x + 17,136	55,23	0,99	-2849,2x + 10,037	22,52	0,97	-1608,5x + 6,7304	12,71	1,00
	0,2	-13546x + 27,576	107,06	0,94	-10371x + 22,249	81,96	0,98	-3846,1x + 9,2972	30,40	1,00
	0,3	-18517x + 35,791	146,34	0,98	-19487x + 37,874	154,01	1,00	-5992,9x + 11,837	47,36	0,95
	0,4	-19777x + 37,546	156,30	0,99	-21481x + 40,861	169,77	0,99	-12577x + 20,279	99,39	1,00
	0,5	-20116x + 37,744	158,98	0,99	-21922x + 41,18	173,25	0,99	-15978x + 23,868	126,28	1,00
	0,6	-19634x + 36,531	155,17	0,99	-21872x + 40,642	172,86	0,99	-17618x + 24,876	139,23	1,00
	0,7	-18314x + 33,87	144,74	0,99	-20928x + 38,489	165,40	0,98	-15294x + 20,371	120,87	0,98
	0,8	-15617x + 28,859	123,42	0,99	-18348x + 33,393	145,00	0,96	-38586x + 42,237	304,95	1,00
	0,9	-9015,3x + 17,361	71,25	1,00	-9819,6x + 18,228	77,60	0,92	-48632x + 50,474	384,34	0,98
	Mean		124,28	0,99		129,15	0,98		140,61	0,99
KAS	0,1	-6003,3x + 2,7361	49,91	0,99	-2025,7x - 4,0106	16,84	0,93	-729,44x - 7,4651	6,06	0,97
	0,2	-12450x + 12,961	103,51	0,93	-9298,5x + 7,6787	77,31	0,97	-2619,9x - 5,5479	21,78	1,00
	0,3	-17390x + 21,123	144,58	0,98	-18371x + 23,224	152,73	0,99	-4653,5x - 3,1807	38,69	0,92
	0,4	-18634x + 22,849	154,93	0,99	-20348x + 26,181	169,17	0,99	-11124x + 5,1011	92,48	1,00
	0,5	-18960x + 23,024	157,63	0,99	-20775x + 26,476	172,73	0,99	-14446x + 8,5848	120,11	1,00
	0,6	-18465x + 21,788	153,51	0,99	-20712x + 25,915	172,20	0,99	-16005x + 9,4902	133,06	1,00
	0,7	-17129x + 19,102	142,41	0,99	-19751x + 23,733	164,21	0,98	-13542x + 4,8193	112,59	0,97
	0,8	-14412x + 14,056	119,82	0,99	-17144x + 18,594	142,54	0,96	-36618x + 26,453	304,44	1,00
	0,9	-7761,4x + 2,4777	64,53	1,00	-8541,8x + 3,3074	71,02	0,90	-46580x + 34,607	387,26	0,98
	Mean		121,20	0,98		126,53	0,97		135,16	0,98

Kömür için, her iki model de özellikle yüksek α (0,9) değerinde daha yüksek bir E_a göstermiştir; burada E_a , FWO için $384,34 \text{ kJ mol}^{-1}$ ve KAS için $387,26 \text{ kJ mol}^{-1}$ değerine ulaşarak kömür için daha sonraki aşamalarda daha fazla enerji gerektiren piroliz anlamına gelmektedir. Chen vd. (2015) kömür pirolizinin kinetiğini tartışmış ve kömür türüne ve piroliz koşullarına bağlı olarak E_a 'nın 20 ila 250 kJ mol^{-1} arasında değiştiğini bildirmiştir. Sonuçlar, E_a 'nın kömür derecesi yükseldikçe arttığını göstermiştir. Vyazovkin (2000) kömür pirolizinin incelenmesinde izotermal olmayan kinetiğin önemini vurgulamış ve kömür pirolizi için E_a 'nın tipik olarak 60 ila 180 kJ mol^{-1} arasında değiştiğini belirtmiştir.

Çizelge 4.5. Cassava ve yam 25:75, 50:50, 75:25 (%:%) karışımlarının pirolizi için hesaplanan aktivasyon enerjileri

Karışım		%25 C + % 75 Y			%50 C + % 50 Y			%75 C + % 25 Y		
Model	α	$y =$	$E_a, \text{kJ mol}^{-1}$	R^2	$y =$	$E_a, \text{kJ mol}^{-1}$	R^2	$y =$	$E_a, \text{kJ mol}^{-1}$	R^2
FWO	0,1	$-2102,9x + 8,1348$	16,62	0,96	$-2230,5x + 8,4667$	17,63	0,96	$-1976,8x + 7,7592$	15,62	0,91
	0,2	$-7867,7x + 17,634$	62,18	0,94	$-9735,5x + 20,969$	76,94	0,95	$-6563,5x + 15,267$	51,87	0,95
	0,3	$-19350x + 37,56$	152,93	1,00	$-18810x + 36,534$	148,66	0,99	$-18136x + 35,321$	143,33	1,00
	0,4	$-22056x + 41,788$	174,31	1,00	$-20748x + 39,441$	163,97	0,99	$-21403x + 40,535$	169,15	1,00
	0,5	$-23178x + 43,275$	183,17	1,00	$-21305x + 39,98$	168,38	0,99	$-22982x + 42,809$	181,63	1,00
	0,6	$-23514x + 43,375$	185,83	0,99	$-21187x + 39,351$	167,44	0,99	$-24167x + 44,351$	190,99	1,00
	0,7	$-23370x + 42,561$	184,70	0,98	$-20117x + 37,043$	158,99	0,98	$-25583x + 46,121$	202,18	1,00
	0,8	$-21675x + 38,926$	171,30	0,96	$-17294x + 31,683$	136,67	0,97	$-28363x + 49,727$	224,15	0,98
	0,9	$-12531x + 22,733$	391,63	0,88	$-9413,5x + 17,858$	74,40	0,97	$-42026x + 68,404$	332,14	1,00
	Mean		169,19	0,97		123,67	0,98		167,90	0,98
KAS	0,1	$-1262,5x - 5,9594$	10,50	0,90	$-1394,8x - 5,6149$	11,60	0,90	$-1114,5x - 6,3886$	9,27	0,75
	0,2	$-6801,6x + 3,0757$	56,55	0,92	$-8659,1x + 6,3917$	71,99	0,94	$-5503,3x + 0,7185$	45,75	0,93
	0,3	$-18230x + 22,904$	151,57	1,00	$-17690x + 21,877$	147,08	0,99	$-17015x + 20,662$	141,46	1,00
	0,4	$-20918x + 27,1$	173,91	1,00	$-19611x + 24,755$	163,05	0,99	$-20263x + 25,844$	168,47	1,00
	0,5	$-22025x + 28,563$	183,12	1,00	$-20155x + 25,271$	167,57	0,99	$-21828x + 28,093$	181,48	1,00
	0,6	$-22347x + 28,638$	185,80	0,99	$-20023x + 24,619$	166,47	0,99	$-22998x + 29,611$	191,21	1,00
	0,7	$-22187x + 27,794$	184,46	0,98	$-18938x + 22,284$	157,45	0,98	$-24397x + 31,351$	202,84	1,00
	0,8	$-20465x + 24,114$	170,14	0,96	$-16092x + 16,886$	133,79	0,97	$-27151x + 34,913$	225,73	0,98
	0,9	$-11250x + 7,8082$	423,00	0,86	$-8154x + 2,9656$	67,79	0,96	$-40741x + 53,472$	338,72	1,00
	Mean		171,01	0,96		120,75	0,97		167,21	0,96

İlk biyokütle karışımında (%25 C + %75 Y), E_a değerleri saf yam'dan biraz daha yüksekti (Çizelge 4.5), bu da cassava bileşeninin ayrışmaya bir miktar direnç kattığını göstermektedir. Ortalama E_a FWO modeli için $169,19 \text{ kJ mol}^{-1}$ ile saf biyokütle karışımları arasında en yüksekti, bu da bu karışımın piroliz için daha fazla enerji gerektirdiğini göstermektedir. Bu karışımın yüksek enerji gereksinimini doğrulayan KAS modelindeki eğilim ortalama $171,01 \text{ kJ mol}^{-1}$ E_a ile tutarlıydı. Daha fazla yam varlığı,

cassava ağırlıklı karışımlara kıyasla E_a 'yı arttırmıştır, ancak düzgün ayrışma modelleriyle saf yam'a benzer şekilde davranmıştır.

Çizelge 4.6. Cassava: yam (%50:%50) ile kömürün 25:75, 50:50, 75:25 (%:%) karışımlarının pirolizi için hesaplanan aktivasyon enerjileri

Karışım		%25 CY + %75 Kömür			%50 CY + % 50 Kömür			%75 CY + %25 Kömür		
Model	α	$y =$	$E_a, \text{kJ mol}^{-1}$	R^2	$y =$	$E_a, \text{kJ mol}^{-1}$	R^2	$y =$	$E_a, \text{kJ mol}^{-1}$	R^2
FWO	0,1	$-3582,8x + 12,028$	28,32	1,00	$-3825,4x + 12,699$	30,23	1,00	$-2065x + 7,9935$	16,32	0,92
	0,2	$-7245,7x + 16,219$	57,26	1,00	$-5975,9x + 14,157$	47,23	1,00	$-12501x + 25,937$	98,79	0,99
	0,3	$-14484x + 28,124$	114,47	1,00	$-16505x + 32,099$	130,44	0,99	$-20601x + 39,577$	162,81	1,00
	0,4	$-15473x + 29,097$	122,28	1,00	$-18627x + 35,228$	147,21	1,00	$-22194x + 11,79$	175,40	1,00
	0,5	$-12299x + 22,931$	97,20	1,00	$-19194x + 35,626$	151,69	1,00	$-22520x + 41,833$	177,97	0,99
	0,6	$-12171x + 20,927$	96,19	0,97	$-18713x + 34,081$	147,89	1,00	$-22080x + 40,514$	174,50	0,99
	0,7	$-22020x + 32,934$	174,03	0,95	$-13673x + 24,611$	108,06	0,96	$-20358x + 36,889$	160,89	0,98
	0,8	$-25733x + 35,475$	203,37	0,78	$-14638x + 23,613$	115,69	0,89	$-13845x + 25,076$	109,42	0,95
	0,9	$-20548x + 24,647$	162,39	1,00	$-9872,3x + 15,039$	78,02	1,00	$-10760x + 18,042$	85,04	0,92
	Mean		117,28	0,97		106,27	0,98		129,02	0,97
KAS	0,1	$-2787x - 1,9484$	23,17	1,00	$-3034,4x - 1,2643$	25,23	1,00	$-1209,7x - 6,1366$	10,06	0,80
	0,2	$-6151,2x + 1,6078$	51,14	1,00	$-4905,7x - 0,4108$	40,79	1,00	$-11413x + 11,338$	94,88	0,99
	0,3	$-13330x + 13,409$	110,83	1,00	$-15369x + 17,414$	127,78	0,99	$-19475x + 24,911$	161,92	1,00
	0,4	$-14287x + 14,326$	118,78	1,00	$-17470x + 20,506$	145,25	1,00	$-21051x + 27,093$	175,02	1,00
	0,5	$-11065x + 8,0793$	91,99	1,00	$-18017x + 20,87$	149,79	1,00	$-21361x + 27,109$	177,60	0,99
	0,6	$-10820x + 5,8951$	89,96	0,97	$-17510x + 19,281$	145,58	1,00	$-20905x + 25,762$	173,80	0,99
	0,7	$-20557x + 17,783$	170,91	0,95	$-12415x + 9,7204$	103,21	0,95	$-19159x + 22,097$	159,29	0,98
	0,8	$-24156x + 20,135$	200,84	0,76	$-13229x + 8,497$	109,98	0,87	$-12598x + 10,204$	104,74	0,94
	0,9	$-18650x + 8,9358$	155,06	1,00	$-8230,4x - 3837$	68,43	1,00	$-9342,3x + 2,9139$	77,67	0,90
	Mean		112,52	0,96		101,78	0,98		126,11	0,95

López-González ve Pérez-Esteban (2015) otsu ve odunsu biyokütellerin, özellikle de miscanthus ve odun yongalarının bir karışımının pirolizini analiz etmiştir. Bu biyokütle türleri karıştırıldığında sinerjik etkilerin ortaya çıktığını ve tek biyokütle bileşenlerine kıyasla E_a 'nın azaldığını bildirmişlerdir. Cassava ve yam örnekleri arasında %50 C + %50 Y karışımı, ortalama bir E_a göstermiştir. Termal ayrışma davranışı, cassava ve yam özelliklerinin dağılımını yansıtmıştır. Her iki model için E_a değerleri, ortalama $123,67 \text{ kJ mol}^{-1}$ (FWO) ve $120,75 \text{ kJ mol}^{-1}$ (KAS) ile saf biyokütle değerlerine daha yakındı. Ayrıca E_a , α değerleri arasında benzerdi ve eğilim çizgileri, hiçbir bileşenin pirolize hâkim olmadığı dengeli bir karışıma işaret etmektedir. Devamlı olarak %75 Cassava + %25 Yam karışımı, 50-50 karışımına kıyasla daha yüksek E_a göstermiştir, çünkü cassava içeriği ayrışma sürecine daha fazla karmaşıklık katmıştır. FWO modeli için bu karışımın E_a değeri $167,90 \text{ kJ mol}^{-1}$ ve KAS modeli için E_a değeri $167,21 \text{ kJ mol}^{-1}$ olmuştur. Tajbakhsh ve Kermani (2020) de buğday samanı ve pirinç kabuğu dahil olmak üzere tarımsal kalıntıların karışımlarını araştırmıştır. Karışımdaki buğday samanı oranı

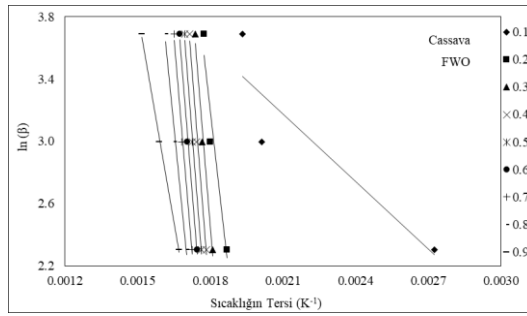
arttıkça, Ea'nın azaldığını ve bu karışımın piroliz sırasında sinerjik bir etkiye sahip olduğunu ve daha düşük Ts'de daha reaktif hale geldiğini gösterdiğini bulmuşlardır. Ayrıca Martinez ve Zubizarreta (2018), kayın ve çam dahil olmak üzere çeşitli ağaç türlerinden elde edilen talaş karışımlarına odaklanan bir çalışma yürütmüştür. Farklı ahşap türleri arasında Ea'nın önemli ölçüde değiştiğini ve çamın kayına kıyasla daha düşük Ea sergilediğini belirlemiştir.

İlk biyokütle-kömür karışımı (%25 CY + %75 Kömür) en yüksek kömür içeriğine sahipti ve bu nedenle Ea saf kömürüne yaklaştı, FWO için Ea 117,28 kJ mol⁻¹ iken, KAS için Ea 112,52 kJ mol⁻¹ olmuştur (Çizelge 4.6). Enerji gereksinimleri yüksekti ve eğilim çizgileri kömürüne daha yakın bir pirolitik yolu yansıtıyordu. Bununla birlikte, CY bileşeni yine de %100 kömüre kıyasla Ea'yı biraz azaltmaya yardımcı olmuştur. İkinci karışımın (%50 CY + %50 Kömür), ayrışmasına önemli ölçüde stabilite ve direnç katan kömürün eşit varlığı nedeniyle artan bir Ea sergilemiştir. Bu karışım, FWO modelinin ortalama Ea değeri 106,27 kJ mol⁻¹ iken, KAS modelinin ortalama Ea değeri 101,78 kJ mol⁻¹ olmuştur. Son karışım (%75 CY + %25 Kömür), kömür bileşeni nedeniyle Ea'da yine belirgin bir artış göstermiştir. Az kömürün varlığı karışımın Ea değerini önemli ölçüde artırmıştır FWO ortalama Ea değeri 129,02 kJ mol⁻¹ iken, KAS ortalama Ea değeri 126,11 kJ mol⁻¹ olmuştur. Ve R² değerlerinin yüksek kalması, deneysel ve teorik değerler arasında iyi bir uyum olduğunu göstermektedir. Xu vd. (2019), kömür karışımlarındaki biyokütle içeriğinin artırılmasının Ea'yı azaltabileceğini ve enerji geri kazanımını iyileştirebileceğini bildirmiştir. Genel sonuçlara dayanarak, biyokütle ve kömür karışımları arasında sinerjik bir etki olduğu sonucuna varabiliriz. Aynı şekilde, Zhang vd. (2016) biyokütlenin daha düşük Ts'de termal çatlamayı teşvik ederek kömürün ayrışmasını artırabileceğini bildirmiştir. Çalışmamızda yüksek cassava ve yam içerikli karışımlarda gözlemlenen daha düşük Ea ile uyumludur.

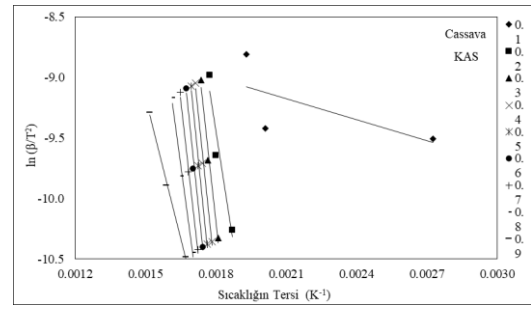
Kinetik parametreler, sırasıyla FWO ve KAS modelleri için T işleminin tersine karşı ln(β) ve ln(β/T^2) değerleri çizilerek değerlendirilmiştir. Şekil 4.4, farklı α değerleri için hammadelerin Ea'sını hesaplamak için kullanılan FWO ve KAS modellerine ait grafikleri göstermektedir.

Her iki model de α değiştiğinde Ea ile ilgili olarak genellikle benzer sonuçlar vermiştir, bu da termogravimetrik verileri analiz etmek için güvenilir olduklarını göstermektedir. Bununla birlikte, bazı durumlarda, Ea α ile değişmiştir, bu da karmaşık bozunma süreçlerini veya biyokütle ayrışmasının farklı aşamalarını gösterebilir, örneğin uçucu maddelerin ilk salınımı ve ardından biyokömür oluşumu gibi.

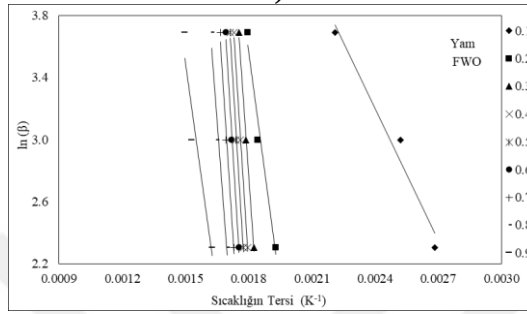
Belirli bir α için, FWO grafikleri muhtemelen β 'nin doğal logaritması ile T'nin tersi arasındaki doğrusal ilişkiyi gösterir. Bu ilişkinin eğimi, biyokütle ve karışımların ayrışma aşamalarına bağlayabileceğimiz Ea'yı sağlar. Cassava ve Yam karbonhidrat bakımından zengindir ve muhtemelen birden fazla aşamada ayrışır. Düşük $\alpha \approx 0.1-0.3$ 'te cassava'nın başlangıçtaki düşük Ea'sı hafif uçucuların ayrışmasıyla ilişkilendirilmiştir. Daha yüksek $\alpha \approx 0.6-0.9$ 'da Ea yükselmiş, bu da muhtemelen biyokütledeki ligninin termal direncini yansıtmıştır. Bu, pirolizin ilerleyen aşamalarında Ea'daki artışı açıklayabilir. Yam için, Ea $\alpha \approx 0.1-0.3$ 'te hala düşüktür ve daha yüksek α ile Ea artmıştır.



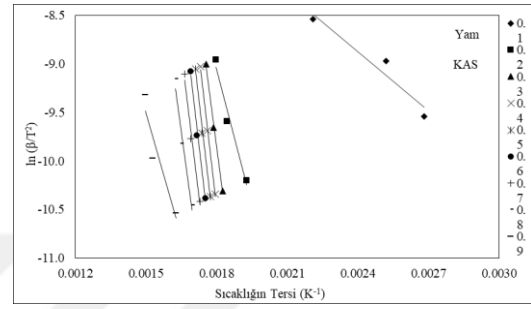
a)



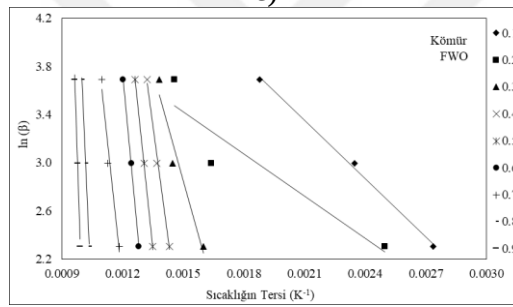
b)



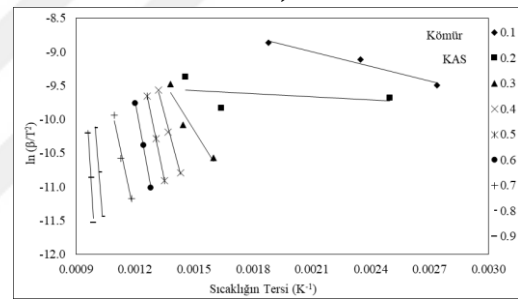
c)



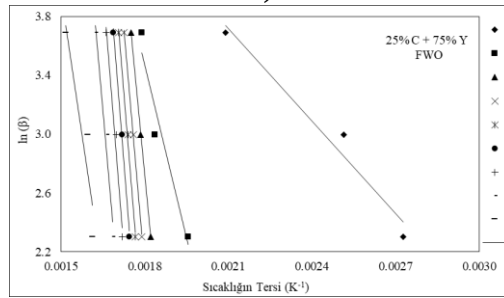
d)



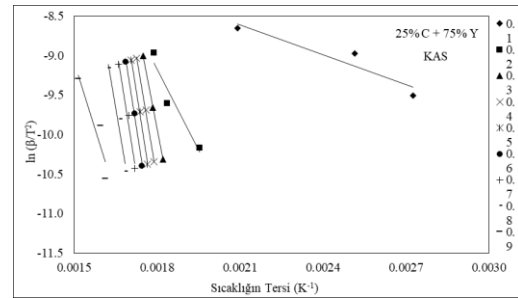
e)



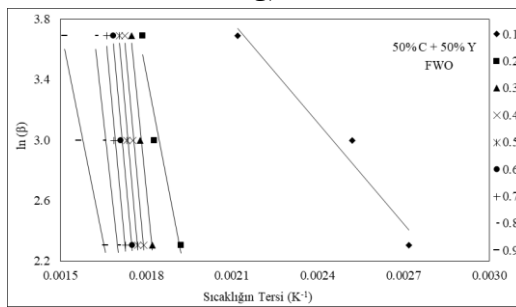
f)



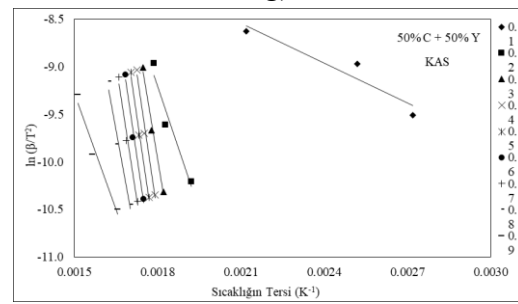
g)



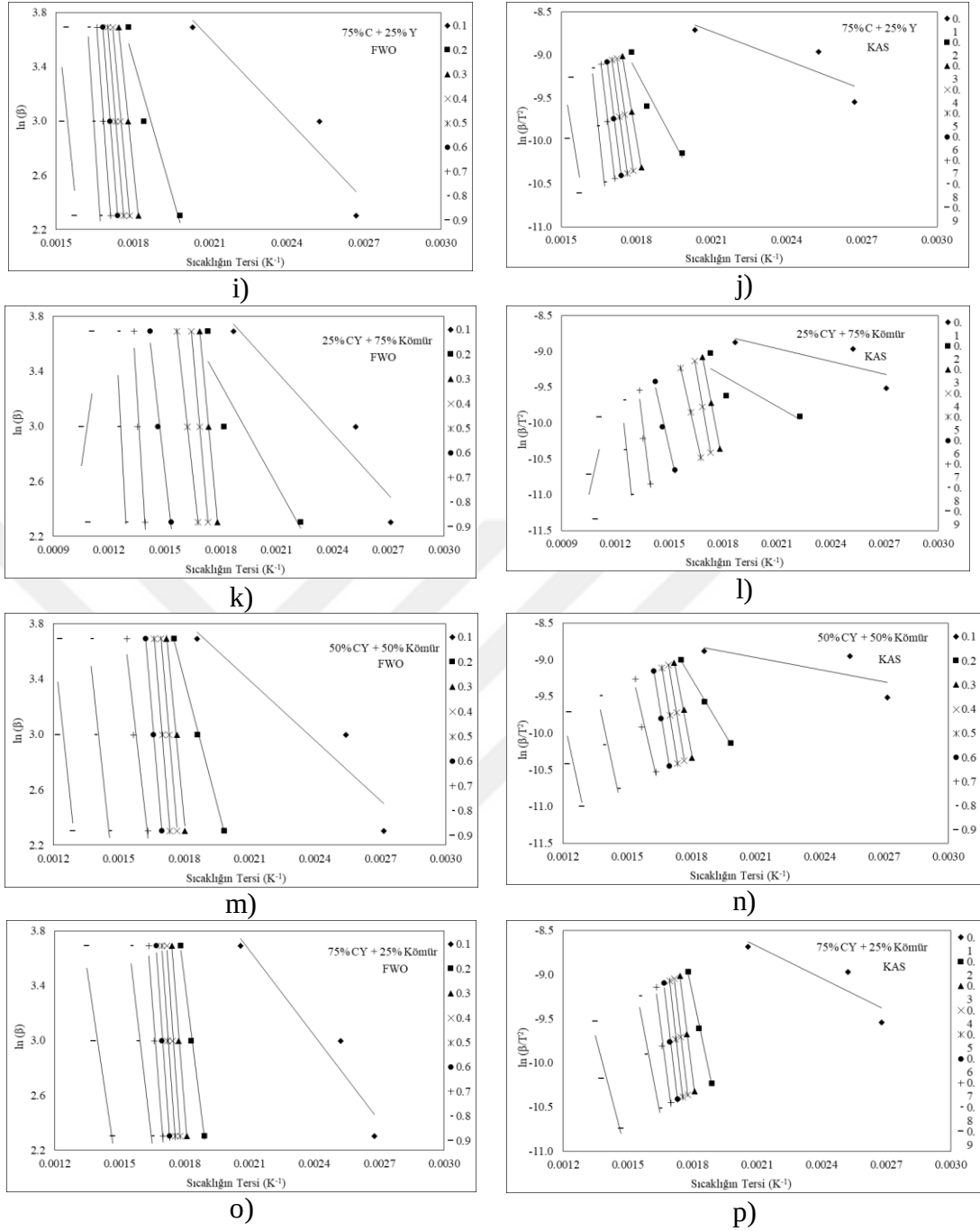
h)



i)



j)



Şekil 4.4. FWO ve KAS yöntemlerini kullanarak farklı dönüşüm oranları (α) için biyokütlenin aktivasyon enerjisini hesaplamak için doğrusal uyum grafiği.

Demirbaş (2004) cassava ve yam benzeri tarımsal kalıntılar da dahil olmak üzere çeşitli saf biyokütlerin piroliz özelliklerini araştırmıştır. Çalışma, saf biyokütlerin pirolizin erken aşamalarında, özellikle kömürle karşılaştırıldığında daha düşük E_a 'ya sahip olduğunu bulmuştur. Yazar, hemiselüloz, selüloz ve ligninin termal bozunma mekanizmalarını tartışmış ve bu tartışmada saf cassava ve yam pirolizinde görülen eğilimleri yansıtmıştır. Di Blasi (2000) de saf biyokütlerin pirolizi ve yanması üzerine kapsamlı bir çalışma yürütmüştür. Çalışmada tarımsal biyokütler incelenmiş ve

pirolizin ilk aşamalarının hemiselüloz ve selülozun ayrışması nedeniyle düşük Ea ile karakterize olduğu sonucuna varılmıştır. Cassava biraz daha yüksek nişasta içeriğine sahipken, yam daha karmaşık polisakkaritlere sahipti. Bu durum bozunma davranışlarında küçük farklılıklara yol açmıştır, ancak genel olarak karışımları sinerjik bir termal bozunma profili göstermiştir. Cassava ve yam karışımları nispeten tutarlı bir piroliz profiline sahipti ve her aşamadaki Ea iki biyokütlenin birleşik davranışını yansıtıyordu. Karışımın ikisinden biri tarafından baskın olduğu bazı durumlarda, doğrusal grafik karakteristiği daha sonra ona kaymıştır.

Kömür ve kömür ağırlıklı karışımlar daha yüksek sabit karbon içeriği ve aromatik yapıları nedeniyle tüm α değerlerinde genel olarak Ea, daha yüksekti. Kömür, kararlı ve enerji yoğun karbon bağlarını yansıtacak şekilde çok daha yüksek T değerlerinde ve daha homojen bir şekilde ayrılmıştır. Düşük α değerlerinde, saf kömür daha yüksek bir Ea göstermiştir ve α 'daki artışla birlikte Ea'da önemli bir değişiklik olmuştur. Feng vd. (2003) saf kömürün piroliz davranışını incelemiş ve termal ayrışması için gereken Ea'yı detaylandırmıştır. Çalışma, kömürün yüksek karbon içeriği ve daha karmaşık yapısı nedeniyle biyokütleye kıyasla önemli ölçüde daha yüksek Ea'ya sahip olduğunu göstermiştir. Elde ettikleri bulgular, kömürün yüksek termal kararlılığının sonraki aşamalarda daha yüksek Ea'ya yol açtığı bu tartışmada saf kömür pirolizinde görülen sonuçlarla uyumludur.

Daha yüksek oranda CY içeren karışımlar için (örneğin, %75 CY + %25 Kömür) düşük α 'daki Ea, erken piroliz aşamasında karbonhidrat açısından zengin malzemelerin baskın olması nedeniyle hala saf biyokütleye benzemektedir. Saf cassava ve yam karışımına benzer şekilde, kömür bileşeni pirolizi önemli ölçüde etkilememiştir. Vamvuka vd. (2003) biyokütle ve kömür karışımlarının pirolizine odaklanan bir çalışma yürütmüş ve daha yüksek biyokütle içeriğine sahip karışımların daha düşük α 'da daha düşük Ea ile sonucunu desteklemiştir. Çalışmaları ayrıca biyoyakıt üretimi için süreci optimize etmede hem biyokütle hem de kömürün termal ayrışma aşamalarını anlamının önemini yansıtmıştır. Dönüşüm ilerledikçe, kömür ayrışma sürecinde daha önemli bir rol oynamaya başlar. Kömürün varlığı sistemin termal direncini artırarak Ea değerini yükseltir. Daha yüksek kömür içeriğine sahip karışımlar için (%25 CY + %75 Kömür), kömürün kararlılığı nedeniyle Ea çok daha yüksek olmuştur. Xiao vd. (2009) karışımlardaki daha yüksek kömür içeriğiyle ilişkili artan Ea'ya ilişkin benzer bulgular rapor etmiştir. Ek olarak, Lu vd. (2009) biyokütle ve kömürün pirolizini, ilgili enerji dinamikleri ve kinetiğine vurgu yaparak incelemiştir. Elde ettikleri sonuçlar, biyokütle karışımlarının ilk piroliz aşamalarında Ea'yı önemli ölçüde düşürdüğünü ve burada tartışılan sonuçları desteklediğini göstermiştir. Ayrıca daha yüksek α değerlerinde kömürün termal kararlılığının nasıl baskın hale geldiğini ve bunun da CY-kömür karışımlarında gözlemlenen yükselen Ea'ya yansıdığını vurgulamışlardır.

Grafikleri de benzer şekilde KAS modeli farklı α değerleri için $\ln(\beta/T^2)$ vs $1/T$ grafikleri çizerek içgörü sağlamaktadır. Modelinin T yanlışlıklarının etkisini azalttığı bilinmektedir, bu da onu karşılaştırma için yararlı kılmaktadır. Cassava ve yam için KAS'tan elde edilen Ea sonuçları, erken piroliz aşamalarında ($\alpha \approx 0,1-0,3$) daha düşük Ea'yı yansıtarak FWO'dan elde edilenlerle yakın bir uyum göstermiştir. Bu aşamalarda, polisakkaritlerin (cassava ve yam'daki nişasta gibi) termal ayrışması baskındır ve uçucuların daha hızlı salınmasına yol açar. Dönüşüm ilerledikçe, termal olarak daha dayanıklı olan cassava ve yam'daki lignin içeriği piroliz sürecine hâkim olmaya başlar.

Bu da E_a 'da kademeli bir artışa yol açar. Muhtemelen kömür ve kömür ağırlıklı karışımlar için KAS modeli E_a 'nın tek başına cassava veya yam'a kıyasla tüm aşamalarda sürekli daha yüksek olduğunu göstermiştir. Bu durum kömürün daha karmaşık ve kararlı kimyasal yapısını yansıtmaktadır. Ancak daha yüksek oranda CY içerenlerde erken aşamalarındaki daha düşük E_a , biyokütlenin ilk parçalanmayı kolaylaştırdığı sinerjik etkileri gösterecektir. Tümdengelim yoluyla, FWO ve KAS modelleri farklı α değerleri arasında E_a için tutarlı tahminler sağlamaktadır.

Cassava, yam ve kömürün pirolizi için belirlenen termodinamik parametreler Çizelge 4.7.'de, biyokütle karışımlarının pirolizi için belirlenen termodinamik parametreler ise Çizelge 4.8 ve Çizelge 4.9'da sunulmuştur. Bu sonuçları analiz etmek için, sağlanan temel termodinamik parametrelere odaklanılmıştır: ΔH (entalpi), A (ön-eksponansiyel faktör), ΔG (Gibbs serbest enerjisi) ve ΔS (entropi). Bu parametreler, biyoküteller ve karışımları için piroliz sırasında enerji gereksinimlerini, reaksiyon fizibilitesini ve moleküler düzensizliği göstermektedir.

Çizelge 4.7. Cassava, yam ve kömürün pirolizi için hesaplanan termodinamik parametreler

Karışım α	Cassava				Yam				Kömür			
	ΔH kJ mol ⁻¹	A s ⁻¹	ΔG kJ mol ⁻¹	ΔS J mol ⁻¹	ΔH kJ mol ⁻¹	A s ⁻¹	ΔG kJ mol ⁻¹	ΔS J mol ⁻¹	ΔH kJ mol ⁻¹	A s ⁻¹	ΔG kJ mol ⁻¹	ΔS J mol ⁻¹
FWO												
0,1	50,30	4,60E+02	173,66	-207,97	17,34	1,79E-01	187,85	-273,64	6,28	6,16E-03	240,91	-303,46
0,2	102,13	3,27E+07	170,39	-115,09	76,78	6,29E+04	181,16	-167,50	23,97	2,31E-01	235,30	-273,34
0,3	141,41	1,29E+11	168,85	-46,26	14,83	1,29E+11	177,89	-46,65	40,93	5,03E+00	232,45	-247,71
0,4	151,37	1,04E+12	168,53	-28,92	164,58	2,98E+12	177,39	-20,55	92,97	3,46E+04	227,69	-174,25
0,5	154,05	1,82E+12	168,44	-24,26	168,07	5,97E+12	177,28	-14,78	119,85	2,88E+06	226,15	-137,49
0,6	150,24	8,18E+11	168,56	-30,89	167,67	5,51E+12	177,29	-15,44	132,81	2,38E+07	225,52	-119,92
0,7	139,81	9,20E+10	168,90	-49,06	160,22	1,25E+12	177,52	-27,77	114,44	1,19E+06	226,43	-144,85
0,8	118,49	1,04E+09	169,69	-86,31	139,82	2,14E+10	178,20	-61,60	298,52	8,21E+18	220,48	100,94
0,9	66,32	1,53E+04	172,40	-178,85	72,42	2,57E+04	181,44	-174,95	377,91	2,39E+24	218,99	205,54
Average	119,35		169,94		123,97		179,56		134,19		228,21	
KAS												
0,1	44,98	1,41E+02	174,15	-217,78	11,66	4,49E-02	189,36	-285,16	-0,36	1,04E-03	245,66	-318,21
0,2	98,58	1,54E+07	170,56	-121,36	72,13	2,41E+04	18,46	-175,46	15,35	4,33E-02	237,45	-287,25
0,3	139,65	8,91E+10	168,91	-49,33	147,55	1,00E+11	17,94	-48,76	32,26	1,07E+00	233,75	-260,61
0,4	149,99	7,77E+11	168,57	-31,32	163,99	2,65E+12	17,41	-21,53	86,05	1,10E+04	228,15	-183,79
0,5	152,70	1,37E+12	168,48	-26,61	167,54	5,37E+12	17,30	-15,65	113,68	1,05E+06	226,47	-145,89
0,6	148,58	5,79E+11	168,61	-33,77	167,02	4,84E+12	17,31	-16,53	126,64	8,73E+06	225,81	-128,28
0,7	137,48	5,65E+10	168,98	-53,11	159,03	9,88E+11	17,56	-29,74	106,16	3,05E+05	226,89	-156,15
0,8	114,89	4,87E+08	169,84	-92,63	137,36	1,31E+10	17,29	-65,69	298,01	7,57E+18	220,49	100,27
0,9	59,60	3,54E+03	172,89	-191,00	65,84	6,58E+03	18,90	-186,26	380,84	3,80E+24	218,95	209,39
Average	116,27		170,11		11,66		17,84		128,74		229,29	

Piroliz reaksiyonu sırasında ΔH emilen veya açığa çıkan ısıyı temsil eder. Endotermik reaksiyonlar için ΔH pozitifdir (ısı emilir), ekzotermik reaksiyonlar için ise ΔH negatifdir (ısı açığa çıkar). Cassava için ΔH , $\alpha = 0,1$ 'de 50 kJ mol⁻¹ ile $\alpha = 0,5$ 'te 154 kJ mol⁻¹ arasında değişmiş ve daha sonra hafifçe azalmıştır. Bu, cassava pirolizi için enerji bariyerinin reaksiyon ilerledikçe arttığını, ancak yarı noktadan sonra stabilize olduğunu göstermektedir. Antwi vd. (2021) E_a 'nın daha yüksek β değerleriyle azaldığını ve analizimizde %100 cassava için bulunan değerlerle eşleştiğini bildirmiştir. Antwi vd. (2021) yaptığı çalışmalar, cassava'nın piroliz koşullarına bağlı olarak 100-180 kJ mol⁻¹ aralığında bir E_a ile orta düzeyde termal stabiliteye sahip olduğunu göstermiştir. Bu çalışma, cassava'nın ayrışma için daha düşük enerji bariyerlerine ve gibbs serbest enerjisindeki benzer eğilimlere işaret ederek hızlı piroliz uygulamaları için uygunluğunu

gösteren sonuçları desteklemektedir. Yam'ın ΔH 'si düşük bir değerden ($\alpha = 0,1$ 'de $17,34 \text{ kJ mol}^{-1}$) yüksek bir değere ($\alpha = 0,5$ 'te $168,07 \text{ kJ mol}^{-1}$) yükselerek sürecin endotermik olduğunu doğrulamıştır. Baidoo vd. (2020), yam'ın diğer lignoselülozik biyokütlelere benzer bir ayrışma yoluna sahip olduğunu ve hammaddenin önemli bir kısmının daha yüksek Ts'de biyokömüre dönüşerek bozunma için genel enerji gereksinimlerini azalttığını ortaya koymuştur. Kömür, özellikle $\alpha = 0,8$ (299 kJ mol^{-1}) ve $\alpha = 0,9$ (378 kJ mol^{-1}) değerlerinde çok daha yüksek ΔH değerleri göstermiştir. Bu durum, kömürün özellikle yüksek α değerlerinde ayrılmak için çok daha yüksek enerjiye ihtiyaç duyduğunu ve karmaşık yapısını yansıtmaktadır. Kumagai vd. (2021), kömür pirolizinin, yüksek karbon ve düşük uçucu madde içerikleri nedeniyle karmaşık bir mekanizma izlediğini rapor etmiştir.

Çizelge 4.8. Cassava ve yam 25:75, 50:50, 75:25 (%:%) karışımlarının pirolizi için hesaplanan termodinamik parametreler

α	%25 C + % 75Y				%50 C + % 50 Y				%75 C + % 25 Y			
	ΔH kJ mol^{-1}	A s^{-1}	ΔG kJ mol^{-1}	ΔS J mol^{-1}	ΔH kJ mol^{-1}	A s^{-1}	ΔG kJ mol^{-1}	ΔS J mol^{-1}	ΔH kJ mol^{-1}	A s^{-1}	ΔG kJ mol^{-1}	ΔS J mol^{-1}
FWO												
0,1	11,69	5,51E-02	179,58	-283,05	12,70	7,17E-02	179,29	-280,86	10,69	4,23E-02	179,88	-285,24
0,2	57,25	2,12E+03	173,07	-195,27	72,01	5,23E+04	172,02	-168,61	46,94	2,19E+02	173,96	-214,15
0,3	147,99	5,11E+11	168,63	-34,80	143,73	2,09E+11	168,77	-42,22	138,40	6,85E+10	168,95	-51,51
0,4	169,38	4,46E+13	167,99	2,35	159,04	5,15E+12	168,29	-15,59	164,22	1,52E+13	168,14	-6,60
0,5	178,24	2,82E+14	167,74	17,70	163,44	1,29E+13	168,16	-7,95	176,70	2,05E+14	167,78	15,02
0,6	180,90	4,91E+14	167,67	22,30	162,51	1,06E+13	168,19	-9,57	186,06	1,44E+15	167,54	31,23
0,7	179,76	3,88E+14	167,70	20,34	154,06	1,82E+12	168,44	-24,25	197,25	1,47E+16	167,26	50,56
0,8	166,37	2,38E+13	168,07	-2,88	131,74	1,69E+10	169,19	-63,13	219,22	1,40E+18	166,75	88,47
0,9	386,70	1,38E+33	164,00	375,47	69,46	3,02E+04	172,19	-173,18	327,21	6,73E+27	164,81	273,79
Average	164,25		169,38		118,74		170,50		162,96		169,45	
KAS												
0,1	5,57	1,01E-02	181,84	-297,19	6,66	1,39E-02	181,35	-294,51	4,33	6,91E-03	182,46	-300,30
0,2	51,62	6,15E+02	173,54	-205,55	67,06	1,80E+04	172,35	-177,51	40,82	5,58E+01	174,58	-225,51
0,3	146,64	3,85E+11	168,68	-37,16	142,15	1,50E+11	168,83	-44,98	136,53	4,63E+10	169,02	-54,77
0,4	168,98	4,10E+13	168,00	1,66	158,12	4,25E+12	168,32	-17,20	163,54	1,32E+13	168,16	-7,78
0,5	178,19	2,79E+14	167,74	17,61	162,64	1,09E+13	168,18	-9,35	176,55	1,98E+14	167,79	14,76
0,6	180,86	4,88E+14	167,67	22,24	161,54	8,69E+12	168,21	-11,25	186,28	1,50E+15	167,53	31,60
0,7	179,53	3,69E+14	167,71	19,93	152,52	1,32E+12	168,49	-26,92	197,90	1,69E+16	167,24	51,70
0,8	165,21	1,87E+13	168,11	-4,88	128,86	9,23E+09	169,29	-68,17	220,80	1,95E+18	166,71	91,19
0,9	418,07	8,61E+35	163,62	-297,19	62,86	7,21E+03	172,64	-185,09	333,79	2,61E+28	164,71	285,04
Average	166,07		169,66		115,82		170,85		162,28		169,80	

Biyokütle karışımı (%25 C + %75 Y) için ΔH , $\alpha = 0,1$ 'den (12 kJ mol^{-1}) $\alpha = 0,6$ 'da 180 kJ mol^{-1} 'e kadar düzenli olarak artmış ve sabit kalmıştır (Çizelge 4.8). Bu karışım yam pirolizi eğilimini takip ederek yam'ın davranışa hâkim olduğunu göstermiştir. Setin en yüksek ΔH değerlerine sahipti (KAS = 166 kJ mol^{-1}), bu da piroliz için daha fazla enerji gerektiren bir sürece işaret ediyordu. Ortalama ΔH değeri 118 kJ mol^{-1} (FWO) ve 155 kJ mol^{-1} (KAS) olan karışım (%50 C + %50 Y), cassava ve yam arasında dengeli bir enerji gereksinimi olduğunu göstermiştir. Bununla birlikte, cassava ilavesinin enerji ihtiyacını azalttığını gösterecek şekilde daha düşük kalmıştır. Üçüncü karışım (%75 C + %25 Y) α ile artan $10,69$ ila $327,21 \text{ kJ mol}^{-1}$ arasında değişen bir ΔH 'ye sahipti. Ahmed vd. (2019) iki biyokütle türünün karıştırılmasının genellikle piroliz için gereken toplam enerjiyi azalttığını bulmuşlardır ve bu da bazı cassava -yam karışımlarında gözlemlenen E_a eğilimleriyle eşleşmektedir. Gao vd. (2020) araştırmalarında, iki biyokütlenin birleştirilmesinin, tek tek pirolize kıyasla termal bozunma verimliliğinin artmasına yol açtığını göstermiştir.

Çizelge 4.9. Cassava: yam (%50:%50) ile kömürün 25:75, 50:50, 75:25 (%:%) karışımlarının pirolizi için hesaplanan termodinamik parametreler

α	%25 CY + %75 Kömür				%50 CY + % 50 Kömür				%75 CY + %25 Kömür			
	ΔH kJ mol ⁻¹	A s ⁻¹	ΔG kJ mol ⁻¹	ΔS J mol ⁻¹	ΔH kJ mol ⁻¹	A s ⁻¹	ΔG kJ mol ⁻¹	ΔS J mol ⁻¹	ΔH kJ mol ⁻¹	A s ⁻¹	ΔG kJ mol ⁻¹	ΔS J mol ⁻¹
FWO												
0,1	23,22	7,80E-01	183,42	-261,28	25,13	1,21E+00	183,09	-257,61	11,26	4,46E-02	184,59	-285,01
0,2	52,17	4,62E+02	179,83	-208,22	42,13	5,32E+01	180,82	-226,19	93,74	3,28E+06	175,49	-134,42
0,3	109,37	6,89E+07	176,30	-109,16	125,34	1,80E+09	175,64	-82,02	157,75	1,70E+12	172,96	-25,00
0,4	117,18	3,41E+08	175,97	-95,87	142,11	5,46E+10	175,02	-53,67	170,35	2,21E+13	172,58	-3,68
0,5	92,10	1,98E+06	177,14	-138,68	146,60	1,36E+11	174,87	-46,11	172,92	3,73E+13	172,51	0,67
0,6	91,09	1,61E+06	177,19	-140,42	142,79	6,27E+10	175,00	-52,52	169,44	1,84E+13	172,61	-5,20
0,7	168,93	1,24E+13	174,17	-8,55	102,96	1,85E+07	176,60	-120,09	155,83	1,15E+12	173,02	-28,26
0,8	198,7	4,59E+15	173,37	40,60	110,59	8,85E+07	176,25	-107,09	104,36	2,97E+07	174,97	-116,10
0,9	157,29	1,18E+12	174,52	-28,10	72,92	3,69E+04	178,26	-171,79	79,98	1,86E+05	176,24	-158,29
Average	112,18		176,88		101,18		177,28		123,96		175,00	
KAS												
0,1	18,07	2,33E-01	184,45	-271,34	20,13	3,79E-01	184,01	-267,28	5,00	7,97E-03	187,04	-299,33
0,2	46,04	1,24E+02	180,41	-219,14	35,69	1,30E+01	181,56	-237,91	89,83	1,45E+06	175,69	-141,19
0,3	105,73	3,27E+07	176,47	-115,36	122,68	1,05E+09	175,74	-86,54	156,86	1,42E+12	172,99	-26,52
0,4	113,68	1,67E+08	176,11	-101,82	140,15	3,66E+10	175,09	-56,99	169,96	2,05E+13	172,59	-4,33
0,5	86,89	6,74E+05	177,42	-147,64	144,70	9,22E+10	174,93	-49,31	172,54	3,46E+13	172,52	0,03
0,6	84,86	4,43E+05	177,53	-151,14	140,48	3,92E+10	175,08	-56,43	168,75	1,60E+13	172,63	-6,38
0,7	165,81	6,62E+12	174,26	-13,78	98,12	6,84E+07	176,83	-128,38	154,23	8,30E+11	173,07	-30,97
0,8	195,74	2,76E+15	173,44	36,37	104,89	2,75E+07	176,51	-116,81	99,68	1,13E+07	175,19	-124,16
0,9	149,96	2,68E+11	174,76	-40,44	63,33	4,93E+03	178,93	-188,53	72,62	3,95E+04	176,70	-171,15
Average	107,42		177,20		96,68		177,63		121,05		175,38	

Biyokütle-kömür karışımlarının ΔH değerleri, daha küçük α değerlerinde daha düşük E_a göstermiştir (Çizelge 4.9). Karışım (%25 CY + %75 Kömür) ΔH değerlerinin 23,22 ila 198,27 kJ mol⁻¹ arasında değiştiğini ve daha küçük α değerlerinde daha düşük E_a ile yüksek α değerlerinde zirve yaptığını göstermiştir. Son karışım (%25 CY + %75 Kömür) 123,96 kJ mol⁻¹ ile en yüksek ortalama ΔH değerine sahipti. Xu vd. (2020), biyokütle-kömür karışımlarının termodinamik davranışını kapsamlı bir şekilde tartışmış ve kömürün daha yüksek karbon içeriğinin biyokütle ayrışmasını nasıl stabilize ettiğini vurgulamıştır. Çalışma, biyokütle ve kömürün birlikte pirolizinin tipik olarak karışım için saf kömürden daha düşük E_a ile sonuçlandığına dikkat çekmiştir. Lu vd. (2017) da mısır sapının kömürle pirolizini incelemiş ve biyokütle ile kömürün birlikte pirolizinin daha düşük β değerlerinde E_a 'yı düşürdüğünü göstermiştir.

Ek olarak, ΔG , piroliz reaksiyonunun kendiliğindenliği hakkında fikir verir. Negatif değerler spontane bir reaksiyonu gösterirken, pozitif değerler spontane olmayan bir reaksiyonu gösterir. Dhyanı ve Bhaskar (2018) biyokütle türlerinin piroliz kinetiği incelenmişler ve piroliz işlemi sırasında, ΔG 'deki değişimin T ve β değerleri ile ilişkili olduğunu belirtmişlerdir. Cassava için ΔG , FWO'nun çoğu α değeri için 168 ve 173 kJ mol⁻¹ arasında değişerek nispeten sabit kalmıştır, bu da piroliz boyunca spontane olmadığını göstermektedir. Dönüşüm süreci boyunca ΔG değerleri pozitif kalmıştır, bu da pirolizin harici enerji gerektirdiğini göstermektedir. Yam, özellikle 181,44 kJ mol⁻¹ değerine ulaştığı $\alpha = 0,9$ 'da biraz daha yüksek ΔG değerleri göstermiştir. Bu, yam'ın pirolizinin daha yüksek α değerlerinde daha az kendiliğinden hale geldiğini göstermektedir. Patel vd. (2020), biyokütle karışımları için pirolizin ΔG 'sini incelemiştir. Lignoselülozik biyokütlenin ΔG 'sinin, kullanılan hammadde türüne ve karışım bileşimine bağlı olarak önemli farklılıklar gösterdiğini bildirmişlerdir. Yüksek Ts'de ΔG değerleri negatifti, bu da piroliz sürecinin T arttıkça termodinamik olarak elverişli hale geldiğini göstermektedir. Bununla birlikte, düşük Ts'de pozitif ΔG değerleri, süreci başlatmak ve

sürdürmek için harici enerji girdilerine ihtiyaç duyulduğunu göstermiştir. Beyene ve Ambaye (2021) termodinamik parametreleri gözden geçirmiş ve T arttıkça ΔG 'nin pozitiften negatife geçtiğini, bunun da piroliz sürecinin daha yüksek Ts'lerde termodinamik olarak uygulanabilir hale geldiğini gösterdiğini vurgulamıştır. En çarpıcı özellik, kömür için yüksek α değerlerinde ΔG 'deki önemli artıştır ve pirolizin ileri aşamalarında daha az spontane bir süreci yansıtan 218 kJ mol^{-1} üzerindeki değerlere ulaşmıştır. Wang vd. (2019) düşük T değerlerinde, kömürün biyokütleyle kıyasla daha yüksek ΔG değerleri sergilediğini ve bunun da kömür pirolizinin başlatılması için daha fazla dış enerji gerektirdiğini gösterdiğini bildirmiştir. López-González vd. (2013) de kömürün termodinamik özelliklerini biyokütleninkilerle karşılaştırmıştır. Kömür için ΔG 'nin genellikle biyokütle için olandan daha yüksek olduğunu bulmuşlardır ki bu da bizim bulgularımızla örtüşmektedir.

Orta düzeyde davranış gösteren (%25 C + %75 Y) ve (%50 C + %50 Y) gibi karışımlar orta ΔG değerlerine sahipti (Çizelge 4.8). Kömüre kıyasla nispeten daha düşük ΔG değerleri göstermişler, ancak bazı durumlarda tek cassava veya yam'dan daha yüksek olup orta düzeyde kendiliğindenliğe işaret etmişlerdir. Ortalama ΔG değeri %50 C + %50 Y karışımı için %25 C + %75 Y karışımından biraz daha yüksekti, bu da %50 karışım için daha az kendiliğinden reaksiyona işaret ediyor olabilir. Ayrıca %75 C + %25 Y karışımının ΔG 'si, FWO için $164,81$ ile $179,88 \text{ kJ mol}^{-1}$ arasında değişmiş ve sistemin serbest enerji değişimlerinin α değerlerine rağmen nispeten sabit kaldığını göstermiştir. Bazı karışımlarda ΔG 'deki azalma, millet ve sida biyokütle karışımlarının pirolizi üzerine ayrıntılı bir çalışma yapan Lagoué (2020) ile uyumludur. Biyokütlelerin harmanlanmasının, tek tek biyokütle örneklerine kıyasla ΔG 'de değişikliklere neden olduğunu bildirmiştir.

Biyokütle-kömür karışımlarında, %25 CY + %75 Kömür karışımının ΔG 'si $173,37$ ile $183,42 \text{ kJ mol}^{-1}$ arasında değişmekte olup, ΔH 'deki geniş aralığa kıyasla nispeten küçük bir değişiklik göstermektedir (Çizelge 4.9). Bir de KAS modeli için ΔG , ΔH 'deki keskin artışa rağmen $173,44$ ile $184,45 \text{ kJ mol}^{-1}$ arasında nispeten sabit kalmıştır. Ama %50 CY + %50 Kömür karışımının ΔG 'si FWO için $174,87$ ile $183,09 \text{ kJ mol}^{-1}$ arasında değişmiş ve dönüşüm aşamaları arasında sınırlı bir değişim göstermiştir. Ve %75 CY + %25 Kömür karışımının ΔG değeri $172,96$ ile $184,59 \text{ kJ mol}^{-1}$ arasında değişmekte olup, düşük ve yüksek α değerleri arasında mütevazı bir değişim söz konusudur. Wu vd. (2019), kömür içeriği arttıkça biyokütle-kömür karışımlarındaki ΔG 'nin nasıl önemli ölçüde düştüğünü ve genel reaksiyonun kendiliğindenliğini nasıl artırdığını araştırmıştır. Wang vd. (2019) lignoselülozik biyokütlenin sistemin genel ΔG 'sini düşürme eğiliminde olduğu ve süreci tek başına kömüre kıyasla daha spontane hale getirdiği gerçeğinin altını çizmiştir.

Sistemdeki düzensizlikler ΔS değişiklikleri ile ilgilidir. Negatif ΔS değerleri düzensizlikte bir azalmaya işaret ederken, pozitif değerler bir artışa işaret eder. Cassava ve yam genellikle negatif ΔS değerleri göstermiştir, bu da piroliz sürecinin daha düzenli ürünlerle sonuçlandığını göstermektedir. Cassava için ΔS değerleri genellikle reaksiyon ilerledikçe artmış, yüksek negatif değerlerden ($\alpha = 0,1$ 'de -207 J mol^{-1}) daha az negatif veya hatta hafif pozitif değerlere ($\alpha = 0,8$ 'de $-86,31 \text{ J mol}^{-1}$) geçmiştir. Bu, piroliz ilerledikçe sistemin daha düzensiz hale geldiğini göstermektedir. Yam ayrıca erken aşamalarda oldukça negatif ΔS değerleri göstermiş ($\alpha = 0,1$ 'de -273 J mol^{-1}) ve bu değerler giderek daha az negatif hale gelmiştir. Bu, piroliz reaksiyonu sırasında artan

düzensizliğin genel eğilimi ile uyumludur. Yang vd. (2007) biyokütle moleküllerinin nispeten düzenli yapısı nedeniyle saf biyokütlelerin piroliz sırasında düşük T_s 'de genellikle daha düşük ΔS değerleri sergilediğini ortaya koymuştur. Kimyasal bağların kopması ve uçucu gazların salınması moleküler düzensizliği artırarak yüksek T_s 'de daha yüksek ΔS değerlerine yol açmıştır. Kömür en negatif ΔS değerlerine sahipti (FWO için -119 ve KAS için -318 J mol⁻¹). Ancak kömür, daha yüksek α 'da (0,9) pozitif ΔS değerleri (205-209 J mol⁻¹) göstererek daha düzensiz ürünlerin oluşumunu yansıtmıştır. Chen vd. (2015) piroliz sırasında farklı kömür derecelerinin termodinamik özelliklerini araştırmış ve kömürün biyokütlelere kıyasla ilk aşamalarda nispeten daha düşük ΔS değerleri sergilediğini bulmuştur. Bu düşük moleküler düzensizlik, aromatik kümelerin ve yüksek oranda çapraz bağlı makromoleküllerin hâkim olduğu kömürün katı yapısına bağlanmıştır. Ama T arttıkça, bu karmaşık makromoleküler yapıların ayrışması ΔS 'de kademeli bir artışa yol açmıştır.

Hem %25 C + %75 Y hem de %50 C + %50 Y karışımları, reaksiyon ilerledikçe ΔS 'de kademeli bir artış sergilemiş, ancak değerleri cassava ve yam arasında kalmıştır (Çizelge 4.8). Ancak %25 C + %75 Y karışımı için ΔS değerleri, daha yüksek α değerlerinde şaşırtıcı bir şekilde daha az negatif (pozitif) hale gelmiş ve FWO için 375,47 J mol⁻¹ değerine ulaşmıştır. Yine KAS modeli $\alpha = 0,9$ 'da -297,19 J mol⁻¹ ile hala daha az düzensiz bir reaksiyon gösterirken, bu modelin bu tipik karışım için en iyisi olduğunu göstermektedir. Son 75 C + %25 Y karışımının ΔS değerleri -285,24 ile -273,79 J mol⁻¹ arasında değişmiştir ve α değeri arttıkça ΔS daha az negatif ve sonunda pozitif hale gelmiştir. Xie vd. (2020) çam odunu ve pirinç kabuğunun pirolizi sırasında ΔS değişikliklerini araştırmıştır. Karışımların, tek biyokütle bileşenlerinden önemli ölçüde daha yüksek ΔS değerleri ürettiğini bildirmişlerdir. Bu durum, biyokütle karışımlarının farklı bileşimi nedeniyle artan rastgeleliğe bağlanmış ve daha çeşitli reaksiyon yollarına ve ara ürünlere yol açmıştır.

Biyokütle ve kömür karışımları çoğunlukla negatif ΔS değerleri gösterir, bu da piroliz sürecinin daha düzenli ürünlerle sonuçlandığını gösterir (Çizelge 4.9). Ancak ilk ve son karışımlar bazı pozitif ΔS değerleri göstermiştir, 25 CY + %75 Kömür karışımının ΔS değeri, FWO için -261,28 ile 40,60 J mol⁻¹ arasında; KAS için 271,34 ile 36,37 J mol⁻¹ arasında önemli ölçüde değişmiş. Ayrıca FWO ve KAS modelleri için %50 CY + %50 Kömür karışımının ΔS 'si, daha sonraki aşamalarda (çoğunlukla orta α 'da) sistemdeki artan düzensizlikle birlikte negatif değerler göstermiştir. Son karışım için (%75 CY + %25 Kömür) düzensizlikte orta derecede bir azalma olmuştur. Zhou vd. (2020), biyokütle içeriği azaldıkça, özellikle ayrışma aşamasında ΔS 'nin arttığını bulmuştur. Xu vd. de bu karışımların ΔS 'de önemli bir azalma gösterdiğini ve bunun da daha düzenli ayrışma yollarına işaret ettiğini bildirmiştir.

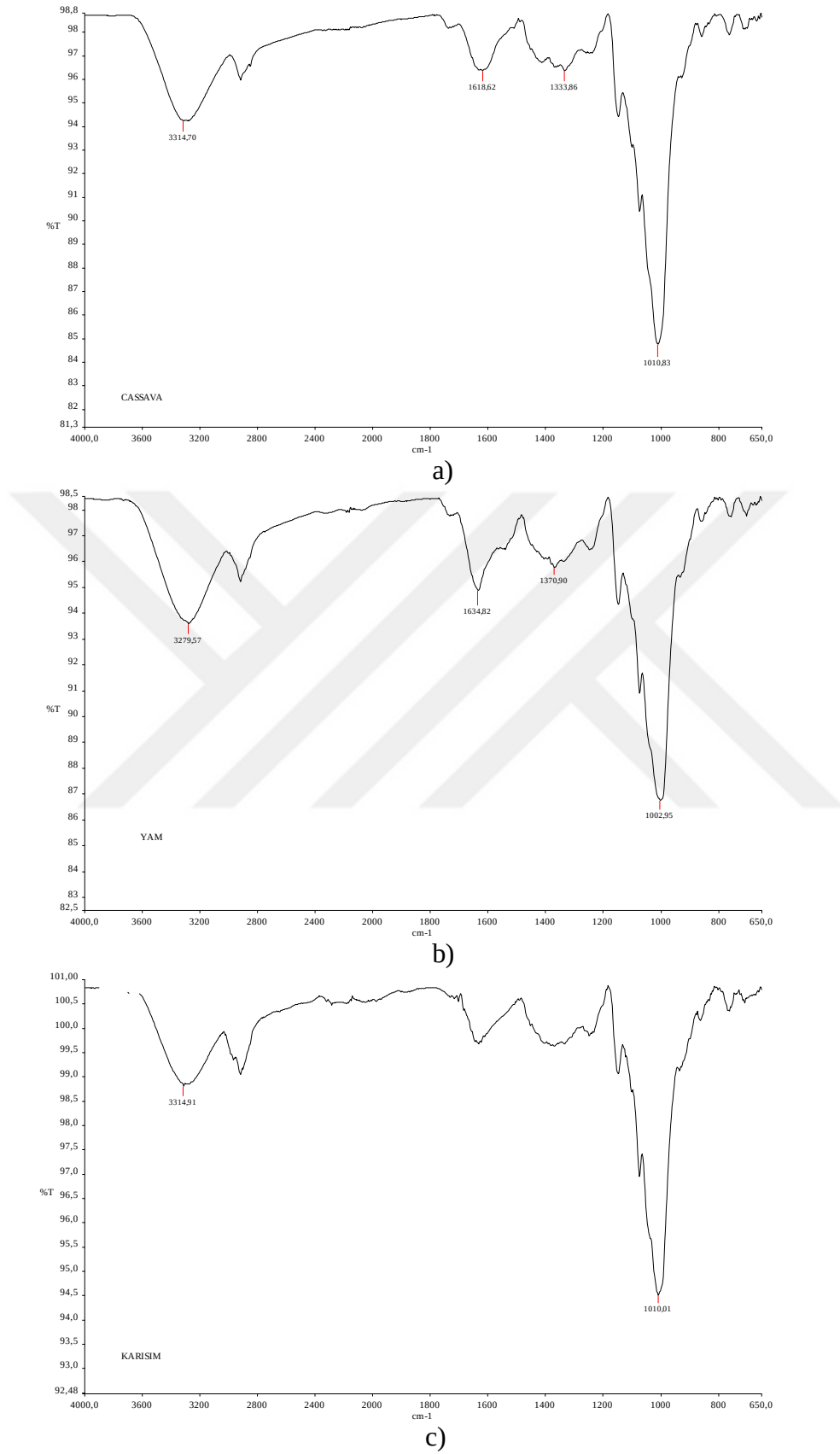
Ön-eksponansiyel faktör (A) reaksiyona giren moleküller arasındaki çarpışmaların sıklığı ile bağlantılıdır. Yüksek değerler, daha yüksek çarpışma sıklığını gösterir. Lu vd. (2020) daha yüksek A değerine sahip biyokütlenin piroliz reaksiyonlarına yol açacak moleküler çarpışmalar için daha fazla enerji gerektirdiğini göstermiştir. Hem cassava hem de yam, α arttıkça A değerinde bir artış göstermiştir. Cassava 10^2 - 10^{12} s⁻¹ aralığında A değerlerine sahipken, yam benzer aralıkta değerler göstermiş ancak daha yüksek α değerlerinde biraz daha yüksek olmuştur, bu da reaksiyon ilerledikçe daha yüksek bir çarpışma sıklığına işaret etmektedir. Chen vd. (2015) odun ve tarımsal kalıntı biyokütlelerin piroliz sırasında nispeten yüksek A değerleri sergilemişler. Selülozun

termal koşullar altında daha kolay ayrışması nedeniyle, daha yüksek selüloz içeriğine sahip biyokütlelerin, ligninin hâkim olduğu biyokütlelere kıyasla daha büyük A değerleri sergileme eğiliminde olduğunu vurgulamışlardır. Kömür, özellikle $\alpha = 0,8$ ve $\alpha = 0,9$ 'da (10^{18} - 10^{24} s⁻¹'ye ulaşan) çok daha yüksek A değerleri sergilemiştir, bu da daha sık moleküler etkileşimler gerektiren çok daha karmaşık bir reaksiyon mekanizmasına işaret etmektedir. Gao vd. (2013) kömür için A faktörlerinin biyokütle için olanlardan daha yüksek olma eğiliminde olduğunu bildirmiştir. Yazarlar, kömürdeki aromatik yapıların varlığının ayrışmak için daha fazla enerji gerektirdiğini ve dolayısıyla daha yüksek A değerlerine katkıda bulunduğunu vurgulamışlardır.

Biyokütle karışımından 25 C + %75 Y ve %50 C + %50 Y biraz daha yüksek A değerleri göstererek daha sık moleküler çarpışmalara işaret etmiştir (Çizelge 4.8). Ve 75 C + %25 Y karışımı için A değeri $4,23 \times 10^{-2}$ 'den $6,73 \times 10^{-27}$ 'ye yükselerek dönüşüm ilerledikçe önemli bir artış göstermiştir. Lu vd. (2016) mısır sapı ve buğday samanı üzerinde bir çalışma yürütmüş ve karışımlar için A'nın bileşenler arasındaki etkileşimden etkilendiğini bulmuşlardır. Biyokütle ve kömür için A değerleri her üç karışım için de sabit kalmıştır. Ek olarak %25 CY + %75 Kömür karışımı için T, daha yüksek α oranlarında A değerleri üzerinde büyük bir etkiye sahipti. Ve 50 CY + %50 Kömür karışımı, reaksiyon ilerledikçe sabit bir artış gösterirken, %75 CY + %25 Kömür karışımı, yüksek α değerlerinde daha az etki ile süreç ilerledikçe dik bir artış göstermiştir. Zhang vd. (2018) biyokütle-kömür karışımlarının piroliz kinetiğini değerlendirmiş ve A'nın daha yüksek kömür içeriğiyle, özellikle piroliz T'si yükseldikçe arttığı sonucuna varmıştır.

Özetle, cassava ve yam'ın pirolizi, reaksiyon ilerledikçe artan düzensizlikle birlikte orta düzeyde enerji bariyerleri ve makul bir kendiliğindenlik göstermiştir (Çizelge 4.7). Her iki materyal için A değerleri nispeten sık moleküler etkileşimlere işaret etse de kömürden daha az karmaşıktır. Kömürün pirolizi daha enerji yoğun ve önemli ölçüde daha yüksek Ea değerleri gerektiriyordu. Yüksek ΔH ve ΔG değerleri, biyokütleye kıyasla kömürün ayrıştırılmasının zorlu doğasını yansıtmaktadır. Tüm numuneler için pozitif ΔG değerleri piroliz reaksiyonlarının kendiliğinden olmadığını, yani harici enerji girişinin gerekli olduğunu göstermiştir. Karışım numuneleri, kömürden daha düşük ancak saf biyokütleden daha yüksek enerji gereksinimleri ile ara davranış göstermiştir. Bir de 25 C + %75 Y karışımı, %75 C + %25 Y karışımına kıyasla daha uygun bir piroliz sürecine işaret eden daha düşük ΔG ile daha iyi bir denge sunuyor gibi görünüyordu. Biyokütle-kömür karışımlarından %75 CY + %25 Kömür karışımı en yüksek ΔH değerini göstermiştir. Her iki modelde de (FWO ve KAS) en dik artışı gösteren %25 C + %75 Yam karışımı ile α değerleri arttıkça A önemli ölçüde artmıştır.

Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR), adsorpsiyon özelliklerinin değerlendirilmesi için çok önemli olan malzeme yüzeyinde oluşan fonksiyonel gruplar hakkında bilgi sağlar. Bu FTIR analiz sonuçları Şekil 4.5'te sunulmuştur.



Şekil 4.5. Cassava (a), yam (b) ve bunların karışımlarının (c) FTIR spektrumları

FTIR spektrumlarında x-ekseni 4000 ila 600 cm^{-1} arasında uzanır ve dalga sayılarını temsil eder. Geçirgenlik (%T) bir numuneden absorbe edilmeden ne kadar kızılötesi radyasyon geçtiğini ölçer. Daha yüksek T, bu dalga sayılarında belirli fonksiyonel gruplar tarafından daha düşük absorpsiyonu gösterirken, daha düşük T daha güçlü absorpsiyonu ve dolayısıyla ilgili fonksiyonel grupların varlığını gösterir.

Cassava FTIR spektrumunda $\sim 3300 \text{ cm}^{-1}$ 'de selüloz ve hemiselüloz gibi polisakkaritlerde tipik olan hidroksil gruplarından kaynaklanan O-H germe titreşimlerini gösteren geniş bir pik görülmüştür. Ayrıca 1618 cm^{-1} 'deki ikinci bir pik aldehitlerde, ketonlarda veya karboksilik asitlerde bulunan karbonil gruplarının karakteristiği olan C=O gerilmesine karşılık gelir. Aynı anda 1333 cm^{-1} ve $\sim 1010 \text{ cm}^{-1}$ 'deki pikler, muhtemelen selüloz veya lignin bileşenlerinden gelen yapıdaki eterleri veya alkollerini gösteren C-O germe titreşimlerinden kaynaklanıyor olabilir. Carrier vd. (2012) tarafından yürütülen çalışmada, piroliz sırasında ana biyokütle bileşenleri olan selüloz, hemiselüloz ve ligninin ayrışmasını izlemek için FTIR spektroskopisi kullanılmıştır. Yazarlar, geçirgenlik spektrumlarının T arttıkça hidroksil gruplarının kaybını (yaklaşık 3300 cm^{-1}) ve karbonil gruplarının oluşumunu (1600 cm^{-1}) izleyebildiğini göstermiştir. Yam'ın FTIR spektrumu $\sim 3279 \text{ cm}^{-1}$ 'de geniş bir pik göstermiştir. Bu da cassava'dakine benzer ancak hafifçe kaymış O-H gerilme titreşimlerinden kaynaklanıyordu ve muhtemelen farklı bir H bağı veya NI derecesine işaret ediyordu. Yine 1634 cm^{-1} 'deki bir pik, cassava ile benzer ancak hafifçe kaymış bir karbonil (C=O) germe titreşimi idi ve yam benzer kimyasal yapılara işaret ediyordu. Ek olarak 1370 cm^{-1} ve 1002 cm^{-1} civarında, muhtemelen polisakkaritleri (selüloz/hemiselüloz) ve diğer O içeren fonksiyonel grupları gösteren C-H bükülme ve C-O gerilme titreşimlerini temsil eden üçüncü bir pik aralığı vardı. Yam için T skalası, aynı genel dalga sayılarında güçlü emilim ile cassava ile benzer bir aralık göstermiştir, ancak pik yoğunluklarında küçük farklılıklar vardır. Yang vd. (2007) FTIR kullanarak lignoselülozik malzemelerin pirolizini araştırmış ve pirolizin farklı aşamalarında spektrumların nasıl değiştiğine odaklanmıştır. Sonunda O-H ($3400\text{-}3200 \text{ cm}^{-1}$), C-H ($2900\text{-}2800 \text{ cm}^{-1}$) ve C=O ($1600\text{-}1700 \text{ cm}^{-1}$) gibi anahtar fonksiyonel grupları tanımlamışlardır. Çalışmada da geçirgenlik spektrumlarına yansıyan hemiselüloz ve lignin gibi biyokütle bileşenlerinin farklı T'lerde nasıl bozunduğunu anlamada FTIR'ın önemini vurgulamıştır.

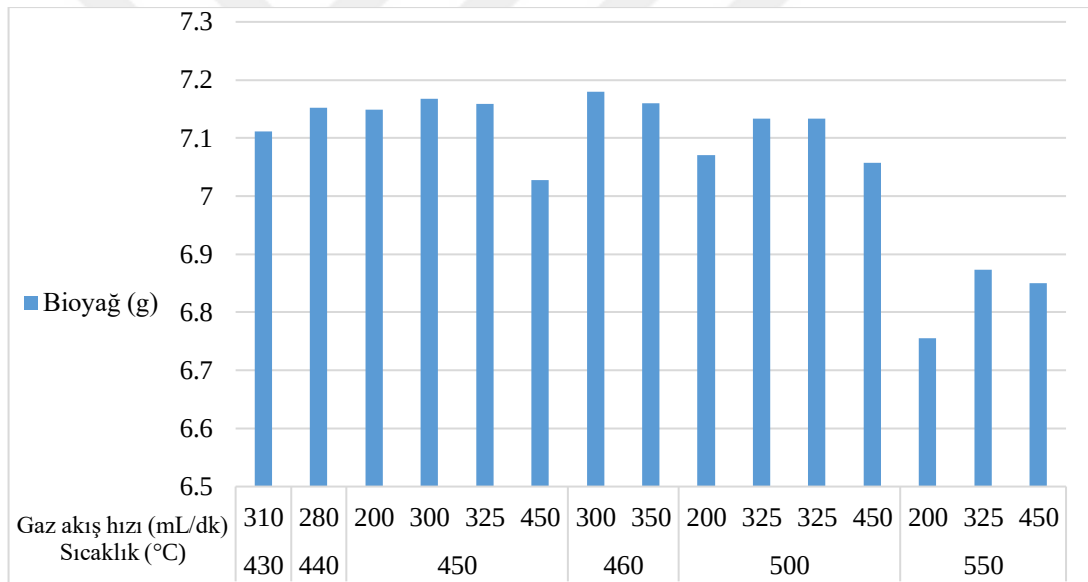
Karışımın FTIR spektrumu $\sim 3314 \text{ cm}^{-1}$ 'de geniş bir pik göstermiştir. Hem cassava hem de yam'a benzer şekilde, bu, O-H germe titreşimlerini gösterir, ancak tek tek bileşenlere kıyasla biraz kaymıştır, muhtemelen hidroksil grupları arasındaki etkileşimleri gösterir. Ondan sonra 1601 cm^{-1} civarında, iki bileşen arasındaki etkileşimleri yansıtan, ayrı ayrı cassava ve yam spektrumlarına kıyasla hafifçe kaymış bir C=O germe piki vardı. Muhtemelen C-O gerilmesinden kaynaklanan 1010 cm^{-1} 'deki piki, karışımda tek tek biyokütle bileşenlerine benzer şekilde polisakkaritlerin bulunduğunu gösteriyordu. Ayrıca Y eksenini, tek tek spektrumlara kıyasla biraz farklı yoğunluklar göstermiştir, bu da bu malzemelerin harmanlanmasının belirli fonksiyonel grupların konsantrasyonunu değiştirebileceğini veya bağ güçlerini değiştirebileceğini düşündürmektedir. Xue vd. (2017) biyokömür üretimi sırasında farklı biyokütle hammaddelerinin karışımları üzerinde bir FTIR analizi gerçekleştirmiştir. Çalışma, farklı biyokütle türlerinin (ör. yumuşak ağaç ve sert ağaç) etkileşiminin O-H ve C-O bölgelerinde benzersiz geçirgenlik değişikliklerine yol açtığını vurgulamıştır. Sun vd. (2018), biyokütle bileşenleri arasındaki kimyasal etkileşimleri analiz etmek için FTIR

kullanarak pirinç kabuğu ve talaş karışımlarının pirolizini incelemiştir. FTIR spektrumları, hidroksil (O-H) ve karbonil (C=O) bölgelerinin geçirgenliğinde iki biyokütle türü arasında güçlü sinerjik etkilere işaret eden belirgin kaymalar göstermiştir. Bu etkileşimler selüloz ve ligninin daha fazla ayrışmasına yol açarak uçucu madde ve kömür oluşumunu etkilemiştir.

Cassava, yam ve bunların karışımı için FTIR spektrumları, ana fonksiyonel grupların hidroksil (O-H), karbonil (C=O) ve eter/alkol (C-O) olduğunu göstermiştir. Cassava, yam ve karışımları arasındaki dalga sayısındaki hafif kaymalar ve pik yoğunluklarındaki değişiklikler, karıştırma sırasında bu malzemeler arasında piroliz sırasında termal davranışlarını etkileyebilecek etkileşimler olduğunu göstermektedir. Spektrumlarındaki benzerlikler ortak biyokütle özelliklerini yansıtırken, farklılıklar karıştırmanın kimyasal özelliklerini değiştirebileceğini göstermiştir.

4.3. Hızlı Piroliz Parametrelerinin Optimizasyonu

Merkezi Komposit Tasarım (MKT) ile CYT kullanılarak cassava ve yam karışımının hızlı pirolizinden elde edilen BYV Şekil 4.6'da sunulmuştur.



Şekil 4.6. Cevap yüzey yöntemi kullanılarak cassava ve yam karışımının hızlı pirolizinden elde edilen biyoyağ verimi

Farklı T'ler karşılaştırıldığında, 550°C'de BYV 6,7 ila 6,8 g arasında olduğu, 500°C'de yapılan deneylerde ise BYV 7,0 ila 7,1 g arasında değiştiği görülmüştür. Ancak, hızlı piroliz deneyleri 460°C'de yapıldığında, diğer T'lere göre çok daha yüksek bir BYV elde edilmiştir. Bu sonuç, hızlı piroliz sürecinin orta bir T'de yürütülmesinin BYV önemli ölçüde artırdığını göstermiştir. Benzer şekilde, Abnisa vd. (2011) palmye kabuğun pirolizinde, biyo-yağ üretimi için en uygun koşulları belirlemek amacıyla CYT kullanmış ve daha yüksek T'lerin biyokömür oluşumunu artırma eğiliminde olduğunu, 450°C civarındaki orta T'lerin ise BYV için ideal olduğunu bulmuştur. Diğer çalışmalar, BYV T ile optimum bir noktaya kadar artma eğiliminde olduğunu, daha sonra T'deki daha fazla artışın BYV'de bir azalmaya neden olduğunu göstermiştir. Bridgewater (2004), düşük

piroliz T'lerinde (<450°C), biyokütle bileşenlerinin tam olarak parçalanmaması nedeniyle BYV genellikle daha düşük olduğunu tartışmıştır. Ama T yaklaşık 500°C'ye yükseldikçe, BYV artmış ve tipik olarak sıvı verimini en üst düzeye çıkarmak için en yüksek T olarak kabul edilen optimum bir noktaya ulaşmıştır. Çorbacıoğlu (2020) biyo-yağ üretimi için optimum T'nin 500°C civarında olduğunu ve PB ile β'nın da önemli rol oynadığını bulmuştur. TGAH dikkate alındığında, genel olarak BYV TGAH'nin artmasıyla azaldığı görülmüştür. Deney sonuçlarına göre en yüksek BYV (7,17973 g) 460°C ve 300 mL dk⁻¹ TGAH'da yapılan hızlı piroliz deneyinde elde edilmiştir. Mohan vd. (2006) daha düşük bir TGAH piroliz buharlarının reaktörde daha uzun süre kalmasına yol açtığı, bunun da buharların ikincil olarak çatlamasına ve BYV'de bir azalmaya neden olabileceği vurgulanmıştır. Tersine, daha yüksek bir TGAH buharların kalma süresini kısaltma eğilimindedir, bu da ikincil reaksiyon olasılığını azaltır ve böylece BYV artırır. Bununla birlikte, aşırı TGAH katı partiküllerin sürüklenmesine ve BYV kaybına da yol açabilir. Sonuç olarak, reaktör tipine ve kullanılan hammaddeye bağlı olarak BYV en üst düzeye çıkaran optimum bir TGAH vardır. Demirbaş (2007) çeşitli biyokütle hammaddeleri için piroliz koşullarının optimizasyonu üzerine temel bir çalışma yapmıştır. Çalışmasında BYV ve enerji verimliliğini en üst düzeye çıkarmak için β, T ve hammadde bileşimi gibi faktörleri kontrol etmenin önemini vurgulamıştır. Çorbacıoğlu'nun (2020) bulgularına benzer şekilde Demirbaş, biyokütle türünün ve piroliz koşullarının termal davranışı ve ürün dağılımını önemli ölçüde etkilediğini belirtmiştir.

Cassava ve yam atıklarının karışımından oluşan biyokütle örneklerinin hızlı pirolizi ile elde edilen BYV verileri Design Expert® paket programına aktarılmış ve istatistiksel analizler gerçekleştirilmiştir. Bundan BYV, R² = 0.9448, düzeltilmiş R² = 0.9142 ve tahmin edilen R² = 0.7842 gibi istatistiksel parametreler kullanılarak değerlendirilmiş ve ikinci dereceden model ile tanımlanmıştır. Önerilen model (Eşitlik 4.1 ve 4.2) kullanılarak hesaplanan teorik sonuçlara karşı gözlenen (deneysel) sonuçların dağılımı Şekil 4.7'de verilmiştir.

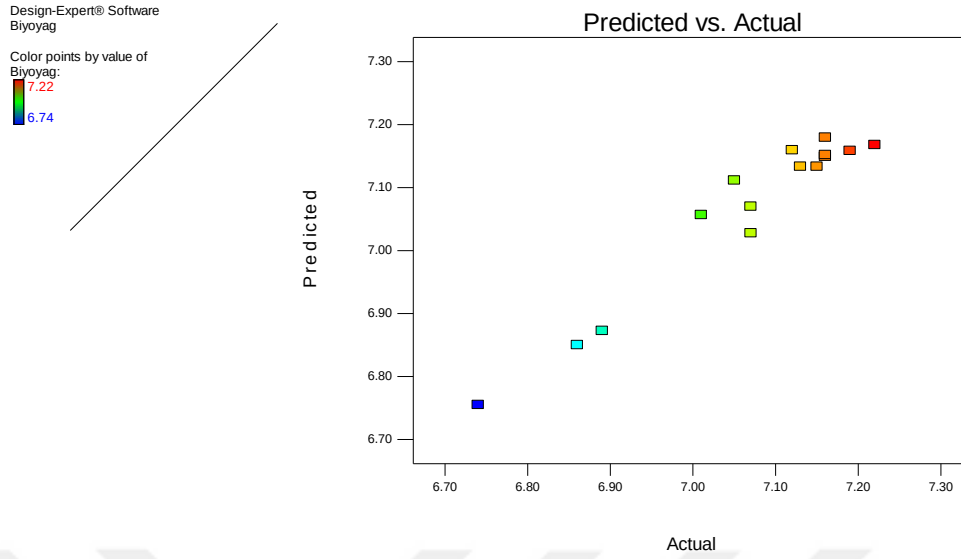
$$\text{Biyo-yağ (g)} = + 7.13 - (0.14 \times A) - (6.637 \times 10^{-3} \times B) + (0.054 \times A \times B) - (0.12 \times A^2) - (0.070 \times B^2) \quad (4.1)$$

$$\text{Biyo-yağ (g)} = - 2.26897 + (0.041458 \times A) - (1.46947 \times 10^{-3} \times B) + (8.66511 \times 10^{-6} \times A \times B) - (4.71328 \times 10^{-5} \times A^2) - (4.48642 \times 10^{-6} \times B^2) \quad (4.2)$$

Bu eşitliklerde A sıcaklığı (°C) ve B gaz akış hızını (mL dk⁻¹) ifade etmektedir.

Hızlı piroliz deneyleri sonrasında elde edilen BYV ve model tarafından tahmin edilen değerler grafikteki diyagonal çizgi etrafında bir dağılım göstermiştir. Bu dağılım, ölçülen ve tahmin edilen değerler arasında pozitif bir korelasyon olduğunu göstererek modelin oldukça doğru olduğu sonucuna varmıştır.

İşletme parametrelerinin/bağımsız değişkenlerin bağımlı değişken/süreç yanıtı/BYV üzerindeki etkisi Çizelge 4.10'da verilen ANOVA testi sonuçlarına göre değerlendirilmiştir.



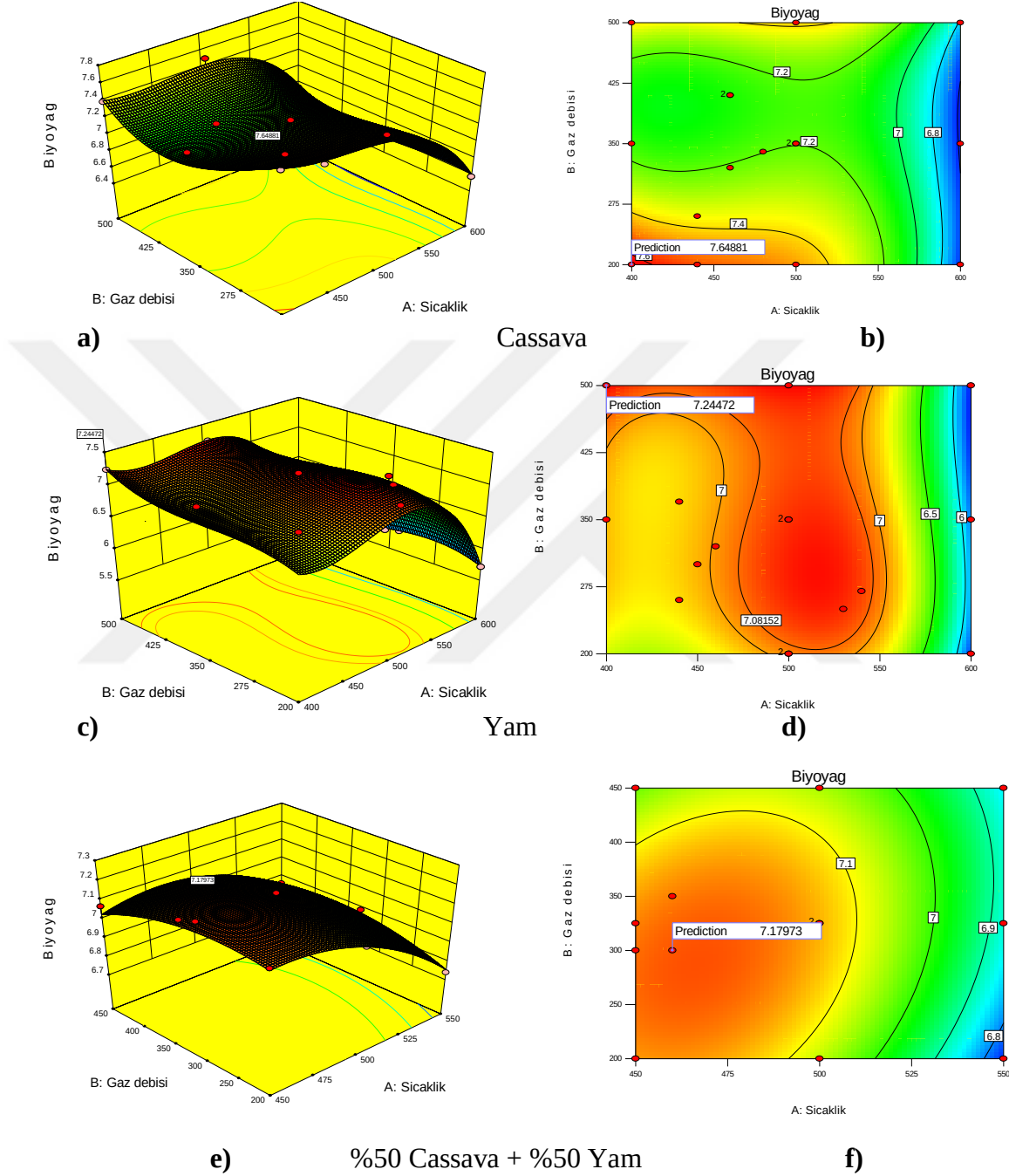
Şekil 4.7. Ölçülen ve model tarafından öngörülen biyo-yağ verimleri

Çizelge 4.10. ANOVA testi sonuçları

Kaynak	Kareler Toplamı	Kareler Ortalama	F-değeri	p-değeri Prob > F
Model	0,25	0,050	30,82	< 0,0001
A-Sıcaklık (T)	0,16	0,16	98,85	< 0,0001
B-Gaz Akışı (TGAH)	0,0002718	0,0002718	0,17	0,909
AB	0,012	0,012	7,60	0,0222
A ²	0,055	0,055	34,38	0,0002
B ²	0,015	0,015	9,26	0,0140

Önerilen model (Eşitlik 4.2) için ANOVA testinden elde edilen düşük p-değeri (< 0,0001), modelin %99,999 güven aralığında anlamlı olduğunu göstermiştir. Model tarafından bulunan parametrelerin istatistiksel olarak anlamlı olduğu kabul edilmiştir ($p < 0.05$), yani bu parametrelerin uygulanan süreç üzerinde bir etkisi olduğu anlamına gelmektedir. İkinci dereceden modelde bağımsız değişkenlerin (T ve TGAH) ana etkileri (A ve B) istatistiksel olarak anlamlı bulunmuştur ($p < 0.05$). Box ve Hunter (1978) ANOVA'yı deneysel tasarım için kritik bir araç olarak ele almış ve bir deneyde cevapları etkileyen önemli faktörlerin belirlenmesindeki rolünü vurgulamıştır. Sonuçlarda T ve TGAH etkileşimi (AB) ile T ve TGAH üçüncü dereceden etkileri (A² ve B²) düşük p-değerleri nedeniyle istatistiksel olarak anlamlı model terimleri olarak bulunmuştur. Modelin R² değeri 0,9448 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuç, toplam değişkenlerin ve model sonuçlarının %94,48'inin önerilen model tarafından açıklanabildiğini göstermektedir. Ayrıca, tahmin edilen 0,7842'lik R² değeri, 0,9142'lik düzeltilmiş R² değeri ile makul bir uyum içindedir. Várhegyi vd. (2014) temel piroliz parametrelerini sistematik olarak değiştirmek ve T ve β gibi değişkenler arasındaki etkileşimleri modellemek için MKT kullanmıştır. Çalışma, piroliz sonuçlarını tahmin etmek için istatistiksel olarak anlamlı modeller sağlamada MKT'nin kullanılabilirliğini vurgulamıştır.

Bağımsız değişkenlerin cevap değişkeni veya BYV üzerindeki etkilerini gösteren cevap yüzeyi 3D grafikleri ve kontur grafikleri Şekil 4.8'de verilmiştir. Cassava, yam ve bunların karışımlarının hızlı pirolizi sırasında BYV optimize etmek için sayısal optimizasyon uygulanmıştır.



Şekil 4.8. Bağımsız değişkenlerin cevap değişkeni veya biyo-yağ verimi üzerindeki etkilerini gösteren cevap yüzeyi 3D grafikleri ve kontur grafikleri

Genelde MKT, iki bağımsız değişkenle ilgili proses cevabi gösteren ancak diğer parametreleri sabit tutan bir 3D grafiğin görselleştirilmesine olanak tanır. Çalışmamız bağlamında, PB sabit tutulurken bağımsız değişkenlerin (T ve TGAH) etkileri BYV'ne

yansıtılmıştır. Cassava'nin hızlı pirolizi için, Şekil 4.8a 450-550°C'lik orta bir T'nin BYV maksimize ettiğini, çok düşük veya çok yüksek bir T'nin ise BYV azalttığını göstermiştir. Bir de TGAH için de BYV'de bir artış gözlemlemek için ne çok düşük ne de çok yüksek bir optimum noktaya ihtiyacımız vardır. Şekil 4.8b, en yüksek BYV elde etmek için 400°C T ve 200 mL dk⁻¹ TGAH hızlı pirolizin uygulanacağını göstermiştir. Çorbacıoğlu (2020), sera sebze atıklarının hızlı pirolizi sırasında PB, T ve TGAH'nin BYV üzerindeki etkilerini incelemiştir. Çalışma, BYV en üst düzeye çıkarmak için optimum 500°C'lik bir T ile, T'nin en önemli etkiye sahip olduğunu buldu. Büyük PB (> 1,5 mm) tamamlanmamış piroliz ve düşük BYV ile sonuçlanmıştır.

Yam'in hızlı pirolizinde, Şekil 4.8c, T ve TGAH'nin BYV üzerindeki etkilerini gösteren bir 3D grafiği göstermektedir. Grafiğe göre, T 450°C'nin üzerinde sabit tutulduğunda TGAH artışla birlikte BYV'de bir artış gözlenmiştir. Şekil 4.8d'de T ve TGAH'ya bağlı olarak en yüksek BYV 400°C ve 500 mL dk⁻¹'da elde edilmiştir. Şekil 4.8e'de görüldüğü gibi, T 450°C'nin üzerinde sabit tutulduğunda, BYV TGAH artışla birlikte hafifçe azalmıştır. Bir yandan, sabit T'de (450°C) TGAH'nin BYV üzerinde çok fazla etkisi olmamıştır. Öte yandan, sabit TGAH'da artan T, BYV'de bir azalmaya yol açmıştır. Şekil 4.8f'deki kontur grafiğine göre, en yüksek BYV 460°C'de ve 300 mL dk⁻¹'da elde edilmiştir. Şekil 4.8e ve 4.8f'de, T ve TGAH etkilerine ilişkin analiz sonuçlarına dayanarak TGAH'nin düşük T'de bir etkisi olmadığını göstermiştir. Wang vd. (2015) daha yüksek T'nin ($\geq 500^\circ\text{C}$) gaz ürünlerinin oluşumunu arttırdığını ve BYV azalttığını bulmuştur. Ayrıca β da çok önemliydi; daha yavaş oranlar biyo-kömür üretimini desteklerken, daha hızlı oranlar BYV artırdı.

Hızlı piroliz parametrelerinin optimizasyonundan elde edilen ölçülen ve model tarafından tahmin edilen değerler Çizelge 4.11'de verilmiştir. BYV maksimize etmek için bağımsız değişkenlerin (T ve TGAH) 450-460°C'de ve 300 mL dk⁻¹'da uygulanacağı program tarafından belirlenmiştir. Model, hızlı piroliz deneylerinin 450°C'de gerçekleştirilmesinin 7,17 g biyo-yağ üretimiyle sonuçlanacağını önermiştir. Bu koşullar altında gerçekleştirilen doğrulama deneyinde 7,22 g BYV elde edilmiştir. Artan T'nin BYV üzerindeki katkısı göz önüne alındığında, T'nin daha da artırılmasının BYV üzerindeki etkisinin araştırılması uygun görülmüştür. Bu amaçla 460°C'de bir doğrulama deneyi gerçekleştirilmiş ve elde edilen BYV, model tarafından hesaplanan BYV ile karşılaştırılmıştır. Doğrulama deneylerine göre, model hızlı piroliz işlemiyle elde edilebilecek BYV büyük ölçüde yansıtmıştır. Bu sonuçlara dayanarak, biyokütle karışımının (%50 C + %50 Y) hızlı piroliz prosesi için optimum çalışma koşulları 460°C ve 300 mL dk⁻¹ olarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.11. Hızlı piroliz parametrelerinin optimizasyonundan elde edilen ölçülen ve model tarafından öngörülen değerler

Bağımsız Değişkenler		Biyo-yağ (g)	
Taşıyıcı Gaz Akış Hızı (mL dk ⁻¹)	Sıcaklık (°C)	Ölçülmüş	Model
300	450	7,22	7,17
	460	7,16	7,18

4.4. Biyo-yağ Analizi

Optimum koşullar altında gerçekleştirilen hızlı piroliz deneylerinden elde edilen biyo-yağ numunelerinin kalitesini belirlemek için elementel ve GC-MS analizleri yapılmıştır. Biyo-yağ numunelerinin elementel analiz sonuçları Çizelge 4.12’de tablolştırılmıştır. Cassava, yam ve bunların karışımından elde edilen biyo-yağ numunelerinin bir kısmı, her bir ana biyokütleden elde edilen iki optimum numune da analiz edilmiştir. Optimum numuneler Çizelge 4.12’de cassava için C1 ve OC4, yam için Y7 ve Y3 ve bunların karışımı için OPCY2 ve OCY4 ile temsil edilmektedir.

Çizelge 4.12. Biyoyağ elementel analizi

Biyoyağ Numuneler	%C	%H	%N	%S
Cassava	34,67	5,760	0,572	0,045
Yam	38,96	7,792	0,945	0,114
C1	46,06	8,103	1,024	0,121
OC4	50,54	7,147	1,156	0,123
Y7	42,16	7,175	1,144	0,161
Y3	55,55	7,279	1,980	0,237
OPCY2	55,98	7,064	1,862	0,167
OCY4	61,09	7,364	1,869	0,238

Cassava en düşük C içeriğine (%34,67) sahipti, bu da biyo-yağ birimi başına daha düşük enerji içeriği anlamına geliyordu. Daha düşük C içeriği genellikle daha düşük kalorifik değer anlamına gelir ve cassava biyo-yağını Çizelge 4.12’deki diğer örneklerle kıyasla yakıt olarak daha az verimli hale getirir. Bununla birlikte, cassava’nın düşük N (%0,572) ve S (%0,045) içeriği yanma sırasında daha az çevre kirliliğine işaret etmektedir. Düşük S seviyeleri, SO_x emisyonlarını azaltarak daha temiz enerjiye katkıda bulunduğu için özellikle avantajlıdır. Ve H içeriği (%5,76) nispeten düşüktür. Biyoyakıtların ısı değeri H katkıda bulunduğu için, cassava’nın düşük H içeriği birim ağırlık başına daha az enerji anlamına gelmektedir. Düşük C ve H içeriğinin im ettiği yüksek O içeriği, eksik yanmaya ve daha düşük termal verimliliğe yol açabilir. Yam’dan elde edilen biyo-yağ, cassava’dan biraz daha yüksek C içeriğine (%38,96) sahiptir, bu da onu daha enerji yoğun hale getirmekte ve dolayısıyla daha fazla ısı üretmektedir. Bununla beraber H içeriği (%7,79) cassava’dan önemli ölçüde daha yüksekti, bu da yanma özelliklerini geliştiriyor ve tutuşmasını kolaylaştırıyordu. Yam’ın N ve S içerikleri (sırasıyla %0,945 ve %0,114) cassava’dan daha yüksektir ve bu da daha fazla NO_x ve SO_x emisyonu anlamına gelmektedir. Patwardhan vd. (2011) N’nin yanma sırasında NO_x emisyonlarını nasıl etkilediğini ve S’nin SO_x emisyonlarına yol açarak asit yağmurlarına nasıl katkıda bulunabileceğini araştırmıştır. Çalışma, piroliz optimizasyonu ve kükürt giderme gibi işlem sonrası işlemler yoluyla bu unsurları en aza indirme ihtiyacını vurgulamıştır.

Cassava’nın birinci optimum biyoyağ numunesi olan C1 numunesi, C içeriğinde (%46,06) kayda değer bir artış göstererek hem cassava hem de yam’dan daha yüksek bir ısıtma değeri işaret etmiştir. Bir de H içeriğindeki artış (%8,10) da yanmanın iyileştiğini ve karışımın daha iyi alev stabilitesi ile daha verimli yanmasını sağladığını göstermektedir. Ama, N (%1,024) ve S (%0,121) içerikleri, enerji içeriği ve emisyonlar

arasında bir değiş tokuşa işaret ederek, tek biyokütlelerden daha yüksek kalmıştır. Bu noktaya kadar gözlemlenen en yüksek enerji yoğunluğu, önemli bir C içeriğini (%50,54) yansıtan OC4'ten elde edilmiştir. Ancak OC4, çevresel performansı olumsuz etkileyen N (%1,156) ve S (%0,123) içeriklerinde daha fazla artış göstermiştir. Bu durum, OC4'ün enerji çıktısı açısından iyi performans gösterebileceğini, ancak emisyon azaltma stratejilerinin çevresel ayak izini azaltmak için çok önemli olacağını göstermektedir. Yam'dan elde edilen optimum biyo-yağ örneklerine gelince, Y7, C1 ve OC4'e kıyasla orta düzeyde C içeriği (%42,16) sunmakta, bu da onu enerji içeriği açısından dengeli bir seçim haline getirmektedir. Öte yandan da H içeriği (%7,18) makuldür ve iyi bir yanma verimliliğine işaret etmektedir. Ancak Y7'nin sırasıyla %1,144 ve %0,161 olan N ve S içerikleri nispeten yüksektir. İkincisi, Y3'ün yüksek C içeriği yüksek kalorifik değere işaret etmektedir. Ancak yüksek N ve S içerikleri endişe verici bir nokta olmaya devam etmektedir. Bulgulara göre N ve S, NO_x ve SO_x emisyonlarına önemli ölçüde katkıda bulunur ve bunları en aza indirecek stratejiler gereklidir (Patwardhan vd., 2011; Çorbacıoğlu, 2020).

Biyokütle karışımından OCY4 numunesi en yüksek C içeriğine (%61,09) sahipti ve bu da en yüksek enerji yoğunluğunu gösteriyordu. Elverişliydi ve gelişmiş yanma özelliklerine ve enerji salınımına H içeriği (%7,36) katkıda bulunuyordu. Diğer çalışmalara göre C ve H, biyo-yağda yüksek enerji içeriği için kritik öneme sahiptir (Demirbaş, 2007; Bridgwater, 2012). Bununla birlikte, OCY4'ün N ve S içerikleri, sırasıyla %1,869 ve %0,238, Y3 ve OPCY2'ye benzer şekilde en yüksekler arasındadır. Yüksek C içeriği onu enerji açısından arzu edilir kılarken, ilişkili N ve S seviyeleri endişelere yol açmaktadır. Yüksek enerji içeriğini işaret eden OPCY2 ikinci en yüksek C içeriğine sahipti. Onun H içeriği (%7,06) biraz daha düşüktür ancak yine de verimli yanmayı desteklemek için yeterlidir. Bir de N (%1,862) ve S (%0,167) içerikleri yüksek olsa da, çevresel açıdan faydalı olan Y3'ten daha düşüktür. Bununla birlikte, enerji faydalarının önemli çevresel zararlara yol açmamasını sağlamak için emisyon kontrol sistemleri gerekli olacaktır.

Genel gözlem, OCY4 ve OPCY2 gibi karışımların yüksek C seviyeleri nedeniyle yüksek enerji içeriği sunduğu yönündedir. Aynı zamanda yüksek N ve S içeriğine sahiptirler ve bu da emisyon kontrol stratejilerine ihtiyaç duyulduğu anlamına gelmektedir. Cassava ve yam, enerji yoğunluğu açısından daha düşük olmakla birlikte, daha düşük S ve N içerikleri nedeniyle daha iyi çevresel profillere sahiptir. Bu örnekler, emisyonları önemli ölçüde artırmadan enerji çıkışını artırmak için optimize edilebilir. Karışımlar genellikle cassava ve yam'a kıyasla daha yüksek C ve H içeriği göstermektedir. Bu da karışımın biyo-yağın enerji değerini arttırmak için uygulanabilir bir strateji olabileceğini göstermektedir. Ancak, çevresel düzenlemelere uyulmasını sağlamak için N ve S içerikleri dikkatle izlenmeli ve kontrol edilmelidir. Demirbaş (2007) tarafından yapılan bir çalışmada, özellikle C, H, N ve S'ye odaklanılarak çeşitli biyokütle kaynaklarından elde edilen biyo-yağ kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. Çalışmada, C ve H'nin biyo-yağın enerji içeriğine nasıl katkıda bulunduğu, N ve S'nin ise emisyon kontrolü için nasıl zorluklar yarattığı tartışılmıştır. Demirbaş, piroliz koşullarının nihai elementel bileşiminin belirlenmesinde çok önemli bir rol oynadığı ve bu parametrelerin optimize edilmesinin biyo-yağ kalitesini artırabileceği ve emisyonları azaltabileceği sonucuna varmıştır.

Optimum hızlı piroliz koşulların altında (400°C ve 200 mL dk⁻¹) cassava'dan elde edilen biyo-yag numunesinin kalitesini belirlemek için GC-MS analizi yapılmış ve sonuçlar Çizelge 4.13'de sunulmuştur. Analiz sonuçlarında yüzey alanı 2'den büyük olan biyo-yag kimyasal bileşikler seçilerek Çizelge 4.13'de verilmiştir. Yüzlerce farklı organik bileşik içeren biyo-yag iki farklı fazdan oluşmaktadır. Bridgwater (2012), hızlı pirolizden elde edilen biyo-yagların, bileşenlerinin farklı çözünürlükleri nedeniyle sulu bir faza ve organik bir faza ayrılma eğiliminde olduğunu belirtmektedir. Sulu faz düşük molekül ağırlıklı oksijenli-organik bileşikler (asetik asit, metanol, aseton gibi) içerirken, organik faz alifatik alkoller, karboniller, asitler, fenoller, kresoller, benzenedioller, guaiakoller, alkillenmiş türevler gibi bileşikler içerir, tek halkalı aromatik bileşikler (benzen, toluen, inden ve alkillenmiş türevleri gibi) ve polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH'lar) (naftalin, florin, fenantren ve alkillenmiş türevleri gibi) olan hidrokarbonlar da dahil olmakta (Nilsen vd. 2007).

Bileşiklerin toplam alan yüzdesi (%63,9), Çizelge 4.13'ün biyo-yag bileşimini açıklayan başlıca tanımlanmış bileşikler sunduğunu göstermektedir. Kalan kısım küçük veya tanımlanamayan bileşiklerden oluşabilir. Asitler, asetik asit ve levulinik asit başta olmak üzere biyo-yagın önemli bir bölümünü (%16,04) oluşturmaktadır. Xu vd. (2009), biyo-yaglardaki yüksek asit içeriğinin pH'ı düşürerek uzun süreli depolamayı ve motorlarla uyumluluğu etkilemediğini bildirmiştir. Furfuril alkol gibi alkoller, biyo-yagın oksijenli yapısına katkıda bulunur ve bu da geleneksel fosil yakıtlara kıyasla enerji içeriğini azaltabilir. Bridgwater (2012), alkol varlığının biyo-yagın kalorifik değerini nasıl etkileyebileceğini ve yakıt standartlarını karşılamak için bu bileşiklerin daha kararlı hidrokarbonlara yükseltilmesini gerekli kıldığını tartışmıştır. Daha az miktarda (%4,50) bulunan ketonlar, nispeten inert yapıları nedeniyle biyo-yag için bir stabilite seviyesi sunar. Yakıt üretiminde, biyo-yagın kimyasal kararlılığına katkıda bulunurlar ve genellikle enerji verimini artırmak için yükseltme işlemlerinin hedefidirler.

Çizelge 4.13. Cassava'dan elde edilen biyo-yagın GC-MS analizi

Bileşikler	Alıkona Süresi (dk)	Alan (%)
Nitroso dimetilamin 1,1-dimetil-2-oksohidrazin	13,194	2,50
Asetik asit	17,412	8,21
3,5-dimetil-1h-pirazol, 2-furankarboksaldehit	20,118	2,32
Furfuril alkol 2-oktanol levulinik asit	24,324	15,66
2(5h)-furanon, 5-metil	27,356	5,62
2-siklopenten-1-on, 2-hidroksi-3-metil	29,073	4,50
Guaiacol 6-metil-3,5-heptadien-2-on	29,874	2,05
Heksanal, 2-etil	37,118	5,60
2,6-dimetoksifenol	50,404	2,06
3-aminopiperidin-2-on etil siklopropanekarboksilat	54,250	2,21
İzosorbid dianhidromannitol	60,138	2,35
Benzenediol	62,381	4,73
-d-glukopiranoz, 1,6-anhidro	73,739	6,09

Aldehitler, biyo-yagın stabilitesini etkileyebilen reaktif bileşiklerdir. Heksanal ve benzeri aldehitler biyo-yagın kokusuna katkıda bulunurken, aynı zamanda depolama ve kullanılabilirliği engelleyebilecek polimerizasyon reaksiyonlarında da rol oynarlar. Fenolikler biyo-yagın önemli bir bölümünü (%8,84) oluşturmaktadır. Guaiacol ve benzenediol gibi bu bileşikler, biyo-yag stabilitesini artırabilen antioksidan özelliklere sahiptir. Bununla birlikte, fenolikler viskoziteyi de artırır ve bu da yağın işlenmesini etkileyebilir. Zhang vd. (2007), yüksek viskozite motorlarda operasyonel zorluklara yol açabileceğinden, biyo-yagın yakıt özelliklerini geliştirmek için fenolik içeriğin azaltılmasının önemini vurgulamıştır. Fenolik bileşikler genellikle petrokimya endüstrisi için değerli kimyasallara rafine edilir. Azot içeren bileşikler, yakıt olarak yakıldığında biyo-yagın NOx emisyonlarına katkıda bulunur. Varlıkları nispeten küçük olsa da (%4,71), azotlu bileşikler yakıt uygulamalarında emisyonlarla ilgili düzenleyici sorunlara yol açabilir. Bu nedenle, iyileştirme sırasında azotlu bileşiklerin giderilmesi veya azaltılması, daha temiz yanan biyoyakıt üretmek için önemlidir. Şekerler ve d-glukopiranoz gibi türevleri de biyo-yagda görülür. Bunlar tipik yakıt bileşenleri olmasa da, değerli kimyasallara dönüştürülebilir veya hidrokarbonlara dönüştürülebilir. Bunların varlığı, biyo-yagın sadece yakıtlar için değil, çeşitli biyokimyasallar için bir hammadde olarak hizmet etme potansiyelini vurgulamaktadır.

Asitlerin, alkollerin ve aldehitlerin varlığı, cassava biyo-yagının yüksek oksijen içeriğine sahip olduğu anlamına gelir ve bu da enerji yoğunluğunu olumsuz etkiler. Hidrodeoksijenasyon gibi yükseltme işlemleri, fazla oksijeni gidererek ve kalorifik değeri artırarak yakıt kalitesini iyileştirmek için gereklidir. Mohan vd. (2006) de Odun/Biyokütlepirolizi yurutuldu ve biyo-yagın oksijenli bileşikler bakımından zengin olduğunu ve oksijenin giderilmesinin kalorifik değerlerini ve motorlarda kullanım için kararlılıklarını artırmanın en önemli unsuru olduğunu belirtmiştir. Asitlerin önemli bir kısmı korozyon davranışa yol açarak yakıt sistemlerinde depolamayı ve uygulamayı etkileyebilir. Bu asitleri nötralize etmek veya uzaklaştırmak için yapılacak arıtma adımları, biyo-yagın bir nakliye yakıtı olarak kullanılabilirliğini artıracaktır. Fenolikler biyo-yag stabilitesine katkıda bulunur ancak aynı zamanda viskoziteyi artırarak işleme ve yakıt kullanımını daha zor hale getirebilir. Fenoliklerin azaltılmasını veya daha hafif hidrokarbonlara dönüştürülmesini hedefleyen iyileştirme süreçleri bu sorunu hafifletebilir.

Optimum hızlı piroliz koşulları altında (400°C ve 500 mL dk⁻¹) yam'dan elde edilen biyo-yag numunesinin kalitesini belirlemek için GC-MS analizi yapılmış ve sonuçlar Çizelge 4.14'te sunulmuştur. Nitroso dimetilamin ve üre, yam'dan elde edilen biyo-yagın önemli bir kısmına (%16,56) katkıda bulunmuştur. Azotlu bileşikler yandıklarında NOx emisyonlarına katkıda bulunarak yakıt kalitesini olumsuz etkileyebilir. Mohan vd. (2006) aminler gibi azotlu bileşiklerin yakıt olarak kullanıldığında NOx emisyonlarına katkıda bulunduğunu doğrulamıştır. Daha sonra, furfuril alkol bu örnekte tespit edilen ana alkollerden biri olmuştur. Biyo-yagdaki alkoller daha yüksek enerji yoğunluklu hidrokarbonlar üretmek için daha fazla işlenebilir veya kimya endüstrilerinde ara ürün olarak kullanılabilir. Ketonlar (furanon, metil ve iklopentanedion) %10,31 mevcuttu. Ketonlar biyo-yaga kimyasal stabilite katar ancak daha düşük enerji içeriğine sahiptir. Biyo-yagı daha değerli yakıt ürünlerine dönüştürmek için rafinasyon sürecinde ara ürün olarak kullanılabilirler.

Çizelge 4.14. Yam'dan elde edilen biyo-yagın GC-MS analizi

Bileşikler	Altkonma Süresi (dk)	Alan (%)
Nitroso dimetilamin 1,1-dimetil-2-oksohidrazin	13,246	3,01
Üre, (nh ₂) ₂ co	17,406	13,55
Furfuril alkol 2-metil-	24,375	17,28
2(5h)-furanon, 5-metil	27,471	4,95
2-siklopentanediön, 3-metil	29,119	5,36
Guaiaöl	29,857	4,17
2-siklopenten-1-on, 3-etil-2-hidroksi	30,973	2,17
Fenöl, karbolik asit	33,479	2,41
Oktan, 3-metil	37,141	6,59
Benzenediöl	62,443	4,42

Cassava'da olduğu gibi, yam'dan elde edilen biyo-yag da önemli bileşikler olan fenolikler (guaiaöl ve benzenediöl) içerir. Kimyasallar için endüstriyel hammadde olarak değerlidirler ve biyoyakıtlar için hidrokarbonlara dönüştürülebilirler. Bu numunede bulunan fenöl, karbolik asit ve benzeri aldehitler, biyo-yagın uzun vadeli stabilitesini etkileyebilecek reaktif bileşiklerdir. Oktan, metil (%6,59) biyoyakıt uygulamaları için değerli hidrokarbonlardır. Bridgwater (2012) hidrokarbonların biyo-yagdaki değerli bileşenler olduğunu ve enerji içeriğine doğrudan katkıda bulunduğunu açıklamıştır. Hidrokarbonların, alkoller ve aldehitler gibi oksijenli bileşiklere kıyasla daha yüksek enerji yoğunluğuna ve stabilizeye sahip oldukları için biyo-yagın organik fazında daha çok tercih edildiğini vurgulamıştır. Yam'dan elde edilen biyo-yag azotlu bileşikler, alkoller, ketonlar, fenolikler, aldehitler ve hidrokarbonlardan oluşan bir karışım göstermiştir. Alkoller ve fenolikler baskındır ve biyo-yagın oksijenli yapısına önemli ölçüde katkıda bulunarak enerji yoğunluğunu etkiler. Azotlu bileşiklerin daha temiz yanma için azaltılması gerekirken, oktan gibi hidrokarbonlar umut verici biyoyakıt potansiyeline işaret etmektedir.

Optimum hızlı piroliz koşulların altında (460°C ve 300 mL dk⁻¹) cassava ve yam karışımından elde edilen biyo-yag numunesinin kalitesini belirlemek için GC-MS analizi yapılmış ve sonuçlar Çizelge 4.15'de sunulmuştur. Biyo-yagdaki üre, metil ve formamid, (siyanoetenil), dimetil bileşikleri, yanma sırasında NO_x emisyonlarına katkıda bulunabilecek nitrojen içerir. Yakıtlarda tipik olarak arzu edilmemekle birlikte, uygulamaya bağlı olarak küçük miktarlar yine de tolere edilebilir. Bu biyo-yag örneğinde ayrıca %21,45'e kadar asetik asit ve diğer organik asitler bulunmakta olup, bu da aşındırıcılığın ve asitliğine katkıda bulunmaktadır. Ayrıca, %23,10 oranında gözlenen furfuril alkol gibi alkoller, oksijen içeriğine önemli ölçüde katkıda bulunmalarına rağmen değerli biyoyakıt ara ürünleri olabilir. Ketonlar ve fenolikler de biyo-yag özellikleri ve kullanılabilirliği üzerinde etkileri olan büyük alan yüzdelere sahip önemli bileşiklerdir. Bu biyo-yag, yüksek enerji yoğunluğu ve kararlı yanma özellikleri nedeniyle yakıt uygulamaları için oldukça arzu edilen hidrokarbonların %8,44'ünü içerir. Zhou vd. (2013) pirinç kabuğu ve talaş pirolizinden elde edilen biyo-yagdaki hidrokarbonların varlığını özellikle ele almış ve hidrokarbonların biyo-yagın enerji değerine önemli ölçüde katkıda

bulunduğunu belirtmiştir. Hidrokarbonların termal olarak daha kararlı olduğunu ve biyo-yağın yakıt özelliklerini doğrudan iyileştirebileceğini belirtmişlerdir.

Çizelge 4.15. Cassava ve yam karışımından elde edilen biyo-yağın GC-MS analizi

Bileşikler	Altkonma Süresi (dk)	Alan (%)
Üre, metil	13,212	2,51
Üre, 1,1-dimetil-asetik asit	17,434	13,63
Formamid, n-(1-siyanoetenil), 1,1-dimetil	18,499	2,71
Furfuril alkol 2-metil-2-pental 2-oktanol	24,398	14,68
2(5h)-furanon, 5-metil	27,471	4,06
1,2-siklopentanediol, 3-metil-	29,102	5,71
Guaiacol 6-metil	29,880	3,37
1-hepten-3-ol- 1-allyl-imidazole	37,170	5,36
-dianhydro- Alfa.	54,261	2,04
Benzenediol	62,426	4,51
Hidrokinon, 1,2-benzenediol	67,897	2,13
3,4-altrosa, heksoz	73,710	2,84

Genel olarak, cassava'dan elde edilen biyo-yağ numunesi önemli oranda alkol (%23,10), fenolik (%15,72) ve asit (%21,45) içermektedir. Hidrokarbonlar %8,44 ve ketonlar %8,98 oranında mevcuttu. Yam'dan elde edilen biyo-yağ örneği, kayda değer miktarda alkol (%17,28), asit (%13,55) ve hidrokarbon (%6,59), cassava ile benzer bir profil göstermiştir. Fenolikler (%4,17) ve ketonlar (%5,36) da mevcuttu ancak daha düşük seviyelerdeydi. Yam'dan elde edilen biyo-yağ, daha düşük asitlik ve daha ılımlı alkol içeriği ile cassava'dan elde edilene kıyasla biraz daha dengeliydi. Cassava ve yam karışımından elde edilen biyo-yağ numune ise alkoller (%14,68), asitler (%13,63), fenolikler (%15,72) ve hidrokarbonlar (%8,44) içermektedir. Karışımdan elde edilen biyo-yağ, alkoller, fenolikler, hidrokarbonlar ve asitlerden oluşan daha dengeli bir profil sergileyerek biyoyakıt üretimi için saf cassava veya yam biyo-yağından daha iyi bir aday haline gelmiştir. Daha düşük asitlik ve daha yüksek hidrokarbon konsantrasyonu ile her ikisinin de olumlu yönlerini birleştirerek daha kararlı ve enerji açısından zengin hale getirir. Cassava'dan elde edilen biyo-yağ numunesi reaktif alkoller ve fenolikler bakımından zengindi ve yüksek asitliği nedeniyle daha az kararlıydı, yam'dan elde edilen biyo-yağ numunesi ise daha kararlıydı ancak daha düşük hidrokarbon ve fenolik konsantrasyonu nedeniyle daha az enerji yoğunu. Dolayısıyla, biyo-yağ, her biri biyoyakıt kullanımı için farklı etkileri olan bileşik ailelerinin bir karışımını içerir.

5. SONUÇLAR

Bu tez çalışması, Benin'de yaygın olarak üretilen cassava ve yam bitkisi atıklarının biyoenerji potansiyelinin araştırılmasını sunmaktadır. Bu bağlamda; ilk olarak cassava, yam, kömür ve bunların karışımlarının termal davranışları TGA kullanılarak azot gazı ortamında üç farklı ısıtma hızında (10, 20, 40 °C dk⁻¹) ve atmosferik basınçta analiz edilmiştir. Ardından, TGA verileri FWO ve KAS modeller ile kinetik ve termodinamik analiz için kullanılmıştır. İkinci olarak, cassava, yam ve bunların karışımı için hızlı piroliz işlemi parametreleri, MKT ile CYY kullanılarak BYV en üst düzeye çıkarmak için optimize edilmiştir.

Biyokütle karakterizasyonu sonucunda, cassava ve yam'ın nispeten yüksek uçucu madde içerikleri (sırasıyla %68,16 ve %65,98) bu biyokütlelerin biyoyakıt üretimi için uygun olduğunu göstermiştir. Biyokütlenin enerji için kullanımını engelleyen en önemli faktör olan lignin içeriğinin en yüksek oranı cassava için %12,78 olarak belirlenmiştir. Bu orana göre biyokütle kaynaklarının en az %87,22'si enerji veya ürüne dönüştürülebilecek içeriğe sahiptir. Elementel analiz sonuçlarından cassava ve yam için sırasıyla 14,08 ve 14,24 MJ kg⁻¹ yüksek HHV değerleri hesaplanmıştır. Biyokütlelerin (cassava ve yam) bu özellikleri, hızlı piroliz yoluyla biyoenerji üretimi için uygun hammaddeler olduklarını göstermektedir.

Sonra TGA sonuçlarına göre, hammaddelerin KK-I'i farklı β değerlerinde (10, 20, 40°C dk⁻¹) 200 ila 250°C arasında gerçekleşir ve numunelerin nem içeriğini gösterir. Toplam kütle kaybının yaklaşık %50-60'ını oluşturan KK-II 430 ila 530°C arasında gerçekleşti. Ve TG eğrilerine göre, cassava, yam ve bunların karışımları için bozunma yaklaşık 400-700°C arasındadır. Kömür ise 600 ila 700°C arasında kademeli KK ile ~600°C'ye kadar sabit kalmıştır. Cassava, α değerleri boyunca nispeten düşük E_a sergilemiştir, bu da termal olarak ayrışmasının nispeten kolay olduğunu göstermektedir. Kullanılan FWO ve KAS modelleri sırasıyla 124.28 ve 121.20 kJ mol⁻¹ yansıtmıştır. Yam, muhtemelen nişasta ve lif bileşimindeki farklılıklar nedeniyle cassava'dan biraz daha farklı E_a değerlerine sahiptir. Yam FWO modeli için ortalama 129,15 kJ mol⁻¹ E_a ile biraz daha yüksekti ve KAS modelinin ortalama 126,53 kJ mol⁻¹ E_a gösterdi. Kömür hem cassava hem de yam'a kıyasla önemli ölçüde daha yüksek bir E_a değerine sahiptir. Yapısı, karbon açısından zengin ve uçucu madde içeriğinin düşük olması nedeniyle ayrışması daha karmaşıktı. Kömür için, her iki model de özellikle yüksek α (0,9) değerinde daha yüksek E_a göstermiştir; burada E_a , FWO için 384,34 kJ mol⁻¹ ve KAS için 387,26 kJ mol⁻¹ değerine ulaşarak sonraki aşamalarda daha fazla enerji gerektiren piroliz anlamına gelmektedir. Kinetik sonuçları, sinerjik etkileri tasvir eden hammadde karışımlarında farklı etkileşimler göstermiştir. Kinetik ve TGA'dan elde edilen veriler, cassava ve yam'ın hızlı piroliz yoluyla biyoenerji üretimi için kullanılabilir kaynaklar olduğunu göstermektedir.

Bununla birlikte MKT ile CYY kullanılarak deneysel tasarıma göre hızlı piroliz deneyleri yapıldıktan sonra, en yüksek BYV %47,83 ile 460°C'de ve 300 mL dk⁻¹'da hızlı piroliz deneyinde elde edilmiştir. Ve BYV, R^2 (0,9448), düzeltilmiş R^2 (0,9142) ve tahmin edilen R^2 (0,7842) istatistiksel parametreleri kullanılarak ikinci dereceden model ile tahmin edilmiştir. İkinci dereceden modelde bağımsız değişkenlerin (T ve TGAH) ana etkileri istatistiksel olarak anlamlı bulunmuştur ($p < 0.05$). Hızlı proses parametrelerinin etkileri analiz edildiğinde, BYV orta (çok düşük veya çok yüksek olmayan) bir T ve

TGAH ile arttığı belirlenmiştir. Burada PB sabit tutulduğunda, T ve TGAH'nin sırasıyla 450 ila 460°C ve 300 mL dk⁻¹ arasında olması gerektiği sonucuna varılmıştır. Buna bağlı T 450 veya 460°C'de olduğunda BYV sırasıyla %47,80 ve %47,87 olmuştur. Doğrulama deneylerine göre, model hızlı piroliz ile elde edilen BYV doğru bir şekilde temsil etmiştir. Bu sonuçlara göre, cassava ve yam karışımının hızlı piroliz prosesi için optimum çalışma koşulları 460°C ve 300 mL dk⁻¹ olarak belirlenmiştir. Bu koşulların uygulanması sonucunda hızlı piroliz işlemi ile elde edilen BYV yaklaşık %48 olarak bulunmuştur. Farklı TGAH'lerde biyo-yag numunelerinin bileşikleri test edildiğinde, 300 mL dk⁻¹'daki hızlı pirolizin 200 veya 500 mL dk⁻¹'da elde edilen biyo-yagdan daha dengeli hidrokarbonlar ve asitler içerdiği keşfedilmiştir.

Genel anlamda, bu çalışmada elde edilen sonuçlar, biyokütle olarak seçilen cassava ve yam atıklarının hızlı piroliz işlemiyle kullanılabileceğini göstermektedir. Ayrıca, T > 450°C'de sabit tutulduğunda TGAH artışla birlikte BYV arttığı belirlenmiştir. Bu doğrultuda, tarımsal atıklara hızlı piroliz uygulayarak yüksek BYV elde etmek için T > 450°C'nin etkilerinin değerlendirilmesini önerebiliriz. Ayrıca, GC-MS analizi, biyo-yagların azotlu bileşikler, alkoller, ketonlar, fenolikler, aldehytler ve hidrokarbonlardan oluşan bir karışım içerdiğini göstermişlerdir. Azotlu bileşiklerin daha temiz yanma için azaltılması gerekirken, oktan gibi hidrokarbonlar umut verici biyoyakıt potansiyeline işaret etmektedir. Alkoller ve fenolikler biyo-yagın oksijenli yapısına katkıda bulunarak enerji yoğunluğunu olumsuz etkiler. Hidrodeoksijenasyon gibi yükseltme işlemler ile, yakıt kalitesini iyileştirmek gereklidir. Biyo-yagın içindeki asitler korozyon davranışa yol açarak yakıt sistemlerinde depolamayı ve uygulamayı etkileyebilir. Bu asitleri nötralize etmek için arıtma adımları, biyo-yagın bir nakliye yakıtı olarak kullanılabilirliğini artıracaktır. Gelecekteki çalışmalar için, tarımsal biyokütleden elde edilen biyo-yagın iyileştirme süreçlerinin araştırılması önerilebilir.

6. KAYNAKLAR

- Abnisa, F., Wan Daud, W. M. A., Sahu, J. N. 2011, Optimization and characterization studies on bio-oil production from palm shell by pyrolysis using response surface methodology. *Biomass and Bioenergy*, 35(8), 3604-3616.
- Aboelela, D.; Saleh, H.; Attia, A.M.; Elhenawy, Y.; Majozi, T.; Bassyouni, M. 2023. Recent Advances in Biomass Pyrolysis Processes for Bioenergy Production: Optimization of Operating Conditions. *Sustainability* 15, 11238.
- Agarwal, U. et al. 2022. Ocean Energy: An Endless Source of Renewable Energy, 10.4018/978-1-6684-4012-4.ch006.
- Aisha A. et al. 2022. A review of pyrolysis technologies and feedstock: A blending approach for plastic and biomass towards optimum biochar yield, 167 V . 1364-0321.
- Allam, Zaheer, and David Sydney Jones. 2018. "Towards a Circular Economy: A Case Study of Waste Conversion into Housing Units in Cotonou, Benin" *Urban Science* 2, no. 4: 118. <https://doi.org/10.3390/urbansci2040118>
- Anukam, A. I. and Jonas, B. 2020. Biomass Pretreatment and Characterization: A Review. *Biotechnological Applications of Biomass*, n. pag.
- Aydar, A. Y. 2018. Utilization of Response Surface Methodology in Optimization of Extraction of Plant Materials, InTech doi: 10.5772/intechopen.73690
- Balk M. et al. 2023. *International Journal of Molecular Sciences*, Vol. 24 Issue 14, DOI: 10.3390/ijms241411668
- Basu, P. 2010. *Biomass Gasification and Pyrolysis: Practical Design and Theory*.
- Beyene, H. D., & Ambaye, T. G. 2021. Thermodynamic and kinetic studies of catalytic fast pyrolysis of lignocellulosic biomass for bio-oil production. *Environmental Chemistry Letters*, 19(3), 1887-1901.
- Bhattacharya, S. 2021. Central Composite Design for Response Surface Methodology and Its Application in Pharmacy. *Intech Open*. doi: 10.5772/intechopen.95835
- Box, G. E. P., & Hunter, J. S. 1978. *Statistics for Experimenters: Design, Innovation, and Discovery*. New York: Wiley
- Bridgwater, A. V. 2004. *Biomass fast pyrolysis*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 8(2), 173-210.
- Bridgwater, A.V. 2003. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. *Chemical Engineering Journal*, 91(2-3): 87-102.
- Broda, M.; Yelle, D.J.; Serwa ´nska, K. 2022. Bioethanol Production from Lignocellulosic Biomass Challenges and Solutions. *Molecules*. 27, 8717.
- Butnariu, M. and Augustin I.F. 2022. General information about cellulose. *J Biotechnology and Bioprocessing*, 3(3); DOI:10.31579/2766-2314/077
- Capareda, S. 2020. Bioenergy Conversion Systems. In Holden, N. M., Wolfe, M. L., Ogejo, J. A., & Cummins, E. J. (Ed.), *Introduction to Biosystems Engineering*. https://doi.org/10.21061/IntroBiosystemsEngineering/Bioenergy_System

- Carrier, M., Loppinet-Serani, A., Denux, D., Lasnier, J. M., Ham-Pichavant, F., Cansell, F., & Aymonier, C. 2012. Thermogravimetric analysis coupled to FTIR spectroscopy for the study of biomass pyrolysis. *Fuel*, 91(1), 85-94. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.06.017>
- Chen, C., Sun, Y., & Wang, X. 2017. Influence of heating rate on the pyrolysis behavior of biomass: A comparative study. *Fuel Processing Technology*, 162, 41-49.
- Chen, Y., et al. 2020. "Pyrolysis characteristics and synergistic effects of agricultural residue and coal blends." *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*.
- Çorbacioğlu, C. 2020. Sera atıklarından hızlı piroliz ile elde edilen biyoyağın cevap yüzey yöntemi ile optimizasyonu, Yüksek lisans Tezi. Akdeniz üniversitesi. 195 s.
- Demirbaş, A. 2004.a Effects of temperature and particle size on the fast pyrolysis of agricultural residues. *Energy Sources*, 26(9), 821-830. DOI: 10.1080/00908310490450959.
- Demirbas, A. 2004.b. Pyrolysis of biomass for fuels and chemicals. *Energy Sources*, 26(9), 835-841.
- Dhyani, V., & Bhaskar, T. 2018. A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass. *Renewable Energy*, 129, 695-716. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.04.035>
- Di Blasi, C. 2008. Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis. *Progress in Energy and Combustion Science*, 34(1), 47-90.
- Eero K. 2022. Hemicellulose: structure, characterization, dissolution, modification, 60 pages, CHEM-E2140
- FAO. 2023. Strengthening linkages between small actors and buyers in the Roots and Tubers sector in Africa. <https://www.fao.org/in-action/african-roots-and-tubers/countries/benin/ru/>
- Feng, J., Li, X., & Wang, Y. 2003. Pyrolysis characteristics of coal. *Energy & Fuels*, 17(2), 278-282. DOI: 10.1021/ef0201926.
- Garcia-Herrera, L. F. and Price H. 2020. Thermogravimetric analysis (TGA)
- Goyal, H.B., Seal, D., Saxena R.C. 2008. Biofuels from thermochemical conversion of renewable resources: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12: 504–517.
- Guo, M., et al. 2018. Thermal decomposition behavior of biomass and coal blends: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 90, 377-389.
- Gupta, M., & Bansal, R. C. 2004. Pyrolysis of agricultural residues: an overview. *Renewable Energy*, 29(8), 1185-1201.
- Havrysh, V. et al 2021. "Agricultural Residue Management for Sustainable Power Generation: The Poland Case Study" *Applied Sciences* 11, no. 13: 5907. <https://doi.org/10.3390/app11135907>
- Hu, S., Bate, J., & Zhu, X. 2012. A comprehensive study of the pyrolysis of different ranks of coal blends. *Fuel*, 93, 167-174.

- Igliński, B.; Kujawski, W.; Kielkowska, U. 2023. Pyrolysis of Waste Biomass: Technical and Process Achievements, and Future Development 16, 1829.
- International Energy Agency. 2021. World energy need. <https://www.capp.ca/energy/world-energy-needs/>
- IRENA. 2022. Bioenergy for the energy transition ensuring sustainability and overcoming barriers. 128 pages
- Justin, L. and Jean-Michel M. 2017. Centre Songhai: Integrated development of renewable energy in Benin. https://agritrop.cirad.fr/585830/1/RUAF-UAM%2032_WEB-1_20-23.pdf
- Kaige, W. and Robert, C. B. 2017. Energy Technology Division, RTI International, Research Triangle Park, Bioeconomy Institute, Iowa State University, 1-11
- Kalmikov. 2017. Wind Power Fundamentals, 10.1016/B978-0-12-809451-8.00002-3.
- Kandola, B. K., & Horrocks, A. R. 1996. Thermal degradation of cellulose and its impact on fire retardancy. *Polymer Degradation and Stability*, 54(3), 315-322(MDPI)
- Kumagai, S., Tsubouchi, N., & Kato, S. 2021. Co-pyrolysis of biomass and coal: Synergistic effects and kinetic analysis. *Fuel*, 295, 120563. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120563>
- Kumar, S., et al. 2015. Thermal degradation of biomass and coal blends.
- Kundu, A. et al. 2022. Hydropower is an efficient renewable source of energy. An analysis, 3.
- Laougé, B.Z. 2020. Biyokütlenin hızlı piroliz parametrelerinin optimizasyonu ve katalizörün ürünlere etkileri. Doctora tezi. Akdeniz üniversitesi. 201 s.
- Li, J., & Zhang, M. 2011. Effects of heating rate on pyrolysis characteristics of biomass. *Energy Conversion and Management*, 52(12), 4481-4486.
- Li, Y., Lu, S., & Zhang, X. 2018. Co-pyrolysis of coal and biomass blends: Kinetic analysis and synergistic effects. *Fuel Processing Technology*, 181, 10–17. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.09.006>
- Litinas A. et al. 2020. Biodiesel production from high FFA feedstocks with a novel chemical multifunctional process intensifier. *Biofuel Research Journal* 26. 1170-1177.
- López, J., et al. 2020. Thermogravimetric behavior of biomass and coal blends
- Lu, Q., Li, W.-Z., & Zhang, X.-S. 2009. Kinetic study of co-pyrolysis of biomass and coal. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 95(1), 349-355. DOI: 10.1007/s10973-008-8961-4.
- Lu, Q., Li, W., & Zhu, X. 2016. Pyrolysis kinetics of corn stover and wheat straw: Thermal behavior and reaction mechanisms. *Renewable Energy*, 87, 586-593.
- Luis, F. Garcia, H. & Henry, P. 2020. Thermogravimetric analysis (TGA), [https://chem.libretexts.org/Courses/Franklin_and_Marshall_College/Introduction_to_Materials_Characterization__CHM_412_Collaborative_Text/Thermal_Analysis/Thermogravimetric_analysis_\(TGA\)](https://chem.libretexts.org/Courses/Franklin_and_Marshall_College/Introduction_to_Materials_Characterization__CHM_412_Collaborative_Text/Thermal_Analysis/Thermogravimetric_analysis_(TGA))

- Mao, G., Jiang, H., & Wang, R. 2005. Effect of heating rate on the pyrolysis of biomass. *Fuel*, 84(3), 281-287.
- Mariana, F. et al. 2021. Lignocellulosic biomass (LC biomass), <https://encyclopedia.pub/entry/2032>
- Martinez, L. M., & Zubizarreta, L. 2018. *Kinetic study of biomass mixtures for thermochemical processes*. *Renewable Energy*, 128, 78-88
- Mc Kendry, P. 2002. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. *Bioresource Technology*, 83: 37-46.
- Meesri, C., & Moghtaderi, B. 2002. Co-pyrolysis of coal and biomass: Product yields and characteristics. *Fuel*, 81(2), 245-255.
- Michael, I., Kwaku, E., & Kweinor, E. 2022. Bioenergy Production: Emerging Technologies, Intech Open. doi: 10.5772/intechopen.102692
- Mohamed, G. et al. 2022. Biological, Biochemical and Thermochemical Techniques for Biofuel Production. 3, 3034 – 3054
- Mohan, D., Pittman, C. U., & Steele, P. H. 2006. Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review. *Energy & Fuels*, 20(3), 848-889.
- Moses, J. et al. 2022. Biogas Production and Applications in the Sustainable Energy Transition. ID 8750221, 43 pages
- Muhammad, S. 2022. Possibility of utilizing agriculture biomass as a renewable and sustainable future energy source. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC8841379/>
- Nilsen, M. H., Antonakou, E., Bouzga, A., Lappas, A., Mathisen, K., & Stocker, M. 2007. Investigation of the Effect of Metal Sites in Me-Al-MCM-41 on the Deactivation Pathways during the Catalytic Cracking of Biomass-Derived Compounds. *Journal of Catalysis*, 245(1), 72-81.
- Onay, O. and Kockar, O.M. 2003. Technical note: slow, fast and flash pyrolysis of rape seed. *Renewable Energy*, 28: 2417–2433.
- Ong, H. C. Et al. 2019. Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 113 Pages 109266
- Pan, L. 2017. Bio-oil from biomass fast pyrolysis: Yields, related properties and energy consumption analysis of the pyrolysis system. a School of Mechanical and Power Engineering, Zhengzhou University, 11 pages
- Pan, L. et al. 2021. Bio-oil from biomass fast pyrolysis: Yields, related properties, and energy consumption analysis of the pyrolysis system. Elsevier
- Park, J., Kim, S., Lee, H., & Ryu, C. 2014. Co-pyrolysis of coal and biomass: Synergy effects and process characteristics. *Energy*, 68, 79-85.
- Patel, M., Kumar, A., & Tiwari, A. 2020. Thermodynamic analysis of pyrolysis of biomass mixtures. *Renewable Energy*, 151, 493-503.
- Prasad, A. R. et al. 2017. Importance of Solar Energy Technologies for Development of Rural Area in India. *International Journal of Scientific Research in Science and Technology*, 3. 585-599.

- Rafat, A. 2023. Bioenergy conversion technologies: a review and case study, 1450-5029, 27; 1; p 30 – 38 University of Natural Resources and Life Sciences, Vienna.
- Rani, S., Saksham, S., Sharma, J., Padmanabhan, E., & Sathiavelu, S. 2022. Characterizing pyrolysis behavior and kinetic parameters of shale using thermogravimetry. *Arabian Journal of Geosciences*, 15(1). <https://doi.org/10.1007/s12517-021-09389-x>
- Rao, J. et al. 2023. *Progress in Polymer Science*, Vol. 140 Pages
- Raut, B. 2022. *Thermogravimetric Analysis: Principle, Instrumentation, and Reliable Application*
- Raza, M. et al. 2021. Progress of the Pyrolyzer Reactors and Advanced Technologies for Biomass Pyrolysis Processing. *Sustainability*. 13,11061.
- Revathy, S. et al. 2021. *The Expansion of Lignocellulose Biomass Conversion Into Bioenergy via Nanobiotechnology*, Volume 3
- Reynir E. 2015. *Design and Manufacture of Pharmaceutical Tablets*, Academic Press, Pages 1-28.
- Rozanne, C. et al. 2022. Out of steam? A social science and humanities research agenda for geothermal energy. *Energy Research & Social Science*, Volume 92, <https://doi.org/10.1016/j.erss.2022.102801>
- Sarabia L.A. and Ortiz M.C. 2009. Response Surface Methodology, *Comprehensive Chemometrics*, Elsevier, Pages 345-390.
- Singhvi, M.S. and Gokhale, D.V. 2019. Lignocellulosic biomass: Hurdles and challenges in its valorization. *Appl Microbiol Biotechnol*, 103, 9305–9320 <https://doi.org/10.1007/s00253-019-10212-7>
- Sitek, T.; Pospíšil, J.; Polacik, J. and Chýlek, R. 2021. Thermogravimetric analysis of solid biomass fuels and corresponding emission of fine particles. *Sustainable Process Integration Laboratory*
- Sluiter, A. D.; Sluiter J. and Wolfrum E. 2013. *Methods for biomass compositional analysis*. National Renewable Energy Laboratory.
- Song, Y. K., Seo, K. Y., & Lee, D. H. 2005. Kinetics of pyrolysis for biomass blends: Effects of heating rate and composition. *Energy & Fuels*, 19(4), 1235-1241.
- Sun, X., Li, L., He, L., Wang, G., & Wang, Y. 2018. Pyrolysis behavior and kinetics of rice husk and sawdust mixtures. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 133, 219-226.
- Tajbakhsh, A., & Kermani, M. J. 2020. *Thermogravimetric analysis of biomass blends for pyrolysis*. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 148, 104830.
- Thangalazhy Gopakumar, S., Adhikari, S., Ravindran, H., Gupta, R.B., Fasina, O., Tu, M., Fernando, S.D. 2010. Physiochemical properties of bio-oil produced at various temperatures from pine wood using an auger reactor. *Bioresource Technology*, 101(21): 8389-8395
- Trevor L. 2018. *Managing Global Warming: An Interface of Technology and Human Issues*. 1st Edition. ISBN: 978

- Tripathi M, J.N.Sahu, P.Ganesan 2016 : Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 55, 467-481.
- Tshikovihi, A.; Motaung, T.E. 2023 Technologies and Innovations for Biomass Energy Production. *Sustainability*, 15, 12121. <https://doi.org/10.3390/su151612121>
- Vamvuka, D., Zabaniotou, A., Loizidou, M., & Pentari, D. 2003. Investigations of the pyrolysis kinetics of biomass and mixtures with lignite. *Renewable Energy*, 28(2), 231-240. DOI: 10.1016/S0960-1481(02)00025-7.
- Várhegyi, G., Szabó, P., Jakab, E., & Gulyás, F. 2014. *Kinetics of the thermal decomposition of cellulose, hemicellulose, and sugarcane bagasse*. *Energy & Fuels*, 30(1), 97-104.
- Vyazovkin, S. 2000. *Kinetic analysis of coal pyrolysis*. *Thermochimica Acta*, 355(1-2), 155-160
- Wang, Y., et al. 2018. "Kinetic study of biomass and coal co-pyrolysis using thermogravimetric analysis." *Fuel*.
- Wiley, 2022. *Thermogravimetric Analysis TGA principles, instrumentation, application of thermogravimetric analysis*.
- Williams, C. L., Emerson, R. M., & Tumuluru, J. S. (2017). *Biomass Compositional Analysis for Conversion to Renewable Fuels and Chemicals*. 516 p
- Wu, C., Wang, F., Huang, J., Zheng, L. 2019. Co-pyrolysis of coal and biomass: Thermodynamics and kinetics. *Fuel Processing Technology*, 184, 13-22.
- Xiao, R., Jin, B., & Zhou, H. 2009. Pyrolysis of Biomass-Coal Blends: Kinetics and Synergy in Conversion Rates. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 86(1), 119-125. DOI: 10.1016/j.jaap.2009.06.002.
- Xie, Y., & He, X. 2005. Thermogravimetric study on the pyrolysis behavior of biomass and its blends. *Fuel*, 84(3), 231-237.
- Xie, Q., Zhou, J., & Li, Y. 2020. Kinetic and thermodynamic studies on co-pyrolysis of biomass and plastics. *Fuel Processing Technology*, 197, 106198.
- Zeyad et al. 2021. An overview: Importance of lignin and different analytical approaches to de-lignify it from plants, DOI: <https://doi.org/10.30574/gscarr.2021.8.3.0182>
- Zhang, X., et al. 2017. "Kinetic and thermal analysis of co-pyrolysis of biomass and coal blends." *Energy Conversion and Management*.
- Zhang, Y., Zheng, L., Fan, H., & Li, J. 2018. Co-pyrolysis of biomass and coal: Synergistic effects and kinetics. *Energy*, 157, 158-166.
- Zhou, C., Wu, S., Liu, X., Zhao, W., & Xu, T. 2014. Co-pyrolysis characteristics of biomass and coal blends by TG-FTIR and Py-GC/MS. *Fuel*, 125, 35-40. DOI: 10.1016/j.fuel.2014.02.001
- Zhu, Y., et al. 2010. Effect of heating rate on the pyrolysis of biomass: A comparative study. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 88(2), 400-405.

ÖZGEÇMİŞ

Soliath FASSASSI

ÖĞRENİM BİLGİLERİ

Yüksek Lisans 2021-2024	Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Antalya
Lisans 2017-2020	Abomey-Calavi Üniversitesi Fen Enstitüsü, İklim ve Ekosistem Bölümü, Cotonou (Benin)