

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



**KAYIN, MEŞE VE ÇAM AĞACI ODUNLARININ
KATALİTİK TORREFAKSİYONU**

Tuğçe KURT

Yüksek Lisans Tezi

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

TEMMUZ, 2022

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

KAYIN, MEŞE VE ÇAM AĞACI ODUNLARININ
KATALİTİK TORREFAKSİYONU

Tez Yazarı
Tuğçe KURT

Danışman
Doç. Dr. Melek YILGIN

TEMMUZ, 2022
ELAZIĞ

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Başlığı: Kayın, Meşe ve Çam Ağacı Odunlarının Katalitik Torrefaksiyonu
Yazarı: Tuğçe KURT
İlk Teslim Tarihi: 31.05.2022
Savunma Tarihi: 01.07.2022

TEZ ONAYI

Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına göre hazırlanan bu tez aşağıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından değerlendirilmiş ve akademik dinleyicilere açık yapılan savunma sonucunda OYBİRLİĞİ ile kabul edilmiştir.

Danışman:	Doç. Dr. Melek YILGIN Fırat Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi	<i>İmza</i> Onayladım
Başkan:	Prof. Dr. Dursun PEHLİVAN Fırat Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi	Onayladım
Üye:	Prof. Dr. Hüseyin KARACA İnönü Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi	Onayladım

Bu tez, Enstitü Yönetim Kurulunun/...../20..... tarihli toplantısında tescillenmiştir.

İmza
Prof. Dr. Kürşat Esat ALYAMAÇ
Enstitü Müdürü

BEYAN

Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım “Kayın, Meşe Ve Çam Ağacı Odunlarının Katalitik Torrefaksiyonu” yüksek lisans tezimin içindeki bütün bilgilerin doğru olduğunu, bilgilerin üretilmesi ve sunulmasında bilimsel etik kurallarına uygun davrandığımı, kullandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi, maddi ve manevi desteği olan tüm kurum/kuruluş ve kişileri belirttiğimi, burada sunduğum veri ve bilgileri unvan almak amacıyla daha önce hiçbir şekilde kullanmadığımı beyan ederim.

01.07. 2022

Tuğçe KURT



ÖNSÖZ

Yüksek lisans ders dönemim ve tez çalışmalarım boyunca danışmanlığımı üstlenen, yoğun iş tempomu anlayışla karşılayan, değerli zamanını her zaman ayıran, güvenini, desteğini, bilgi ve tecrübelerini esirgemeyen, karakteri ve akademik kariyeri ile hayatım boyunca örnek alacağım kıymetli hocam Doç. Dr. Melek YILGIN'a teşekkür ve minnetimi belirtmek istiyorum.

Laboratuvar çalışmalarım esnasında gerekli deney sistemlerinin tasarımı ve kurulumunda emekleri olan hocalarım Prof. Dr. Dursun PEHLİVAN ve Doç. Dr. Neslihan DURANAY'a teşekkürlerimi sunarım. Tez çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen Dr. Öğr. Üyesi Şeyda TAŞAR ve Dr. Arş. Gör. Fatih KAYA'ya ayrıca teşekkür ederim.

Tez çalışmalarımın yanı sıra hayatımın da her anında yanımda olan, sevgisini ve desteğini her zaman hissettiğim arkadaştan öte kıymetli kardeşim Yüksek Kimya Müh. Büşra ŞEFLEK'e teşekkür ve sevgilerimi sunarım.

Bu süreçte yanımda olan değerli arkadaşım Ferzane ALTUNTAŞ'a, çalışma arkadaşım ve meslektaşım Oray AYDIN'a teşekkür ederim.

Hayatımda tüm başarılarımın kaynağı olup, her zaman bana güç ve ilham veren, bugünlere gelmemde büyük pay sahibi olan maddi manevi desteği esirgemeyen sevgili aileme sonsuz teşekkür ederim.

Tuğçe KURT
ELAZIĞ, 2022

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	iv
İÇİNDEKİLER.....	v
ÖZET	vii
ABSTRACT	viii
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	ix
TABLolar LİSTESİ.....	xi
KISALTMALAR.....	xii
1. GİRİŞ	1
2. BİYOKÜTLE	5
2.1. Biyokütlenin Yapısı.....	5
2.1.1. Hemiselüloz	6
2.1.2. Selüloz.....	8
2.1.3. Lignin	8
2.2. Biyokütle Kaynakları.....	10
3. BİYOKÜTLE DÖNÜŞÜM TEKNOLOJİLERİ	13
3.1. Fiziksel Prosesler	13
3.1.1. Öğütme	13
3.1.2. Kurutma	14
3.1.3. Peletleme/Briketleme.....	14
3.2. Biyokimyasal Prosesler	18
3.2.1. Anaerobik sindirim.....	18
3.2.2. Fermantasyon	19
3.3. Biyokütlenin Fiziko-Kimyasal Dönüşümü.....	21
3.4. Termokimyasal Dönüşüm İşlemleri.....	22
3.4.1. Yanma.....	22
3.4.2. Piroлиз	23
3.4.3. Gazlaştırma	25
3.4.4. Hidrotermal Karbonizasyon	27
3.4.5. Sıvılaştırma	27
3.5. Torrefaksiyon	28
3.5.1. Torrefaksiyonun Sınıflandırması.....	28

3.5.2. Torrefaksiyon İşlemi İle Biyokütlenin Özelliklerindeki Değişim.....	31
3.5.3. Torrefaksiyon Parametreleri.....	38
4. LİTERATÜR ÖZETLERİ.....	42
5. MATERYAL METOD.....	47
5.1. Örneklerin Temini ve Odun Peletlerinin Hazırlanması.....	47
5.2. Torrefaksiyon Deneyi	49
5.3. Ham ve Torrefiye Örneklerin Analizleri	51
5.3.1. Kısa Analiz	51
5.3.2. Elementsel Analiz ve Fourier Transform Infrared (FTIR) Spektrumu Analizi.....	52
6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	54
6.1. Ham ve Potasyum Karbonat ile Muamele Edilmiş Odun Örneklerin Kısa ve FTIR Analizleri.....	54
6.2. Ham ve Potasyum Karbonat ile Muamele Edilmiş Odun Örneklerinin Torrefaksiyon Ürün Verimleri	57
6.3. Ham ve Potasyum Karbonat ile Muamele Edilmiş Odun Örneklerinin Torrefaksiyonundan Elde Edilen Katı Ürünlerin Analizleri.....	62
6.3.1. Kısa ve Elementsel Analizler	62
6.3.2. FTIR Analizleri	65
7. SONUÇLAR.....	72
7.1. Sonuçlar	72
7.2. Öneriler	73
KAYNAKLAR	74
ÖZGEÇMİŞ	

ÖZET

Kayın, Meşe ve Çam Ağacı Odunlarının Katalitik Torrefaksiyonu

Tuğçe KURT

Yüksek Lisans Tezi

FIRAT ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Temmuz 2022, Sayfa xiii+78

Bu çalışmada meşe, çam ve kayın ağacı odunlarının torrefaksiyonu işlemi üzerine biyokütlenin termokimyasal dönüşümünde doğal bir katalizör ve bitkinin büyümesinde önemli bir rol oynayan potasyumun etkisi incelenmeye çalışıldı. Bu amaçla, üç oduna ait toz örnekler farklı konsantrasyonlarda (0,005M, 0,010M, 0,015M ve 0,030M) potasyum karbonat ile muamele edildi ve potasyum karbonat emdirilmiş toz örnekler ile ham odun örneklerinden peletler hazırlandı. Torrefaksiyon işlemi sabit yatak sisteminde yürütüldü. Torrefaksiyon işlemi sonrası elde edilen katı, sıvı ve gaz ürün verimleri üzerine işlem sıcaklığı, katalizör miktarı ve biyokütle türünün etkisi ortaya konmaya çalışıldı. Torrefaksiyon işlemi 250 ve 300 °C sıcaklıklarda 60 dakika işlem süresinde gerçekleştirildi. İşlem sonunda elde edilen katı ürünün özelliklerinin belirlenmesi ve ham biyokütle ile karşılaştırılması için; kısa analiz, elementsel analiz ve FTIR analizleri yapıldı.

Torrefaksiyon işlem sıcaklığının katı ürün verim üzerinde etkili olduğu, katalizör miktarının orta torrefaksiyon işleminde genel olarak etkili olmadığı belirlendi. Şiddetli torrefaksiyon işleminde ham örnekler ile karşılaştırıldığında katalizörün katı ürün verimi üzerinde etkili olduğu görüldü. Torrefaksiyon işleminden elde edilen katı ürünün kül miktarının hem işlem sıcaklığı hem de katalizör ilavesi ile arttığı sonucuna varıldı. Ayrıca katı ürünün uçucu madde içeriği katalizör miktarı ve işlem sıcaklığı ile belirgin olarak azaldı. Ham ve potasyum karbonat emdirilmiş odun örneklerinin H/C ve O/C oranları Van Krevelen diyagramına yansıtıldığında ham odun örneklerinin atomik H/C ve O/C oranının torrefiye olmuş örneklerle göre daha yüksek olduğu tespit edildi. Potasyum karbonat emdirilmiş kayın ve çam ağacı odunlarının şiddetli torrefaksiyon işleminden elde edilen torrefiye örneklerin Van Krevelen diyagramında linyitin bulunduğu bölgeye yaklaştığı görüldü.

Anahtar Kelimeler: Odun, Biyokütle, Katalizör, Torrefaksiyon, Pelet

ABSTRACT

Catalytic Torrefaction of Beech, Oak and Pine Woods

Tuğçe KURT

Master's Thesis

FIRAT UNIVERSITY
Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemical Engineering
July 2022, Page xiii+78

In this study, the effect of potassium, which plays an important role in plant growth and as a natural catalyst in the thermochemical conversion of biomass, on the torrefaction process of oak, pine and beech woods was investigated. For this purpose, powder samples of three woods were treated with potassium carbonate at different concentrations (0.005M, 0.010M, 0.015M and 0.030M) and pellets were prepared from raw wood samples with powder samples impregnated with potassium carbonate. Torrefaction was carried out in a fixed bed system. The effect of process temperature, catalyst amount and biomass type on the solid, liquid and gas product yields obtained after torrefaction process was tried to be revealed. Torrefaction was carried out at temperatures of 250 and 300 °C for 60 minutes. To determine the properties of the solid product obtained at the end of the process and to compare it with the raw biomass; proximate analysis, elemental analysis and FTIR analysis were performed.

It was determined that the torrefaction process temperature was effective on the solid product yield, while the amount of catalyst was generally not effective in the medium torrefaction process. It was observed that the catalyst had an effect on the solid product yield when compared with the raw samples in the severe torrefaction process. It was concluded that the ash amount of the solid product obtained from the torrefaction process increased with both the processing temperature and the addition of catalyst. In addition, the volatile matter content of the solid product decreased significantly with the amount of catalyst and processing temperature. When the H/C and O/C ratios of the raw and potassium carbonate impregnated wood samples were reflected on the Van Krevelen diagram, it was determined that the atomic H/C and O/C ratios of the raw wood samples were higher than the torrefied samples. Van Krevelen diyagramında potasyum karbonat emdirilmiş kayın ve çam ağaçlarının şiddetli kavurma işleminden elde edilen ısıl işlem görmüş örneklerin linyit bölgesine yaklaştığı görülmüştür.

Keywords: Wood, Biomass, Catalyst, Torrefaction, Pellet

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1.	a)Odunsu biyokütlerde bitki hücre duvarının gösterimi b) Lignoselülozik biyokütlerde selüloz, hemiselüloz ve ligninin içerikleri ve özellikleri	6
Şekil 2.2.	Hemiselülozu oluşturan monosakkaritler	7
Şekil 2.3.	Hemiselülozun moleküler yapısı.....	7
Şekil 2.4.	Selülozun moleküler yapısı	8
Şekil 2.5.	Ligninin moleküler yapısı	9
Şekil 2.6.	En önemli biyokütle kaynakları	10
Şekil 3.1.	Biyokütle dönüştürme teknikleri.....	13
Şekil 3.2.	Pelet üretim süreci	15
Şekil 3.3.	Bahçe atığı peletleri	16
Şekil 3.4.	Briket üretim süreci.....	17
Şekil 3.5.	Elle çalıştırılan bir piston presi kullanılarak üretilen briketler	17
Şekil 3.6.	Biyokütlenin anaerobik sindirim şeması	18
Şekil 3.7.	Biyokütle fermantasyon şeması	20
Şekil 3.8.	Biyokütlenin fiziko-kimyasal dönüşüm şeması	21
Şekil 3.9.	Biyokütle partiküllerinin yanma basamakları	23
Şekil 3.10.	Biyokütlenin gazlaştırma işlem basamakları	26
Şekil 3.11.	Hidrotermal karbonizasyon prosedürü	27
Şekil 3.12.	Torrefaksiyonun sınıflandırılması.....	29
Şekil 3.13.	Kuru torrefaksiyon aşamaları	32
Şekil 3.14.	Biyokütlenin torrefaksiyonu sırasında meydana gelen reaksiyon mekanizmaları.....	33
Şekil 3.15.	Biyokütlenin ısıl işlemde higroskopik dönüşümüne neden olan mekanizmalar.....	35
Şekil 3.16.	Torrefaksiyon işlemi ile denge nem içeriğindeki değişim	36
Şekil 3.17.	Çeşitli yakıtların Van Krevelen diyagramı	37
Şekil 3.18.	Ham biyokütle, torrefiye biyokütle ve kömürün yakıt özellikleri	38
Şekil 5.1.	Kayın, Çam ve Meşe ağacı odun tozları.....	47
Şekil 5.2.	a)Odun tozlarının potasyum karbonat ile muamelesi b)Süzme işlemi	48
Şekil 5.3.	Hidrolik pres.....	49
Şekil 5.4.	Ham odun tozları ve potasyum karbonat emdirilmiş odun tozlarından hazırlanan peletler	49
Şekil 5.5.	Torrefaksiyon deney sistemi.....	50
Şekil 5.6.	Uçucu madde tayininden önce ve sonra kayın ağacı odun tozunun görünüşü	52
Şekil 5.7.	FTIR cihazı.....	53
Şekil 6.1.	Ham ve 0,015M ve 0,030M potasyum karbonat emdirilmiş odun örneklerinin FTIR spektrumu.....	55
Şekil 6.2.	Ham odun örnekleri ile ve potasyum karbonat emdirilmiş odun örneklerinin orta (250°C) torrefaksiyon işleminden elde edilen ürün verimlerindeki değişim.....	59

Şekil 6.3.	Ham odun örnekleri ve iki farklı konsantrasyonda potasyum karbonat emdirilmiş odun örneklerinin şiddetli (300°C) torrefaksiyon işleminden elde edilen ürün verimlerindeki değişim	60
Şekil 6.4.	Van Krevelen diyagramı	65
Şekil 6.5.	Ham ve potasyum karbonat emdirilmiş odun örneklerinin orta torrefaksiyon işleminden elde edilen katı ürünlerin FTIR analiz sonuçları	66
Şekil 6.6.	Ham ve potasyum karbonat emdirilmiş odun örneklerinin şiddetli torrefaksiyon işleminden elde edilen katı ürünlerin FTIR analiz sonuçlar	69



TABLÖLAR LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2.1. Bazı lignoselülozik materyallerin kimyasal bileşimleri.....	9
Tablo 2.2. Biyokütle sınıflandırması: gruplar, çeşitler ve türler.....	11
Tablo 2.3. Farklı biyokütle gruplarının kimyasal bileşimi.	11
Tablo 3.1. Piroliz tiplerinin çalışma parametreleri	25
Tablo 3.2. Oksidatif ve oksidatif olmayan torefaksiyon işleminin karşılaştırılması	30
Tablo 3.3. Kuru, ıslak ve buhar torefaksiyonun karşılaştırılması.....	31
Tablo 3.4. Torrefaksiyon öncesi ve sonrası biyokütlenin fizikokimyasal dönüşümü ve özellik değişimleri.....	34
Tablo 6.1. Ham odun örnekleri ile potasyum karbonat emdirilmiş odun örneklerinin kısa analiz sonuçları	54
Tablo 6.2. Ham odun ve potasyum karbonat emdirilmiş odun örneklerinin 250°C sıcaklıkta torrefaksiyon işleminden elde edilen katı ürünlerin kısa analiz sonuçları.....	62
Tablo 6.3. Ham odun ve potasyum karbonat emdirilmiş odun örneklerinin 300°C sıcaklıkta torrefaksiyon işleminden elde edilen katı ürünlerin kısa analiz sonuçları.....	63
Tablo 6.4. Ham ve potasyum karbonat emdirilmiş odun örneklerinin orta ve şiddetli torrefaksiyon işlemlerinden elde edilen katı ürünlerin elementsel analiz sonuçları	64

KISALTMALAR

K ₂ CO ₃	: Potasyum Karbonat
FTIR	: Fourier Transform Infrared
TGA	: Termal Gravimetrik Analiz
UM	: Uçucu Madde
SK	: Sabit Karbon
HK	: Ham kayın ağacı odunu
K5	: 0,005M Potasyum karbonat ile muamele edilmiş kayın ağacı odunu
K10	: 0,010M Potasyum karbonat ile muamele edilmiş kayın ağacı odunu
K15	: 0,015M Potasyum karbonat ile muamele edilmiş kayın ağacı odunu
K30	: 0,030M Potasyum Karbonat ile muamele edilmiş kayın ağacı odunu
HÇ	: Ham çam ağacı odunu
Ç5	: 0,005M Potasyum karbonat ile muamele edilmiş çam ağacı odunu
Ç10	: 0,010M Potasyum karbonat ile muamele edilmiş çam ağacı odunu
Ç15	: 0,015M Potasyum karbonat ile muamele edilmiş çam ağacı odunu
Ç30	: 0,030M Potasyum karbonat ile muamele edilmiş çam ağacı odunu
HM	: Ham meşe ağacı odunu
M5	: 0,005M Potasyum karbonat ile muamele edilmiş meşe ağacı odunu
M10	: 0,010M Potasyum karbonat ile muamele edilmiş meşe ağacı odunu
M15	: 0,015M Potasyum karbonat ile muamele edilmiş meşe ağacı odunu
M30	: 0,030M Potasyum karbonat ile muamele edilmiş meşe ağacı odunu
HK-2	: Ham kayın ağacı odununun 250 °C sıcaklıkta torrefaksiyonundan elde edilen katı ürün
K5-2	: 0,005M Potasyum karbonat ile muamele edilmiş kayın ağacı odunun 250 °C sıcaklıkta torrefaksiyonundan elde edilen katı ürün
K10-2	: 0,010M Potasyum karbonat ile muamele edilmiş kayın ağacı odunun 250 °C sıcaklıkta torrefaksiyonundan elde edilen katı ürün
K15-2	: 0,015M Potasyum karbonat ile muamele edilmiş kayın ağacı odunun 250 °C sıcaklıkta torrefaksiyonundan elde edilen katı ürün
K30-2	: 0,030M Potasyum Karbonat ile muamele edilmiş kayın ağacı odunun 250 °C sıcaklıkta torrefaksiyonundan elde edilen katı ürün
HÇ-2	: Ham çam ağacı odunun 250 °C sıcaklıkta torrefaksiyonundan elde edilen katı ürün
Ç5-2	: 0,005M Potasyum karbonat ile muamele edilmiş çam ağacı odunun 250 °C sıcaklıkta torrefaksiyonundan elde edilen katı ürün
Ç10-2	: 0,010M Potasyum karbonat ile muamele edilmiş çam ağacı odunun 250 °C sıcaklıkta torrefaksiyonundan elde edilen katı ürün
Ç15-2	: 0,015M Potasyum karbonat ile muamele edilmiş çam ağacı odunun 250 °C sıcaklıkta torrefaksiyonundan elde edilen katı ürün
Ç30-2	: 0,030M Potasyum karbonat ile muamele edilmiş çam ağacı odunun 250 oC sıcaklıkta torrefaksiyonundan elde edilen katı ürün
HM-2	: Ham meşe ağacı odunun 250 oC sıcaklıkta torrefaksiyonundan elde edilen katı ürün
M5-2	: 0,005M Potasyum karbonat ile muamele edilmiş meşe ağacı odunun 250 °C sıcaklıkta torrefaksiyonundan elde edilen katı ürün
M10-2	: 0,010M Potasyum karbonat ile muamele edilmiş meşe ağacı odunun 250 °C sıcaklıkta torrefaksiyonundan elde edilen katı ürün
M15-2	: 0,015M Potasyum karbonat ile muamele edilmiş meşe ağacı odunun 250 °C sıcaklıkta torrefaksiyonundan elde edilen katı ürün

- M30-2 : 0,030M Potasyum karbonat ile muamele edilmiş meşe ağacı odunun 250 °C sıcaklıkta torrefaksiyonundan elde edilen katı ürün
- HK-3 : Ham kayın ağacı odununun 300 °C sıcaklıkta torrefaksiyonundan elde edilen katı ürün
- K15-3 : 0,015M Potasyum karbonat ile muamele edilmiş kayın ağacı odunun 300 °C sıcaklıkta torrefaksiyonundan elde edilen katı ürün
- K30-3 : 0,030M Potasyum Karbonat ile muamele edilmiş kayın ağacı odunun 300 °C sıcaklıkta torrefaksiyonundan elde edilen katı ürün
- HÇ-3 : Ham çam ağacı odunun 300 °C sıcaklıkta torrefaksiyonundan elde edilen katı ürün
- Ç15-3 : 0,015M Potasyum karbonat ile muamele edilmiş çam ağacı odunun 300 °C sıcaklıkta torrefaksiyonundan elde edilen katı ürün
- Ç30-3 : 0,030M Potasyum karbonat ile muamele edilmiş çam ağacı odunun 300 °C sıcaklıkta torrefaksiyonundan elde edilen katı ürün
- HM-3 : Ham meşe ağacı odunun 300 °C sıcaklıkta torrefaksiyonundan elde edilen katı ürün
- M15-3 : 0,015M Potasyum karbonat ile muamele edilmiş meşe ağacı odunun 300 °C sıcaklıkta torrefaksiyonundan elde edilen katı ürün
- M30-3 : 0,030M Potasyum karbonat ile muamele edilmiş meşe ağacı odunun 300 °C sıcaklıkta torrefaksiyonundan elde edilen katı ürün

1. GİRİŞ

Dünyanın enerji arzı öncelikle fosil yakıtlara bağlıdır ve daha yüksek yaşam düzeyine ulaşmak ve sanayileşmek için enerji tüketiminin hızla artması beklenmektedir. Yenilenebilir bir kaynak olarak biyoenerji, tamamen fosil yakıtların yerini alamaz, ancak enerji kaynaklarının çeşitlendirilmesinde ve enerji güvenliği gereksinimini kısmen karşılamada önemli bir rol oynayabilir. Biyo-bazlı malzemeler ve bunlardan türetilen biyoyakıtlar, fosil yakıtlara umut verici alternatifler sunmaktadır [1].

Biyokütle, dünya yüzeyindeki alanların büyük bir bölümünü kaplayan ve kısa bir yaşam döngüsüne sahip bol bir enerji kaynağıdır. Bu nedenle biyokütle, kömüre alternatif potansiyel bir yakıttır. Ayrıca, biyokütle genellikle kömüre kıyasla daha düşük kükürt ve azot içeriğine sahip olması nedeniyle yakma işlemleri sırasında CO₂ emisyonu ile birlikte daha düşük SO_x ve NO_x emisyonları olduğu anlamına gelir [2]. Bununla birlikte, katı biyokütle yakıtların higroskopik yapısı, yüksek nem içeriği, düşük yığın yoğunluğu, düşük enerji yoğunluğu, zayıf öğütülebilirlik, heterojen yapısı ve biyolojik bozulmaya karşı daha düşük dirençle sahip olmaları nedeniyle depolanmalarındaki zorluk gibi belli başlı dezavantajlara sahiptirler [3]. Katı biyokütle dezavantajları nedeniyle endüstride kullanım açısından popüler bir yakıt değildir. Biyoyakıt üretiminde kullanılan biyokütle, kaynaklarına göre birinci nesil (nişasta ve şeker bazlı), ikinci nesil (lignoselülozik biyokütle) ve üçüncü nesil (belediye katı atığı, mikroalg, kanalizasyon çamuru, sığır gübresi gibi) olmak üzere farklı kategorilere ayrılabilir. Lignoselülozik biyokütle başlıca tarımsal ürün kalıntılarının yenmeyen fraksiyonları (saman, kabuk, çekirdek, mısır koçanı, şeker kamışı küspesi gibi), orman atıkları (yumuşak ve sert ağaç kabukları, talaş), enerji bitkileri (fil otu, timothy otu) ve istilacı bitkiler (*Miscanthus* ve *Phragmites*) olarak sınıflandırılabilir [4].

Mikroskobik ölçekte, odun hücreleri hemiselüloz ile kaplanmış selüloz moleküllerinin demetleri olan mikrofibrillerden oluşur. Mikrofibriller arasında (ve bazen mikrofibrilin amorf bölgeleri içinde) lignin birikir. Bu odun fraksiyonları farklı termal davranış gösterir. Odunun ağırlık kaybı eğrilerinde hemiselülozun 225-325°C, selülozun 305-375°C ve ligninin 250-500°C sıcaklık aralıklarında kademeli olarak ayrıştığı üç bölge görülmektedir. Biyokütle türü torrefaksiyon süreci üzerinde etkili bir parametredir. Yaprak döken ağaç türleri ve iğne yapraklı ağaç türleri sırasıyla sert odun ve yumuşak odun olarak adlandırılır. Bu türler arasında üç odun fraksiyonunun dağılımında fazla bir fark yoktur. İğne yapraklı ağaç, yaprak döken ağaçtan biraz daha fazla lignin (ağırlıkça %25-35'e karşı ağırlıkça %18-25), biraz daha az selüloz (ağırlıkça %35-50'ye karşı ağırlıkça %40-50) ve ortalama olarak karşılaştırılabilir miktarda hemiselüloz (ağırlıkça %20-32'ye karşı ağırlıkça %15-35) içerebilir. Ancak hemiselüloz fraksiyonunu oluşturan polişekerlerin bileşimi çok farklıdır. Yaprak döken ağaçta hemiselülozlar ağırlıkça

%80-90 4-O-metil glukoronoksilan (ksilan olarak adlandırılır) içerirken, iğne yapraklı ağaç ağırlıkça %60-70 glukomannan ve ağırlıkça %15-30 arabinogalaktan içerirler [5].

Biyokütle, ısı ve güç üretmek için doğrudan yakılabilir. Bununla birlikte, endüstriyel ve diğer sektörlerde kullanımını genişletmek için çeşitli dönüştürme teknolojileri geliştirilmiştir. Bir bütün olarak, bu teknolojiler (1) fiziksel, (2) kimyasal, (3) biyolojik ve (4) termokimyasal dönüşüm süreçleri olarak kategorize edilir [6]. Kurutma, ayırma, toz haline getirme ve peletleme işlemleri biyokütlenin fiziksel dönüşümünü kapsar. Kimyasal dönüşümlerden transesterifikasyon yoluyla biyodizel üretimi dikkate değerdir. Biyogaz, biyohidrojen, biyoetanol ve biyobütanol üretimi, biyolojik dönüşüm olarak sınıflandırılan fermentasyon, sakarifikasyon veya fotosentez yoluyla gerçekleştirilebilir [7]. Termokimyasal dönüşüm ise piroliz, torrefaksiyon, gazlaştırma, yakma ve sıvılaştırma işlemleridir. Termokimyasal dönüşüm işlemleri oksijen kaynağına ve sıvı, katı ve gaz ürünlerin elde edildiği reaksiyon sıcaklığına bağlıdır. Genel olarak, biyokütlenin pirolizi 400°C ile 800°C arasındaki sıcaklıklarda gerçekleştirilir ve hızlı piroliz, yavaş piroliz, katalitik piroliz ve mikrodalga piroliz olarak karakterize edilir [8]. Sıvılaştırma işlemi, daha yüksek basınçlarda (10–25 MPa) 200–400°C sıcaklık aralığında biyokütleyi biyo-ham petrole dönüştüren bir ısı işlemidir [9]. Gazlaştırma işlemi düşük oksijen koşulları altında nispeten yüksek sıcaklıklarda biyokütlenin dönüşüm işlemidir [10].

Torrefaksiyon işlemi ise katı yakıt üretimi için biyokütlenin kalitesini yükseltmek ve sera gazı emisyonlarını dengelemede umut verici bir ön işlem teknolojisidir. Torrefaksiyon, genellikle oksijen yokluğunda 200-300°C arasında gerçekleştirilen hafif bir piroliz işlemidir ve biyokütlenin hidrofobikliğini, enerji içeriğini ve öğütülebilirliğini artırmak için kullanılır [11]. Geleneksel bir torrefaksiyon işleminde katı ürün, biyokütlenin ilk kuru ağırlığının yaklaşık %70'ine tekabül eder ve geri kalan halen yeterince kullanılmayan, yoğunlaşabilir ve yoğunlaştırılmaz buharlar ve gazlar olarak salınır. Son çalışmalar, yoğunlaşabilir buharlar ve gazların potansiyel olarak biyo-kaynaklı kimyasallar [12] olarak kullanılabileceğini ve ekonomik uygulanabilirliği arttırmak için torrefaksiyon tesislerinde düşünülmesi gerektiğini ileri sürmüştür [13]. Bu yöntemde, biyokütle düşük sıcaklıklarda inert bir atmosfere maruz bırakılır ve mükemmel özelliklere sahip kömür benzeri karbonlu bir ürüne dönüştürülür [14].

Son yıllarda, K, Mg, Ca, Na gibi inorganik metallerin biyokütlenin termal bozunma üzerindeki etkilerini araştıran bir dizi çalışma bu metallerin termal reaksiyonlarında katalizör görevi görebileceklerini ve böylece kömür oluşumunu, piroliz ürünleri dağılımını, gazlaştırmayı ve yanmayı etkileyebileceğini göstermiştir. Shimada ve arkadaşları [15], alkali metallerin selülozun kristal yapısını değiştirebileceğine ve termokimyasal dönüşüm işlemi sırasında yüzey molekülünün reaktivitesini daha da artırabileceğine dikkat çekmişlerdir. Biyokütlerde bulunan tüm metaller arasında potasyum en bol bulunan türdür. Biyokütlerde bulunan potasyum oranı geniş bir aralıkta değişir ve biyokütle türü, yetiştirme koşulları gibi çeşitli koşullara bağlıdır. Biyokütlerdeki

potasyumun yaklaşık %80-90'ı ya suda çözünür ya da iyon değiştirilebilir formdadır. Ayrıca potasyum, kimyasal bileşeninin bir parçası olmaksızın bitkilerin metabolizmasında, büyümesinde ve gelişmesinde yeri doldurulamaz bir rol oynar [13].

Biyokütle özelliklerini iyileştirmek için kurutma ve briket/peletleme gibi bazı ön işlem teknolojileri geliştirilmiştir. Kurutma, biyokütledeki nemi etkili bir şekilde azaltabilir. Ancak kurutulmuş biyokütle, ayrışmak için suyu yeniden emer [16]. Düşük kütle yoğunluğuna sahip yakıtlar için bir kütle ve enerji yoğunlaştırma teknolojisi olarak [17], peletleme sadece nakliye maliyetini azaltmak ve biyokütlenin işlenmesini, beslenmesini kolaylaştırmakla kalmaz aynı zamanda depolama ve sezon dışı kullanıma da katkıda bulunur [16]. Ancak hidrofilik yapısı nedeniyle peletlenen yakıtlar açıkta uzun süre bozulmadan depolanamamaktadır.

Yoğunlaştırma (pelet) işlemi, metalürji, birlikte uygulama, gazlaştırma, piroliz ve yakma gibi diğer uygulamalarla birlikte torrefiye biyokütleye uygulanan birincil uygulamalardan biridir. Biyokütlenin yoğunlaştırılması, biyokütle atıklarının mekanik bir kuvvet uygulanarak pelet, kütük ve briket şeklinde üniform bir şekil vererek özelliklerini geliştiren umut verici bir yöntemdir. Yoğunlaştırmanın temel amacı, biyokütlenin yığın yoğunluğunu arttırmak, depolama alanını, nakliye ve dağıtım maliyetlerini azaltmaktır [18]. Torrefiye ve karbonize edilmiş yakıt peletleri daha yüksek enerji içeriği, daha yüksek ısı değeri ve hidrofobik yapısı nedeniyle daha fazla tercih edilirler.

Avrupa Pelet Konseyi verilerine göre pelet tüketimi 2018 yılında 35 milyon tona ulaşmış ve tüketim miktarı 2017 yılına göre %14 artmıştır. Toplam tüketime Çin'in de dahil edilmesiyle toplam tüketim miktarı yaklaşık 53 milyon tona ulaşmıştır. Dünyada 2018 yılı verilerine göre 55,7 milyon ton pelet üretimi yapılmıştır. 2018 yılı pelet üretiminin %36'sı Çin, %30'u Avrupa Birliği ülkeleri (EU-28-Birleşik Krallık dahil) ve %20'si Kuzey Amerika'da yapılmıştır. Pelet tüketiminin yaklaşık %50'si (26 milyon ton) Avrupa Birliği ülkeleri, %33'ü de Çin tarafından tüketilmektedir. Çin hariç pelet tüketiminin % 52'si (18,3 milyon ton) konut ve ticari alanlarda (ısıtma) ve %48'i (16,8 milyon ton) endüstriyel (enerji) alanda kullanılmaktadır. Avrupa'da pelet üretimi ise yaklaşık 20 milyon tondur. Bu üretimin yaklaşık 17 milyon tonu Avrupa Birliği ülkeleri tarafından yapılmaktadır. Almanya 2,4 milyon ton ile Avrupa'da en çok pelet üretimi yapan ülkedir. Birleşik Krallık ise 8,5 milyon ton ile en çok tüketim yapan ülkedir. FAO (2021) verilerine göre ülkemizde 2016-2017 yıllarında 4 bin ton olan pelet üretimi 2018-2019 yıllarında 20 bin tona çıkmıştır. 2012-2015 yılları arasında 100 ton pelet ithal edilirken 2018 yılında 250 tona 2019 yılında ise 294 tona çıkmıştır. İhraç edilen pelet miktarı ise 2013 yılında 100 ton iken 2017'de 2000 ton, 2018'de 14.600 ton ve 2019 yılında da 14.000 ton olarak gerçekleşmiştir. Ülkemizde pelet üretim tesislerinin sayısı ve kapasiteleri ile ilgili herhangi bir veri bulunmamaktadır. Üretim kapasiteleri modern pelet tesislerine göre oldukça düşük 100 civarı pelet üretim tesisi olduğu düşünülmektedir. Modern pelet üretim tesislerinde üretim kapasitesi

yıllık 30-500 bin ton arasında değişmektedir. Pelet üretiminde genel olarak kayın ve çam ağaç türleri kullanılmakla birlikte tarımsal ve orman atıklarından pelet üretimi konusunda da çalışmalar yapılmaktadır. Üretilen peletler genel olarak yurt içinde kullanılmaktadır. Peletler ev, otel, fırın, endüstriyel kurutma tesisleri, okul ve kamusal alanlarda, sera tesisleri ve spor tesisleri gibi alanlarda ısınma amacıyla kullanılabildiği gibi elektrik enerjisi üretiminde de kullanılabilmektedir [19].

Torrefiye peletlerin yıllık üretim maliyetinin geleneksel peletlerinkinden daha düşük olduğu ve torrefiye peletlerin spesifik maliyetlerinin daha az olduğu vurgulanmıştır. Tekno-ekonomik analiz, torrefiye peletlerin maliyetlerinin ham odun peletlerine yaklaştığı ve yakıt piyasasında karşılaştırmalı bir ürün olacağını göstermiştir [20]. Bu nedenle çalışmada kullanılan meşe, çam ve kayın ağacı odun talaşlarının katalitik torrefaksiyonu pelet halinde incelendi. Çalışmada meşe, çam ve kayın ağacı odun talaşlarına farklı konsantrasyonlarda K_2CO_3 'ün emdirilmesi ile hazırlanan peletlerin torrefaksiyonu üzerine katalizör miktarı, biyokütle türü ve torrefaksiyon şiddetinin etkisi incelendi.

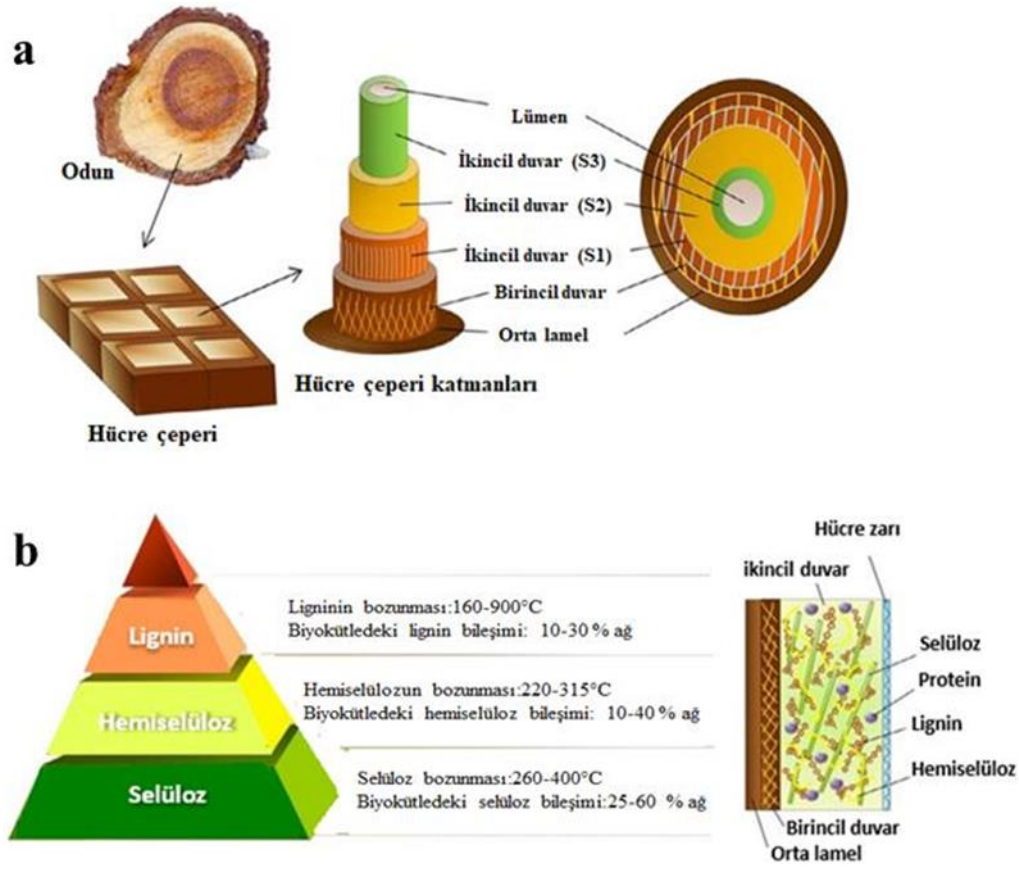
2. BİYOKÜTLE

Biyokütle fotosentez yapan yeşil bitkiler tarafından üretilmektedir. Biyokütle kaynağı, güneş ışığı enerjisini kimyasal bağlarda depolayan organik madde olarak kabul edilmektedir. Biyokütle, lignin, hemiselüloz, selüloz gibi organik maddelerden oluşur. Farklı biyokütle türlerinde organik ve inorganik madde oranları büyük ölçüde değişmektedir. Karbon (C), hidrojen (H), oksijen (O), azot (N) ve kükürt (S) elementlerini ve bazı mineralleri içeren yenilenebilir bir enerji kaynağıdır. Biyokütlelerin sahaya ve iklime bağlı olarak çeşitli koşullarda büyüyebilmesi nedeniyle güneş enerjisi, hidroelektrik enerjisi, rüzgâr enerjisi gibi diğer yenilenebilir enerji kaynaklara göre avantajlıdır.

Biyokütle, odunsu bitkiler, otsu ve tarımsal biyokütle, algler ve mantarlar olmak üzere dört gruba ayrılabilir. Odunsu, otsu ve tarımsal biyokütle bol rezervleri ve kolay elde edilebilmeleri nedeni ile termokimyasal çalışmalarda yaygın olarak kullanılmıştır [21].

2.1. Biyokütlenin Yapısı

Bitki hücre duvarları, bitkinin yapısal bütünlüğünü sağlamak için patojenlere ve böceklerle karşı savunmada önemli bir rol oynar. Hücre duvarlarının yapısı, bileşimi ve konfigürasyonu hücre tipine, hücre duvarı katmanına, yaşa, bitki taksonlarına ve dokuya bağlıdır [22]. Genel olarak, bitki hücre duvarları (1) orta lamel, (2) birincil hücre duvarı ve (3) ikincil hücre duvarı olmak üzere üç katmana ayrılabilir. Hemiselüloz, selüloz ve lignin bu katmanlarda farklı oran ve dağılımlara sahiptir. Bitki hücre duvarının şeması Şekil 2.1a'da gösterilmektedir [7]. Orta lamel en yüksek oranda ligninden oluşur. Birincil hücre duvarı pektin, hemiselüloz ve selülozdan oluşur. Olgun ikincil hücre duvarı, lignoselülozik biyokütlenin çoğunu içerir, ancak organizasyonu ve yapısı birincil hücre duvarında başlar [23]. Bununla birlikte, tüm hücre türleri ikincil hücre duvarları içermez. Mevcut polimerlerin bileşimine ve yapısına bağlı olarak ikincil hücre duvarı üç kısma ayrılabilir (S1, S2 ve S3). S1 tabakası normalde ikincil hücre duvarlarında yüksek bir lignin konsantrasyonuna sahiptir ve S2 katmanı, S1 katmanından daha fazla lignin içerir. S2 tabakası ayrıca daha büyük miktarda hemiselüloz ve selülozdan oluşur. Sekonder hücre duvarında, selüloz zincirleri, hidrojen bağı ile birbirine bağlanır ve bu bağı selüloz zincirleri, mikrofibril yapısını oluşturan birkaç paralel tabaka oluşturur. S3 tabakasına göre en az lignine sahiptir ve lümenin sınırını oluşturur. Bununla birlikte, bitki hücre duvarlarındaki selüloz, hemiselüloz ve ligninin entegre yapıları hala tam olarak aydınlatılamamıştır [7].



Şekil 2.1. a)Odunsu biyokütlerde bitki hücre duvarının gösterimi b) Lignoselülozik biyokütlerde selüloz, hemiselüloz ve ligninin içerikleri ve özellikleri [3],[7]

Hemiselüloz (polioz olarak da adlandırılır), selüloz (bir polimer glukozan) ve lignin (bir kompleks fenolik polimer) lignoselülozik biyokütlenin üç ana bileşenidir. Bu bileşenlerin dışında, biyokütle ayrıca inorganik maddeler (kül olarak da adlandırılır) ve organik ekstraktifler içerir [3]. Bu bileşenlerin nispi oranları biyokütlenin doğasına bağlıdır. Örneğin, sert ağaç, yumuşak ağaç ve tarımsal biyokütlerdeki hemiselüloz içerikleri sırasıyla ağırlıkça %15-36, %11-27 ve %22-35, selüloz içerikleri sırasıyla ağırlıkça %39-54, %41-50 ve %24-50 ve lignin içerikleri ise sırasıyla ağırlıkça %17-29, %27-30 ve %7-29 olarak belirtilmiştir [7]. Biyokütlerdeki üç bileşenin nispi içerikleri kabaca selüloz>hemiselüloz>lignin olarak sıralanır. Biyokütlerdeki selüloz, hemiselüloz ve ligninin ayrıntılı içeriği, moleküler formülleri ve termal bozunma sıcaklıkları Şekil 2.1b' de gösterilmektedir.

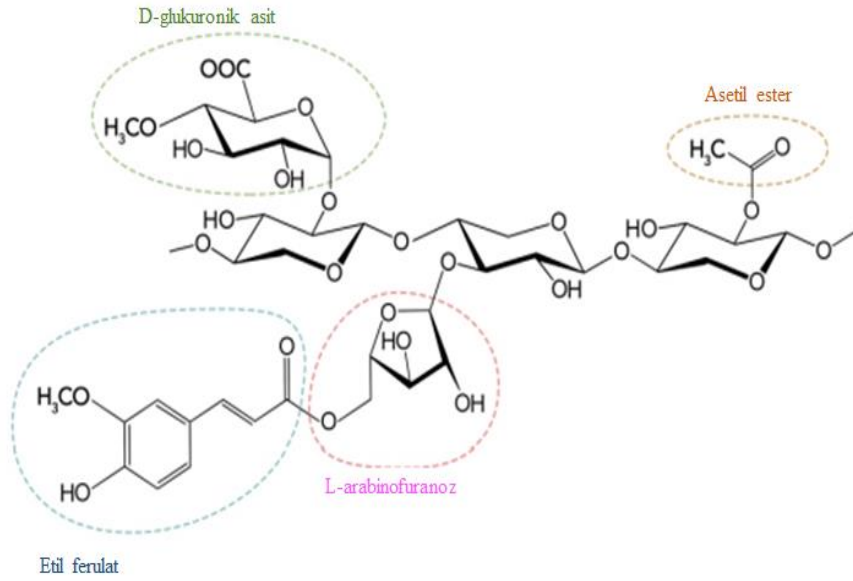
2.1.1. Hemiselüloz

Hemiselüloz, çeşitli polimerize monosakkaritlerin (glukoz, ksiloz, galaktoz, mannoz, arabinoz ve glukuronik asit gibi) dallanmış karışımlarını içerir ve $(C_5H_8O_4)_n$ formülü ile gösterilir. Burada n, 100-200 değerleriyle polimerizasyon derecesidir. Hemiselüloz düşük polimerizasyon

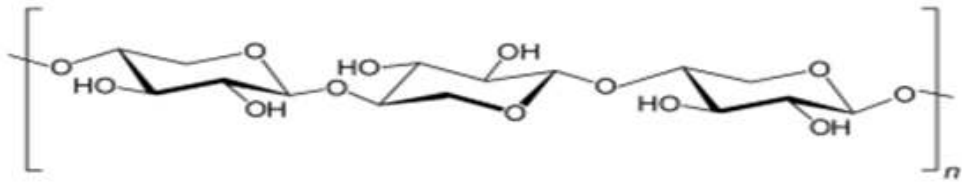
derecesine sahip amorf yapıya sahip bir polisakkarittir. Hemiselülozun, nötr hidroliz ortamında yaklaşık 180 °C'de su içinde çözünmediği ve hatta alkali veya asit hidrolizinde bu sıcaklıktan daha düşük bir sıcaklıkta kolayca çözünmediği belirtilmiştir. Bununla birlikte, hemiselülozun hidroliz ürünleri karmaşıktır ve pek çok farklı monosakarıten oluşması nedeniyle net bir şekilde belirlenememiştir. Hidroliz işleminde hemiselülozun depolimerizasyon ürünü ksilozdur. Diğer sakaridler arasında glikoz, arabinoz, fruktoz, galaktoz, glukuronik asit ve galakturonik asittir. Hemiselülozun hidroliz yolu ile bozunması Denk 2.1'e göre açıklanabilir.



Hemiselüloz, asetik asit ve glukuronik asit dahil dalların hidrojen bağlarının oluşumunu engellediği için selülozdan daha yüksek reaktiviteye sahiptir [24]. Hemiselülozun bozunma sıcaklığı 220°C ile 315°C arasındadır. Hemiselülozu oluşturan monosakaridler Şekil 2.2'de ve hemiselülozun moleküler yapısı Şekil 2.3'de gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Hemiselülozu oluşturan monosakaridler [25]



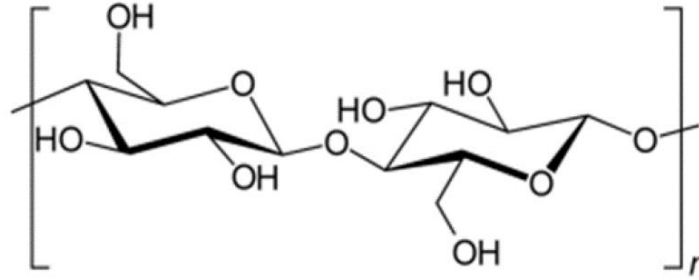
Şekil 2.3. Hemiselülozun moleküler yapısı [25]

2.1.2. Selüloz

7000-12000 aralığında polimerizasyon derecesine sahip $(C_6H_{10}O_5)_m$ formülü ile temsil edilen selüloz, (1,4)-glikosidik bağlarla bağlanmış β -D glukopiranoz birimlerinden oluşan doğrusal bir homopolisakkarittir [7]. Selüloz molekülleri hemen hemen doğrusaldır ve kristalimsi lifli bir yapı oluşturan, molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları oluşturma eğilimi yüksektir. Bu nedenle hidrotermal durumda hemiselülozdan çok daha karardır. Selülozun 200°C 'nin üzerindeki sıcaklıklarda parçalanmaya başladığı belirlenmiştir. Glikoz, selülozun makro molekülündeki glikozidik bağların parçalanmasından kaynaklanan ana bozulmuş ürün gibi görünmektedir. Selülozun hidroliz yolu ile bozunması Denk 2.2’de açıklanmıştır.



Selüloz, biyokütledeki ana enerji içeriğine yanıt veren diğer lignoselülozik bileşenlerinkinden daha yüksek bir karbon içeriği gösterir [7]. Selüloz molekülleri, kristalli mikro-fibrilleri şekillendiren molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları oluşturma eğiliminde olup, amorf selüloz ile çevrelenmiştir. Bu durum selülozun hemiselülozdan daha yüksek termal stabilitesine neden olur [24]. Selülozun bozunma sıcaklığı normal olarak 270 ve 400°C arasındadır, burada başlama periyodu depolimerizasyon prosesi yoluyla “aktif selülozun” oluşumu olarak açıklanmıştır [26]. Selülozun molekül yapısı Şekil 2.4’de gösterilmiştir.

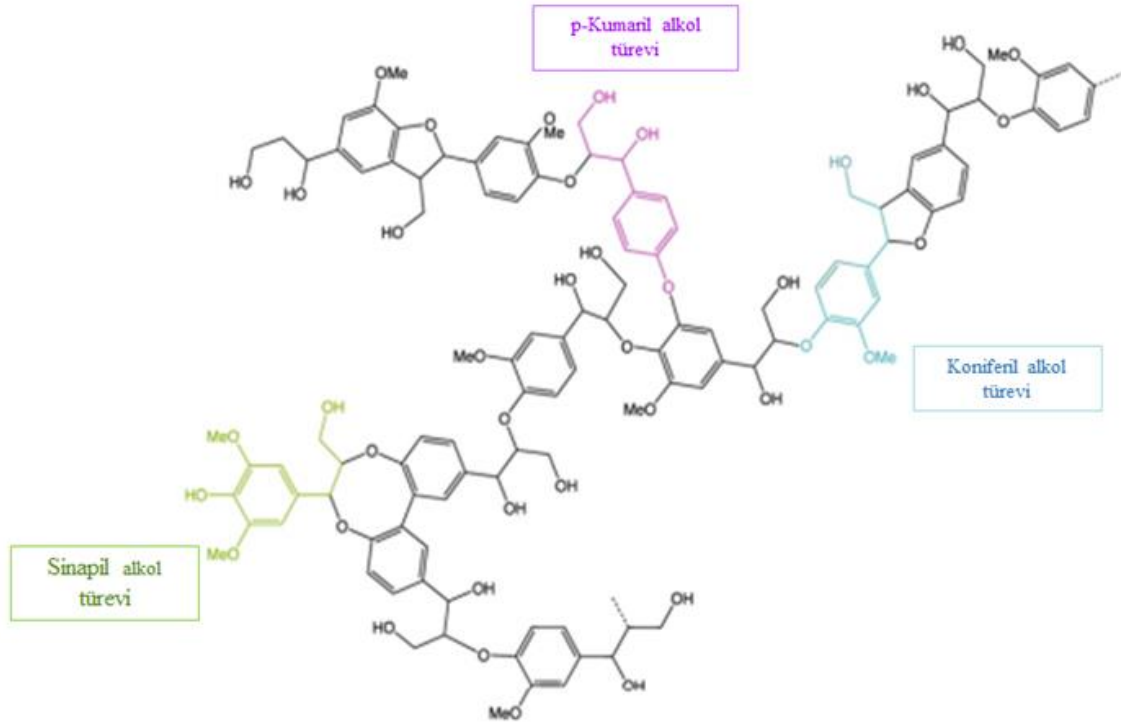


Şekil 2.4.Selülozun molekül yapısı [25]

2.1.3. Lignin

$(C_9H_{10}O_3 \cdot (OCH_3)_{0.9-1.7})_n$ formülü ile gösterilen lignin, düzensiz bir dizi farklı şekilde bağlanmış “metoksi-” ve “hidroksi -” yerine fenilpropan birimlerinden oluşan oldukça dallanmış, üç boyutlu ve polifenolik bir maddedir [27]. Lignoselülozik biyokütledeki lignin, hemiselüloz ve selüloz yapıları için bağlayıcı bir madde görevi görür Yoğunlaştırma veya peletleme sırasında aynı zamanda bir yapıştırıcı görevi görür. Ligninin camsı geçiş sıcaklığı 135°C ile 165°C arasındadır [28]. Yoğunlaştırma sırasında sıcaklık cam geçiş sıcaklığından daha yüksek

olduğunda ve nem içeriği ağırlıkça %10 ile %15 arasında olduğunda, biyokütledeki lignin yumuşar ve partiküller arası bağlanmayı daha da arttırır. Ligninin ana kısmının termal olarak kararlı olmasından dolayı ligninin bozunmasını tamamlamak için yeterli zaman ve nispeten yüksek sıcaklıklar gerekir. Lignin 80-90°C gibi düşük sıcaklıklarda yumuşamasına karşın termal bozunma sıcaklığı 160-900°C aralığındadır [26]. Ligninin moleküler yapısı Şekil 2.5’de gösterilmiştir [25]. Bazı lignoselülozik materyallerin kimyasal bileşimleri Tablo 2.1’de gösterilmiştir.



Şekil 2.5. Ligninin moleküler yapısı [25]

Tablo 2.1. Bazı lignoselülozik materyallerin kimyasal bileşimleri [29]

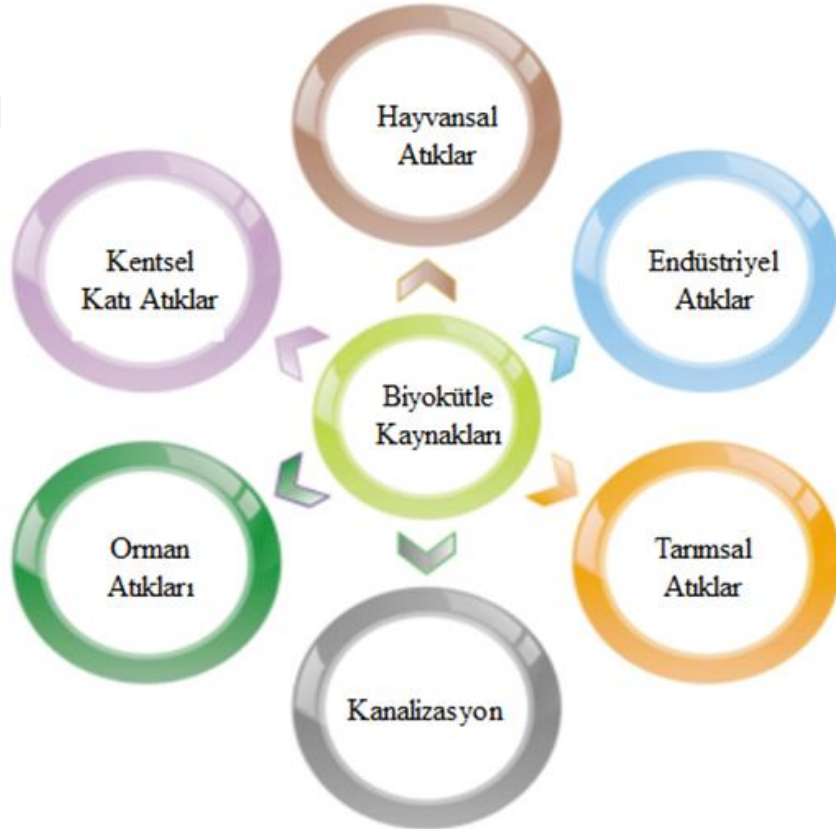
Lignoselülozik Materyal	Hemiselüloz (%)	Selüloz (%)	Lignin (%)
Ladin ağacı	21,2	50,8	27,5
Kayın ağacı	31,8	45,8	21,9
Çay atığı	19,9	30,2	40,0
Buğday sapı	39,1	28,8	18,6
Fındık kabuğu	29,9	25,9	42,5
Çiğit kabuğu	17,0	59,0	24,0
Fıstık sapı	43,0	36,0	21,0
Mısır koçanı	32,0	52,0	15,0
Tütün sapı	28,2	42,4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

2.2. Biyokütle Kaynakları

Biyokütle kaynakları içerisinde belli başlı atıklar Şekil 2.6’da görüldüğü gibi tarım ve ormancılık artıkları (ağaç işleme endüstrisinden kaynaklanan testere talaşı, talaş gibi atıklar), hayvan artıkları (hayvan çiftlikleri), kanalizasyon, algler ve su ürünleridir. Kentsel katı atık ve antropojenik faaliyetlerden kaynaklanan atıklarda sonraki işlemlerde yeniden kullanılmıyorlarsa bunlarda biyokütle atıkları içerisinde yer alır [25].

Biyokütlenin çeşitliliği, miktarı ve farklı bileşim özellikleri nedeniyle sınıflandırılması amaca ve kapsama göre farklı şekilde yapılabilir. Biyokütle kaynağı, işlevi ve nihai ürünlerine göre genellikle doğada bulunan biyokütle türlerine ve biyokütlenin hammadde olarak kullanımına ve uygulanmasına dayalı olarak iki şekilde sınıflandırılır.

Doğada bulunan biyokütle türlerine göre sınıflandırma Tablo 2.2’de görüldüğü gibi odun ve odunsu biyokütle, otsu biyokütle, sucul biyokütle, hayvan ve insan atık biyokütlesi ve biyokütle karışımları şeklinde gruplara ayıran en çok kullanılan sınıflandırmadır. Farklı biyokütle gruplarının tipik kimyasal bileşimi Tablo 2.3’de verilmiştir.



Şekil 2.6. En önemli biyokütle kaynakları [25]

Tablo 2.2. Biyokütle sınıflandırması: gruplar, çeşitler ve türler [30]

Biyokütle Grubu	Çeşitler ve türler
Odun ve Odunsu Biyokütle	İğne yapraklı veya yaprak döken; Angiospermous veya gymnospermous; Çeşitli ağaç türlerinden gövdeler, dallar, yapraklar, ağaç kabuğu, yongalar, topaklar, peletler, briketler, talaş, kereste fabrikası ve diğerleri.
Otsu Biyokütle	Otlar ve çiçekler (yonca, arundo, bambu, bana, brassica, baston, cynara, miscanthus, şalgam, timothy, diğerleri); samanlar (arpa, fasulye, keten, mısır, nane, yulaf, kolza, pirinç, çavdar, susam, ayçiçeği, buğday, diğerleri); diğer kalıntılar (meyveler, kabuklar, telefler, çekirdekler, tahıllar, tohumlar, hindistan cevizi, saplar, koçanlar, küspe, gıda, yem, vb.).
Sucul Biyokütle	Deniz veya tatlı su yosunu; makroalgler (mavi, yeşil, mavi-yeşil, kahverengi, kırmızı) veya mikroalgler; deniz yosunu, yosun, göl otu, su sümbülü vb.
Hayvan Ve İnsan Atık Biyokütlesi	Kemikler, et-kemik unu; çeşitli gübreler vb.

Tablo 2.3. Farklı biyokütle gruplarının kimyasal bileşimi (ağırlıkça(%), UM: Uçucu madde, SK: Sabit karbon) [31].

Biyokütle Grubu	%C	%O	%H	%S	%N	%UM	%SK	%Nem	%Kül
Odun ve odunsu biyokütle	49-57	32-45	5-10	<1-1	<1-1	30-80	6-25	5-63	1-8
Otsu biyokütle	42-58	34-49	3-9	<1-1	<1-3	41-77	9-35	4-48	1-19
Sucul biyokütle	27-43	34-46	4-6	1-3	1-3	42-53	22-33	8-14	11-38
Hayvan ve insan atık biyokütle	57-61	21-25	7-8	1-2	6-12	42-53	12-13	3-9	23-34
Biyokütle karışımları	45-71	16-46	6-11	<1-2	1-6	41-79	1-15	3-38	3-43

Odun ve odunsu biyokütle

Odunsu biyokütle, esas olarak karbonhidratlar ve ligninden oluşan farklı bileşenler içerir. Genel olarak, bu kategori, doğrudan yakma (veya gazlaştırma) veya çok sayıda dönüştürme işlemi yoluyla enerjiye dönüştürülebilen, hem yerin üstünde hem de altındaki ağaç ve kök artıkları, ağaç kabuğu ve yaprakları gibi malzemelerden oluşur [30].

Enerji ve yakıt üretimi için kullanılan biyokütle tipik olarak biyokütle üretim artıkları, ticari olmayan kereste kalıntıları, tüketim sonrası odun atıkları ve kentsel – tarımsal atıklar olmak üzere dört ana kaynaktan gelir.

Otsu Biyokütle

Otsu biyokütle, odunsu olmayan bir gövdeye sahip olan ve büyüme mevsiminin sonunda ölen bitkilerden elde edilir. Gıda işleme endüstrisinden elde edilen tahılları veya tohum ekinlerini ve bunların tahıl samanı gibi yan ürünlerini içerir. Genel olarak, otsu biyokütle kaynakları tarımsal artıklar ve enerji ürünlerine aittir.

Tarımsal kalıntılar, gıda, lif veya gıda endüstrilerinin yan ürünleridir. Bu yan ürünlerin bazıları, hayvan yemi gibi kullanımlar için toplanır. Her durumda, bu kalıntılar tam olarak izlenmemektedir ve farklı bölgelerdeki mevcudiyetleri ve biyoenerji olarak potansiyel uygulamaları tam olarak açık değildir. Enerji bitkileri ise sadece biyoenerji sektöründe kullanılmaktadır.

Sucul Biyokütle

Sudaki biyokütle terimi, makroalgleri, mikroalgleri ve gelişmekte olan bitkileri içerir. Makroalgler, 60 m uzunluğa hızla ulaşabilen çok hücreli organizmalardır. Esas olarak gıda üretimi ve hidrokolloid ekstraksiyonu için kullanılırlar. Mikroalgler diatomlar, yeşil ve altın alglerolan alt grupları ayrılan mikroskobik organizmalardır. Diatomlar tek hücreli ve kahverengi alglerdir, genellikle sadece birkaç µm büyüklüğündedir; su mikroflorasının ana bileşenlerinden birini ve dünyadaki en büyük biyokütle kaynaklarından birini temsil ederler. Yeşil algler özellikle tatlı su kaynaklarında bol miktarda bulunur. Bu alglerden elde edilen ana ürün nişastadır, ancak yağlar da üretilebilir. Altın algler diatomlara benzer, yağlar ve karbonhidratlar üretir. Gelişmekte olan bitkiler, kısmen bataklıklarda ve bataklıklarda batık olarak büyür.

Doğada yaklaşık 55000 tür ve 100000'den fazla acı su, tatlı su ve kara yosunu türü vardır. Bu basit organizmaları kullanmanın en büyük avantajı, güneş ışığını, suyu ve CO₂'i çok çeşitli metabolitlere ve alg biyokütlesine dönüşen kimyasallara dönüştürme yetenekleridir [32].

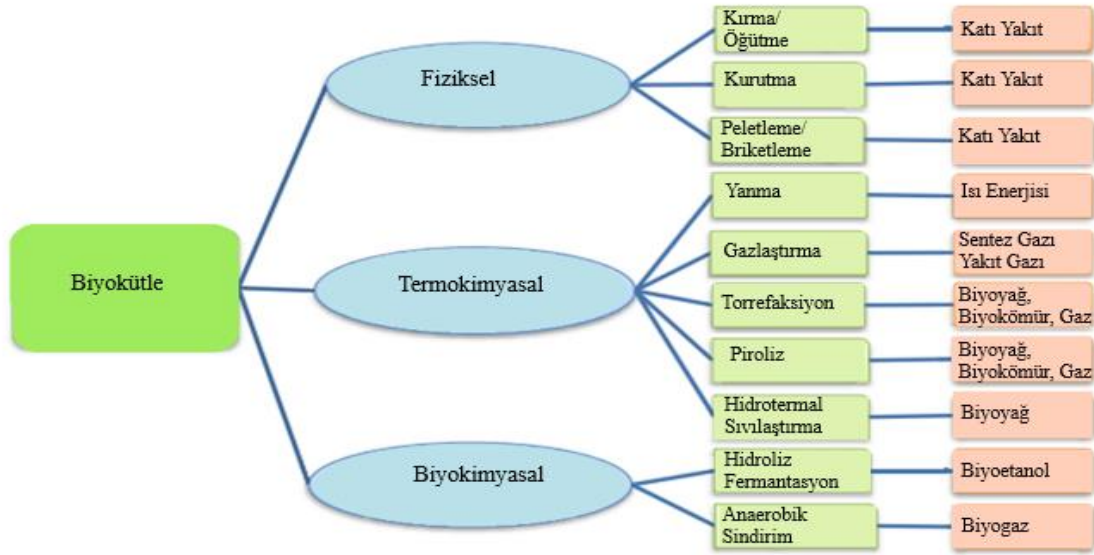
Şu anda, sucul biyokütle, gıda ürünleriyle rekabet halinde olmaması ve arazi ürünlerine kıyasla hektar başına önemli ölçüde daha büyük miktarlarda biyokütle üretme avantajı nedeniyle üçüncü nesil biyodizel üretimi için ideal bir hammadde olarak kabul edilmektedir. Bununla birlikte, bu tür biyoyakıtların etkin bir şekilde ticarileştirilmesinden önce üstesinden gelinmesi gereken önemli ekonomik ve teknolojik zorluklar vardır. Ayrıca, sucul biyokütlenin performansını etkileyen ışınlama, CO₂ ve O₂ konsantrasyonları, sıcaklık, pH, tuzluluk ve besin maddeleri gibi birçok parametrenin olduğu unutulmamalıdır [25].

Hayvan ve insan atık biyokütlesi

Bu kapsamda en yaygın kaynaklar kemikler, çeşitli hayvan gübreleri ve insan gübresidir [30]. Geçmişte, bu atıklar geri kazanılarak gübre olarak satıldı ya da sadece tarım arazilerinde kullanıldı. Ancak kirlilik, sağlık ve koku endişeleriyle ilgili daha sıkı çevresel düzenlemelerin getirilmesi, uygun atık yönetimine yol açtı. Bu atıkları faydalı ürünlere dönüştürmek için en uygun yöntem anaerobik sindirimdir. Örneğin, işlemin bir biyoenerji ürünü olan biyogaz, türbinlerde ve içten yanmalı motorlarda elektrik üretmek için kullanılabilir veya doğrudan yemek pişirmek, odaları ve suyu ısıtmak için yakılabilir [25]. Ayrıca biyokütle karışımları; bazı durumlarda, yukarıda bahsedilen farklı sınıflara ait birkaç substrat karışık haldeyken bu kategoride sınıflandırılırlar.

3. BİYOKÜTLE DÖNÜŞÜM TEKNOLOJİLERİ

Biyokütleyle çeşitli dönüşüm süreçleri uygulanarak kolay taşınabilir, depolanabilir, yakıt kalitesi yüksek, daha kullanışlı, kimya endüstrisi için değerli ürünler ve mevcut yakıtlara eşdeğer katı, sıvı ve gaz yakıtlar elde edilebilir. Biyokütleden sağlanan yakıtların çeşitliliği, biyokütlenin özelliklerine ve uygulanan dönüşüm süreçlerine göre değişmektedir [33]. Biyokütleden kırma, boyut küçültme, öğütme, peletleme, süzme, sıkıştırma ve özütme işlemlerinden oluşan fiziksel süreçlerin yanında termokimyasal ve biyokimyasal dönüşüm süreçleriyle çeşitli biyoyakıtlar üretilir. Şekil 3.1’de biyokütle kaynaklarına uygulanan çeşitli dönüşüm süreçleri gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Biyokütle dönüştürme teknikleri [34]

3.1. Fiziksel Prosesler

3.1.1. Öğütme

Biyokütleyi miller, bıçaklar, bilyeler gibi çeşitli öğütme yöntemlerini kullanarak istenilen parçacık büyüklüğüne göre ayarlama tekniğidir. Boyuttaki küçülme, küresel bir parçacığın yüzey/hacim oranını artırır. Bu, ezme veya öğütme ile yapılabilir. Mekanik ön işlem genellikle bir sonraki işlem adımından önce gerçekleştirilir ve istenilen parçacık boyutu sonraki adımlara bağlıdır. Mekanik ön işlemden işletme maliyetleri, sermaye maliyetleri, ölçek büyütme olanakları ve ekipmanın amortismanı gibi faktörler çok önemlidir [35].

3.1.2. Kurutma

Kurutma, torrefaksiyon işlemindeki en önemli ve enerjinin en yoğun adımıdır. Kurutma işlemi, ham biyokütleden bir yüzeyin ve bağlı suyun uzaklaştırılması sürecini ifade eder. Kurutma, reaksiyona girmeyen ve reaktif bir süreç olarak sınıflandırılır. Biyokütlenin 50-150 °C sıcaklık aralığında kurutulması, esas olarak yüzey suyunu uzaklaştırdığında ve ürün boyutunda büzölmelere neden olduğunda reaktif olmayan kurutma olarak bilinir. Reaktif olmayan kurutmayı, hidrojenin kırılması ve karbon bağlarının meydana geldiği, lipofilik ekstraktifler yayan 150-200 °C sıcaklık aralığında reaktif kurutma takip eder. Bu aşama, kalıcı bir yapısal deformasyon ile karakterize edilir. Reaktif kurutma, bağlı suyu biyokütleden büyük ölçüde uzaklaştırır [36]. Güneşte kurutma, sıcak hava ile kurutma, vakumla kurutma gibi kurutma işlemleri uygulanabilir.

3.1.3. Peletleme/Briketleme

Peletleme işlemi, talaş haline getirilen öğütölmüş odun artıklarının yüksek basınçla sıkıştırma tekniğidir. Bu işlem ile yakıtın küçük taneciklere dönüştürölmesi depolama alanının azaltır, biyokütlenin karakteristik özellikleri iyileşir, hacimsel ısı değeri artar, taşıma ve depolama maliyeti düşer dolayısıyla daha iyi bir yakıt elde edilir.

Peletleme, maksimum 25 mm çapında sıkıştırılmış ve ekstrüde edilmiş biyokütlenin silindirik parçalarını üretmek için yüksek basınç altında biyokütlenin kurutulması ve şekillendirilmesi olarak tanımlanabilir. Peletlemenin amacı, depolama, sevk etme ve elektrik veya diğer kimyasallara daha verimli dönüştürmek için daha küçük hacimli ve daha yüksek hacimsel enerji yoğunluklu yakıt üretmek için biyokütleyi yoğunlaştırmaktır.

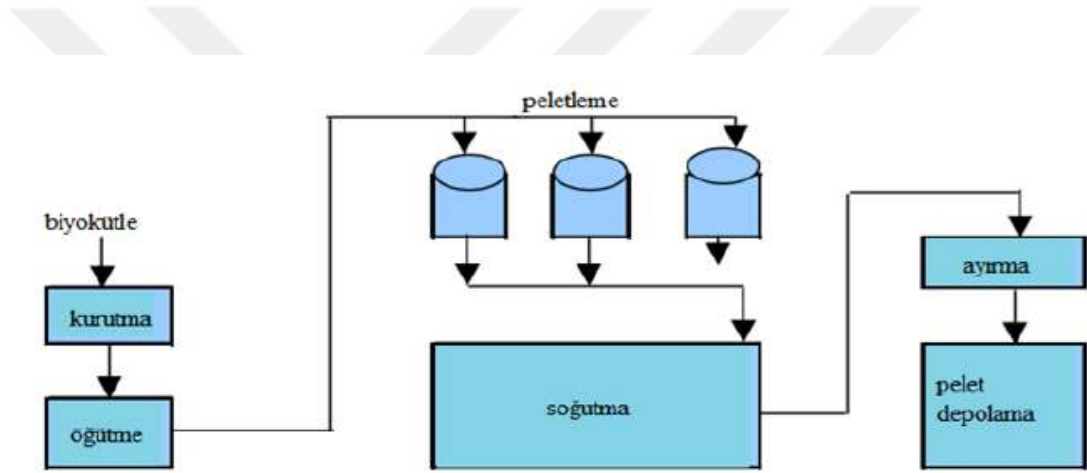
Yoğunlaştırma için ilk patent 1880 yılında ABD'de yayınlandı. Talaş veya diğer ahşap artıkları 65,5 °C' ye ısıtıldı ve daha sonra bir buharla sıkıştırıldı. Bu işlem önceleri hayvan yemi üretmek için kullanılmış ve daha sonra enerji piyasası için yoğunlaştırılmış yakıt üretimine geçmiştir.

Peletleme açısından yoğunlaştırma ticarileştirilmiştir. Örnek olarak, 120 ton/gün kapasiteli bir tesis 1976'dan beri Oregon'da faaliyet göstermektedir. Ayrıca Finlandiya ve İsveç, Avrupa'da peletleme teknolojisinde önde gelen iki ülkedir. 2001 yılında pelet üretimi 700000 tonu aşmıştır. Pelet üretimi için maksimum 3-20 mm küçük hammadde parçacıkları ve nem içeriği %10-15'in altında olmasını gerektirir. Ancak piston presi %20'ye kadar nem içeriğini telafi edebilir. Peletleme işlemi hammadde alımı, yontma, son kurutma, boyut küçöltme (tipik olarak 3 mm'ye kadar), peletleme, soğutma, depolama aşamalarından oluşur. Prosesin akış çizgisi, kullanılan

biyokütlenin özelliklerine bağlıdır. Örneğin, besleme stoku yalnızca talaş ise ufalama gerekliliği olmayacaktır.

Peletleme şeklinde biyokütle yoğunlaşması 150 °C civarında gerçekleşir. Selüloz 250 °C'nin altındaki sıcaklıklarda stabildir. Ancak selülozu bir tutkal gibi bir arada tutan lignin, 100 °C'de yumuşamaya başlar ve ahşabın kalıplanmasını sağlar. Yoğunlaşmada su önemli bir rol oynar. Besleme stoğu çok kuru veya çok ıslaksa, yoğunlaştırma için gereken basınç önemli ölçüde artar. Aslında, %10 ile %25'lik nem içeriği optimal olarak belirtilir. Böylece lignini yumuşatmak ve istenilen nem içeriğini elde etmek için hammadde 50 ile 100 °C'ye ısıtılır ve yaklaşık 150 °C'de mekanik yoğunlaştırma uygulanır.

Pelet üretimi temel olarak en az dört adımdan oluşur. Bu adımlar Şekil 3.2.'de görüldüğü gibi kurutma, öğütme, peletleme ve soğutmadır.

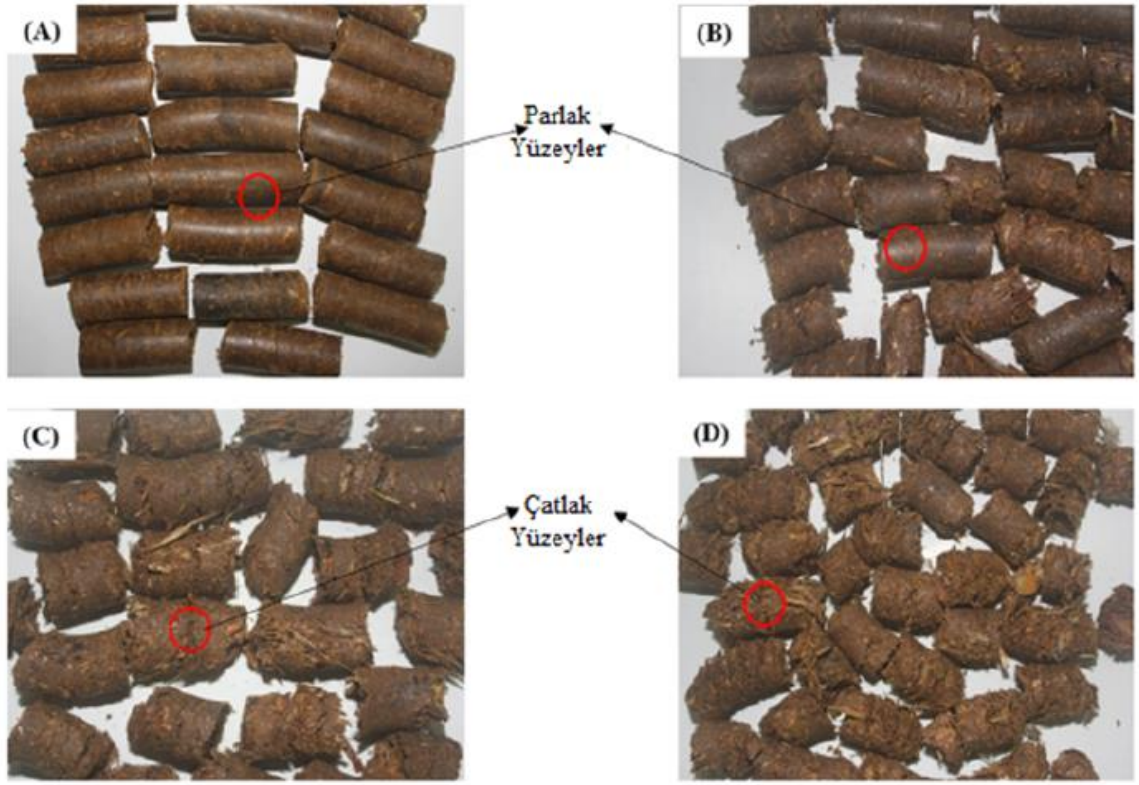


Şekil 3.2. Pelet üretim süreci [37]

Kurutma: Taze biyokütlenin nem içeriği %50 civarındadır. Peletleme işleminde biyokütle %10-15 nem içeriğine kurutulur. Bu işlem sadece enerji yoğunluğunu arttırmakla kalmaz, aynı zamanda biyokütlenin ağırlığı azaltıldığı için taşıma ve nakliye işlemlerini de kolaylaştırır. İşlemin diğer bir avantaj ise kurutulmuş biyokütlenin depolama sırasında küf ve böcek saldırılarına daha az duyarlı olmasını sağlamasıdır.

Hammaddedeki nem miktarı, pelet kalitesini ve genel proses ekonomisini kontrol eder. Şekil 3.3'de geniş bir nem içeriğine (%5-35) sahip bahçe atıklarının düz kalıp pelet değirmeni kullanılarak hazırlanan peletlerde yüksek nem içeriğine sahip pelet kalitesinde bir düşüş ve pelet yüzeyinde çatlaklar olduğu görülmektedir [38].

Geliştirilmiş birçok biyokütle kurutucu tipi vardır. Tamburlu kurutucu, buharlı kurutucu (doğrudan veya dolaylı) ve sıcak hava kurutucusu yaygın olarak kullanılan teknolojilerdir.



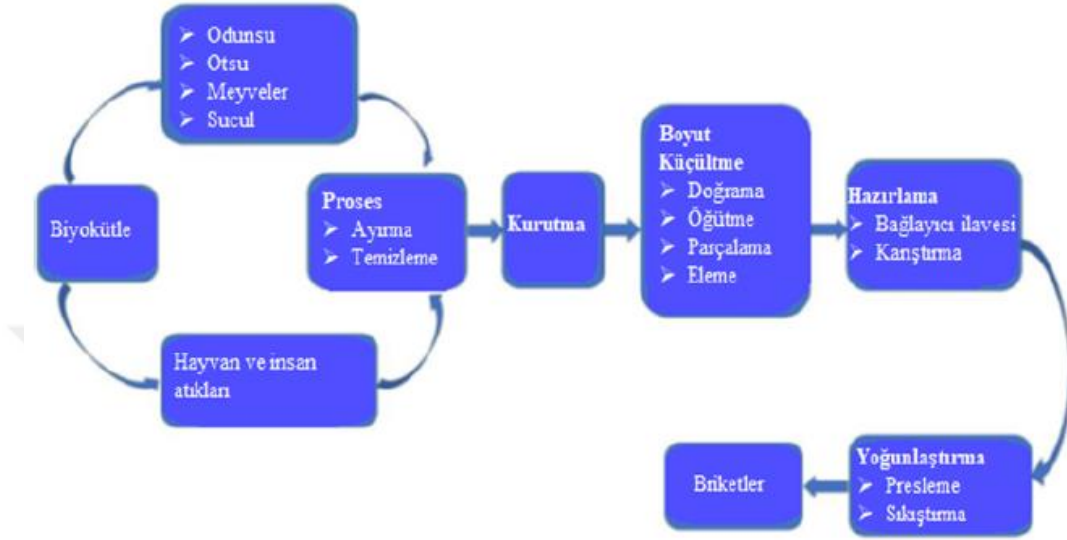
Şekil 3.3. Bahçe atığı peletleri [38]

Peletleme: Düz kalıp peletleyiciler veya halka kalıp peletleyiciler olmak üzere iki ana peletleyici türü vardır. Gevşek malzemeler peletleme boşluğuna beslenir. Kalıp rotasyonu ve silindir basıncı, malzemeyi kalıptan geçirerek topaklara sıkıştırır. Ayarlanabilir bıçaklar, peletleri istenen uzunlukta keser. Aşınma direncini artırmak ve biyokütleyi bağlamak için bu aşamada katkı maddeleri veya bağlayıcı maddeler kullanılabilir. Bu maddeler genellikle pelet kütlesinin yaklaşık ağırlıkça %1'i oranında eklenirler.

Soğutma: Peletleme işlemi sırasında uygulanan basınç, peletleri parçalayabilir. Bu nedenle, peletleri stabilize etmek, sertleştirmek ve oluşturmak için soğutma işlemi gereklidir. Bu işlem için çoğunlukla ters akışlı soğutucular kullanılır.

Briketlerin üretim süreci Şekil 3.4 'de görüldüğü gibi esas olarak biyokütle besleme stoğunun elde edilmesini, işlenmesini ve nihai olarak yoğunlaştırmayı içerir. Yoğunlaştırma, briketleri üretmek için kalıntılar üzerine basınç, ısı ve bağlayıcı madde uygulanarak yapılır. Yoğunlaştırma işlemi sonrası Şekil 3.5'de görülen hem kırsal hem de kentsel alanlarda evsel ve endüstriyel amaçlar için kullanılan sıkıştırılmış bir organik atık malzeme bloğu olarak adlandırılan briketler elde edilir. Briketler, üretim sırasında kullanılan hammaddeye, kalıba ve teknolojilere bağlı olarak farklı nitelik ve boyutlarda yapılır. Briketler boyut ve biçim olarak çok çeşitlidir, ancak genellikle 25-100 mm çapında ve 10-400 mm arasında değişen uzunluklarda silindirik bir şekle sahiptirler. Kare, dikdörtgen ve çokgen briketler de mevcuttur. Briket halinde

yoğunlaştırılmış biyokütle, artan enerji yoğunluğu, kullanım kolaylığı, taşıma ve depolama, geliştirilmiş yanıcılık, daha düşük parçacık emisyonu, düşük uçuculuk, tek tip boyut, yoğunluk ve kaliteyi içeren ancak bunlarla sınırlı olmayan çeşitli avantajlara sahiptir [39].



Şekil 3.4. Briket üretim süreci [39]



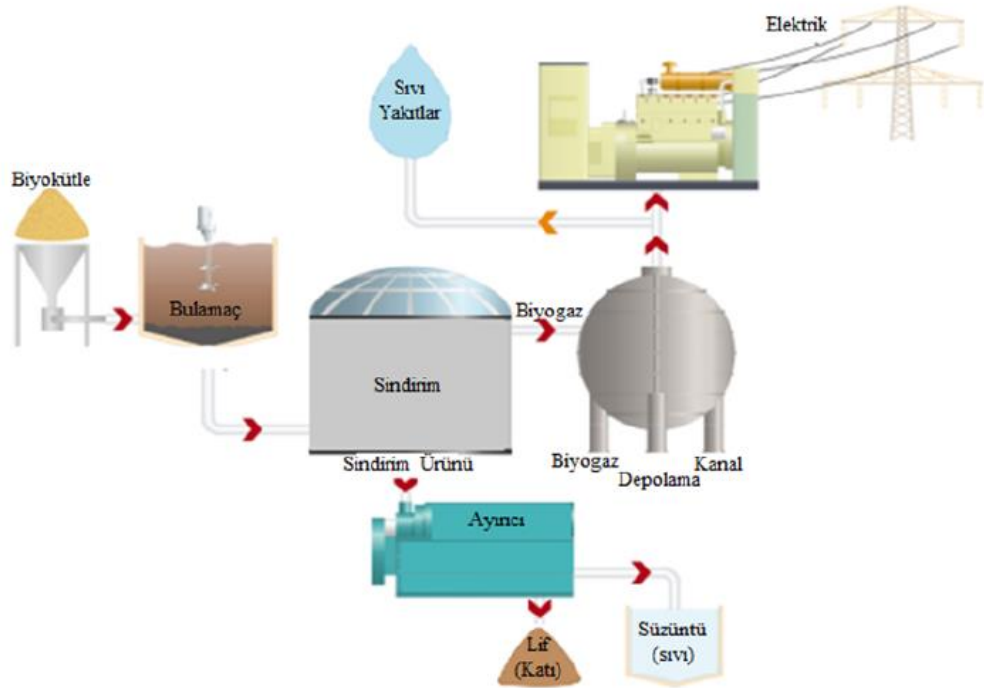
Şekil 3.5. Elle çalıştırılan bir piston presi kullanılarak üretilen briketler [39]

3.2. Biyokimyasal Prosesler

Biyokimyasal dönüşüm süreçleri, biyokütlenin bakteri, enzim gibi biyolojik ajanlar kullanılarak sıvı yakıtlara, biyogaza ve ayrıca farklı biyo-ürünlere dönüştürülmesini sağlar. En çok kullanılan biyokimyasal teknolojiler anaerobik sindirim ve fermantasyondur [40].

3.2.1. Anaerobik sindirim

Anaerobik sindirim, yalnızca uygun atık yönetimi için değil, aynı zamanda yenilenebilir enerji üretmek için de yararlı olan çok aşamalı bir biyolojik süreçtir. Hidroliz, asidojenez, asetojenez ve metanojenez olmak üzere dört temel aşamadan oluşur. Tüm süreç boyunca, oksijensiz bir ortamda mikroorganizmalar tarafından sağlanan doğal metabolik yollarla meydana gelen bir dizi kimyasal reaksiyon vardır. Bu reaksiyonlar, organik makromolekülleri daha basit moleküllere parçalayarak biyogazın (metan ve karbon dioksit karışımının yanı sıra eser miktarda diğer gazların karışımı) sindirilmesine yol açar. Yaygın olarak kullanılan hammaddeler arasında kanalizasyon çamuru, tarımsal kalıntılar ve hayvan gübresi bulunur [25]. Anaerobik sindirimin şematik gösterimi Şekil 3.6 'da verilmiştir.



Şekil 3.6. Biyokütlenin anaerobik sindirim şeması [25]

Prosesin avantajlarından biri elde edilen biyogazın doğrudan ateşlemeli gaz motorlarında ve gaz türbinlerinde kullanılma potansiyelinde yatmaktadır. Bu işlemin genel dönüştürme verimliliği %21'dir. Motorlardan ve türbinlerden gelen artık ısı bir eşanjör vasıtasıyla geri kazanılabilir. Anaerobik sindirim işleminin temel aşamaları aşağıda açıklanmıştır [25]

Hidroliz

Hidroliz, sürecin ilk aşamasını temsil eder: biyokütle (yağlar, karbonhidratlar ve proteinler gibi çok büyük organik polimerlerden oluşur) sırasıyla yağ asitleri, basit şekerler ve amino asitler gibi daha küçük moleküllere dönüştürülür [25]. Büyük moleküllerin çoğunun asidojenez aşamasında daha da ayrıştığına dikkat edilmelidir. Öte yandan, hidrojen ve asetat dahil olmak üzere hidroliz aşamasından kaynaklanan diğer yan ürünler, işlemin son aşamasında, yani metanojenezde kullanılır.

Asidojenez

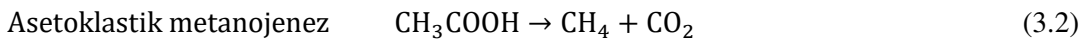
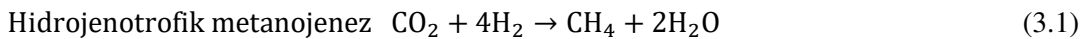
Asidojenez, asitojenik mikroorganizmaların (fermentatif bakteriler) hidroliz aşamasının ürünlerini daha da parçalayarak NH_3 , CO_2 , H_2 , H_2S , alkoller, daha hafif uçucu yağ asitleri, karbonik asitler ve alkoller ürettiği anaerobik sindirimin ikinci aşamasıdır. Asidojenez süreci biyokütleyi yalnızca kısmen ayrıştırır; bu nedenle, nihai metan üretimi için asetojenez süreci gereklidir.

Asetojenez

Bu adım, asidojenez fazında oluşturulan ürünleri asetik asit (CH_3COOH), CO_2 ve H_2 'ye katabolize eden asetojenik mikroorganizmaları kullanır. Asetojenler, metanojenikarkelerin biyoyakıt olarak metan üretme hareketini kolaylaştırarak biyokütlenin parçalanma sürecini sonlandırırlar.

Metanojenez

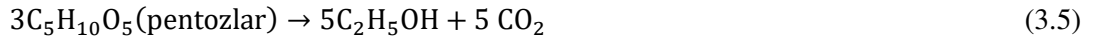
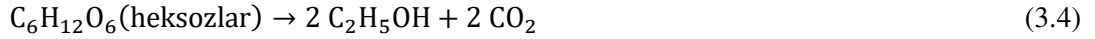
Metanojenez, sırasıyla Denklem 3.1 ve 3.2 'de gösterildiği gibi hidrojenotrofik metanojenez ve/veya asetoklastik metanojenez yoluyla asetojenezin ana ürünlerinden (yani, CH_3COOH ve CO_2) metan üretildiği anaerobik çürümenin son aşamasıdır.



3.2.2. Fermantasyon

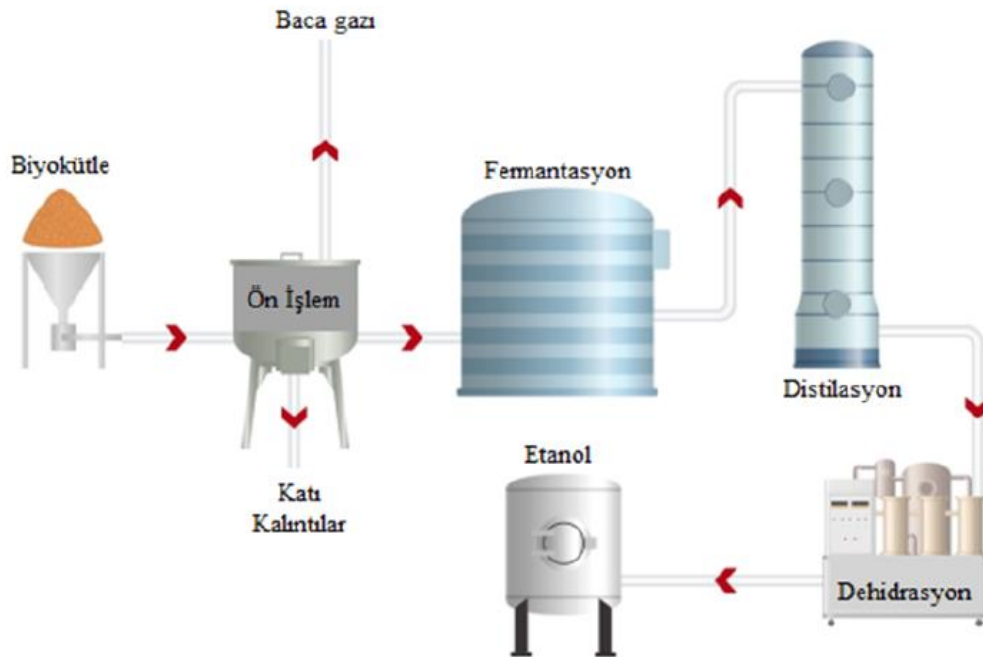
Organik materyallerin fermantasyon süreci, mikroorganizmalar başta olmak üzere mayalar tarafından anaerobik koşullar altında basit şekerleri (heksozlar ve pentozlar) etanol ve CO_2 'e dönüştüren bir dizi biyokimyasal reaksiyondan oluşur (Denk. 3.3). İşlemi gerçekleştirmek için yaygın olarak kullanılan mikroorganizmalar *Saccharomyces Cerevisiae* iken, bu tip işlem için

kullanılan besleme stoğu üç farklı sınıfa ayrılır: şekerler, nişasta ve lignoselülozik substratlar. Ayrıntılı olarak, işlemin teorik verimi, 100 g heksoz veya pentozdan 51,14 g etanol ve 48,86 g CO₂'dir (Denk. (3.4) ve (3.5)). Yan ürün olarak gliserol ve karboksilik asitler de üretilir. Prosesin kalitesi ve verimi, hammadde, sıcaklık, pH, aşılama ve fermantasyon süresi gibi çeşitli faktörlere bağlıdır [25].



Şekerlerin etanole dönüştürülmesi, başlangıç substratına bağlı olarak farklı metabolik yollardan gerçekleşebilir. Daha spesifik olarak, (a) glikoliz veya Embden-Meyerhof yoluyla glukoz gibi heksozlardan ve (b) pentoz fosfat yoluyla pentozlardan. Heksozların dönüşüm reaksiyonları pentozlarınkinden daha hızlıdır.

Dönüştürme işleminin sonunda etanol, konsantre alkol elde etmek için damıtılır ve kurutulur, katı kalıntılar ise gaz üretimi için kazanlarda yakıt olarak veya hayvancılık için yem olarak kullanılabilir [25]. Biyokütle fermantasyon sürecinin şematik bir sunumu Şekil 3.7 'de gösterilmektedir.



Şekil 3.7. Biyokütle fermantasyon şeması [25]

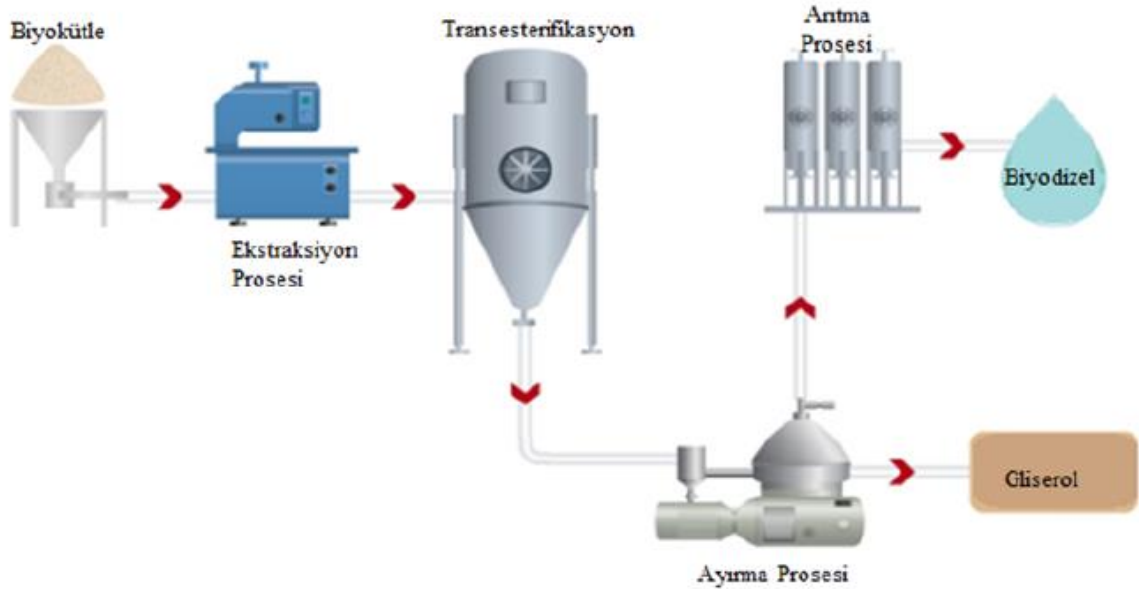
3.3. Biyokütlenin Fiziko-Kimyasal Dönüşümü

Biyokütlenin fiziko-kimyasal dönüşüm süreçleri, Şekil 3.8'de görüldüğü gibi yüksek yoğunluklu biyoyakıtların üretilmesine yol açar. Daha spesifik olarak, çeşitli bitkisel yağlar ve hayvansal yağlar, esterifikasyon ve/veya transesterifikasyon prosesleri yoluyla biyodizele dönüştürülür. Dünya çapında birinci nesil biyodizel üretiminde kullanılan başlıca bitkisel yağların %80-85'i kolza yağı ve %10-15'i ayçiçek yağıdır [41]. Atık yemeklik yağ dahil atık yağlar ve alg yağı içeren mikrobiyal yağ da sırasıyla ikinci ve üçüncü nesil biyoyakıt üretmek için kullanılabilir.

Transesterifikasyon reaksiyonu yoluyla, trigliseritler, çoğunlukla bir alkali katalizör (yani, NaOH veya KOH) varlığında sırasıyla metil veya etil alkol (fazla) kullanılarak metil veya etil esterlere (biyodizel) dönüştürülür (Denk (3.6)):



Biyodizel yenilenebilir, biyolojik olarak parçalanabilen ve toksik olmayan bir yakıttır ve fizikokimyasal parametreleri dizelinkilere çok yakındır. Yüksek oksijen içeriği ve yüksek yağlama özellikleri gibi bazı benzersiz özellikler, dizel motorlarda biyodizelin verimli yanmasını sağlar. Gliserol (veya gliserin) ile ilgili olarak, atık olarak değerlendirmek yerine, gıda ve ilaç gibi çeşitli endüstrilerdeki uygulamalarla çeşitli katma değerli bileşiklere dönüştürülebilir [25].



Şekil 3.8. Biyokütlenin fiziko-kimyasal dönüşüm şeması [25]

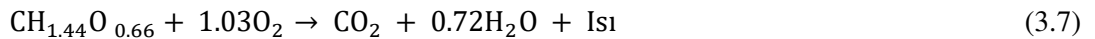
3.4. Termokimyasal Dönüşüm İşlemleri

Termokimyasal dönüşüm işlemi gaz, katı ve sıvı ürünleri elde etmek için gereklidir ve bu ürünlerin her biri sıcaklık, basınç, kalma süresi gibi çalışma koşullarının ayarlanmasıyla elde edilir. Yanma işlemi, 900 °C'nin üzerinde çok yüksek bir sıcaklığın ve çok fazla oksijenin ısı ve enerji ürettiği ekzotermik bir reaksiyondur. Biyokütlenin direkt yanması süresince çok sayıda karbon emisyonu ve diğer kirleticiler serbest kalır [42]. Piroliz işlemi, oksijensiz ortamda 300°C sıcaklıkta başlar ve bu işlem endotermik bir reaksiyondur. Piroliz reaksiyonlarının ana ürünleri biyokömür, biyo-yag ve sentez gazıdır [43]. Torrefaksiyon işlemi, piroliz işlemine benzer, ancak hafif piroliz olarak bilinen oksijensiz bir ortamda düşük sıcaklık aralığında ve atmosferik basınçta yürütülür [36]. Hidrotermal sıvılaştırma işleminin ana bileşeni sudur. Hammaddeyi sıvı ürünlere dönüştürmek için sıcak, basınçlı su kullanılır. Bu reaksiyon 280–370 °C 'de ve 10-25 MPa arasında gerçekleştirilir. Gazlaştırma işleminde orta miktarda oksitleyici ajan (yani oksijen) kullanılır ve 700–900°C sıcaklık aralığına kadar ısıtılır. Bu işlemin ana ürünü sentez gazıdır. Termokimyasal dönüşüm teknolojileri tarımsal kalıntılar, orman kalıntıları, gıda endüstrisi atıkları ve algler gibi besleme yönünden bazı avantajlara sahiptirler. Farklı ürün türleri, fosil yakıt ürünlerine alternatif olarak çeşitli biyoyakıtlara ve kimyasallara dönüştürülebilir [44].

3.4.1. Yanma

Yanma, yakıtın oksijen tarafından yakılması (oksidasyon) işlemidir. Ekzotermik işlem süresince ışık ve ısı üretimi eşlik eder. Suyun buharlaşması ve kimyasal reaksiyon gibi bir dizi fiziksel süreci içerir. Tam yanma sırasında, besleme stoğu su buharına ve CO₂'e dönüşürken tamamlanmamış yanma sırasında karbon monoksit (CO) yayılır.

Yakma işlemine giren biyokütle besleme stoğu, odun kütükleri, odun briketleri, peletler, odun yongaları, odun talaşı, ağaç kabuğu, kanalizasyon çamuru ve otsu biyokütle olabilir [45]. Hava-yakıt oranı, tam yanma elde etmek için yeterince ayarlanmalıdır. Çünkü zayıf hava, biyokütle parçacıklarının eksik oksidasyonuna yol açar. Öte yandan, fazla miktarda hava yanma sıcaklığını düşürür. Hammadde yanması için hesaplanan denklem 3.7'de gösterilmiştir:



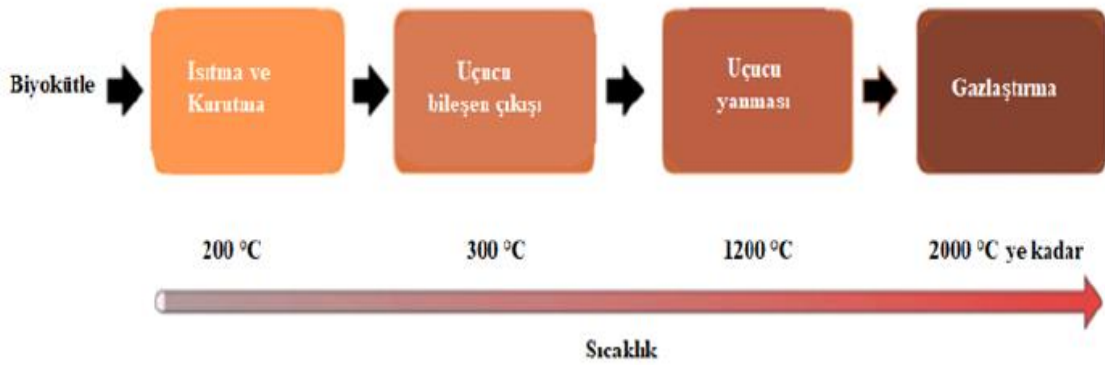
Yanma işlemi Şekil 3.9'da görüldüğü gibi kurutma, buharlaştırma, uçucu madde yanması ve gazlaştırma olmak üzere dört adımdan oluşur [46].

(i) Kurutma: Biyokütle ısı verilmesi nemin uzaklaştırılması için zorunlu bir adımdır. Bu endotermik adım sırasında, suyun buharlaşması yaklaşık olarak 200°C sıcaklıkta gerçekleşir. Organik malzeme çoğunlukla susuz hale gelir ve biyokütle iyi kurutulur. Su buharı, gazlaştırma sırasında dönüşümü artırmaya yardımcı olur.

(ii) Uçucu madde çıkışı: Isı nedeniyle, organik materyalin büyük makro molekülleri daha küçük kimyasal moleküllere parçalanır. Esas olarak uçucu bileşikler, havanın olmadığı durumda ısı etkisiyle oluşur. Odun birçok bileşenden oluşur ve her bileşenin kendi ayrışma sıcaklığı vardır. Her uçucu gazın türü ve miktarı esas olarak sıcaklığa ve kalış süresine bağlıdır.

(iii) Uçucu maddenin yanması: H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , N_2 , su buharı gibi uçucu bileşikler ve char yanar.

(iv) Gazlaştırma: Su buharı, CO_2 ve diğer uçucu organik maddeler buharlaştıktan sonra, 700 ve 1500 °C civarında yüksek sıcaklıklarda oksijen eklenerek, karbon ve gaz halindeki bileşikler tamamen yakılır [47].



Şekil 3.9. Biyokütle partiküllerinin yanma basamakları [46]

3.4.2 Piroliz

Piroliz işlemi, son zamanlarda sıvı yakıt üretme yöntemi olarak büyük ilgi görmüştür. Biyokütlenin ısıya dönüştürülmesi sırasında CO_2 ve diğer kirleticilerin üretilmesinin yanma sürecinin doğasına göre, piroliz işlemi, biyokütle dönüşümü için daha yeşil bir süreç olarak kabul edilir. Pirolizde, hammadde (350–550°C) sıcaklık aralığında inert bir ortamda ısıtılır ve daha sonra organik materyalleri termal olarak ayrıştırmak için (700–800°C)'ye yükseltilir [46]. Uzun biyokütle zincirleri, biyokömür, biyo-yag ve sentez gazı oluşturan daha küçük zincirlere parçalanır. Ürünlerin verimi biyokütle bileşimine bağlıdır. Biochar, piroliz işleminden bazı kalıntılar içeren dönüştürülmemiş bir hammaddedir; ayrıca ısı elde etmek için yakılabilir. Biyo-yag esas olarak yoğunlaştırılmış piroliz işleminde oluşan yoğunlaşabilir buharlardır. Sentez gazı, CO , CO_2 ve CH_4 gibi kalıcı gazlar olan yoğunlaşmayan gazlardır [48]. Bu yoğunlaşmayan gazlar ısı üretmek için kullanılır.

Çeşitli çalışma koşulları (basınç, sıcaklık, kalma süresi, soy gaz tipi/akış hızı ve reaktör tipi) esas olarak piroliz reaksiyonunun hızını kontrol eder ve bu nedenle her ürünün oluşum mekanizması ve veriminde çok önemli bir role sahiptir. Piroliz üç ana tipe ayrılabilir; (i) yavaş

piroliz, (ii) hızlı piroliz ve (iii) flaş piroliz. Tablo 3.1'de esas olarak sıcaklığa ve kalma süresine bağlı olarak piroliz tipleri verilmiştir.

Yavaş piroliz

Yavaş piroliz sırasında, besleme stoğu düşük bir sıcaklıkta ve ısıtma hızında ısıtılır ve bu işlem, saatlerden günlere kadar sürebilir. Yavaş piroliz işlemi sırasında, biyokütle molekülleri bazı repolimerizasyon ve rekombinasyon reaksiyonlarından geçer. Uzun yıllar boyunca, diğer bazı sıvılarla birlikte ana ürün olarak biyochar üretmek için yavaş piroliz kullanılmıştır. Aseton, metanol ve asetik asit gibi sıvılar üretilebilir [49]. Yavaş piroliz, uzun işlem süresi ve daha fazla enerji gereksinimi nedeniyle bazı sınırlamalara sahiptir [50].

Hızlı piroliz

Hızlı piroliz için, daha yüksek ısıtma hızları ve daha kısa kalma süreleri ile yavaş pirolize kıyasla daha yüksek bir sıcaklık kullanılır. Hızlı piroliz ürünleri biyo-yag ve biyogazdır. Hızlı pirolizin depolama, nakliye kolaylığı ve daha kullanışlı ürünlere yükseltme gibi birçok avantajı vardır. Hızlı piroliz işlemi, yüksek enerji verimliliğine sahip düşük maliyetli bir işlemdir [51].

Flaş piroliz

Biyokütleyi dönüştürmek için flaş piroliz olarak adlandırılan yeni bir ileri teknik uygulanmıştır [52]. Flaş pirolizde, hammadde molekülleri, en yüksek ısıtma hızına sahip oksijensiz bir ortamda hızlı uçucu bileşen çıkışından geçer. Reaksiyon sıcaklıkları 450°C-1000°C arasında değişir ve kalma süresi çok kısadır. Hızlı piroliz, ürünlerin yaklaşık %75'den fazla biyo-yag üretim verimine sahiptir. Bu teknik, üretilen biyo-yagın aşındırıcı karakteri ve termal olmayan sabitliği gibi bazı dezavantajlarla karşı karşıyadır [53].

Temel olarak piroliz, susuzlaştırma, polimerleri monomerlere ayırma, izomerizasyon, aromatisasyon, dekarboksilasyon ve char oluşumunu içerir [54]. Bu reaksiyonlar (i) birincil ve (ii) ikincil reaksiyonlara ayrılır. Birincil reaksiyonlar, char oluşumu, polimerlerin parçalanması ve parçalanmayı içerir. Char, aromatik bileşiklerin bir araya gelmesi ve yoğunlaşması ile oluşurken, polimerlerin monomerlere parçalanması gaz halinde ürünlerin oluşmasına neden olur. Parçalanma, polimer ve monomerler arasındaki kovalent bağın parçalanması anlamına gelir. Kısa zincirli yakıt ve bazı yoğunlaşmayan gazlar oluşur, ardından kararlı reaksiyonlar olarak bilinen ikincil reaksiyonlar, istenen ürünleri belirli özelliklerle kontrol edebilir. Katı char, ikincil aşamada, önceki aşamada oluşturulan daha hafif bileşiklerin parçalanması ve yeniden birleşmesiyle oluşur.

Hem ısıtma hızı hem de reaksiyon sıcaklığı, ürün türlerini ve verimini kontrol eder. Yavaş bir ısıtma hızı ($< 10^{\circ}\text{C}/\text{dk}$) daha fazla katı oluşturur, ancak artırılmış ısıtma hızı ($> 100^{\circ}\text{C}/\text{s}$) daha hafif ürünler oluşturur. Düşük sıcaklık aralığında ($250\text{--}500^{\circ}\text{C}$ gibi) uzun zincirli polimerler çok

hızlı parçalanırken, yüksek sıcaklıklarda (450–550°C) biyo-yağ oluşumu artar ve 550°C'nin üzerinde yoğunlaştırılmayan gazlar oluşur [55].

Tablo 3.1. Piroliz tiplerinin çalışma parametreleri [56]

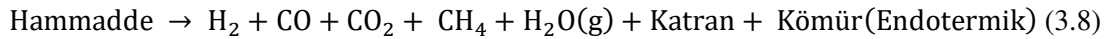
Piroliz tipi	Sıcaklık (°C)	Kalma süresi	Besleme boyutu	Katı ürünler (%ağ.)	Sıvı ürünler (%ağ.)	Gaz ürünler (%ağ.)
Yavaş	~400	Saatler/günler	Büyük	35	30	35
Hızlı	~500	5-30 s	Küçük	20	50	30
Flaş	~500	1-2 s	Çok küçük	12	75	13

3.4.3. Gazlaştırma

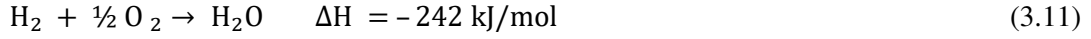
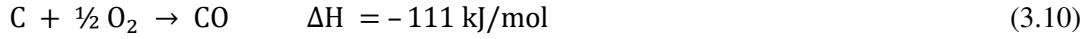
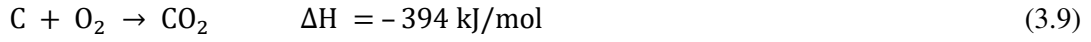
Yanma ile karşılaştırıldığında gazlaştırma, uzun zincirli polimerize biyokütle moleküllerinin oksitleyici (hava, buhar, O₂, CO₂ veya gazların bir karışımı) varlığında düşük NO_x emisyonlarıyla değerli kimyasallara ayrıştığı endotermik bir reaksiyondur. Sıvı ve gaz yakıtlar, gazlaştırma işleminin başlıca ürünleridir. Bu ürünlerin nakliyesi ve daha sonraki kullanımlar için depolanması kolaydır. Gazlaştırma işlemi kurutma, piroliz, oksidasyon ve indirgeme reaksiyonları olmak üzere dört ana adımdan oluşmaktadır.

(i) Kurutma: Biyokütlenin susuzlaştırılması için 150°C'ye kadar ısıtılması işlemidir. Hammaddedeki nem içeriğinin azaltılması, işlemin toplam performansını artırır. Su buharı aşağı doğru hareket eder ve oksidasyon bölgesindeki gazlarla karışır [57].

(ii) Piroliz: uzun zincirli molekül bağının daha düşük moleküler ağırlıklı bileşenlere (250-700°C) ayrıldığı ağır hammaddenin termal olarak parçalanmasıdır. Bu aşamada reaksiyon işlemi gaz, sıvı ve katı ürünler oluşturabilir. Katı ürünler, kül şeklinde eser miktarda atıl malzeme ile zengin karbon içeriği olarak kabul edilebilir ve char olarak bilinen yüksek bir ısı değerine sahiptir. Piroliz gazı, eser miktarda asit ve/veya inert gaz içeren yoğunlaştırılmayan gazlardan (H₂, CO₂, CH₄, C₂, C₃) oluşur. Hammadde bileşimi, reaksiyon sıcaklığı, reaktör tipi ve kalma süresi gibi faktörler bu adımı etkileyen parametrelerdir. Piroliz mekanizması Denk. 3.8 ile tanımlanabilir [58]:



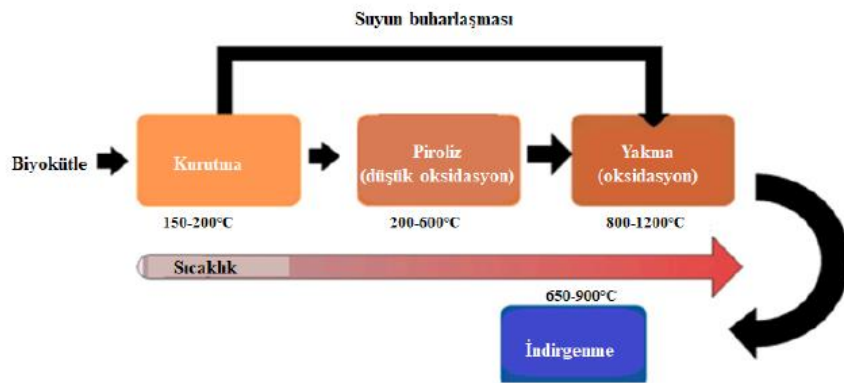
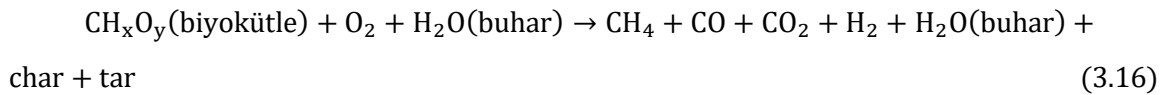
(iii) Oksidasyon: Bu işlem, gazlaştırma işlemini istenen sıcaklıkta tutmak için gereken gücü sağlar. Kısmi oksidasyon gerçekleştirmek için oksidasyon işlemi düşük oksijen konsantrasyonunda yapılmalıdır, bu nedenle basitlik için oksitlenmiş sentez gazında sadece H₂ ve char bulunduğu varsayılır. Oksidasyon adımı boyunca meydana gelen önemli reaksiyonlar şunlardır (Denk. (3.9), (3.10), (3.11))



(iv) İndirgeme: Önceki aşamaların tüm ürünleri indirgeme aşamasına dahil edilir. Nihai sentez gazı, daha önce üretilen gaz karışımının reaksiyona girmesiyle oluşturulur ve indirgeme adımında meydana gelen katı char çekirdek reaksiyonları [59](Denk. (3.12), (3.13), (3.14), (3.15)):



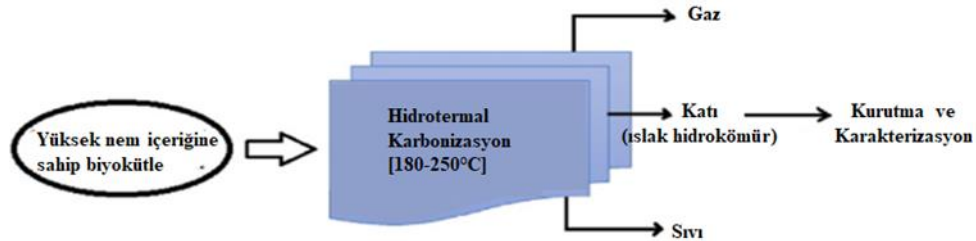
İndirgeme adımı sırasında sıcaklık, oluşan sentez gazının tipini ve kalitesini kontrol eder. Yüksek sıcaklıklar, kömürün oksidasyonunu artırır ve tar oluşumunu en aza indirir. Buna karşılık sıcaklık, kül sinterleme olasılığını artırır ve sentez gazının kalorifik değerini düşürür. İndirgeme sıcaklığı sentez gazındaki katran ve kömür içeriğini etkileyebilir. Tam ölçekte, gazlaştırma sıcaklıkları (800–1100 °C) arasındadır. Gazlaştırma yöntemi sırasında zengin oksijen ortamında sıcaklık (500–1600 °C) arasındadır. Şekil 3.10, biyokütle gazlaştırma proses adımlarını göstermektedir. Tüm gazlaştırma mekanizması Denk 3.16 ile açıklanabilir:



Şekil 3.10. Biyokütlenin gazlaştırma işlem basamakları [57]

3.4.4. Hidrotermal Karbonizasyon

Hidrotermal karbonizasyon, 180-250°C civarındaki düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilen biyочar üretimi için uygun maliyetli bir yöntem olarak kabul edilir. Hidrotermal işlem, piroliz ve gazlaştırma gibi kuru işlemlerle üretilen ürünlerden ayırt edilmesi için hidrochar olarak adlandırılır. Bu işlem sırasında biyokütle su ile karıştırılır ve kapalı bir reaktöre yerleştirilir. Stabilitayı korumak için sıcaklık yavaşça yükseltilir. Farklı sıcaklıklarda ürünler şu şekilde üretilir: 250°C'nin altındaki biyочar hidrotermal karbonizasyon olarak bilinir [60] ve 250-400°C arası biyo-yağ ve gaz halindeki ürün sentezi hidrotermal sıvılaştırma ve 400°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda CO, CO₂, H₂ ve CH₄ ürünler hidrotermal gazlaştırma olarak adlandırılır. Şekil 3.11, hidrotermal karbonizasyon sürecini göstermektedir. Hidrolize ürün, ara ürün 5-hidroksi metil furfural ve türevlerini oluşturmak için dehidrasyon, parçalama ve izomerizasyon gibi bir dizi reaksiyona girer. Ayrıca reaksiyon, hidrochar oluşturmak için kondenzasyon, polimerizasyon ve molekül içi dehidrasyon yoluyla ilerler. Ligninin yüksek moleküler ağırlığı ve karmaşıklığı, mekanizmayı karmaşık hale getirir. Lignin ayrışması, dealkilasyon ve hidroliz reaksiyonları ile başlar ve fenol, katekol, öjenol gibi fenolik ürünlerle sonuçlanır [61]. Son olarak, ara ürünlerin yeniden polimerizasyonu ve çapraz bağlanmasıyla karbon üretilir. Sıvı fazda çözünmeyen lignin bileşenleri, piroliz reaksiyonuna benzer şekilde hidrochar'a dönüştürülür.



Şekil 3.11. Hidrotermal karbonizasyon prosedürü [61]

3.4.5. Sıvılaştırma

Sıvılaştırma, orta sıcaklıkta ve yüksek basınçta (10-25 MPa) su içinde 280 ile 370°C'de gerçekleştirilen bir biyokütle dönüştürme işlemidir. Ham petrole benzer sıvı biyolojik partiküllerin yanı sıra diğer gazlı, sulu ve kıatı yan ürünler de üretilir [25]. Elde edilen ürün, yüksek ısı ve düşük oksijen içeriğine sahiptir, bu da onu kimyasal olarak kararlı bir yakıt haline getirir. Sıvılaştırmanın temel amacı, yüksek (H/C)_{atomik} oranına sahip yağ elde etmektir. Bu tür dönüştürme için, kullanılan hammaddeye bağılı olarak iki işlem ayırt edilir: lignoselülozik biyokütlenin (kuru besleme stoğı) sıvılaştırılması ve alg biyokütlesinin (ıslak besleme stoğı) sıvılaştırılması. Her iki durumda da hammadde, odunsu biyokütle kirleticilerinin uzaklaştırılması

ve reaktöre kolay pompalanması için partiküllerin boyutunu azaltan (alkali işleme ile) kararlı bir süspansiyon elde edilmesi dahil olmak üzere ön işleme tabi tutulur.

Genel olarak, en yaygın proses, yaklaşık 350°C sıcaklıkta ve 150 bar basınçta yaklaşık 15 dakika süreyle işlenen lignoselülozik biyokütlenin kullanımını içerir. Bu proses koşulları altında, CO₂ gaz fazı, katı kalıntılar, biyolojik ham madde ve az miktarda sulu faz üreten kendiliğinden faz ayrımı meydana gelir. Elde edilen katı fazlı malzeme doğrudan biyoyakıt veya gübre olarak kullanılabilir. Sulu faz, su gerektiren işlemler veya anaerobik sindirim için bitki içinde kullanılabilir. Üretilen düşük oksijenli biyolojik ham madde, ticari gelişim için daha fazla rafine edilmesini gerektirir [25].

3.5. Torrefaksiyon

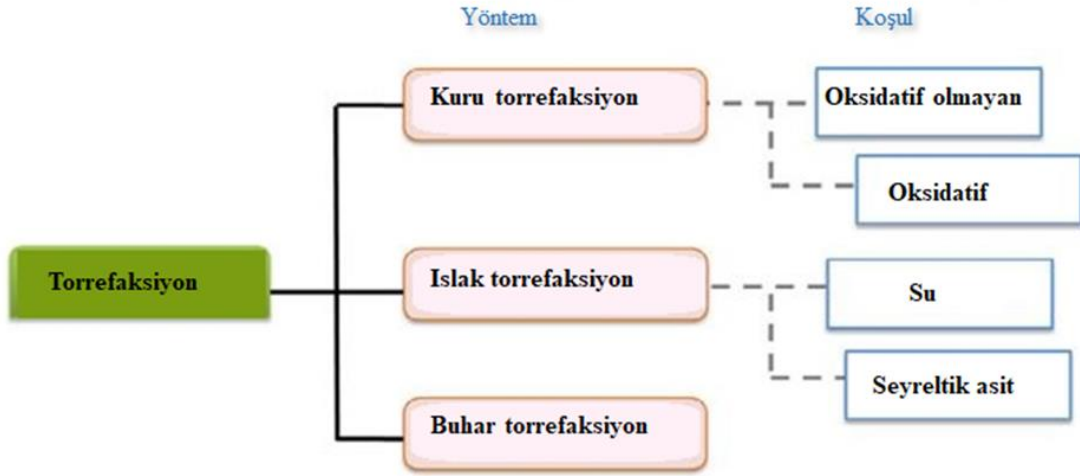
Torrefaksiyon inert atmosfer altında 200°C ile 300°C sıcaklık aralığında gerçekleştirilen termal bir ön işlemdir. Torrefaksiyon adı kahve çekirdeklerinin kavrulmasından alınmıştır ancak kavrulma işlemi daha düşük sıcaklıkta oksijen ortamında gerçekleştirilir. Bununla birlikte, biyokütle üzerindeki mekanik etkilerinin, daha sonra kırılğan yapıları olan kahve çekirdekleri üzerindeki etkisine benzer olduğu varsayılmaktadır. Torrefaksiyon yavaş ve hafif piroliz olarak da adlandırılabilir. Torrefaksiyonun birçok eş anlamı vardır. Bazı örnekler kavurma, yavaş ve hafif piroliz, odunun pişirilmesi ve yüksek sıcaklıkta kurutmadır. Torrefaksiyon, pirolizin ilk bozunma reaksiyonlarının bir kısmını kapsadığından, özellikle piroliz ile bağlantı kurmak kolaydır.

Pirolize benzer şekilde torrefaksiyonun ana ürünü char'laşmış kalıntı (veya char) olarak adlandırılan katı fazdır. Torrefaksiyon alanında, katı ürün aynı zamanda sıklıkla torrefiye odun veya torrefiye biyokütle olarak da adlandırılır. Pirolize işleminde olduğu gibi torrefaksiyon sırasında biyokütlenin kimyasal yapısı değişir. Bazıları oda sıcaklığında sıvı (yoğuşabilir) olan çeşitli uçucu (ayırışma) ürünlerin oluşumuna yol açar. Kütle olarak char dışındaki önemli reaksiyon ürünleri karbondioksit, karbon monoksit, su, asetik asit ve metanoldür. Yoğunlaşmadan sonra sıvı ürünler kendilerini sarımsı bir sıvı olarak gösterir. Tüm bu katı olmayan reaksiyon ürünleri, işlenmemiş biyokütleyle kıyasla nispeten daha fazla oksijen içerir. Bu nedenle, torrefiye biyokütlenin O/C oranı, işlenmemiş biyokütleden daha düşüktür, bu da katı ürünün kalorifik değerinde bir artışa neden olur [62].

3.5.1. Torrefaksiyonun Sınıflandırması

Torrefaksiyon işleminin amacı, biyokütlenin kalitesini yükseltmek ve daha kaliteli katı yakıtlar üretmektir. Bu amacı gerçekleştirmek için, biyokütle, kuru ve ıslak torrefaksiyon olarak adlandırılan koşullar altında torrefiye edilir. Kuru torrefaksiyon işleminde, biyokütle, sıcaklığın

normalde 200°C ile 300°C arasında olduğu oksidatif olmayan (inert) veya oksidatif atmosferlerde yakılabilir. Buna karşılık, ıslak torrefaksiyon da biyokütlenin kalitesi, 180-260°C sıcaklıklarda su ve seyreltik asit çözeltileri ile yükseltilir. Yukarıda bahsedilen iki yönteme ek olarak, buharla torrefaksiyon işlemi ile de biyokütlenin özellikleri geliştirilebilir. Torrefaksiyon yöntemlerinin sınıflandırılması Şekil 3.12’ de gösterilmektedir [7].



Şekil 3.12. Torrefaksiyonun sınıflandırılması [7]

Kuru Torrefaksiyon

Oksidatif olmayan torrefaksiyonda, taşıyıcı gazlar olarak azot ve karbon dioksit kullanılmaktadır. Azot termal olarak ön işleme tabi tutulduklarında biyokütle ürünlerini sürüklemek için en yaygın olarak kullanılan taşıyıcı gazdır. Oksidatif torrefaksiyon ile ilgili olarak, biyokütleyi ön işleme tabi tutmak için taşıyıcı gazlar olarak hava, baca gazı ve farklı oksijen konsantrasyonları içeren diğer gazlar kullanılarak girişimlerde bulunulmuştur. Oksijenin varlığı ve termal bozunmada meydana gelen ekzotermik reaksiyonlar nedeniyle, oksidatif torrefaksiyon, oksidatif olmayan torrefaksiyona göre daha yüksek bir reaksiyon hızına sahiptir ve bu nedenle torrefaksiyon süresi daha kısadır. Biyokütleyi torrefiye etmek için hava veya baca gazı kullanmak, havadan oksijenin ayrılması işlemini gerektirmediğinden işletme maliyetlerini azaltabilir. Düşük oksijen konsantrasyonları (<%6 hacim) ile birlikte bir sürüklenme gazı tarafından torrefiye edilen biyokütlenin yakıt özellikleri, azot ile torrefiye edilen biyokütleyle yakındır. Bununla birlikte, oksidatif torrefaksiyondan elde edilen katı madde verimi oksidatif olmayan torrefaksiyon ile karşılaştırıldığında daha düşüktür [63]. Aynı zamanda, 300°C'lik sıcaklık altında artan oksijen konsantrasyonu ile birlikte, torrefiye biyokütlenin üst ısı değerinin azaldığı belirlenmiştir [64]. Oksidatif ve oksidatif olmayan torrefaksiyonun karşılaştırılması Tablo 3.2’de verilmiştir.

Tablo 3.2. Oksidatif ve oksidatif olmayan torrefaksiyon işleminin karşılaştırılması [7]

Oksidatif olmayan torrefaksiyon	Oksidatif torrefaksiyon
<i>Avantajları</i>	
Daha yüksek katı ve enerji verimi Sıcaklık kontrolü daha kolay	Daha düşük işletme maliyeti (N ₂ ayırma maliyeti yok) Daha düşük ısı kaynağı. Daha hızlı reaksiyon hızı
<i>Dezavantajları</i>	
Daha yüksek ısı gereksinimi Daha düşük reaksiyon hızı N ₂ gazının havadan ayrılması işlemi	Daha düşük katı verimi ve enerji verimi Sıcaklık kontrolü daha zor

Islak Torrefaksiyon

Su ve seyreltik asit gibi ıslak ortamlarda biyokütleden katı ürün üretmek için uygulanan ön işlemdir. Üretilen katı ürüne “hidrochar” denir. Sıcak basınçlı su veya hidrotermal ortamda torrefiye edilen biyokütle için, sıcaklık 180°C'nin altında olduğunda sıvı suda önemli bir biyokütle reaksiyonunun meydana gelmediği belirtilmiştir. Sonuç olarak, ıslak torrefaksiyon işlemi, 180°C ile 260°C sıcaklık aralığında 5 ila 240 dakika arasında yürütülür [65]. Suyun sıcaklığının artmasıyla, dielektrik sabiti, iyon ürünleri, yoğunluk, viskozite ve difüzyon dahil olmak üzere özellikleri önemli ölçüde değişecektir. Bu değişiklikler, sıvı veya sulu faz altında biyokütlenin bozulmasına elverişlidir. Bu nedenle, ıslak torrefaksiyon genellikle kritik altı duruma yakın koşullar altında yürütülür. Ayrıca, ıslak torrefaksiyonun performansını arttırmak için sıvı suya sülfürik asit, asetik asit ve lityum klorür gibi diğer maddeler eklenir. Biyokütle, sıcak basınçlı suda bozunduğunda, çözeltiye bazı uçucu asitler salınır, bu da torrefaksiyon sürecini daha da geliştirir. Örneğin, işlem sıcaklığı 180°C'ye yükseldiğinde, humin oluşumu için birincil öncüler olarak aldehitler ve furfural türevleri oluşacak ve bu da katı ürünlerin artmasına neden olacaktır [66]. Islak torrefaksiyon işleminin sulu oramda yürütülmesi nedeniyle kanalizasyon çamuru, gübre ve diğer ıslak biyokütlenin ıslak torrefaksiyonda hammadde olarak kabul edilebileceğini gösterir. Aynı zamanda, kuru torrefaksiyon ile karşılaştırıldığında, ıslak torrefaksiyon benzer kütle verimi ile daha yüksek enerji yoğunlaşması elde edilebilir. Enerji tüketimi açısından, ıslak torrefaksiyon ön kurutma gerektirmez, bu nedenle kuru torrefaksiyon ile karşılaştırıldığında numune almada daha fazla enerji tasarrufu sağlar.

Kuru ve ıslak torrefaksiyon arasındaki bir diğer belirgin fark, kalitesi yükseltilmiş biyokütlerdeki kül içeriğidir. Kül, kuru torrefaksiyon sırasında inert malzeme olarak kabul edilir, böylece ürünün kül içeriği, torrefaksiyon sonrasında orantılı olarak artar. Bununla birlikte, ıslak torrefaksiyon yoluyla ön işleme tabi tutulursa biyokütlerdeki kül içeriği azalır. Bu durum kül içindeki minerallerin sulu fazda çözünmesine bağlıdır. Katı ürünlerdeki azaltılmış kül içeriği, hidrokömür dönüştürme işlemleri sırasında aglomerasyon, tortulaşma, korozyon, kirlenme ve cüruf oluşumu gibi olası sorunları önleyebilir.

Buhar Torrefaksiyon

Kuru ve ıslak torrefaksiyon dışında, buharla torrefaksiyon aynı zamanda biyokütleyi torrefiye etmek için yüksek sıcaklık ve yüksek basınçlı buhar patlaması kullanan bir işlemdir [67]. Buhar torrefaksiyonu başlangıçta biyoetanol üretmek için kullanılmıştır. İşlem, yüksek basınçlı ve yüksek sıcaklıktaki buharın lignoselülozik beslemenin yapıldığı kapalı bir ortamda genellikle 200-260°C sıcaklıklarda ve 5-10 dakikalık bir işlem süresinde gerçekleştirilir. Basınç, lignoselülozik matrisin şişmesine ve hafif bir besleme stoğu kaybıyla birlikte tek tek liflerin ayırmasına neden olur [68]. Biyokütledeki düşük moleküler ağırlıklı uçucu bileşenler buhar patlaması sırasında çıkar ve ürünün kalorifik değeri ve karbon içeriği artarken ortalama parçacık boyutu, yığın yoğunluğu ve denge nem içeriği azalır. Buharla torrefaksiyon işlemi, kuru torrefaksiyon işlemine kıyasla çok daha düşük sıcaklıklarda ve daha kısa işlem sürelerinde kalorifik değer, karbon içeriğinin ve hidrofobikliğin artırılmasına olanak sağlaması gibi yararları da sahiptir. Ayrıca, buharla torrefaksiyon işleminden elde edilen peletler, işlem görmemiş peletlerden daha esnek ve daha yüksek mekanik dayanıma sahiptir. Bununla birlikte, işlem görmemiş biyokütleden yapılan peletlerle karşılaştırıldığında, buharlı torrefaksiyondan pelet yapmak için daha yüksek enerji talebi gerekir ve peletleri kalıptan çıkarmak için daha fazla enerji gerekir. Çalışma koşullarının yanı sıra avantaj ve dezavantajları da dahil olmak üzere kuru, ıslak ve buharlı torrefaksiyon arasındaki karşılaştırma Tablo 3.3. de özetlenmiştir [7].

Tablo 3.3. Kuru, ıslak ve buhar torrefaksiyonun karşılaştırılması [7]

	Kuru torrefaksiyon	Islak torrefaksiyon	Buhar torrefaksiyon
Çalışma koşulları	200-300°C 10-240 dak 1 atm	180-260°C 5-240 dak 1-200 atm	200-400 °C 5-120 dak 1-40 atm
Avantajları	Daha kolay kullanım Sonradan kurutma yok Sürekli üretim	Daha düşük reaksiyon sıcaklığı Islak biyokütleye uygun Ön kurutma yok Sıvılardaki yan ürünler Hidrokömürde daha düşük kül içeriği	Islak biyokütleye uygun Ön kurutma yok Daha yüksek peletlenebilirliğe sahip katı ürün
Dez avantajları	Ön kurutma Biyokömürde daha yüksek kül içeriği	Sonradan kurutma Yüksek basınçta çalışma İnorganik tuzlarla reaktörün korozyonu Sürekli üretimde zorluk	Daha yüksek enerji tüketimi Yüksek basınçta çalışma

3.5.2. Torrefaksiyon İşlemi İle Biyokütlenin Özelliklerindeki Değişim

Yukarıda bahsedildiği gibi birkaç çeşit torrefaksiyon süreci vardır. Bununla birlikte, oksidatif olmayan torrefaksiyon, katı biyokütlenin ön işleme tabi tutulması için kullanılan başlıca

yöntemdir ve endüstride uygulanması için yüksek bir potansiyele sahiptir. Oksidatif olmayan torrefaksiyon işlemi Şekil 3.13’de görüldüğü gibi beş aşamaya ayrılır: (1) ilk ısıtma; (2) kurutma; (3) kurutma sonrası ve ara ısıtma; (4) torrefaksiyon ve (5) soğutma, [7]

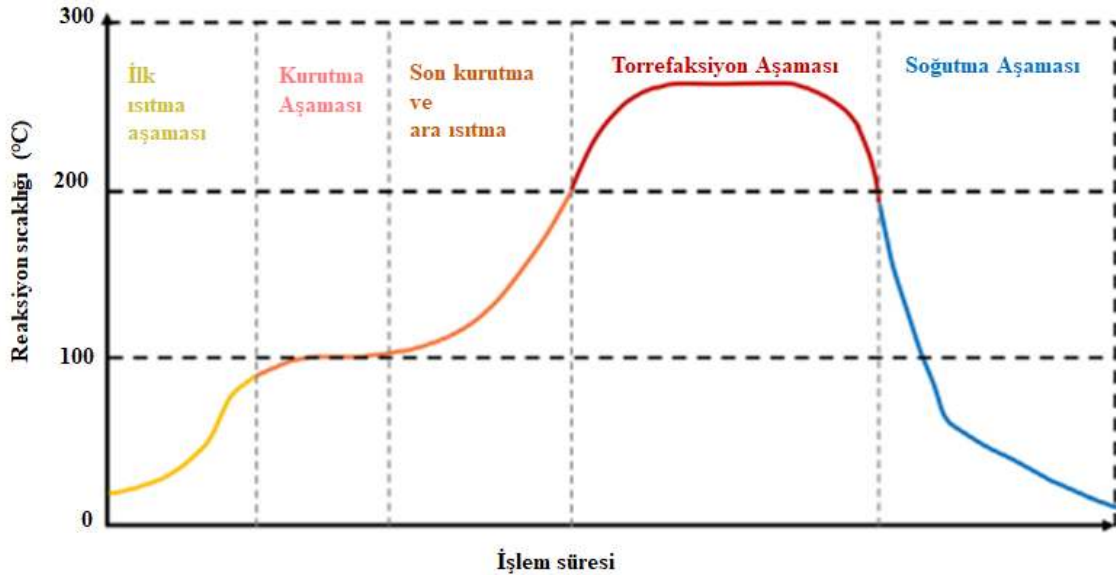
İlk ısıtma aşamasında, biyokütle, kurutma aşamasının istenen sıcaklığına ulaşana kadar ısıtılır. Bu arada biyokütlenin içindeki nem bu aşamanın sonunda yavaş yavaş buharlaşır.

Kurutma aşamasında, kritik nem içeriğine ulaşılana kadar sıcaklık sabit tutulurken, biyokütlenin serbest suyu sabit bir oranda buharlaştırılır. Kritik nem içeriğine ulaşıldığında suyun buharlaşma hızı azalmaya başlar.

Kurutma sonrası ve ara ısıtma aşamasında, biyokütle 200°C'ye ısıtılır. Kütle ve ısı transferine karşı direnç biyokütle parçacıklarının içindeyken, fiziksel olarak bağlı su uzaklaştırılır. Bu aşamanın sonunda biyokütle neredeyse su içeriğinden arındırılmıştır. Hafif organik bileşiklerin buharlaşmasının bir sonucu olarak bu aşamada bir miktar kütle kaybı beklenebilir.

Torrefaksiyon aşaması, bir ısıtma periyodu ve bir soğuma periyodu içerir. Reaksiyon sıcaklığı 200°C'yi aştığında biyokütle torrefiye olur. Bu aşama, torrefaksiyon sıcaklığı adı verilen sabit sıcaklık altında yapılır. Uçucu bileşenlerin salınımı ısıtma periyodu sırasında başlar, sabit sıcaklık periyodu boyunca devam eder ve soğutma periyodu sırasında veya sonrasında durur.

Soğutma aşamasında, torrefiye ürünün sıcaklığı 200°C'den oda sıcaklığına veya istenen nihai sıcaklığa soğutulur. Bu süre boyunca kütle kaybı olmazken, adsorbe edilen reaksiyon ürünlerinin bir miktar buharlaşması meydana gelebilir.

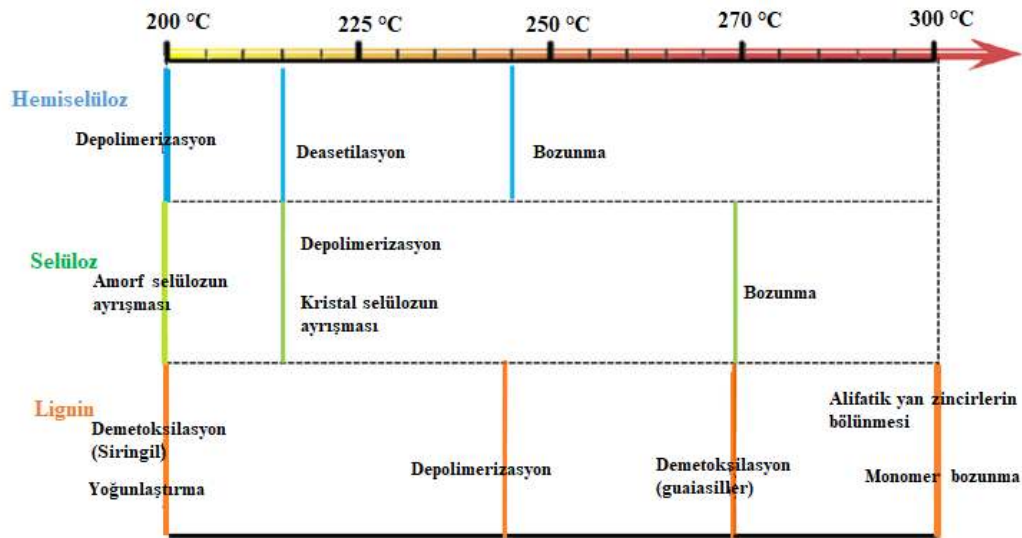


Şekil 3.13. Kuru torrefaksiyon aşamaları [7]

Daha önce açıklandığı gibi, ham biyokütle şu özellikleriyle bilinir: (1) higroskopik doğası; (2) yüksek nem içeriği ve yüksek atomik H/C ve O/C oranları; (3) düşük kalorifik değer; (4) zayıf

öğütülebilirlik; (5) büyük hacim veya düşük kütle yoğunluğu; (6) daha yüksek biyolojik bozulma; ve (7) homojen olmama. Son araştırmalar, katı biyokütle torrefaksiyon işlemi uygulandığında ham biyokütlenin yukarıda belirtilen dezavantajlarının üstesinden gelinebileceğini göstermektedir. Başka bir deyişle, torrefiye biyokütle aşağıdaki özelliklere sahiptir: (1) daha yüksek hidrofobiklik veya su direnci; (2) daha düşük nem içeriği ve atomik H/C ve O/C oranları; (3) daha yüksek kalorifik değer; (4) daha iyi öğütülebilirlik; (5) yoğunlaştırma (peletleme) işlemi uygulanırsa daha yüksek kütle ve enerji yoğunlukları; (6) daha düşük biyolojik bozulma; ve (7) biyokütlerde daha yüksek homojenlik.

Torrefaksiyon sırasında biyokütle özelliklerindeki değişiklik, bazı reaksiyon mekanizmalarına atfedilir. Bu mekanizmalar, hemiselülozların dehidroksilasyonunu, ksilan içeren hemiselüloz polimerlerinin deasetilasyonunu ve dekarboksilasyonunu, selülozun kısmi depolimerizasyon ve demetoksilasyonu (selüloz makro-fibrillerinin kısılması) ve lignini içerir. Biyokütlenin termal bozunmadan meydana gelen kütle kaybı biyokütleden karbonun, hidrojenin ve oksijenin giderilmesi ile sonuçlanır [69]. Biyokütlenin torrefaksiyonu sırasında meydana gelen ilgili mekanizmalar ve sonuçta ortaya çıkan özelliklerdeki değişiklik, Şekil 3.14 ve Tablo 3.4' de açıklanmıştır.



Şekil 3.14. Biyokütlenin torrefaksiyonu sırasında meydana gelen reaksiyon mekanizmaları [7]

Lignoselülozik biyokütlenin torrefaksiyonu, farklı sıcaklık aşamalarında hemiselülozun, selülozun ve ligninin bozunmasını içerir. Biyokütle, dehidrasyon ve hafif uçucuların uzaklaştırılması nedeniyle başlangıçta 150 ila 200°C'de bozunur [70]. Sıcaklık 200°C'ye ulaştığında, deasetilasyon ve depolimerizasyon reaksiyonları dahil olmak üzere hemiselülozların bozunması meydana gelir. Deasetilasyon, düşük dereceli karbonhidratların daha fazla

depolimerizasyonunun yanı sıra ligninde yoğunlaşma ve bozunmayı katalize edecek olan asetik asit oluşumuna yol açar. Selülozun amorf fazı, biyokütlenin nispi kristalliliğini arttırmak için yaklaşık 200°C'de ayrılmaya başlarken, selülozun kristal fazı ayrılmaya başlar ve selülozun depolimerizasyonu 270°C'den daha yüksek sıcaklıklarda meydana gelir.

Lignin, hemiselüloz ve selüloza göre karmaşık ve büyük bir yapıya sahiptir. Lignin, üç temel birimden oluşan amorf üç boyutlu bir polimerdir; bunlar sırasıyla p-hidroksifenil (H), guaiasil (G) ve siringil (S) birimleridir [71]. Biyokütlenin torrefaksiyonu sırasında, ligninin yumuşaması 160-190°C'de başlar, α ve β -aril-alkileter bağlarının ayrılması 150°C ile 300°C arasında meydana gelir ve alifatik yan zincirlerin bölünmesi yaklaşık 300°C'de meydana gelir. Bağların bölünmesi, metoksil gruplarının (demetoksilasyon olarak da adlandırılır) ayrışmasına yol açar. Önemli depolimerizasyon, reaksiyon sıcaklığı 300°C'nin üzerinde olduğunda meydana gelir.

Tablo 3.4. Torrefaksiyon öncesi ve sonrası biyokütlenin fizikokimyasal dönüşümü ve özellik değişimleri [7]

Ham biyokütle	Fizikokimyasal dönüşümler	Torrefiye biyokütlenin özelliği
Yüksek nem içeriği	Dehidrasyon	Düşük nem içeriği
Higroskopik	Dehidrasyon Dehidroksilasyon Amorf selülozun ayrışması Gözeneklerde apolar tar	Hidrofobik
Daha yüksek O/C ve H/C oranı	Daha az ölçüde dekarbonizasyon Dehidrojenasyon Deoksijenasyon Deasetilasyon Demetoksilasyon Uçucu madde giderimi	Daha düşük O/C ve H/C oranı
Düşük kalorifik değer	Dehidrasyon Karbonizasyon Dehidrojenasyon Deoksijenasyon Dehidroksilasyon	Daha yüksek kalorifik değer
Zayıf öğütülebilirlik	Hemiselüloz bozunması	Geliştirilmiş öğütülebilirlik
Daha yüksek biyolojik bozunma ve zayıf depolanabilirlik	Hemiselüloz ayrışması Lignin modifikasyonu	Daha düşük biyolojik bozunma ve daha yüksek depolanabilirlik

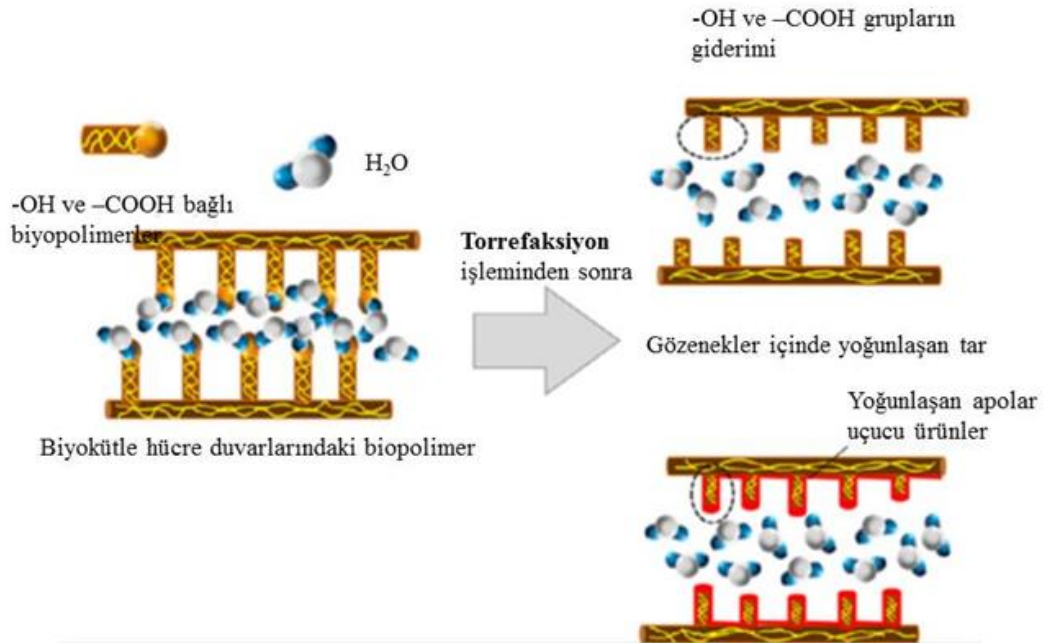
Renk değişimi

Hammaddenin rengi, hammadde termal olarak bozulduğunda değişen sezgisel bir göstergedir. Biyokütlenin renk değişimi, torrefaksiyon koşullarına bağlıdır. Biyokütlenin kahverengiden siyaha renk değişiminin 150-300°C sıcaklık aralığında gerçekleşir. Bu öncelikle, torrefaksiyondan sonra kimyasal bileşimdeki değişikliklerden kaynaklanır. İşlem görmüş biyokütlerdeki renk değişimi çeşitli reaksiyonlara bağlanabilir. İlk olarak, hemiselülozların

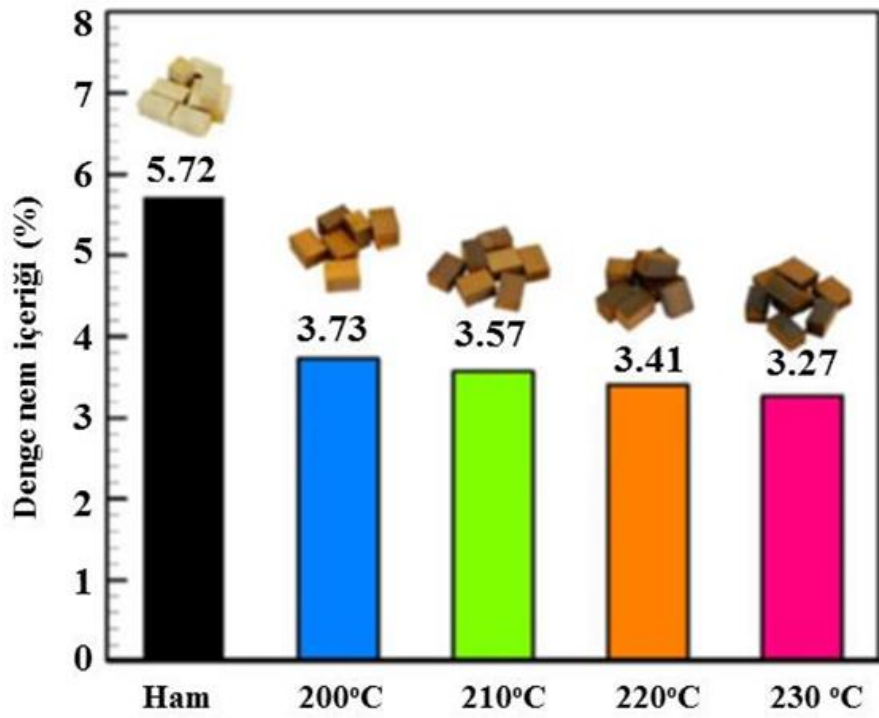
ayrışması farklı renklerde yan ürünler üretir. İkinci olarak, torrefiye biyokütlenin renk değişiminin hızlanması, kinonlar gibi oksidatif ürünlerin oluşumuna neden olan lignindeki β -O-4 eter bağlarının ve lignindeki aromatik metil gruplarının bölünmesinden kaynaklanan kondenzasyon ve çapraz bağlanma reaksiyonlarına bağlanır. Üçüncüsü, termal bozunmada polisakkaritler (amino asitler, şekerler ve fenolik bileşikler gibi) arasındaki enzim aracılı (Maillard) reaksiyonlardan meydana gelir. Son olarak, ekstraktifler (odunsu biyokütlerde) ile atmosfer arasındaki oksidatif reaksiyonlar, torrefaksiyon sürecinde tetiklenir. Bu renk değişimi aynı zamanda, torrefaksiyon sırasında odun yüzeyinde meydana gelen kısmi karbonizasyona da işaret eder [7].

Higroskopikliğe hidrofobikliğe dönüşümü

Ham biyokütle, suyu kolayca emebilen hücre duvarı bileşenlerinin doğal hidroksil gruplarına hidrojen bağlı olması nedeniyle higroskopiktir. Biyokütlenin normal nem içeriği, depolama süresine, hasat zamanına, türüne, depolama koşullarına (sıcaklık ve nem gibi) ve depolama konumuna (iç/dış mekan) bağlı olarak ağırlıkça %30 ila %60 arasında değişir. Fourier Transformation Infrared (FTIR) analizi, ham biyokütlenin hidroksil gruplarının, biyokütlerdeki hemiselülozların ve selülozun dehidrasyon ve dehidroksilasyon reaksiyonları yoluyla kısmen yok edileceğini ileri sürer. Bu hidrofobik özellik, torrefiye biyokütlenin denge nem içeriğinde şiddetli azalma ile sonuçlanan hidrojen bağı içeriğini azaltır. Emilen suyun azaltılması biyokütle dayanıklılığını artırır. Biyokütlenin higroskopik yapısının hidrofobik yapıya dönüşme mekanizması Şekil 3.15’de ve denge nem içeriğindeki değişim Şekil 3.16’da görülmektedir.



Şekil 3.15. Biyokütlenin ısıtılma işleminden higroskopik dönüşümüne neden olan mekanizmalar [7]



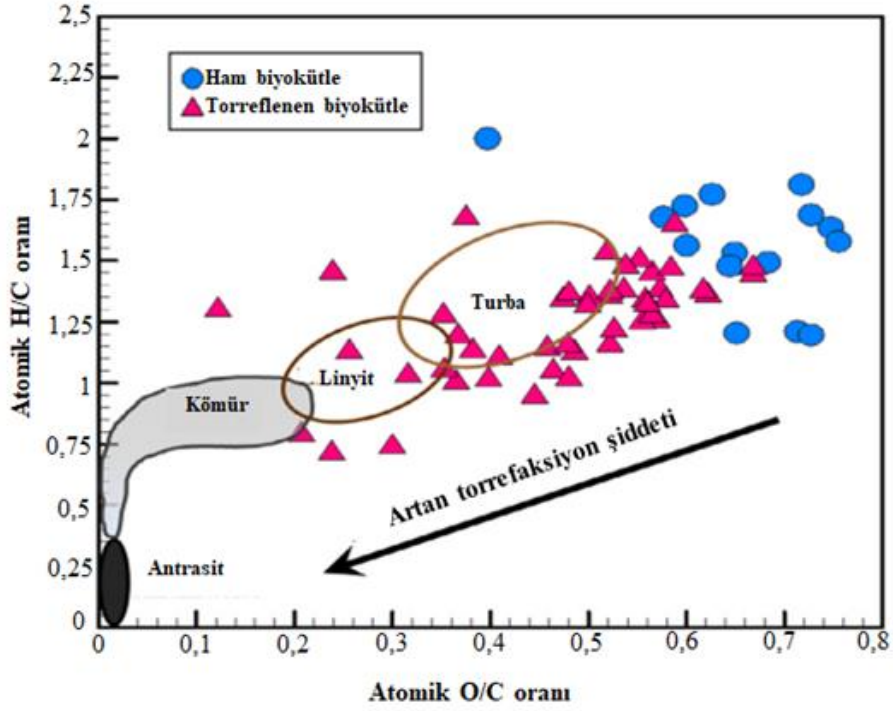
Şekil 3.16. Torrefaksiyon işlemi ile denge nem içeriğindeki değişim (6 saat %65 nem içeriği) [7]

Atomik H/C ve O/C oranları (Van Krevelen Diyagramı)

Şekil 3.17’de görülen Van Krevelen diyagramı, özellikle biyokütle, linyit, turba, odun kömürü ve kömür gibi katı yakıtlar için yakıtların atomik hidrojen-karbon (H/C) ve oksijen-karbon (O/C) oranlarını gösteren bir grafik çizimdir [17]. Kömür ile karşılaştırıldığında biyokütle daha yüksek uçucu madde içeriğine ve daha düşük sabit karbon içeriğine sahiptir. Örneğin, kömür ve biyokütlerdeki uçucu madde içeriği normalde sırasıyla ağırlıkça %0,5-50 ve ağırlıkça %67-88 aralığındadır. Kömür ve biyokütlerdeki sabit karbon içerikleri sırasıyla ağırlıkça %46- 92 ve ağırlıkça %0,5-20’dir [3]. Biyokütle torrefaksiyon işlemine tabi tutulduğunda, dehidrasyon ve buharlaşma süreçleri devam eder. Bu, biyokütlerdeki H ve O’nun çoğunu içeren nemin ve hafif uçucu fraksiyonların uzaklaştırılmasıyla sonuçlanır [72]. Hidrojen ve oksijenin serbest bırakılması dekarbonizasyon, dehidrojenasyon ve deoksijenasyon reaksiyonlarına yol açar, yani C, H ve O atomlarının bir kısmı termal ön-muamele işlemi sırasında yapıdan uzaklaşır. Bununla birlikte, torrefaksiyon işlemindeki dekarbonizasyon kapsamı, hidrojen giderme ve oksijen giderme boyutlarından daha küçüktür. Sonuç olarak, torrefiye ürünlerde nispeten daha fazla karbon kalır ve böylece atomik H/C ve O/C oranları azalır.

Şekil 3.17’de gösterilen hemiselüloz, selüloz ve ligninin kimyasal formüllerine göre, atomik H/C oranları sırasıyla 1,67; 1,6 ve 1,19-1,53 iken, selüloz, hemiselüloz ve lignindeki atomik O/C oranları sırasıyla yaklaşık 0,83; 0,80 ve 0,47-0,36’dır [3]. Biyokütlerdeki hemiselülozların çoğu ve selülozun bir kısmı ısı olarak parçalanırken, ısı işlem şiddetine bağlı

olarak, daha düşük atomik H/C ve O/C oranlarına sahip biyokütle nispeten daha fazla lignine sahiptir. Bu aynı zamanda, iki oranın da artan torrefaksiyon şiddeti ile azalma eğilimine tekabül etmektedir.



Şekil 3.17. Çeşitli yakıtların Van Krevelen diyagramı [17]

Isıl (Kalorifik) değer

Biyokütledeki hemiselüloz, selüloz ve lignin başlıca karbon (C), hidrojen (H) ve oksijenin (O) yanı sıra az miktarda azot (N) ve kükürde (S) içermektedir. Biyokütle yanarken ana ısı salınımı karbonun oksidasyonudur. Hidrojen ayrıca biyokütlenin yanması için çok önemli bir ısı kaynağıdır, ancak biyokütlerde hidrojen çoğunlukla ya C-H bağları ya da O-H bağları olarak bulunur. Biyokütlerde bulunan oksijen yanma için faydalıdır, ancak biyokütlerdeki daha yüksek oksijen içeriği kalorifik değerini düşürür. Bu nedenle, katı yakıtlarda istenmeyen elementleri (H ve O) uzaklaştırmak için, kömürünkine yakın (25-35 MJ kg⁻¹) kalorifik değerler elde etmek için torrefaksiyon işlemi uygulanır. Biyokütlerdeki karbon, azot ve kükürt içerikleri kömüre göre daha düşük, hidrojen ve oksijen içerikleri ise daha yüksektir. Ayrıca biyokütlerdeki yüksek nem içeriği kömüre göre daha düşük bir kalorifik değere yol açar. Ham biyokütle, torrefiye biyokütle ve kömürün yakıt özelliklerinin özeti Şekil 3.18'de gösterilmektedir [7].



Şekil 3.18. Ham biyokütle, torrefiye biyokütle ve kömürün yakıt özellikleri [7]

3.5.3. Torrefaksiyon Parametreleri

Torrefaksiyon performansı, sıcaklık, süre, taşıyıcı gaz akış hızı ve bileşimi, parçacık boyutu, katalizörün varlığı gibi bazı faktörlerden etkilenir. Bu parametrelerin torrefaksiyon performansı üzerindeki etkileri aşağıda açıklanmıştır.

Sıcaklık

Torrefaksiyon sıcaklığı, çalışma parametreleri arasında en önemli parametredir. Hemiselülozların ve selülozun termal bozunma sıcaklıkları sırasıyla 220-315°C ve 315-400°C aralığındadır. Torrefaksiyon işlemi çalışma sıcaklığına göre, hafif torrefaksiyon (200°C ila 235°C), orta torrefaksiyon (235°C ila 275°C) ve şiddetli torrefaksiyon (275°C ila 300°C) olarak sınıflandırılabilir [27]. Hafif torrefaksiyon sırasında, biyokütlerdeki nem ve hafif (veya düşük moleküler ağırlıklı) uçucular salınır. Biyokütlerdeki hemiselülozlar, selüloz ve lignin arasında en aktif bileşenlerdir. Hemiselülozlar, hafif torrefaksiyon sırasında belirli bir dereceye kadar termal olarak bozunurken, selüloz ve lignin çok az etkilenir. Bu nedenle, hafif torrefaksiyon sonrasında biyokütlerin ağırlık kaybı belirgin değildir ve enerji yoğunluğu veya kalorifik değeri sadece biraz artar. Biyokütle hafif torrefaksiyona maruz kaldığı zaman hemiselülozların parçalanması ve uçucu bileşenlerin serbest kalması kolaylaşır. Hemiselülozlar büyük ölçüde tükenir ve selüloz da bir ölçüde tükenir. Şiddetli torrefaksiyon durumunda, hemiselülozlar neredeyse tamamen tükenir ve selüloz termal olarak büyük ölçüde bozunur. Bileşenler arasında, lignin termal olarak parçalanması en zor olanıdır ve torrefaksiyonun sıcaklık aralığında ağırlık kaybı düşüktür. Hemiselüloz ve selüloz, biyokütlerin ana bileşenleridir. Şiddetli torrefaksiyon ile biyokütlerden

hemiselülozların ve selülozun önemli ölçüde uzaklaştırılması nedeniyle, yakıtın enerji yoğunluğu büyük ölçüde arttırılsa bile biyokütlenin ağırlığı ve enerji verimi genellikle şiddetle azalır.

Reaksiyon süresi

Torrefaksiyon işlemi, normalde birkaç dakika ile birkaç saat arasında gerçekleştirilir. Elde edilen katı yakıtın veya biyochar'ın kalorifik değeri, torrefaksiyon ile artar ve işlem süresindeki bir artış, biyokütledeki karbon içeriğini ve ısı değerini yükseltir. Örneğin, 250°C'nin altında 0,5, 1 ve 1,5 saat süreyle çalıştırılan odun briketlerin torrefaksiyonu, biyokütlenin kalorifik değerlerinin 20,0 kJ/kg'dan 22,7kJ/kg 'a yükseldiğini, daha uzun torrefaksiyon süresinin ise ısı işlem için daha fazla enerji alacağını göstermiştir. TG'nin sonuçları, biyokütlenin hızlı termal bozunmasının, bir saatten daha kısa olan torrefaksiyon süresinde meydana geldiğini ve bir saatten sonra çok yavaş olma eğiliminde olduğunu göstermektedir. Sonuç olarak, torrefaksiyon süresi normalde bir saat içinde kontrol edilir. Sıcaklık ve kalış süresinin tipik çalışma aralıklarına bakıldığında reaksiyon sıcaklığının biyokütlenin özellikleri üzerindeki etkileri, işlem süresi boyunca geçerlidir. Ağırlık kaybı ile ifade edildiği gibi, belirli bir torrefaksiyon derecesine ulaşmak için farklı sıcaklık ve kalma süresi kombinasyonları kullanılabilir. Öte yandan, üst ısı değeri ve doymuş nem alımı gibi torrefaksiyon ürününün önemli özellikleri, biyokütlenin ağırlık kaybı veya torrefaksiyon şiddeti ile ilişkilendirilebilir [73].

Biyokütle parçacık boyutu

Parçacık boyutu, biyokütlenin torrefaksiyonu için önemli parametrelerden biridir. Biyokütlenin ısı iletkenliği zayıfken, partikül boyunca sıcaklık gradyanı biyokütle piroliz mekanizmasını etkileyecektir. Genel olarak, daha küçük parçacıklar, piroliz sırasında nispeten sabit sıcaklığı korumak için ısı ve kütle transferini destekleyebilir. Böylece char oluşumu ve buharın ikincil parçalanmasını engelleyerek biyo-yag üretimini arttırabilir [74]. Öte yandan, büyük partiküller biyo-yag oluşumunu engelleyecektir. Piroliz için ana ürün normalde biyokömürden ziyade biyo-yagdır. Bununla birlikte, partikül boyutunun küçültülmesi maliyetli olabilir ve biyokütle piroliz işleminin toplam maliyetini önemli ölçüde arttırabilir. Parçacık boyutları söz konusu olduğunda, piroliz işleminin maliyeti ve verimliliği arasında bir denge sorunu olacaktır.

Taşıyıcı gaz

Genel olarak, torrefaksiyon işlemi N₂ atmosferinde gerçekleştirilir. Son zamanlarda, bazı çalışmalar CO₂, hava, baca gazı gibi farklı taşıyıcı gazların torrefaksiyon performansı üzerindeki etkilerini incelemişlerdir [75]. Bir torrefaksiyon ortamı olarak CO₂'in, biyokütlenin termal parçalanmasını ve torrefaksiyon sırasında salınan uçucu bileşiklerin termal parçalanmasını destekleyebileceği bildirilmiştir. Hernández ve arkadaşları bir TG-FTIR'da kanalizasyon çamurunun N₂ ve CO₂ atmosferinde gerçekleştirdikleri çalışmada CO₂'nin torrefaksiyon sırasında reaktif davranış sergilediğini, bunun da bozunma hızının artmasına ve karakteristik bozunma

sıcaklığını 7°C civarında daha düşük bir sıcaklığa kaymasına neden olduğunu göstermişlerdir. Ayrıca CO₂'in 200-300°C sıcaklık aralığında odunsu biyokütlenin torrefaksiyonu üzerindeki etkisi araştırılmıştır. CO₂ ile ısıtılmış biyokütlenin, N₂ ile ısıtılmış biyokütle ile karşılaştırıldığında önemli bir yüzey alanı artışı olduğu belirtilmiştir.

O₂ yüzdesini sınırlama sınırları ile ilgili olarak, O₂ yüzdesi çoğunlukla %15'ten azdır. Genel olarak atmosferdeki hava O₂'nin %21'inden oluşur. Yüksek O₂ yüzdesi, torrefaksiyon işleminden ziyade yanma işlemine yol açacaktır. Oksijen eklemenin temel amacı, torrefaksiyon reaksiyonunu arttırmaktır. Biyokütlenin oksidatif torefaksiyonu, yalnızca biyokütlenin termal ayrışmasını ve uçucu bileşenlerin ayrılmasını değil, aynı zamanda ekzotermik oksidasyon reaksiyonlarını da içerir [7]. Oksidasyon reaksiyonlarının reaksiyon hızları normalde bozunma reaksiyonlarından ve uçucu bileşenlerin ayrılmasından daha hızlıdır, bu da torrefaksiyon süresinin azalmasına yol açar. Oksijen konsantrasyonlarının (%2, 6, 10 ve %21) 240 ve 280°C'de *Eucalyptus grandis*'in torrefaksiyonu üzerindeki etkileri Rousset ve ark. tarafından çalışılmıştır. Sonuçlar, oksijen miktarının katı verim ve ısıl işlem görmüş ürün özellikleri üzerindeki etkilerinin, 280°C'lik bir torrefaksiyon sıcaklığı altında daha belirgin olduğunu göstermiştir. Palmiye yağı peletlerinin inert ve oksidatif atmosferlerde torrefaksiyona uğraması, oksidatif olmayan torrefaksiyonla karşılaştırıldığında, oksidatif torrefaksiyonun torrefaksiyona Palmiye yağı peletinin daha yüksek sabit karbon ve daha düşük uçucu madde ile sonuçlandığını göstermiştir [76]. Bunun nedeni, oksidatif torefaksiyon sırasında uçucu maddenin daha yüksek reaksiyon derecesidir.

Taşıyıcı gaz akış hızı

Taşıyıcı gazın akış hızının torrefaksiyon üzerindeki etkilerinin incelendiği çalışmalarda torrefaksiyon performansında hiçbir rol oynamadığını işlem sırasında uçucu ürünlerin sürüklenip dışarı atılmasına yardımcı olduğunu ve katı ürün veriminin taşıyıcı gaz akış hızı ile hemen hemen değişmediğini göstermiştir. Bu gözlem, ısıl işlem performansının biyokütle yüzeyinden ziyade biyokütlerdeki ısı ve kütle transferinin baskın olduğunu göstermektedir [7]. Buna karşılık, biyokütleye oksidatif torrefaksiyon uygulandığında, artan hava hızının torrefaksiyon sıcaklığından bağımsız olarak katı ürün verimini azalttığı bu durumda biyokütlenin oksidatif torefaksiyonunun yüzey oksidasyonu tarafından kontrol edildiğini göstergesi olduğu belirtilmiştir.

Katalizör

İnorganik metallerin biyokütlenin termokimyasal süreçlerinde katalizör olarak rol oynayabileceğini, böylece kömür oluşumunu, piroliz ürünlerinin dağılımını, gazlaştırmayı ve yanmayı etkilediğini göstermiştir. Alkali metaller ve toprak alkali metaller, biyokütlenin termokimyasal dönüşümü için umut verici katalizörler olarak dikkat çekmiştir [77]. Son zamanlarda, bazı araştırmacılar inorganik metallerin biyokütlenin torrefaksiyonu üzerindeki

etkilerini inceledikleri çalışmalarda potasyum veya sodyumun, torrefaksiyon sırasında biyokütlenin bozunmasında katalitik olarak aktif rol oynadığını göstermiş ve biyokütlenin kütle kaybının, artan K^+ konsantrasyonu ile arttığı vurgulanmıştır [78]. Torrefaksiyon sırasında potasyum, biyokütlerdeki selülozun termal parçalanmasında iki yolu içeren önemli bir katalitik rol oynar: (1) C-H, C-C bağları ve glikosidik bağlantının bölünmesi ve (2) hidrojen bağının bölünmesi. Aynı zamanda K_2CO_3 ilavesinin asetol ve asetik asit oluşumunu arttırdığını ve Siringol ve 4-vinilguaiacol guaiacol gibi lignin türevlerini de arttırdığı vurgulanmıştır. Ancak potasyumun hemiselülozlar üzerinde daha az etkili olduğu bulunmuştur. Potasyum ilavesinin hemiselülozlar üzerindeki önemsiz etkisi potasyumun biyopolimerler arasındaki etkileşimi etkileyebileceği tüm biyokütlerde olduğundan etkilenmemesinden kaynaklanabilir [7].



4. LİTERATÜR ÖZETLERİ

Zhang vd. (2017), ilk olarak HCl ile yıkanmış daha sonra %3'lük KNO₃ ile muamele edilmiş kafur dalı, mısır koçanı ve ceviz kabuğu örneklerinin pirolizini 600°C sıcaklıkta akışkan yatakta incelemişlerdir. Bu çalışmada elde edilen pirolitik yağ içerisinde en fazla fenol ve asit bileşiklerinin ceviz kabuğunun pirolizinden elde edildiği, potasyumun yapıdaki büyük molekülü bileşiklerin furanlara dönüşümünü ve polifenollerin (etil fenol, 2-allylfenol, 4-(2-propenil)-fenol, 2-allyl-4-metilfenol gibi) miktarında artışa sebep olduğu görülmüştür [79].

Wang vd. (2017), biyokütle bileşiklerini (selüloz, ksilan, lignin ve pektin) ve KCl katkılı çam ağacı odununun farklı ısıtma hızlarında (10-1000°C/dk), sıcaklıklarda (300-850°C) ve KCl (ağırlıkça %0-5) içeriğinde TGA cihazında pirolizini incelemişlerdir. Toplanan uçucu maddeler CH₃Cl konsantrasyonu için GC-MS ile analiz etmişlerdir. KCl katkılı çam ağacı, lignin ve pektin numunelerinin pirolizinde yakıt klorunun %20-50'sine tekabül eden önemli miktarlarda CH₃Cl oluşumu biyokütlenin metoksil grupları tarafından KCl üzerinde metilasyon kabiliyeti olduğunu düşündürmüştür. Isıtma hızının 10°C/dk'dan 500°C/dk'ya 500°C'e çalışma sıcaklığına ısıtılması sırasında KCl katkılı odun/lignin/pektin içindeki CH₃Cl verimini önemli ölçüde düşürürken, 1000°C/dk'lık ısıtma hızında başka bir azalma etkisi gözlenmemiştir. 500°C/dk'lık bir ısıtma hızı için, çalışma sıcaklığının 300°C'den 850°C'ye artması, CH₃Cl veriminde azalma ile sonuçlanmıştır. KCl'nin çam ağacı ve model biyokütle bileşikleri (ksilan hariç) ile reaksiyonlarının, katı üründe önemli miktarda organik olarak bağlı K oluşumuna yol açtığıda çalışmada tespit edilmiştir [80].

Trubetskaya vd. (2018), çam ve kayın ağacı odunları ile buğday ve yonca samanlarının 10⁻⁵, 10⁻⁴, 10⁻³, 0,01 ve 0,1 M KCl ile muamele ederek hazırlamış oldukları örnekleri 0,2 g/dk akış hızında (5 g örnek) 1250°C'de yaklaşık 1 saat süre ile reaktörde piroliz etmişlerdir. Çalışmada biyokömür partikülleri üzerinde potasyumun birikmesinden dolayı potasyumun katalitik etkisinin bir süre sonra aynı kaldığı belirtilmiştir [81].

Zhou vd. (2018), çam talaşı örneğinin %5, %10, %20 K₂CO₃ ile muamele edilmiş örneklerin termogravimetrik ve sabit yatak piroliz deneylerini gerçekleştirmişlerdir. Piroliz deneyleri sabit yataklı bir fırın kullanılarak 600°C, 700°C, 800°C ve 900°C sıcaklıklarda incelenmiştir. Piroliz kinetik verileri K₂CO₃'ün talaşın pirolizi üzerinde etkisi nedeni ile düşük sıcaklıkta aktivasyon enerjisinin azaldığını yüksek sıcaklıkta ise arttığını tespit etmişlerdir. Piroliz deneyleri, K₂CO₃ ilavesinin ve piroliz sıcaklığının artmasının hem talaşın piroliz yağı verimini azalttığını hem de piroliz sentez gazının verimini arttırdığını göstermektedir. Ancak K₂CO₃ katalizörü char verimini arttırır, piroliz sıcaklığının artması char verimini azaltır. Piroliz ürünlerinin analizi, K₂CO₃ ilavesinin ve piroliz sıcaklığının artmasının, hem piroliz yağının kalitesini iyileştirdiğini, hem de daha mikro gözenekli bir katının oluştuğunu göstermiştir. Piroliz

sentez gazının üretilmesi için optimal prosesin 900°C piroliz sıcaklığı ve %10 K₂CO₃ ilavesi olduğunu belirlemişlerdir [82].

Safar vd. (2019), kauçuk ağacının düşük (0,004M-0,012M) ve yüksek konsantrasyonlarda (0,022 M, 0,036 M) K₂CO₃ ile muamelesinden elde edilen odun tozlarının inert ortamda (100 ml/dk akış hızında N₂) ve 20°C/dk ısıtma hızında 150-300°C'de 120 dk işlem sürelerinde torrefaksiyonunu incelemişlerdir. Deney sonuçlarına göre K₂CO₃ ile muamele edilen biyokütledeki selülozun 250°C'de parçalanmaya başladığı ve artan potasyum konsantrasyonu ile katı ürün veriminde bir azalma sağlandığı görülmüştür. 200–300°C'de aynı kütle kaybıyla, potasyum emdirilmiş biyokütleden en az %28 oranında torrefaksiyon süresinden tasarruf edilebildiği ayrıca, üretilen potasyum açısından zengin biyokömür, karbon depolama, toprak ıslahı ve negatif emisyon teknolojilerinin geliştirilmesine elverişli olacağı da belirtilmiştir [13].

Yılgin vd. (2019), kayın odunu talaşından hazırlanan peletlerin tel örgü sepetli dikey bir fırın ve gerekli ekipmanlar kullanılarak torrefaksiyon ve yanma davranışlarını incelemişlerdir. Torrefaksiyon deneyleri, azot akışı altında ve hafif, orta ve şiddetli koşullara karşılık gelen sırasıyla 493, 533 ve 573 K sıcaklıklarında çoklu taneden oluşan yatakta yapılmıştır. Bununla birlikte, yanma deneyleri, 873, 973 ve 1073 K sıcaklıklarında doğal konveksiyon hava akımı olduğu yakma sisteminde tek bir ham veya torrefiye olmuş peletin yanma esnasında kütlesi kaydedilerek gerçekleştirilmiştir. Ham pelet kütlesinin %75'inden fazlasına karşılık gelen ancak çoğu linyitten daha yüksek kalorifik değerlere sahip olan bir torrefaksiyon ürünü elde etmek için hafif torrefaksiyon işleminin uygun olduğu belirlenmiştir. Torrefiye edilmiş peletlerin tutuşma sürelerinin nem içeriklerinden etkilendiği ve peletlerin daha hızlı ısıtılması nedeniyle artan sıcaklıklarla azaldığı görülmüştür. Torrefiye olmuş peletler, torrefaksiyonun şiddeti arttıkça daha gözenekli hale gelse de, karbon yanma hızlarının genellikle ham peletlerden daha düşük ve yanma sıcaklığının yanı sıra torrefaksiyon şiddeti ile azaldığı tespit edilmiştir [83].

Duranay vd, (2019) bağ budama atığının torrefaksiyonunu dikey bir fırın kullanılarak incelemişlerdir. Torrefaksiyon deneyleri, içinden azot akışının olduğu ve sırasıyla hafif, orta ve şiddetli koşullara karşılık gelen 220, 250 ve 280 °C sıcaklıklarında farklı sürelerde yapılmıştır. Katı ürünlerin özelliklerinin belirlenmesi ve ham biyokütle ile karşılaştırılması amacıyla kısa analiz (proximate), elementel, FTIR, termogravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel termal analiz (DTA) analizleri ile üst ısı değerleri belirlenmiştir. Şiddetli torrefaksiyon (280 °C) koşullarının, bağ budama atığının yakıt özelliklerini iyileştirmek için uygun olduğunu tespit etmişlerdir. 60 dakika boyunca 280 °C'de torrefiye bağ budama atığının üst ısı değerinin 17,8 MJ/kg'den 24.4 MJ/kg'a yükseldiği görülmüştür. Bağ budama atığının sabit karbon içeriği sıcaklıkla arttığını ve atomik O/C ve H/C oranları, şiddetli torrefaksiyon koşulları için Van Krevelen diyagramında turba ve lignin bölgesine yaklaştığını tespit etmişlerdir [84].

Fan vd. (2020), üç farklı tarım ve orman atığı olan çam ağacı, yer fıstığı kabuğu ve pirinç samanının katalitik pirolizini 300°C-700°C sıcaklık aralığında sürükleyici gaz olarak azot ve katalizör olarak K₂CO₃ (ağırlıkça %5, %9,9 ve %17,7) kullanarak sabit yataklı bir reaktörde gerçekleştirmişlerdir. Biyokütlelerin bileşiminin ve katalizörün ürün verimlerini etkilediği, gaz ürün veriminde artış gözlenirken sıvı ürün veriminde azalma gözlemlenmiştir. Çam ağacı (%55'den %37'ye) ve yer fıstığı (%45'den %35'e) kabuğunun sıvı ürün verimleri dikkate değer bir düşüş gösterirken pirinç samanının lifli bileşimden dolayı daha az düşüş olduğu vurgulanmıştır. Katalitik piroliz işleminin, yüksek oranlarda keton ve fenollerin yanı sıra az miktarda asit, aldehit ve furan içeren düşük verimde sıvılar elde edildiği ve bu biyokütleler içerisinde samandan elde edilen sıvı üründe fenollerin içeriğinin en belirgin şekilde arttığı görülmüştür. Genel olarak, K₂CO₃ katalizörü için katalitik etki sırası çam ağacı>fıstık kabuğu>saman şeklinde sonuçlanmıştır [85].

Zhao vd. (2020), potasyumun biyokütle torrefaksiyonu üzerindeki etkilerini incelemek için Çin'de tarım atığı olan yer fıstığı kabuğunu kullanmışlardır. Torrefaksiyon deneyleri, silisyum karbür çubuklar (5kW) ile ısıtılan seramik boru şeklindeki bir reaktörde 50 ml/dk azot akış hızında 200-300°C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. Su-liçing ve emdirme (K₂CO₃, KCl ve K₂SO₄; emdirme konsantrasyonu: %0,5 K, %1 K ve %2 K) yöntemlerine dayanan sonuçlar, 200-300°C'de torrefaksiyon sonucu su ile liçing işlemine tabi tutulmuş yer fıstığı kabuğunun (SLYFK) katı ürün veriminin ham fıstık kabuğundan (HYFK) yüksek olduğunu göstermiştir. Emdirme işleminde kullanılan üç tuzun (K₂CO₃, KCl ve K₂SO₄) torrefaksiyon katı ürün verimini olumsuz etkilediğini ve ham fıstık kabuğunda bulunan potasyumun torrefaksiyon işlemi sırasında organik içeriğin yükseltilmesi için faydalı olmadığını belirlemişlerdir. Ayrıca torrefaksiyon sırasında SLYFK'nın aktivasyon enerjisinin (106,28 kJ/mol) HYFK'nin aktivasyon enerjisinden (83,34 kJ/mol) daha yüksek olduğunu bulmuşlardır. Temel yakıt özellikleri, potasyumun sabit karbon içeriğini artırmayı kolaylaştırdığını, ancak torrefaksiyon işlemi sırasında organik içeriği ve kalorifik değeri yükseltmede faydalı olmadığını tespit etmişlerdir [86].

Yin vd. (2020), KCl, KOH ve K₂CO₃ gibi potasyum içeren maddelerle ligninin pirolizi üzerindeki katalitik etkisi, bir karbonil grubu (C=O polimeri) ve bir hidroksil grubu (OH polimeri) olan C β -O tipi lignin ile ilgili polimer kullanılarak incelemişlerdir. Bu amaçla 2 gram kurutulmuş polimeri belirli bir miktarda potasyum bileşiği içeren 100 mL sulu bir çözelti ile 60 dakika boyunca manyetik olarak karıştırılmış (potasyumun metal atomunun lignin model polimere kütle oranı 1:20) daha sonra 65°C'de nem içeriği giderilinceye kadar kurutulup ve KCl yüklü, KOH yüklü ve K₂CO₃ yüklü polimerler elde edilmiştir. Örneklerin her biri (10 $\pm$ 0.1 mg) oda sıcaklığından 800 °C'ye azot atmosferi altında 150C/dk ısıtma hızında piroliz işlemini gerçekleştirmişlerdir. Sonuçlar, potasyum katkı maddelerinin katalitik etkisinin ilgili anyondan büyük ölçüde etkilendiğini göstermiştir. KOH ve K₂CO₃'ın iki polimerin termal stabilitesini

güçlü bir şekilde azalttığını ve katı ürün verimini arttırırken, KCl'nin sınırlı etkisi olduğunu göstermiştir. KOH ve K₂CO₃'ün, CO₂ oluşumuna yol açan metoksi, asetil ve hidroksietil grupları gibi yan zincirlerin uzaklaştırılmasında ve fenolün ana ürün haline getirilmesinde de teşvik edici bir etkisi gözlenmiştir. Ayrıca, C β -O bağ bölünmesi yoluyla depolimerizasyonu KOH ve K₂CO₃ tarafından desteklenmiştir [87].

Mishra vd. (2020), Madhuca indica tohumlarının (MH) pirolizini yarı kesikli bir reaktörde 500°C sıcaklıkta, 80°C/dk ısıtma hızında ve 100 mL/dk azot gazı beslemesi ile gerçekleştirilmişlerdir. Optimum çalışma koşullarını tahmin etmek için, inert gaz akış hızı sabit tutularak piroliz için üç sıcaklık (450, 500 ve 550 °C) ve üç ısıtma hızında (50°C/dk, 80°C/dk ve 100°C/dk) deneyler yürütülmüştür. Katalizör olarak K₂CO₃, zeolit, TiO₂ ve MgO kullanılmış ve biyokütle katalizör oranları 3:1, 6:1, 8:1, 10:1 ve 12:1 olarak ayarlanmıştır. Deneysel sonuçlardan biyokütle/katalizör oranının 8:1 oranında maksimum pirolitik sıvı ürün verimi alındığı vurgulanmıştır. Sıvı ürün verimi termal piroliz işleminde ağırlıkça %56,60 iken katalitik pirolizi işleminde ise K₂CO₃, zeolit, TiO₂ ve MgO için sırasıyla ağırlıkça %54,10, %55,10, %54,21 ve %53,20 olduğu belirlenmiştir. Çalışmada genel olarak sıcaklık ve ısıtma hızı gibi işlem parametrelerinin sıklıkla pirolitik ürünlerin verimini değiştirdiği ayrıca katalizörler kullanılmasının, termal pirolize kıyasla optimize edilmiş koşullarda pirolitik yağ verimini önemli ölçüde azalttığı tespit edilmiştir. Pirolitik yağın karakterizasyon sonuçları, katalizör kullanımının pirolitik yağın özelliklerini belirgin şekilde yükselttiğini ortaya koymuştur [88].

Macedo vd. (2021), oksidatif ortamın ve katalizörün etkisini incelemek amacıyla mineral maddesi giderilmiş odunsu biyokütlenin (Amapai–Brosimum potabile Ducke) farklı konsantrasyonlarda (0.003M, 0.006M ve 0.009M) K₂CO₃ emdirilmesi ile elde edilen Amapai örneklerinin (2,5 $\pm$ 0,005 g) 140 °C'ye ön ısıtılmış sabit yataklı reaktörde 10°C/dk ısıtma hızı ile 275°C sıcaklıkta 30 dk torrefaksiyon işlemini yürütmüşlerdir. Oksidatif ortam 0,5 lt/dk akış hızına sahip baca gazı (hacimce %6,8 O₂, %2,9 CO₂ ve %84,2 N₂) ile sağlanmıştır. Katalitik indeks (Kİ) ile %K arasında güçlü bir doğrusal korelasyon (R²> 0.90) olduğu ve oksijenli ortamda artan K içeriği ile furfuril alkol üretimindeki artış olduğu belirtilmiştir. Ayrıca artan K içeriği ile vanilin ve siringaldehit verimlerinin azaldığı da tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlardan hedeflenen kondensat bileşiklerinin kalış süresinin ve üretiminin, biyokütle ve torrefaksiyon ortamındaki potasyum içeriğine bağlı olarak ayarlanabileceğini belirtmişlerdir [89].

Silveira vd. (2021), demineralize edilmiş Amapai (Brosimum potabile Ducke) ve Okalıptüs (Eucalyptus urophylla $\times$ E. camaldulensis), gibi iki sert ağaç türünün üç farklı K₂CO₃ konsantrasyonda torrefaksiyonunu incelemişlerdir. İşlem sabit yatakta 80 dk 275°C'de gerçekleştirilmiştir. Çalışmada torrefaksiyon şiddet indeksinin arttığı ve K ilavesinin biyokütlenin daha erken bozunmasına katkıda bulunduğu ve bu durumun torrefaksiyon katalitik etki indeksi ile doğrulandığı belirtilmiştir [90].

Chen vd. (2021), sabit yatak reaktöründe 150-600°C sıcaklıkları arasında selülozun pirolizi üzerinde K₂CO₃'ın etkisini incelemişlerdir. Yaklaşık 1,6 g selüloz ve 0,4 g K₂CO₃ karıştırılıp öğütme işlemine tabi tutulmuştur. Örnek kuvars reaktörün üstünde tutulan bir kuvars sepetine yerleştirilmiştir. Boru hattındaki havayı boşaltmak için 500 ml/dk N₂ gazı geçirildikten sonra reaktör önceden belirlenmiş sıcaklıklara (150-600°C) ısıtıldığında, azot gazı 100 ml/dk'ya ayarlanmış ve kuvars sepet sabit sıcaklık reaksiyon bölgesine gönderilip işlem 30 dakika yürütülmüştür. Ayrıca, deney K₂CO₃ içermeyen yaklaşık 2 g selüloz ile tekrarlanmıştır. K₂CO₃ ilavesinin selülozun ayrışma yolunu değiştirdiği ve selüloz ayrışmasının başlangıç sıcaklığını 250 °C'den 150°C'ye düşürdüğü tespit edilmiştir. K₂CO₃'ın hidrojen bağının dekonstrüksiyonunu ve daha düşük sıcaklıkta (150–250°C) hafif moleküllü lineer alifatik bileşikler ve CO, CO₂ oluşturmak için C5-O, C-C, selüloz kristal yapısının glikozidik bağının kopmasını hızlandırmıştır. Daha yüksek sıcaklıkta (>250 °C), piroliz char'ının fenol C-O oluşumunu hızlandırdığı ve alifatik eter oluşumunu engellediği tespit edilmiştir [91].

5. MATERYAL METOD

Bu çalışmada biyokütle olarak kayın, çam ve meşe ağacı odun talaşlarının farklı konsantrasyonlarda potasyum karbonat çözeltisi ile muamelesinden elde edilen odun tozlarının pelet halinde torrefaksiyonunun incelenmesi amaçlandı. Yapılan torrefaksiyon deneyleri sonucunda elde edilen katı, sıvı ve gaz ürün verimleri ile katı ürünün özelliklerine işlem parametrelerinin etkisi araştırıldı. Bu parametreler odun türü, potasyum karbonat derişimi ve çalışma sıcaklığı olarak belirlenmiştir. Potasyum karbonat derişimleri 0,005M, 0,010M, 0,015M ve 0,030M ve çalışma sıcaklıkları 250 ve 300°C olarak seçilmiştir.

Ayrıca, çalışma sonrasında elde edilen katı ürünü karakterize etmek için ham ve torrefaksiyon uygulanmış biyokütlelerin; kısa analiz (proximate), elementsel analiz (kesin) ve Fourier Transform Infrared Spektrofotometre (FTIR) analizleri yapılmıştır.

5.1. Örneklerin Temini ve Odun Peletlerinin Hazırlanması

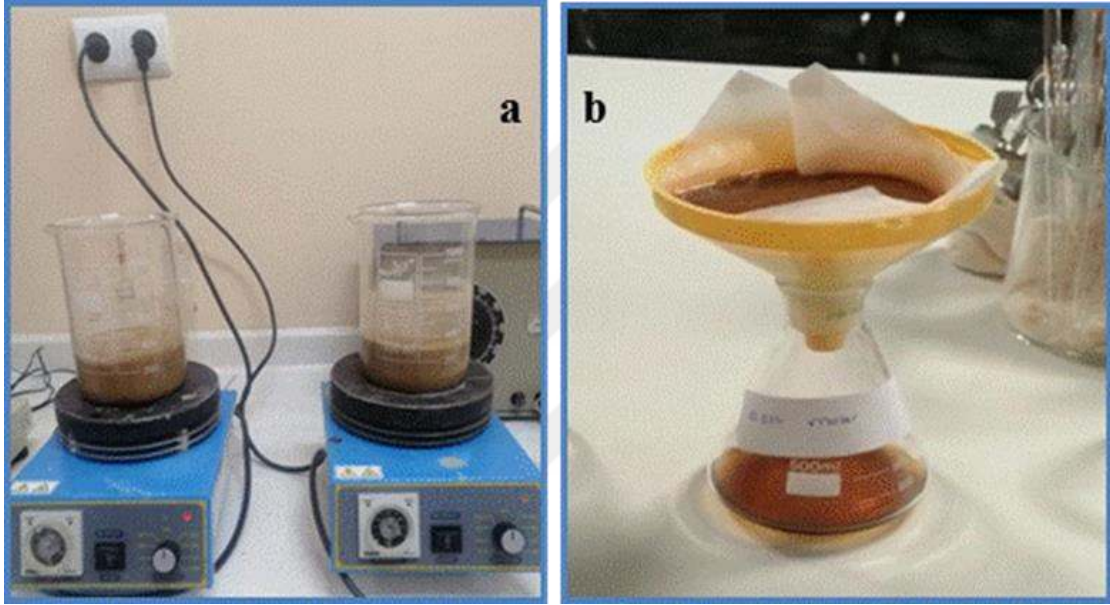
Çalışmada kullanılan kayın, çam ve meşe ağacı odun talaşları kereste doğrama atölyesinden temin edilmiştir. Odun talaşı örnekleri laboratuvar koşullarında iki hafta süresince kurutulmaya bırakılmıştır. Havada kurutulmuş numuneler Retsch marka otomatik havanda öğütüldükten sonra Retsch marka titreşimli elek sisteminden elenerek -100 mesh tane boyutu hem kısa analizlerde hem de pelet yapmak için alınmıştır. Meşe, çam ve kayın ağacı odun tozları Şekil 5.1'de gösterilmiştir.



Şekil 5.1. Kayın, Çam ve Meşe ağacı odun tozları (-100 mesh tane boyutu)

Odun tozlarının potasyum karbonat ile muamele işlemi Safar vd. (2019) belirtildiği şekilde yapıldı. Odun tozları 0,005 M, 0,010 M, 0,015 M ve 0,030 M potasyum karbonat çözeltisi ile 1/10 oranında (odun tozu(g)/çözelti miktarı(ml)) 1000 ml'lik beher içerisinde Şekil 5.2a'da görüldüğü gibi Enda marka manyetik karıştırıcıda 800 rpm hızda oda sıcaklığında 1 saat muamele

edildi. İşlem sonunda beher içerisindeki karışım Şekil 5.2b’de görüldüğü gibi kaba filtre kağıdı kullanılarak katı-sıvı ayrımı yapıldı. Potasyum karbonat emdirilmiş odun tozları ihtiva eden süzgeç kağıtları 24 saat 105°C sıcaklıkta Termal marka etüvde kurutuldu ve desikatörde soğutulduktan sonra ağzı kilitli plastik poşetlerde muhafaza edildi. Ham kayın, 0,005 M, 0,010 M, 0,015 M ve 0,030 M potasyum karbonat çözeltisi ile muamele işleminden elde edilen katı örnekler sırasıyla HK, K5, K10, K15 ve K30 olarak adlandırıldı. Çam ağacı odun tozları HÇ, Ç5, Ç10, Ç15 ve Ç30 ve meşe ağacı odun tozları ise HM, M5, M10, M15 ve M30 olarak benzer şekilde adlandırıldı.

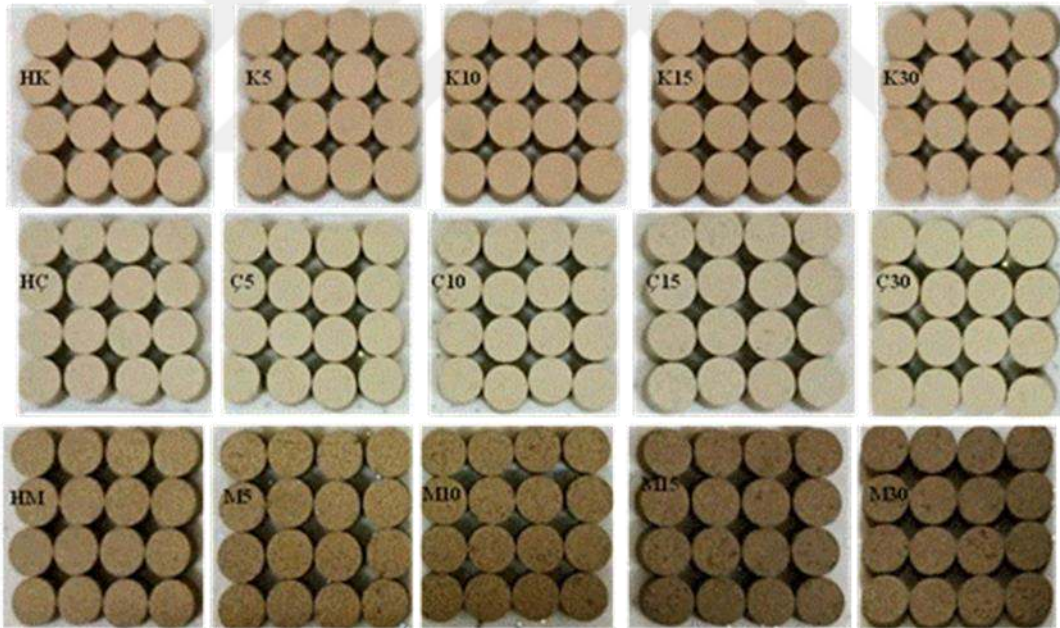


Şekil 5.2. a)Odun tozlarının potasyum karbonat ile muamelesi b)Süzme işlemi

Ham ve K_2CO_3 emdirilmiş kayın, çam ve meşe ağacı odun tozlarından pelet hazırlama işlemi Şekil 5.3’de görülen hidrolik pres peletleme cihazında yapıldı. Bunun için yaklaşık 1 g toz örnek pelet hazırlama kalıbına konarak 30 saniye süre ile 5 ton basınç altında yaklaşık 13 mm çap ve 6-7 mm yükseklikte Şekil 5.4’de görülen silindirik peletler hazırlandı. Peletler torrefaksiyon deneyinde kullanılıncaya kadar plastik poşetlerde muhafaza edildi.



Şekil 5.3. Hidrolik pres



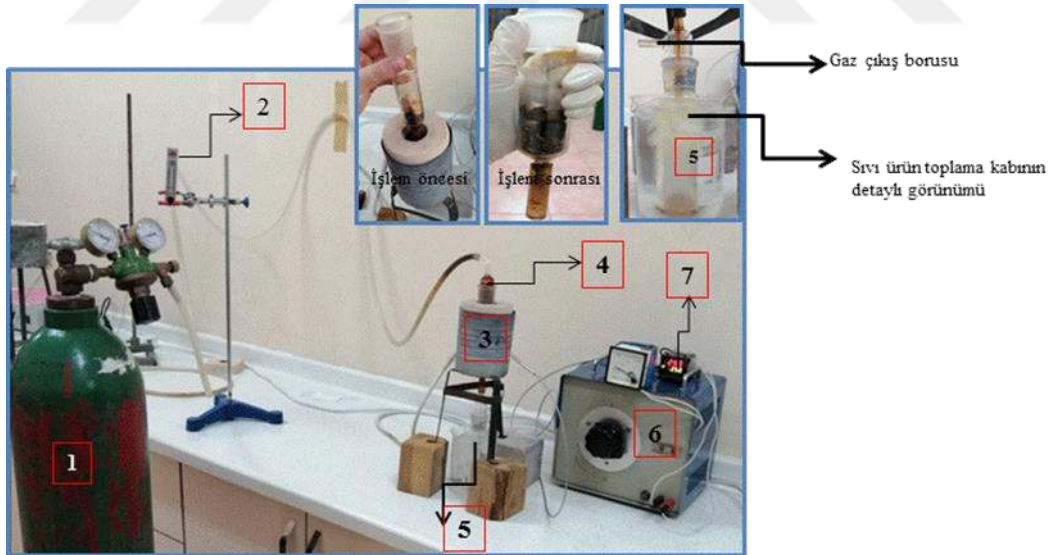
Şekil 5.4. Ham odun tozları ve potasyum karbonat emdirilmiş odun tozlarından hazırlanan peletler

5.2. Torrefaksiyon Deneyi

Torrefaksiyon deneyleri Şekil 5.5’de verilen sistemde gerçekleştirildi. Sistem 105 mm dış çap ve 115 mm yükseklikte içinden direnç telleri geçirilmiş silindirik kesitli dikey bir refrakter kamarada içine yerleştirilen 35 mm çap ve 150 mm uzunlukta pyreks cam tüp reaktör içermektedir. Reaktörün üst kısmı sisteme inert gazın girişini sağlayan pyreks cam kapakla

kapatıldı. Fırının sıcaklık kontrolü değişik voltaj transformatörü kullanılarak yapıldı. Fırının sıcaklığının sabit kalması için fırın ile transformatör arasına OGDEN ETR-9090 model PID sıcaklık kontrol cihazı yerleştirilmiştir. Çalışma sıcaklığı fırın içerisinden geçirilen ve pyrex reaktör ile temas halinde bir termočift (NiCr) ile takip edilmiştir. İnert ortam azot (N_2) gazı ile sağlandı. Ayrıca torrefaksiyon sırasında oluşan sıvı ürünün toplanması için sıvı ürün toplama kabı bir buz banyosuna yerleştirildi.

Torrefaksiyon deneylerinde her biri yaklaşık 1 gram olan peletlerden 8 adet başlangıç ağırlığı belirlenerek fırın içerisindeki reaktöre yerleştirildi. Reaktör ısıtılmadan önce sistemden 100 ml/dk debi ile yaklaşık 5 dk azot gazı geçirildi. Fırın daha sonra sıcaklık kontrol cihazı ile belirlenen çalışma sıcaklığına $20^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ile ısıtıldı. Fırın çalışma sıcaklığına ulaştıktan sonra 60 dk torrefaksiyon işlemi azot atmosferi altında yürütüldü. Çalışma süresi sonunda sistemin ısıtılması durduruldu ve reaktör fırın içerisinden çıkartılıp azot atmosferi altında soğumaya bırakıldı. Reaktör sıcaklığı oda sıcaklığına düştükten sonra içerisindeki peletler çıkarılarak hassas terazide (hassasiyet $\pm 0,001$ g) tartıldı ve ilk pelet ağırlığının oranı ile katı ürün verimi hesaplandı. Deney öncesi ağırlığını tarttığımız sıvı ürün toplama kabı deney sonunda buz banyosundan çıkarılarak dış kısmı kurutulduktan sonra tartıldı ve ağırlık farkından sıvı ürün miktarı belirlendi. Gaz ürün miktarı ise farktan belirlendi.



Şekil 5.5. Torrefaksiyon deney sistemi: 1. Azot tüpü, 2. Rotometre, 3. Fırın, 4. Pyrex cam reaktör, 5. Sıvı ürün toplama kabı, 6. Değişik voltaj transformatörü, 7. Sıcaklık kontrol cihazı

Torrefaksiyon işlemi potasyum karbonat konsantrasyonunun (0,005M, 0,010M, 0,015M ve 0,030M) etkisini incelemek amacı ile orta şiddette (250°C) yürütüldü. Torrefaksiyon şiddeti ile katalizör etkisini incelemek amacıyla deneyler şiddetli torrefaksiyonda da (300°C) yürütüldü. Bu sıcaklıkta yalnızca 0,015M ve 0,030M potasyum karbonat ile muamele edilmiş odun tozları ile

deneyler yapıldı. Ayrıca katalizörün etkisini belirlemek amacı ile her iki çalışma sıcaklığında ham odun peletleriyle de deneyler yapıldı. Katalizör miktarı, işlem sıcaklığı ve her bir odun için deneyler katı ve sıvı ürün verimlerinin tekrarlanabilirliği göz önüne alınarak en az iki defa tekrarlandı.

HK, K5, K10, K15 ve K30 örneklerinin 250 °C sıcaklıkta yapılan torrefaksiyon işleminden elde edilen katı ürünleri sırasıyla K-2, K5-2, K10-2, K15-2 ve K30-2 olarak adlandırıldı. HÇ, Ç5, Ç10, Ç15 ve Ç30 örneklerinin bu sıcaklıkta elde edilen katı ürünleri sırasıyla Ç-2, Ç5-2, Ç10-2, Ç15-2 ve Ç30-2 ve HM, M5, M10, M15 ve M30 örneklerinden elde edilen katı örnekler ise sırasıyla M-2, M5-2, M10-2, M15-2 ve M30-2 olarak kısaltıldı.

HK, K15 ve K30 örneklerinin 300°C’de yürütüldüğü deneylerden elde edilen katı ürünleri sırasıyla K-3, K15-3 ve K30-3 çam ağacı odununa ait HÇ, Ç15 ve Ç30 örneklerinin Ç-3, Ç15-3 ve Ç30-3 ve HM, M15 ve M30 örneklerinin ise katı ürünleri sırasıyla M-3, M15-3 ve M30-3 olarak adlandırıldı.

5.3. Ham ve Torrefiye Örneklerin Analizleri

5.3.1. Kısa Analiz

Ham odunların ve potasyum karbonat emdirilmiş odun tozlarının kısa analizi (nem, uçucu madde ve kül miktarları) torrefiye odunların ise uçucu madde ve kül içerikleri belirlendi. Torrefiye peletler kısa analiz için öğütüldü. Her bir örnekten 1,00±0,05 gram tartılarak 2 paralel deney yapıldı ve elde edilen verilerin ortalamaları alındı.

Nem tayini

Odun tozları örneklerinin nem miktarını belirlemek için Mettler LJ16 nem tayin cihazı kullanılmıştır. Nem tayin cihazına konulan 1,00±0,05 gram örnek 105°C sıcaklıkta sabit tartıma gelene kadar bekletildi.

Uçucu madde tayini

Örneklerin uçucu madde tayini ASTM D-3175’e göre belirlendi. Sabit tartıma getirilmiş porselen krozelere örneklerden yaklaşık 1-1,5 g konduktan sonra krozelerin kapakları kapatılarak önceden 900±50°C sıcaklığa ısıtılmış kül fırınında 7 dakika bekletildi. Krozeler ağzı kapaklı şekilde desikatörde soğutulduktan sonra kapakları açılarak hasas terazide (±0,001) tartıldı. Örneklerin uçucu madde miktarları Denk. 5.1’e göre belirlendi. Uçucu madde tayini öncesi ve sonrası kayın örneğinin görüntüsü Şekil 5.6’da gösterilmiştir.

$$\text{Uçucu madde miktarı (\%)} = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m} * 100 \quad (5.1)$$

Bu eşitlikte:

m = Boş krozenin ağırlığı, (g)

m_1 = Krozenin numune ile birlikte ağırlığı, (g)

m_2 = 900°C işlem sonundaki krozenin numune ile birlikte ağırlığı,(g)



Şekil 5.6. Uçucu madde tayininden önce ve sonra kayın ağacı odun tozunun görünüşü

Kül miktarı tayini

Örneklerin kül miktarları ASTM D 1102-84 standardına göre belirlendi. Uçucu madde tayini sonrasında krozelerde kalan karbon içeriği yüksek ve kül ihtiva eden krozeler ağzı açık olarak 750±50°C kül fırında yakılarak sabit tartıma getirildi. Kül miktarı Denk.5.2 yardımıyla hesaplandı.

$$\text{Kül miktarı}(\%) = \frac{m_3 - m}{m_1 - m} * 100 \quad (5.2)$$

Bu eşitlikte:

m = Boş krozenin ağırlığı, (g)

m_1 = Krozenin numune ile birlikte ağırlığı, (g)

m_3 = 750°C işlem sonundaki krozenin kalan kül ile birlikte ağırlığı,(g)

Sabit karbon miktarı tayini

Örneklerin sabit karbon miktarı Denk. 5.3'e göre nem, uçucu madde ve kül miktarları belirlendikten sonra farktan hesaplandı.

$$\text{Sabit karbon miktarı } (\%) = 100 - (\% \text{Uçucu madde} + \% \text{Nem} + \% \text{Kül}) \quad (5.3)$$

5.3.2. Elementsel Analiz ve Fourier Transform Infrared (FTIR) Spektrumu Analizi

Örneklerin elementsel analizleri (C, H, N ve S) İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Merkezinde LECO (CHNS-932) Elementsel Analiz Cihazı ile belirlendi.

Örneklerin torrefaksiyon işlemi öncesi ve işlem sonrası kimyasal yapısındaki fonksiyonel gruplarının ve bunlarda meydana gelen değişimlerin belirlenmesi amacıyla FTIR analizleri

yapıldı. Örneklerin IR spektrumları Fırat Üniversitesi, Kimya Mühendisliği bölümü laboratuvarında bulunan ATI Unicam Mattson 1000 model FTIR spektrofotometresi cihazında alındı. 600 cm^{-1} ile 4000 cm^{-1} aralığında belirlenen absorban değerleri ve literatürde bunlara karşılık gelen fonksiyonel gruplar tespit edilerek, numunelerin fonksiyonel grup dağılımları belirlendi. Analizde kullanılan FTIR cihazı Şekil 5.7’de gösterilmiştir.



Şekil 5.7. FTIR cihazı

6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

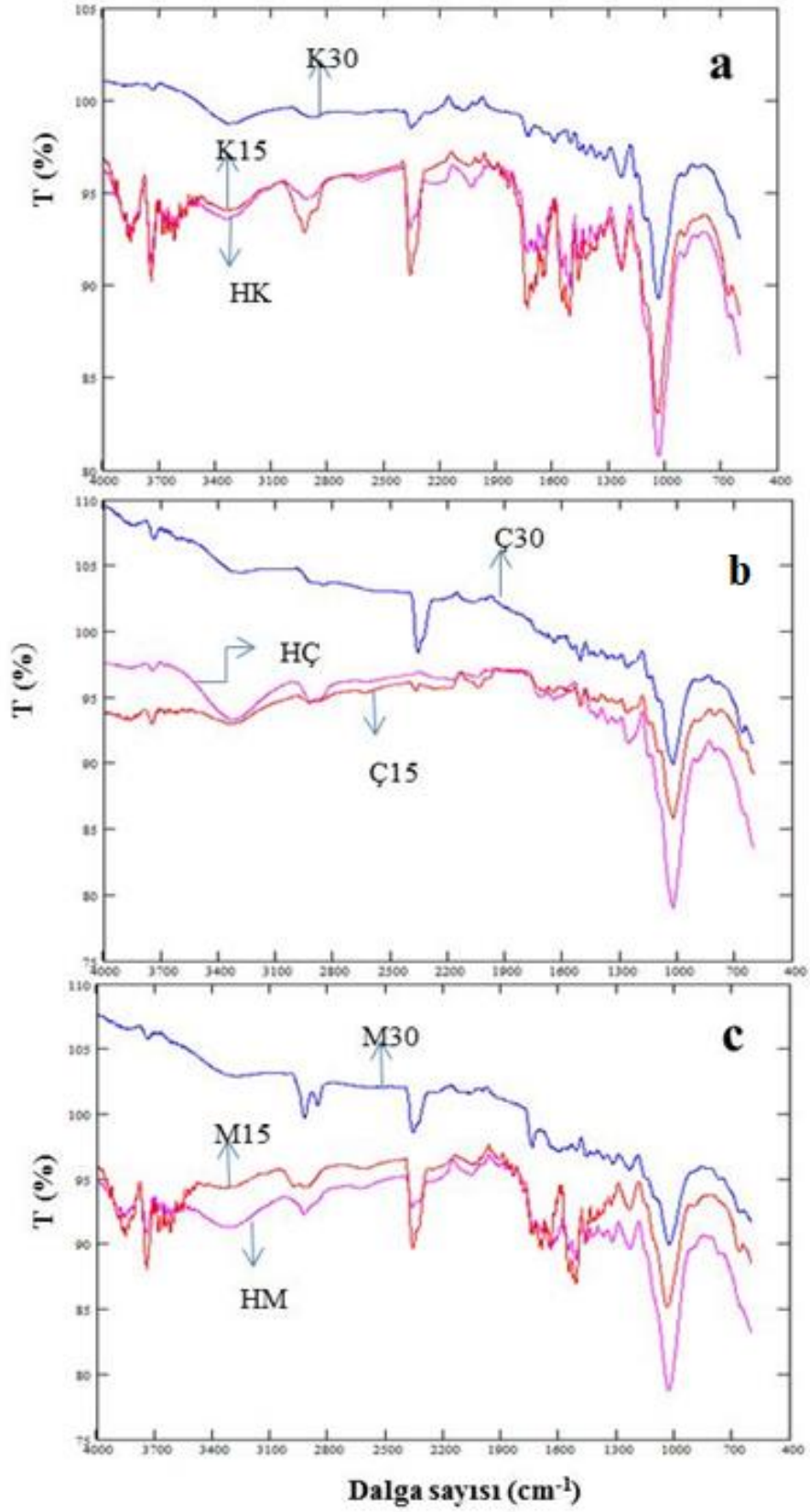
Ham meşe, çam ve kayın ağacı odunları ile potasyum karbonat emdirilmiş odun örneklerinin torrefaksiyon işlemi sonrası katı, sıvı ve gaz ürün verimlerindeki değişim ile katı ürünün karakterizasyonu aşağıda detaylandırılmıştır.

6.1. Ham ve Potasyum Karbonat ile Muamele Edilmiş Odun Örneklerin Kısa ve FTIR Analizleri

Meşe, çam ve kayın ağacı odunlarına potasyum karbonat emdirilmesi ile elde edilen odun örneklerinin kısa analiz sonuçları Tablo 6.1'de verilmiştir. Tabloda uçucu madde, kül ve sabit karbon içerikleri torrefaksiyon işlemi sonrası katı ürünlerin kısa analizleri ile karşılaştırma için nemsiz temel alınarak verildi. Odunlara potasyum karbonat emdirilmesi ile elde edilen örneklerin uçucu madde miktarları katalizör miktarı ile azalırken kül miktarlarının genel olarak arttığı Tablo 6.1'de görülmektedir. Kayın ve meşe ağacı odunlarının katalizör miktarı ile kül içeriğindeki artış belirgindir.

Tablo 6.1. Ham odun örnekleri ile potasyum karbonat emdirilmiş odun örneklerinin kısa analiz sonuçları (*:farktan belirlendi ve +: kuru temel üzerinden verildi.)

Örnekler	%Nem	%Uçucu madde ⁺	%Kül ⁺	%Sabit karbon ^{*,+}
HK	5,01	84,17	0,51	15,32
K5	4,96	82,54	0,75	16,71
K10	6,98	81,81	1,26	16,93
K15	6,08	81,58	1,19	17,23
K30	2,98	80,45	1,72	17,83
HÇ	7,05	84,66	1,72	13,62
Ç5	6,94	80,79	1,73	17,48
Ç10	6,97	78,22	2,10	19,68
Ç15	6,04	76,78	2,10	21,12
Ç30	4,93	77,21	2,12	20,67
HM	7,12	77,08	3,77	19,15
M5	7,10	76,05	4,62	19,33
M10	6,95	76,05	4,44	19,51
M15	6,93	76,45	4,63	18,92
M30	6,02	68,00	9,86	22,14



Şekil 6.1. Ham ve 0,015M ve 0,030M potasyum karbonat emdirilmiş odun örneklerinin FTIR spektrumu
a) Kayın ağacı b) Çam ağacı c) Meşe ağacı

Ham ve 0,015M ve 0,030M potasyum karbonat emdirilmiş odun örneklerinin FTIR spektrumu Şekil 6.1'de görülmektedir.

Kayın ağacı örneklerinin; Maksimumu 3860 cm^{-1} olan $3941\text{-}3807\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki zayıf üç band aromatik C-H gerilme titreşimlerine işaret etmektedir. K30 örneğinde bandın zayıf olduğu görülmektedir. $3424\text{-}3237\text{ cm}^{-1}$ aralığında maksimumu 3333 cm^{-1} olan kuvvetli band O-H gerilme titreşimi bandıdır. Bu band üç örnekte de şiddetlidir. 2913 cm^{-1} deki zayıf üç band alifatik C-H ve CH_2 gerilme titreşimlerine işaret etmektedir. Burada K15 in band şiddeti daha kuvvetlidir. Konsantrasyon arttıkça bandın şiddeti azalmaktadır. $2397\text{-}2293\text{ cm}^{-1}$ aralığında maksimumu 2354 cm^{-1} olan band C=N, $\text{C}\equiv\text{C}$ ve $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ gerilme titreşimlerini göstermektedir. Bu aralıkta görülen band maksimum konsantrasyon olan K30 a ait FTIR spektrumunda zayıfken K15 ve HK örneğinde şiddeti artmaktadır. Konsantrasyon arttıkça birden fazla kimyasal bağla birbirine bağlanmış C atomlarının azaldığına işaret etmektedir. $2131\text{-}1963\text{ cm}^{-1}$ aralığında maksimumu 2021 cm^{-1} olan zayıf üç band konjuge C=C gerilme ve $\text{C}\equiv\text{C}$ gerilme titreşimlerini göstermektedir. Maksimumu 1744 cm^{-1} olan $1760\text{-}1654\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki zayıf bandlar ester $\text{HC}=\text{O}$ gerilme titreşimlerine işaret etmektedir. Bu bandda yağ asitlerinin varlığını söylemek mümkündür. Maksimumu 1517 cm^{-1} olan $1560\text{-}1470\text{ cm}^{-1}$ deki zayıf bandlar aromatik C-C, C=C iskelet eğilme titreşimi modları olup C=O amid I varlığına da işaret etmektedir. Maksimumu 1223 cm^{-1} olan $1273\text{-}1208\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki band için C-N amid III varlığından söz etmek mümkündür. Maksimumu 1028 cm^{-1} olan $1115\text{-}965\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki band C-O eğilme titreşimlerini göstermektedir. Üç örnekte de bandların şiddetli olması nedeni ile yapıda büyük oranda karbonhidratların varlığını söylemek mümkündür. HK de daha şiddetli olması yapıda daha fazla karbonhidrat bulunduğunu ifade etmektedir.

Çam ağacı örneklerinin; Maksimumu 3760 cm^{-1} olan $3800\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki zayıf üç band aromatik C-H gerilme titreşimlerine işaret etmektedir. Bu bandlardan HÇ ye ait olan bandın şiddetinin Ç15 ve Ç30 a göre daha zayıf olduğu görülmektedir. $3450\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ aralığında maksimumu 3320 cm^{-1} olan kuvvetli band O-H gerilme titreşimi bandıdır. Bu band HÇ örneğinde daha güçlü olmakla birlikte konsantrasyon ile zayıflama görülmektedir. Bundan dolayı konsantrasyon arttıkça yapıdan daha fazla hidroksil grubunun uzaklaştığı söylenebilir. 2936 cm^{-1} deki zayıf üç band alifatik C-H ve CH_2 gerilme titreşimlerine işaret etmektedir. Burada en yüksek konsantrasyonda potasyum karbonatla işlem görmüş olan Ç30 örneğinde band şiddeti daha zayıftır. $2420\text{-}2280\text{ cm}^{-1}$ aralığında maksimumu 2363 cm^{-1} olan band C=N, $\text{C}\equiv\text{C}$ ve $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ gerilme titreşimlerini göstermektedir. Bu aralıkta görülen band HÇ örneğine ait FTIR spektrumunda görülmemektedir. Konsantrasyon ile bandın şiddeti artmaktadır. Konsantrasyon arttıkça birden fazla kimyasal bağla birbirine bağlanmış C atomlarının arttığını söylemek mümkündür. $2171\text{-}1945\text{ cm}^{-1}$ aralığında maksimumu 2027 cm^{-1} olan zayıf üç band konjuge C=C gerilme ve $\text{C}\equiv\text{C}$ gerilme titreşimlerini göstermektedir. Bu bandın Ç15 örneğinde daha şiddetli olduğunu söylemek

mümkündür. 1717-1165 cm^{-1} aralığındaki zayıf bandlar aromatik C-C, C=C iskelet eğilme modları olup C=O amid I varlığına da işaret etmektedir. Maksimumu 1017 cm^{-1} olan 1133-925 cm^{-1} 'deki kuvvetli band C-O eğilme titreşimi olup karbonhidratlara işaret etmektedir. Üç örnekte de şiddetli olan bu bandlar yapıda hala büyük ölçüde karbonhidratların kaldığını göstermektedir.

Meşe ağacı örneklerinin; Maksimumu 3860 cm^{-1} olan 3920-3803 cm^{-1} aralığındaki zayıf üç band aromatik C-H gerilme titreşimlerine işaret etmektedir. Bu band M30 örneğinde görülmemektedir. 3779-3701 cm^{-1} aralığında maksimumu 3737 cm^{-1} olan kuvvetli band aromatik C-H gerilme titreşimlerine işaret etmektedir. Bu bandın şiddeti M30 örneğinde daha zayıftır. Maksimumu 3314 cm^{-1} olan 3457-3160 cm^{-1} aralığındaki band O-H gerilme titreşimi bandıdır. Bu bandın şiddeti HM örneğinde daha kuvvetlidir. 2907 cm^{-1} deki zayıf üç bandlar alifatik C-H ve CH_2 gerilme titreşimlerine işaret etmektedir. Burada M30 örneğindeki band da daha şiddetlidir. 2396-2277 cm^{-1} aralığında maksimumu 2358 cm^{-1} olan band C=N, C=C ve O=C=O gerilme titreşimlerini göstermektedir. Bu aralıkta görülen band M15 örneğinde daha şiddetlidir. 2148-1964 cm^{-1} aralığında maksimumu 2053 cm^{-1} olan zayıf üç band konjuge C=C gerilme ve C≡C gerilme titreşimlerini göstermektedir. Bu band M30 örneğinde görülmemektedir. Maksimumu 1740, 1691, 1633, 1505 ve 1224 cm^{-1} olan 1791-1183 cm^{-1} aralığındaki bandlar aromatik C-C, C=C iskelet eğilme modları olup C=O amid I varlığına da işaret etmektedir. Maksimumu 1018 cm^{-1} olan 1135-930 cm^{-1} 'deki kuvvetli band C-O eğilme titreşimi olup karbonhidratlara işaret etmektedir. Üç örnekte de şiddetli olan bu bandlar yapıda hala büyük ölçüde karbonhidratların kaldığını göstermektedir.

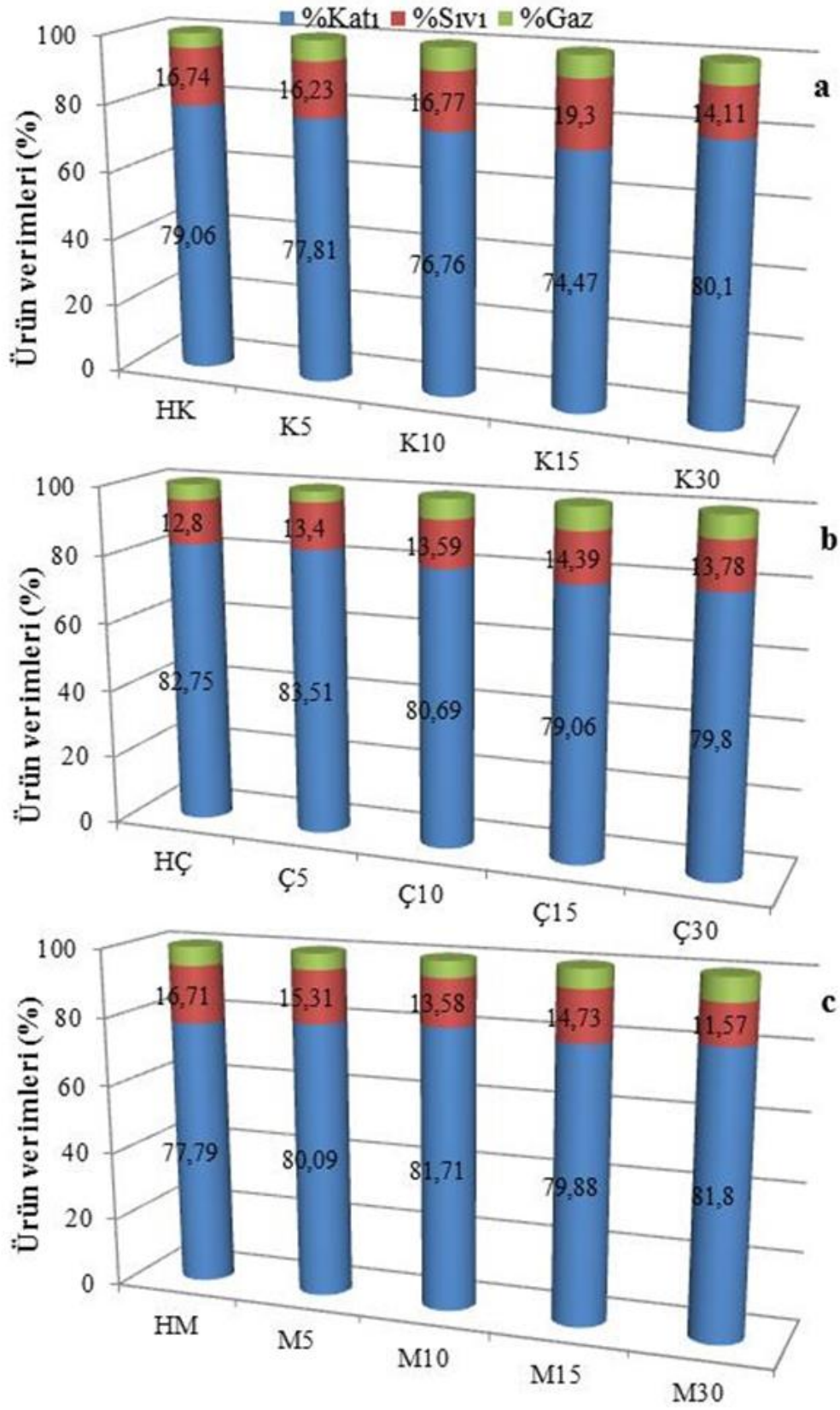
6.2. Ham ve Potasyum Karbonat ile Muamele Edilmiş Odun Örneklerinin Torrefaksiyon Ürün Verimleri

Ham odun örnekleri ve potasyum karbonat emdirilmiş odun örneklerinin orta torrefaksiyon işleminden elde edilen ürün verimleri Şekil 6.2'de görülmektedir. Ham odun (HK, HÇ ve HM) örneklerinin katı ürün verimleri arasındaki fark bu odunların biyokütlede bulunan başlıca hemiselüloz, selüloz ve lignin içeriği ile açıklanabilir. Literatürde kayın ağacı odununun %31,8 hemiselüloz, %45,80 selüloz ve %21,9 lignin [29], çam ağacı odununun %15,9 hemiselüloz, %42,8 selüloz ve %27,5 lignin [92] ve meşe ağacı odununun %25,5 hemiselüloz, % 38,3 selüloz ve %22,0 lignin içerdiği vurgulanmıştır. Kayın ağacı ve meşe ağacı odunlarının hemiselüloz bileşen miktarı çam ağacı odununa göre daha yüksek olması nedeni ile katı ürün verimleri düşüktür. Literatürde 200-300°C aralığında hemiselülozun büyük bir kısmının dehidrasyon, deasetilasyon ve eter bağlarının bölünmesiyle uçucu bileşenlerine ayrıldığı [93], 270°C üzerinde selülozun bir kısmının ayrışmaya başladığı ve 200-300°C sıcaklık aralığının lignine çok az etkisinin olduğu [94] vurgulanmıştır.

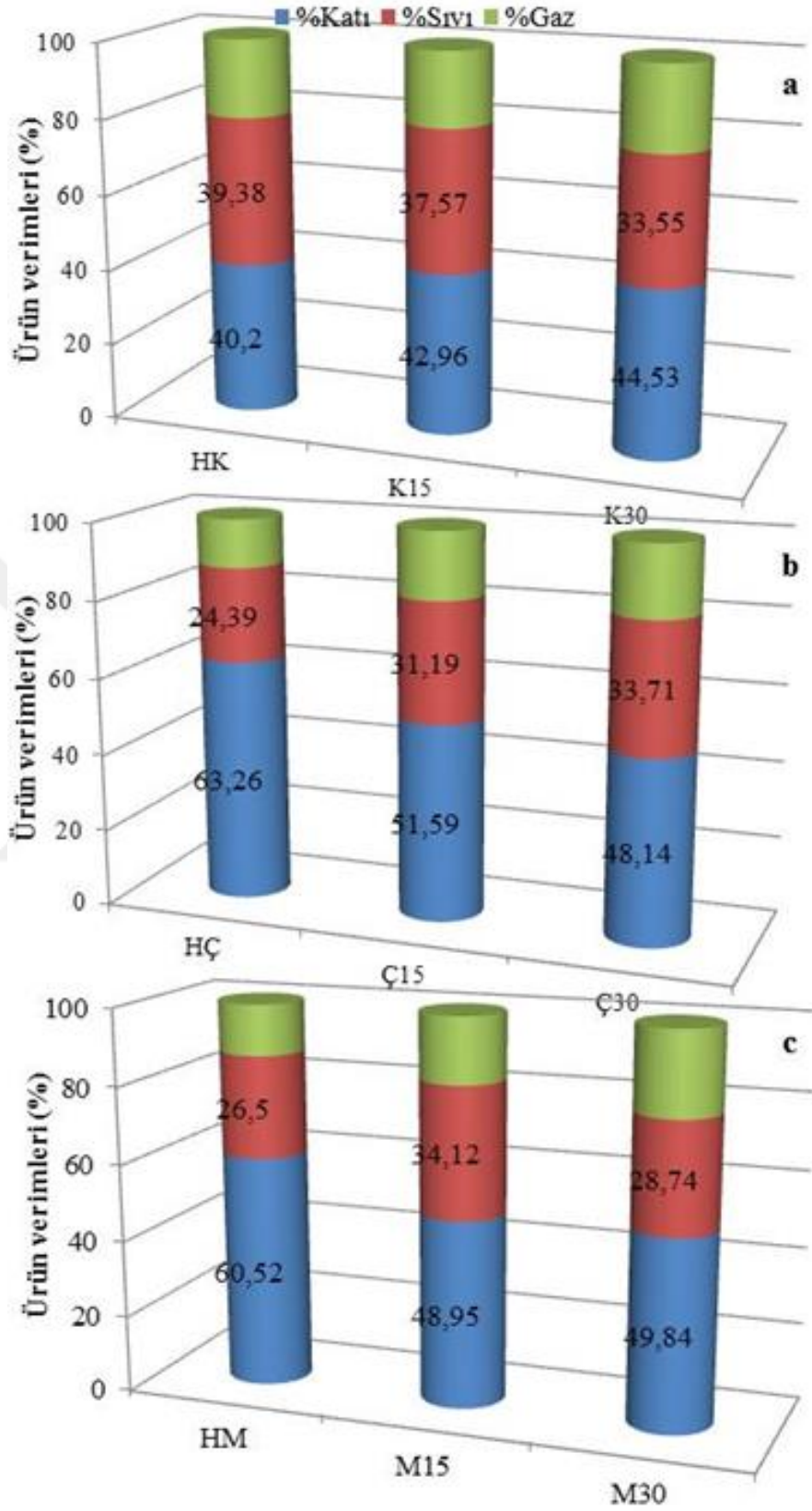
Potasyum karbonat miktarının orta torrefaksiyon işleminde odun türlerinin katı ürün verimleri üzerine etkisi Şekil 6.2’de görüldüğü gibi benzer durum seğilememektedir. Katalizör miktarının artışı ile meşe ve çam ağacı odunlarında katı ürün verimi sabit kalırken kayın ağacı odununda ise katalizör miktarı ile katı ürün veriminin K15 örneğine kadar azaldığı K30 örneğinde ise artış gösterdiği Şekil 6.2’de görülmektedir. Kayın ağacı odununun pirolizinde artan potasyum içeriği ile katı ürün (char) oluşumunun arttığı belirtilmiştir [95]. Safar vd. yürüttükleri çalışmada ise kauçuk odununun 250°C’de potasyum karbonat katalizörü ile torrefaksiyon işleminde katı ürün verimi 0,012M konsantrasyonda %76,35 ve 0,022M konsantrasyonda %59,03 olarak belirlenmiştir [13]. Kayın ağacı odununun orta torrefaksiyonda katalizör etkisinin farklı olması biyokütlenin yüklenme şeklinden (pelet veya toz halinde) ve biyokütle türünden kaynaklanabilir.

Ham odun ve potasyum karbonat emdirilmiş odun örneklerinin orta torrefaksiyon işleminden elde edilen sıvı ve gaz ürün verimlerinin potasyum karbonat konsantrasyonu ile değişimi Şekil 6.2’de görülmektedir. Bu işlem sıcaklığında katalizör miktarının 0,030M olduğu örneklerde katı ürün verimlerinde artış ve sıvı ürün verimlerinde azalma belirgindir. Bu durum potasyum karbonatın birincil sıvı ürünün ikincil parçalanma reaksiyonlarını kataliz ederek gaz ürün veriminde artışa neden olduğunu gösterebilir [85].

Ham odun örnekleri ve potasyum karbonat emdirilmiş odun örneklerinin şiddetli torrefaksiyon işleminden elde edilen ürün verimlerinin iki farklı potasyum karbonat konsantrasyonu (0,015M ve 0,030M) ile değişimi Şekil 6.3’de görülmektedir. Şekil 6.2 ve Şekil 6.3 incelendiğinde işlem sıcaklığının katı ürün verimi üzerindeki etkisi hem ham örneklerde hem de katalizör ile muamele edilmiş odun örneklerinde açıkça görülmektedir. Bu durum biyokütlerdeki başlıca hemiselüloz, selüloz ve ligninin parçalanma sıcaklık aralığına bağlıdır.



Şekil 6.2. Ham odun örnekleri ile ve potasyum karbonat emdirilmiş odun örneklerinin orta (250°C) torrefaksiyon işleminden elde edilen ürün verimlerindeki değişim:
a) Kayın ağacı odunu b) Çam ağacı odunu c) Meşe ağacı odunu



Şekil 6.3. Ham odun örnekleri ve iki farklı konsantrasyonda potasyum karbonat emdirilmiş odun örneklerinin şiddetli (300°C) torrefaksiyon işleminden elde edilen ürün verimlerindeki değişim: a)Kayın ağacı odunu b)Çam ağacı odunu c)Meşe ağacı odunu

Ham odun örnekleri ve 0,015M ve 0,030M potasyum karbonat emdirilmiş odun örneklerinin şiddetli torrefaksiyon işleminden elde edilen ürün verimleri Şekil 6.3'de görülmektedir. Şiddetli torrefaksiyon işleminde ham odun örneklerinin katı ürün verimleri karşılaştırıldığında kayın ağacı odunundan elde edilen katı ürün verimi ile diğer odunlardan elde edilen katı ürün verimleri arasındaki fark çok fazladır. Bu durum yukarıda da belirtildiği gibi bu odunun hemiselüloz ve selüloz bileşenlerinin yüksek olmasından kaynaklanmaktadır. Katalizör emdirilmiş odun örneklerinin şiddetli torrefaksiyon işleminde katı ürün verimlerindeki değişimler ise farklıdır. Katalizör miktarı ile katı ürün verimindeki değişim kayın ağacı odunu ve meşe ağacı odununda hafif artışa çam ağacı odununda ise hafif bir azalmaya neden olmuştur. Şiddetli torrefaksiyonda yüksek katalizör miktarı ile çalışılmasına rağmen kütle kaybının çok fazla olmadığı görülmektedir. Bu durum K içeriğinin belirli bir düzeyin üzerinde artmasıyla bir kütle kaybı olduğunu ve K'daki daha fazla artışın kütle kaybını daha fazla hızlandırmadığını göstermektedir. Bu K'nin, torrefaksiyon sırasında bozulan karboksilik gruplara (esas olarak hemiselülozlarda bulunur) bağlı olduğu gerçeğiyle ilişkili olabilir [96]. Potasyum karbonatın etkisi karbonattan karboksilata ($K_2CO_3 \rightarrow -COOK$) dönüşüm mekanizması ile ilgili olabilir. Artan K_2CO_3 miktarı uçucu bileşenlerin oluşmasını ve hammadde ayrışmasını genişletebilir [86]. M30 ve K30 örneklerinde katı ürün verimlerinde artış mevcuttur. Bu durum potasyum karbonatın polikondenzasyon reaksiyonları ile katı ürün oluşumunu sağlaması [97] ve örnekte daha fazla katalizör kalmasından kaynaklanabilir. Kauçuk odununun 300 °C'deki torrefaksiyonunda 0,022M K_2CO_3 işlemi ile katı ürün verimi artış gösterirken 0,004-0,012M konsantrasyonlardaki azalma veya artışın çok düşük olduğu belirlenmiştir [13]. Bu durum çalışmada biyokütlenin pelet halinde kullanımından veya ham maddenin farklı olmasından kaynaklanabilir. Ayrıca ham odun örneklerine ait katı ürün verimleri ile katalizör emdirilmiş örneklerin katı ürün verimleri karşılaştırıldığında potasyumun varlığı nedeni ile 60 dakika işlem süresinden daha kısa bir sürede torrefaksiyon işleminin tamamlandığı söylenebilir.

Ham odun ve potasyum karbonat emdirilmiş odun örneklerinin şiddetli torrefaksiyon işleminden elde edilen sıvı ve gaz ürün verimlerinin iki farklı potasyum karbonat konsantrasyonu ile değişimi Şekil 6.3'de görülmektedir. Orta torrefaksiyon işleminden elde edilen sıvı ve gaz ürün verimleri ile karşılaştırıldığında her iki ürünün çok yüksek olduğu görülmektedir. Kayın ağacı ve meşe ağacı odunlarında sıvı ürün verimleri katalizör miktarı ile azalırken çam ağacı odununda artmaktadır. Bu durum kayın ve meşe ağacı odunlarının selüloz içeriğinin yüksek olmasından kaynaklanabilir. Selülozun yüksek uçucu ve katı ürün oluşumunda öncü olduğu belirtilmiştir. Şiddetli torrefaksiyon işleminde de katalizörün birincil sıvı ürünün ikincil parçalanma reaksiyonlarını kataliz ederek gaz ürün veriminde artışa neden olduğu görülmektedir.

6.3. Ham ve Potasyum Karbonat ile Muamele Edilmiş Odun Örneklerinin Torrefaksiyonundan Elde Edilen Katı Ürünlerin Analizleri

6.3.1. Kısa ve Elementsel Analizler

Ham ve potasyum karbonat emdirilmiş odun örneklerinin orta torrefaksiyon işleminden elde edilen katı ürünlerin kısa analiz sonuçları Tablo 6.2’de verilmiştir. Potasyum karbonat emdirilmiş odun örneklerinden elde edilen katı ürünlerin uçucu madde içeriği ham odundan elde edilen katı ürünlerin uçucu madde içeriği ile karşılaştırıldığında katalizör miktarı ile kayın ve çam ağacı odunlarında azalma meşe ağacı odunununda M30-2 örneğine kadar sabit kaldığı belirlendi. Tablo 6.1’de belirtilen ham ve katalizör emdirilmiş örnekler ile karşılaştırıldığında torrefiye örneklerin uçucu madde içeriğinin katalizör ilavesi ile kademeli olarak azaldığı görüldü. Bu durum düşük sıcaklıkta potasyum karbonatın etkisi ile odunun yapısındaki selülozun parçalanma sıcaklığına etkisi olduğunu gösterebilir [98]. Torrefiye örneklerin kül miktarı hem torrefaksiyon işlemi hem de katalizör ilavesi ile beklenildiği gibi artmıştır.

Tablo 6.2. Ham odun ve potasyum karbonat emdirilmiş odun örneklerinin 250°C sıcaklıkta torrefaksiyon işleminden elde edilen katı ürünlerin kısa analiz sonuçları

Örnekler	%Uçucu madde	%Kül	%Sabit karbon*
HK-2	80,92	0,62	18,46
K5-2	78,60	0,91	20,49
K10-2	77,56	1,25	21,19
K15-2	76,53	1,63	21,85
K30-2	74,95	2,38	22,67
HÇ-2	82,87	1,58	15,55
Ç5-2	80,35	1,76	17,89
Ç10-2	78,50	1,90	19,60
Ç15-2	76,88	2,03	21,09
Ç30-2	72,10	2,85	25,05
HM-2	74,81	4,52	20,67
M5-2	75,37	4,82	19,81
M10-2	75,80	4,63	19,57
M15-2	75,55	4,81	19,64
M30-2	66,06	11,04	22,90

Ham ve potasyum karbonat emdirilmiş odun örneklerinin şiddetli torrefaksiyon işleminden elde edilen katı ürünlerin kısa analiz sonuçları Tablo 6.3’de verilmiştir. Potasyum karbonat emdirilmiş odun örneklerinden elde edilen katı ürünlerin uçucu madde içeriği ham odundan elde edilen katı ürünlerin uçucu madde içeriği ile karşılaştırıldığında katalizör miktarı ile kayın ağacı

odununda artma görülürken diğer iki odunda azalma görüldü. Bu torrefaksiyon sıcaklığında da katı örneklerin kül miktarı katalizör miktarı ile beklenildiği gibi artmıştır.

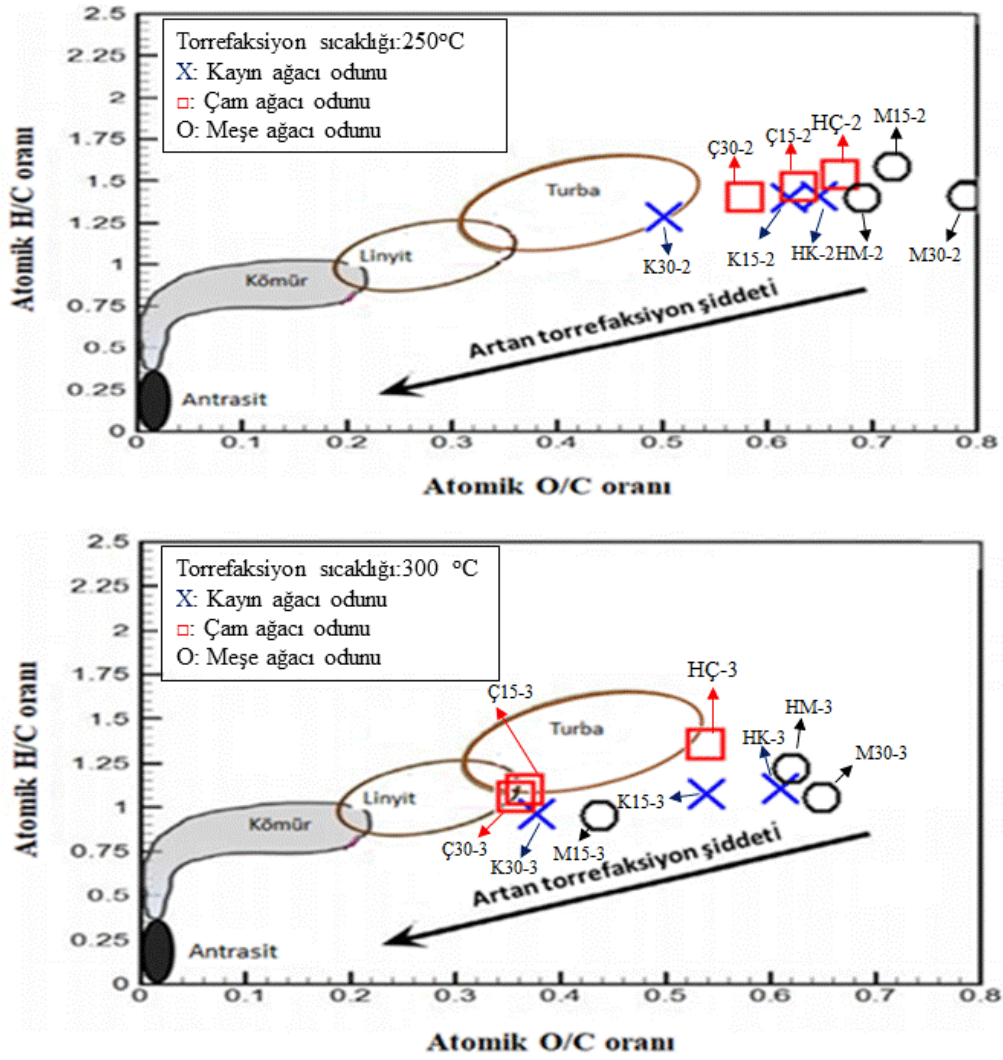
Tablo 6.3. Ham odun ve potasyum karbonat emdirilmiş odun örneklerinin 300°C sıcaklıkta torrefaksiyon işleminden elde edilen katı ürünlerin kısa analiz sonuçları

Örnekler	%Uçucu madde	%Kül	%Sabit karbon*
HK-3	45,36	2,23	52,41
K15-3	47,51	2,90	49,59
K30-3	48,97	3,56	47,47
HÇ-3	67,90	2,73	29,37
Ç15-3	55,98	4,02	40,00
Ç30-3	49,05	4,21	46,74
HM-3	56,08	11,21	32,71
M15-3	47,16	8,67	44,17
M30-3	42,21	17,00	40,79

Biyokütleden elde edilen yakıtlar ile fosil yakıtlar karşılaştırılırken Şekil 6.4’de verilen biyokütlelerin ve çeşitli yakıtların O/C oranına karşı H/C oranlarının nasıl değiştiğini gösteren Van Krevelen diyagramları yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu diyagrama göre oranlar azaldıkça yakıtın enerji içeriği artmaktadır [99]. Bu da enerji içeriğinin karbon oranına bağlı olduğu anlamına gelmektedir [100]. Orta ve şiddetli torrefaksiyon uygulanmış Ham ve potasyum karbonat emdirilmiş odun örneklerinin Tablo 6.4’de gösterilen H/C ve O/C oranları Van Krevelen diyagramına yansıtıldığında (Şekil 6.4) ham odun örneklerinin atomik H:C ve O:C oranının torrefaksiyeye olmuş örneklerle göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Torrefaksiyon şiddeti arttıkça bu oranlar azalmaktadır. Bunun sebebi torrefaksiyon sonrası biyokütlenin yapısından hidrojen, oksijen, uçucular ve nem ayrılırken karbon oranının artmasıdır. Bu da biyokütlenin karbonize olduğunu göstermektedir.

Tablo 6.4. Ham ve potasyum karbonat emdirilmiş odun örneklerinin orta ve şiddetli torrefaksiyon işlemlerinden elde edilen katı ürünlerin elementsel analiz sonuçları (*Oksijen yüzdesi farktan hesaplanmıştır)

Örnek	Sıcaklık	%C	%H	%N	%O*	Atomik H/C	Atomik O/C
HK		46,48	6,80	0,31	46,41	1,76	0,75
HÇ		47,40	6,10	-	46,50	1,54	0,74
HM		45,50	5,90	0,30	48,30	1,56	0,80
HK-2	250°C	50,23	5,88	0,30	43,59	1,40	0,65
K15-2		56,10	5,92	0,42	37,56	1,27	0,50
K30-2		51,24	5,92	0,28	42,56	1,39	0,62
HÇ-2		49,49	6,28	0,10	44,13	1,52	0,67
Ç15-2		50,98	6,18	-	42,84	1,45	0,63
Ç30-2		52,84	6,14	-	41,03	1,39	0,58
HM-2		48,84	5,65	0,48	45,04	1,39	0,69
M15-2		47,58	6,23	0,28	45,92	1,57	0,72
M30-2		45,85	5,36	0,50	48,29	1,40	0,79
HK-3	300°C	52,28	4,65	0,40	42,67	1,07	0,61
K15-3		55,09	4,78	0,38	39,74	1,04	0,54
K30-3		62,90	4,86	0,36	31,88	0,93	0,38
HÇ-3		54,76	6,03	0,12	39,09	1,32	0,54
Ç15-3		63,27	5,61	0,02	31,10	1,06	0,37
Ç30-3		63,88	5,43	-	30,69	1,02	0,36
HM-3		51,55	5,09	0,64	42,72	1,19	0,62
M15-3		60,00	4,62	0,49	34,89	0,92	0,44
M30-3		51,06	4,35	0,67	43,92	1,02	0,65

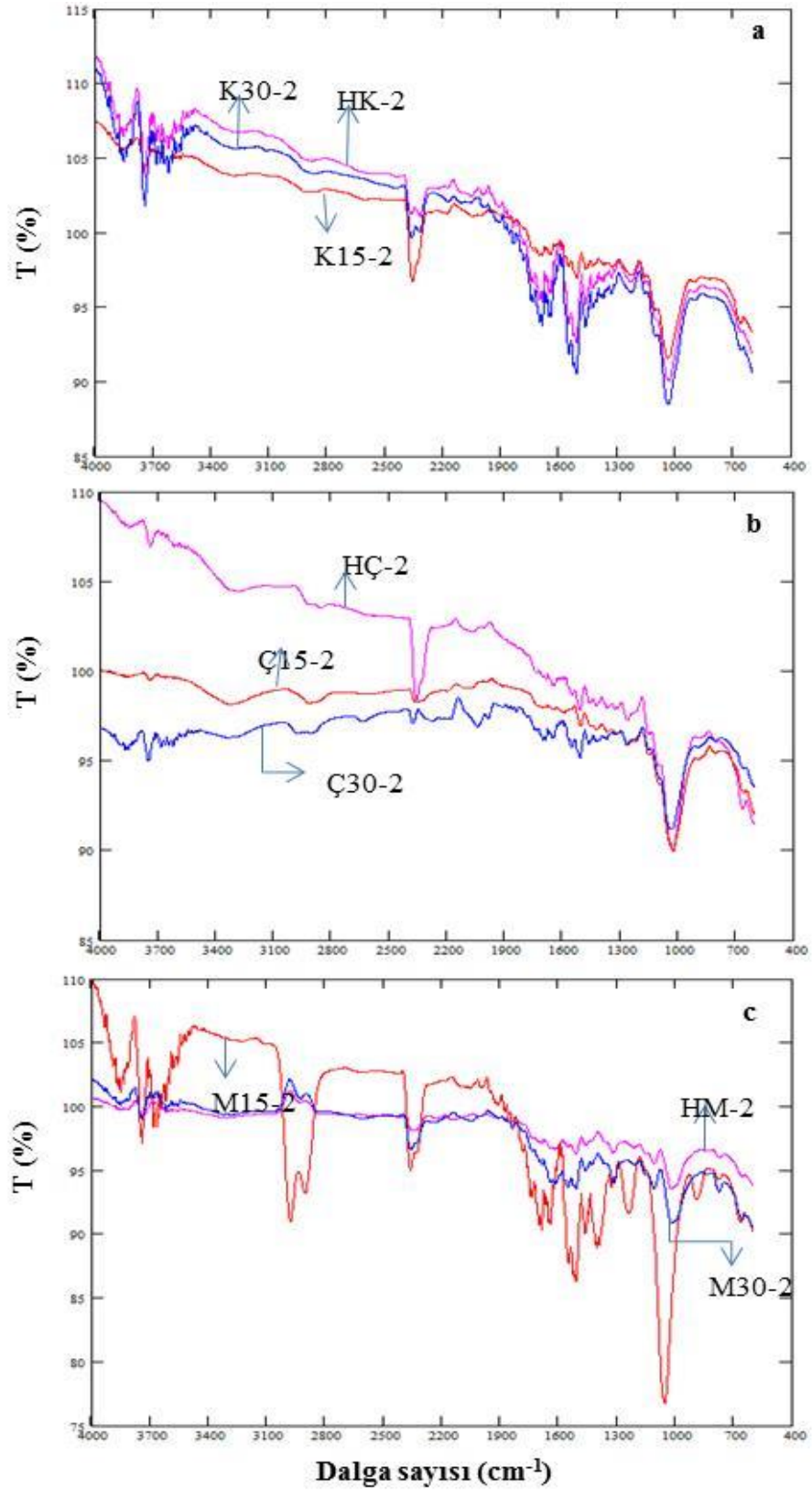


Şekil 6.4. Van Krevelen diyagramı

Torrefiye olmuş kayın, çam ve meşe ağacı odun örneklerinin Van-Krevelen diyagramındaki yeri yapıda selülozun bulunduğunu ifade etmektedir. Torrefaksiyon şiddeti arttıkça O/C oranının azalmasıyla ısı değeri de arttığı görülmektedir. Bundan dolayı, odun örneklerinin 300°C sıcaklıkta torrefiye olması sonucunda elde edilen kayın ve çam odun katı ürünün Van Krevelen diyagramında linyitin bulunduğu bölgeye yaklaştığı söylenebilir.

6.3.2. FTIR Analizleri

Ham ve potasyum karbonat emdirilmiş odun örneklerinin orta torrefaksiyon işleminden elde edilen katı ürünlerin FTIR analiz sonuçları Şekil 6.5’de görülmektedir.



Şekil 6.5. Ham ve potasyum karbonat emdirilmiş odun örneklerinin orta torrefaksiyon işleminden elde edilen katı ürünlerin FTIR analiz sonuçları: a) Kayın ağacı odunu b) Çam ağacı odunu c) Meşe ağacı odunu

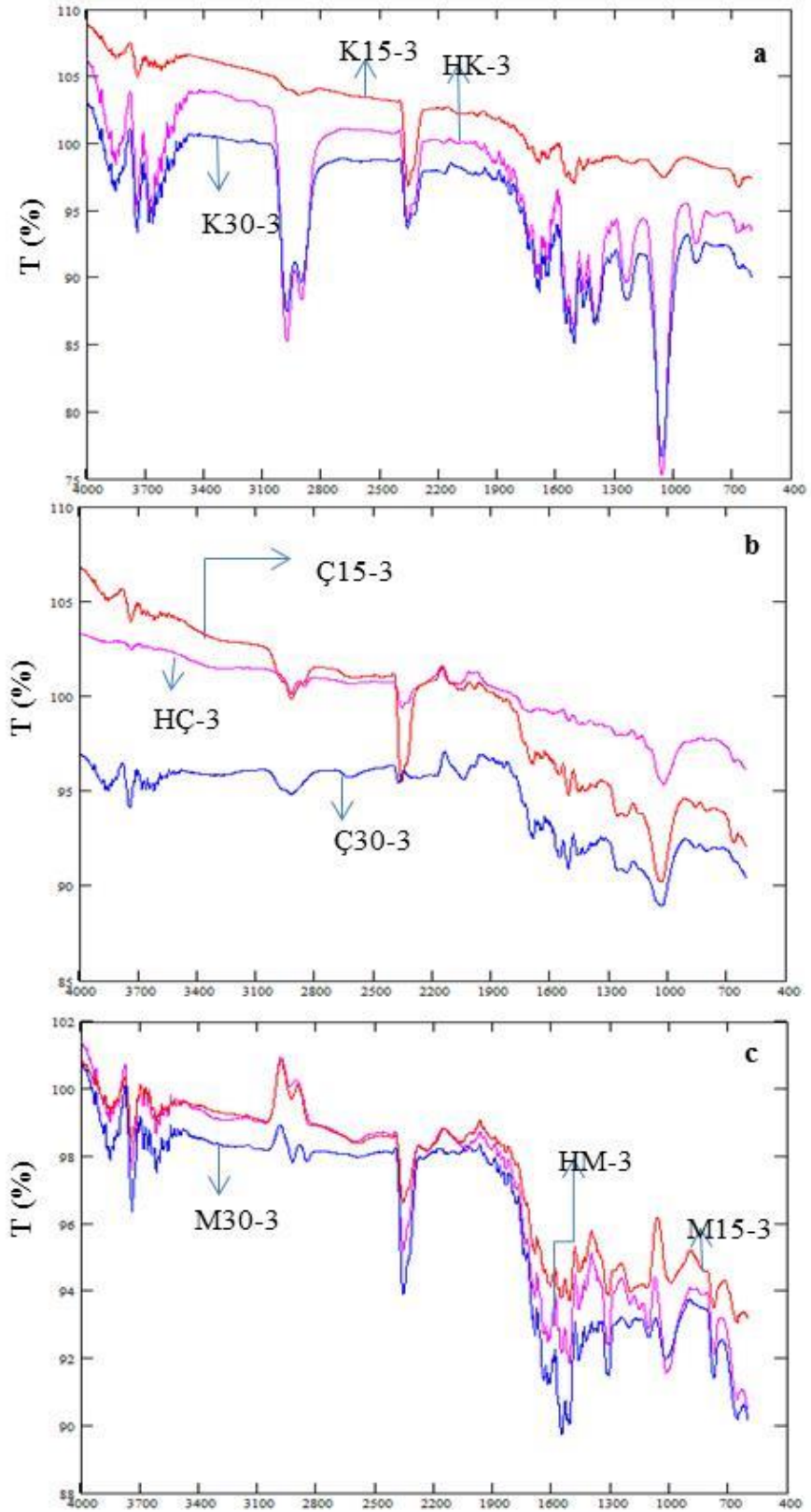
Kayın ağacı örneklerinin; Maksimumu 3859 ve 3750 cm^{-1} olan 3926-3693 cm^{-1} aralığındaki zayıf üç band aromatik C-H gerilme titreşimlerine işaret etmektedir. Bu bandlardan K15-2 örneğinde band görülmemektedir. 3397-3200 cm^{-1} aralığında maksimumu 3288 cm^{-1} olan zayıf band O-H gerilme titreşimi bandıdır. Bu band üç örnekte de zayıftır. 2944 cm^{-1} deki zayıf üç band alifatik C-H ve CH_2 gerilme titreşimlerine işaret etmektedir. 2403-2290 cm^{-1} aralığında maksimumu 2364 cm^{-1} olan band C=N, C≡C ve O=C=O gerilme titreşimlerini göstermektedir. Bu aralıkta görülen band K15-2 örneğine ait FTIR spektrumunda daha şiddetlidir. 2101- 1978 cm^{-1} aralığında maksimumu 2065 cm^{-1} olan zayıf üç band konjuge C=C gerilme ve C≡C gerilme titreşimlerini göstermektedir. Maksimumu 1697 cm^{-1} olan 1761-1624 cm^{-1} aralığındaki zayıf bandlar ester HC=O gerilme titreşimlerine işaret etmektedir. Bu bandda yağ asitlerinin varlığını söylemek mümkündür. Maksimumu 1504 cm^{-1} olan 1578-1488 cm^{-1} deki zayıf bandlar aromatik C-C, C=C iskelet eğilme modları olup C=O amid I varlığına da işaret etmektedir. Konstrasyon miktarı arttıkça bandın şiddetinin arttığı görülmektedir. Maksimumu 1214 cm^{-1} olan 1294-1174 cm^{-1} aralığındaki band C-N amid III varlığına işaret etmektedir. Maksimumu 1027 cm^{-1} olan 1078-930 cm^{-1} aralığındaki band C-O eğilme titreşimlerini göstermektedir. HK-2 örneğinin daha şiddetli olması yapıda daha fazla karbonhidrat bulundurduğunu ifade etmektedir.

Çam ağacı örneklerinin 3919- 3592 cm^{-1} aralığında maksimumu 3876 ve 3739 cm^{-1} olan band aromatik C-H gerilme titreşimine işaret etmektedir. Bu band Ç15-2 örneğinde görülmemekte ve Ç30-2 bandında diğerlerine oranla şiddetli olduğu görülmektedir. 3444-3143 cm^{-1} aralığındaki maksimumu 3333 cm^{-1} olan üç band O-H gerilme titreşimi bandıdır. 3037-2811 cm^{-1} aralığındaki maksimumu 2926 cm^{-1} olan band alifatik C-H ve CH_2 gerilme titreşimlerine işaret etmektedir. Bu bandların şiddeti konstrasyon miktarıyla artmıştır. Maksimumu 2657 cm^{-1} olan band HÇ-2 ve Ç15-2 örneklerinde görülmemekte Ç30-2 örneğinde şiddetli olduğu görülmektedir. Bu band C=N, C≡C ve O=C=O gerilme titreşimlerini göstermektedir. Bu da Ç30-2 örneğinde birden fazla kimyasal bağla birbirine bağlanmış C atomlarının arttığına işaret etmektedir. 2398-2340 cm^{-1} aralığındaki maksimumu 2384 cm^{-1} olup konjuge C=C gerilme ve C≡C gerilme titreşimlerine işaret etmektedir. Konsantrasyon miktarı arttıkça bandın şiddeti azalmakta en kuvvetli band HÇ örneğinde görülmektedir. Aynı gruplara işaret eden maksimumu 2025 cm^{-1} deki bandda ise konsantrasyon miktarıyla bandın şiddeti artmaktadır. 1824-1175 cm^{-1} aralığındaki birden fazla pik gösteren bandlar aromatik C-C, C=C gerilme modları C=O amid I varlığına işaret etmektedir. 1098-915 cm^{-1} aralığındaki maksimumu 1038 cm^{-1} olan kuvvetli band C-O eğilme titreşimi olup karbonhidratlara işaret etmektedir.

Meşe ağacı örneklerinin 3931-3583 cm^{-1} aralığında maksimumu 3831, 3746 ve 3676 cm^{-1} olan bandlar aromatik C-H gerilme titreşimine işaret etmektedir. Bu bandlardan HM-2 ve M30-2 örneklerine ait bandların şiddeti çok zayıf iken ve M15-2 örneğindeki bandın şiddeti oldukça fazladır. 3016-2856 cm^{-1} aralığındaki maksimumu 2983 cm^{-1} olan band alifatik C-H ve CH_2

gerilme titreşimlerine işaret etmektedir. Bu bandın şiddeti M15-2 örneğinde kuvvetlidir. 2376-2298 cm^{-1} aralığındaki maksimumu 2354 cm^{-1} olup konjuge C=C gerilme ve C $\equiv$ C gerilme titreşimlerine işaret etmektedir. Bu band üç örnekte de şiddetlidir. Maksimumu 1691, 1641, 1517, 1457, 1400 ve 1225 cm^{-1} olan 1767-1181 cm^{-1} aralığındaki bandlar aromatik C-C, C=C iskelet eğilme modları olup C=O amid I varlığına da işaret etmektedir. Bu bandlardan M15-2 örneğine ait olan bandlar daha şiddetlidir. Maksimumu 1048 cm^{-1} olan 1105-962 cm^{-1} 'deki kuvvetli band C-O eğilme titreşimi olup karbonhidratlara işaret etmektedir. Üç örnekten M15-2 örneğine ait bandın daha şiddetli olması bu örnekte diğerlerine oranla daha fazla karbonhidrat grubunun bulunduğunu söylemek mümkündür.





Şekil 6.6. Ham ve potasyum karbonat emdirilmiş odun örneklerinin şiddetli torrefaksiyon işleminden elde edilen katı ürünlerin FTIR analiz sonuçları: a) Kayın ağacı odunu b) Çam ağacı odunu c) Meşe ağacı odunu

Ham ve potasyum karbonat emdirilmiş odun örneklerinin şiddetli torrefaksiyon işleminden elde edilen katı ürünlerin FTIR analiz sonuçları Şekil 6.6'da görülmektedir. Kayın ağacı örneklerinin; Maksimumu 3843 ve 3750 cm^{-1} olan 3927-3713 cm^{-1} aralığındaki geniş band aromatik C-H gerilme titreşimlerine işaret etmektedir. Bu bandlardan K15-3 örneğinde bandın şiddeti zayıf olduğu görülmektedir. Maksimumu 3661 cm^{-1} olan kuvvetli band O-H gerilme titreşimi bandıdır. Bu band K15-3 örneğinde de zayıftır. 2986 cm^{-1} deki güçlü iki band alifatik C-H ve CH_2 gerilme titreşimlerine işaret etmektedir. Burada K15-3 örneğinde band görülmemektedir. HK-3 örneğinde bandın şiddeti kuvvetlidir. 2400-2276 cm^{-1} aralığında maksimumu 2356 cm^{-1} olan band C=N, C≡C ve O=C=O gerilme titreşimlerini göstermektedir. Bu bandın şiddeti üç örnekte de kuvvetlidir. Maksimumu 1691 cm^{-1} olan 1725-1595 cm^{-1} aralığındaki zayıf bandlar ester HC=O gerilme titreşimlerine işaret etmektedir. Bu bandın şiddeti K30-3 ve HK-3 örneklerinde kuvvetli olması yapıda yağ asitlerinin varlığından bahsetmek mümkündür. Maksimumu 1511 cm^{-1} olan 1583-1478 cm^{-1} 'deki zayıf bandlar aromatik C-C, C=C iskelet eğilme modları olup C=O amid I varlığına da işaret etmektedir. Maksimumu 1388 cm^{-1} olan 1437-1360 cm^{-1} aralığındaki band C-N amid III varlığına işaret etmektedir. Bu band K15-3 örneğinde görülmemektedir. Maksimumu 1223 ve 1053 cm^{-1} olan 1265-931 cm^{-1} aralığındaki band C-O eğilme titreşimlerini göstermektedir. K15-3 örneğinde bu bandın görülmemesi yapıda karbonhidrat içeren bileşiklerin daha az bulunduğunu söylemek mümkündür.

Çam ağacı örneklerinin 3950- 3793 cm^{-1} ve 3783-3694 cm^{-1} aralığında maksimumu 3857 ve 3756 cm^{-1} olan band aromatik C-H gerilme titreşimine işaret etmektedir. Bu band HÇ-3 örneğinde görülmemekte Ç30-3 örneğinde şiddetli olduğu görülmektedir. 3056-2813 cm^{-1} aralığındaki maksimumu 2897 cm^{-1} olan kuvvetli band O-H gerilme titreşimi bandıdır. Bu bandın şiddeti konstrasyon miktarıyla artmaktadır. 2686-2568 cm^{-1} aralığındaki maksimumu 2660 cm^{-1} olup bu band alifatik C-H ve CH_2 gerilme titreşimlerine işaret etmektedir. Bu band HÇ-3 örneğinde görülmemektedir. 2398-2258 cm^{-1} aralığındaki maksimumu 2368 cm^{-1} olan band C=N, C≡C ve O=C=O gerilme titreşimlerini göstermektedir. Band Ç15-3 örneğinde daha şiddetlidir. Maksimumu 2060 cm^{-1} olan 2141-1957 cm^{-1} aralığındaki band konjuge C=C gerilme titreşimlerini göstermektedir. 1767-1570 cm^{-1} aralığındaki maksimumu 1684 cm^{-1} olan band aromatik C-C, C=C iskelet eğilme modları olup C=O amid I varlığına da işaret etmektedir. HÇ örneğinde bu band görülmemektedir. 1157-915 cm^{-1} aralığındaki maksimumu 1018 cm^{-1} olup kuvvetli band C-O eğilme titreşimi olup karbonhidratlara işaret etmektedir.

Meşe ağacı örneklerinin 3879-3703 cm^{-1} aralığında maksimumu 3859 ve 3744 cm^{-1} olan band aromatik C-H gerilme titreşimine işaret etmektedir. 3634-3550 cm^{-1} aralığındaki maksimumu 3613 cm^{-1} olan zayıf band O-H gerilme titreşimi bandıdır. 2987-2883 cm^{-1} aralığındaki maksimumu 2928 cm^{-1} olup bu band alifatik C-H ve CH_2 gerilme titreşimlerine işaret etmektedir. 2386-2280 cm^{-1} aralığındaki maksimumu 2361 cm^{-1} olan band C=N, C≡C ve O=C=O

gerilme titreşimlerini göstermektedir. Bu band üç örnekte şiddetlidir. Maksimumu 2113 cm^{-1} olan $2158\text{-}2060\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki band konjuge $\text{C}=\text{C}$ gerilme titreşimlerini göstermektedir. Bu band HM-3 ve M15-3 örneklerinde görülmemektedir. Maksimumu 1633, 1613, 1548, 1505, 1464 ve 1308 cm^{-1} olan $1700\text{-}1253\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki geniş bandlar aromatik $\text{C}-\text{C}$, $\text{C}=\text{C}$ iskelet eğilme modları olup $\text{C}=\text{O}$ amid I varlığına da işaret etmektedir. Bu bandlar üç örnekte şiddetlidir. Maksimumu 1095 ve 1007 cm^{-1} olan $1134\text{-}947\text{ cm}^{-1}$ deki kuvvetli band $\text{C}-\text{O}$ eğilme titreşimi olup karbonhidratlara işaret etmektedir. Bu bandın üç örnekte şiddetli olması yapıda büyük oranda karbonhidrat bulunduğunu göstermektedir.



7. SONUÇLAR

7.1. Sonuçlar

Meşe, çam ve kayın ağacı odun talaşlarına farklı konsantrasyonlarda K_2CO_3 'ün emdirilmesi ile hazırlanan peletlerin torrefaksiyonu ile kullanılabilir bir katı yakıtı dönüştürülmesinin amaçlandığı bu çalışmada elde edilen sonuçlar aşağıda verilmektedir.

- ❖ Odunların katalizör miktarıyla kül içeriğinde artış ve uçucu madde içeriğinde azalma görüldü.
- ❖ Her üç ağaç türünde de artan torrefaksiyon sıcaklığıyla katı ürün veriminin azaldığı ve sıvı ürün veriminin arttığı tespit edildi.
- ❖ Orta torrefaksiyon işleminde katalizör miktarının artışı ile meşe ve çam ağacı odunlarında katı ürün veriminin sabit kaldığı görüldü.
- ❖ Kayın ağacı odununda, katalizör miktarı ile katı ürün veriminin K15 örneğine kadar azaldığı K30 örneğinde ise arttığı görüldü.
- ❖ Orta torrefaksiyon işleminde katalizör miktarının 0,030M olduğu örneklerde katı ürün verimlerinde artma ve sıvı ürün verimlerinde azalma belirlendi.
- ❖ Şiddetli torrefaksiyon işleminde ham odun örneklerinin katı ürün verimleri karşılaştırıldığında kayın ağacı odunundan elde edilen katı ürün verimi ile diğer odunlardan elde edilen katı ürün verimleri arasındaki farkın çok fazla olduğu görüldü. Bu durum kayın odunun hemiselüloz ve selüloz bileşenlerinin yüksek olduğunu doğrulamaktadır.
- ❖ Şiddetli torrefaksiyon işleminde katalizör emdirilmiş odun örneklerinin katı ürün verimlerindeki değişimlerin farklı olduğu belirlendi.
- ❖ Şiddetli torrefaksiyon işleminde kayın ağacı odunu ve meşe ağacı odununda katalizör miktarı ile katı ürün veriminde hafif artma, çam ağacı odununda ise hafif azalma görüldü.
- ❖ Orta ve şiddetli torrefaksiyon işlemlerinde 0,030 M potasyum karbonat emdirilmiş meşe ve kayın ağacı odunlarının katı ürün verimlerinde artış belirlendi.
- ❖ Ham ve katalizör emdirilmiş örneklerin torrefaksiyon işleminden elde edilen torrefiye örneklerin uçucu madde içerikleri karşılaştırıldığında torrefiye örneklerin uçucu madde içeriklerinin katalizör ilavesi ile kademeli olarak azaldığı tespit edildi.
- ❖ Torrefiye örneklerin kül içeriğinde işlem sıcaklığı ve katalizör miktarının etkili olduğu sonucuna varıldı.
- ❖ Kayın ve çam ağacı odunlarının orta torrefaksiyon işleminden elde edilen torrefiye örneklerin uçucu madde miktarı katalizör miktarı ile azalırken bu işlem sıcaklığında meşe ağacı odunundan elde edilen torrefiye örneklerde 0,030M konsantrasyona kadar sabit kaldığı görüldü.

- ❖ Ham odun örneklerinin atomik H/C ve O/C oranının torrefiye örneklerden daha yüksek olduğu belirlendi.
- ❖ Potasyum karbonat emdirilmiş kayın ve çam ağacı odunlarının şiddetli torrefaksiyon işleminden elde edilen torrefiye örneklerin Van Krevelen diyagramında linyitin bulunduğu bölgeye yaklaştığı sonucuna varıldı.

7.2. Öneriler

- ❖ Ham ve potasyum karbonat emdirilmiş örneklerin şiddetli torrefaksiyon işleminden elde edilen katı ürün verimleri arasındaki belirgin farklar, bu işlem sıcaklığında katalizörün işlem süresini kısaltma açısından etkili olup olmadığının ortaya koyulması ile ilgili çalışmaların yürütülmesini gerekli kılmaktadır.
- ❖ Ham ve katalizör emdirilmiş odun örneklerinin torrefaksiyonundan elde edilen torrefiye katıların TGA ve DTG analizler ile piroliz ve yanma özelliklerinin ortaya konulması gereklidir.

KAYNAKLAR

- [1] Naqvi SR, Jamshaid S, Naqvi M, Farooq W, Niazi MBK, Aman Z, et al. (2018). Potential of biomass for bioenergy in Pakistan based on present case and future perspectives, *Renew Sustain Energy Rev* 81,1247-1258
- [2] Kemper J . (2015). Biomass and carbon dioxide capture and storage: A review. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 40,401–430
- [3] Bui H-H , Tran K-Q , Chen W-H. (2015). Pyrolysis of microalgae residues - A Kinetic study. *Bioresource Technology*,199,362-366
- [4] Okolie JA, Nanda S, Dalai AK, Kozinski JA (2020) Chemistry and specialty industrial applications of lignocellulosic biomass. *Waste Biomass Valorization*, 12,2145-2169
- [5] Prins MJ, Ptasiński KJ, Janssen FJJG. (2006) More efficient biomass gasification via torrefaction. *Energy*,31,3458–3470.
- [6] Naik SN, Goud VV, Rout PK, Dalai AK. (2010), Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14,578–597 .
- [7] Chen W-H, Lin B-J, Lin Y-Y, Chu Y-S, Ubando AT, Show PL, et al.(2021). Progress in biomass torrefaction: principles, applications and challenges. *Prog Energy Combust Sci*, 82,100887
- [8] Xia C, Cai L, Zhang H, Zuo L, Shi SQ, Lam SS. (2021). A review on the modeling and validation of biomass pyrolysis with a focus on product yield and composition. *Biofuel Res* ,29,1296-1315
- [9] SundarRajan P, Gopinath KP, Arun J, GracePavithra K, Adithya Joseph A, Manasa S. (2021) Insights into valuing the aqueous phase derived from hydrothermal liquefaction. *Renew Sustain Energy Rev* 144:111019.
- [10] Janajreh I, Adeyemi I, Raza SS, Ghenai C. (2021). A review of recent developments and future prospects in gasification systems and their modeling. *Renew Sustain Energy Rev* 138,110505
- [11] Bergman P.C.A.,Kiel J.H.A., (2005)Torrefaction for Biomass Upgrading, *Proc. 14th Eur. Biomass Conf. Paris, Fr*, (2005), pp. 17–21
- [12] Detchberry M, Destrac P, Massebeuf S, Baudouin O, Gerbaud V, Condoret JS, et al. (2016). Thermodynamic modeling of the condensable fraction of a gaseous effluent from lignocellulosic biomass torrefaction. *Fluid Phase Equilib* ,409,242–255.
- [13] Safar M, Lin B-J, Chen W-H, Langauer D, Chang J-S, Raclavská H, et al. (2019). Catalytic effects of potassium on biomass pyrolysis, combustion and torrefaction. *Appl Energy*, 235:346–55.
- [14] Dehghani Madvar M, Aslani A, Ahmadi MH, Karbalaie Ghomi NS.(2019). Current status and future forecasting of biofuels technology development. *Int J Energy Res* ,43,1142–1160.
- [15] Shimada N, Kawamoto H, Saka S.(2008). Different action of alkali/alkaline earth metal chlorides on cellulose pyrolysis. *J Anal Appl Pyrol*, 81,80–87.
- [16] Chen W-H , Kuo P-C.(2011). Isothermal torrefaction kinetics of hemicellulose, cellulose, lignin and xylan using thermogravimetric analysis. *Energy*, 36, 6451–6460 .
- [17] Van der Stelt MJC, Gerhauser H, Kiel JHA, Ptasiński KJ.(2011), Biomass upgrading by torrefaction for the production of biofuels: A review. *Biomass and Bioenergy* 35, 3748–62.
- [18] Muazu RI, Borrión AL, Stegemann JA (2017) Life cycle assessment of biomass densification systems. *Biomass Bioenergy* 107, 384–397.
- [19] Pakdemirli B, Küçük Ö, Bayraktar Z, Takmaz S,(2021) Ekoloji Ve Ekonomi Ekseninde Türkiye’de Orman Ve Ormancılık, Sonçağ Yayıncılık, ANKARA
- [20] Agar DA.(2017), A comparative economic analysis of torrefied pellet production based on state-of-the-art pellets. *Biomass and Bioenergy* ,97, 155–161

- [21] Yang Z, Wu Y, Zhang Z, Li H, Li X, Egorov RI, et al.(2019). Recent advances in co-thermochemical conversions of biomass with fossil fuels focusing on the synergistic effects. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*,103:384-398
- [22] Sticklen MB.(2008). Plant genetic engineering for biofuel production: towards affordable cellulosic ethanol. *Nature Reviews Genetics*,9,433-443
- [23] Davison BH, Parks J, Davis MF, Donohoe BS. (2013). Plant cell walls: basics of structure, chemistry, accessibility and the influence on conversion. *Aqueous Pretreatment of Plant Biomass for Biological and Chemical Conversion to Fuels and Chemicals*, 23-38.
- [24] Bach Q-V, Skreiberg Ø. (2016). Upgrading biomass fuels via wet torrefaction: A review and comparison with dry torrefaction. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 54,665-677
- [25] Antonio Tursi. (2019). A review on biomass: importance, chemistry, classification, and conversion, *Biofuel Research Journal*, 22, 962-979
- [26] Lu K-M, Lee W-J, Chen W-H, Liu S-H, Lin T-C. (2012). Torrefaction and low temperature carbonization of oil palm fiber and eucalyptus in nitrogen and air atmospheres. *Bioresource Technology*,123,98-105.
- [27] Chen W-H, Kuo P-C. (2011). Torrefaction and co-torrefaction characterization of hemicellulose, cellulose and lignin as well as torrefaction of some basic constituents in biomass. *Energy*,36, 803-811.
- [28] Reza MT, Lynam JG, Vasquez VR, Coronella CJ. (2012). Pelletization of biochar from hydrothermally carbonized wood. *Environmental Progress & Sustainable Energy* 31, 225-234.
- [29] Demirbaş A (1996). Yields of oil products from thermochemical biomass conversion processes. *Energ. Convers. Manage.*, 39, 685-690.
- [30] Vassilev, S.D., Andersen, L., Vassileva, C., Morgan, T., (2012). An overview of the organic and inorganic phase composition of biomass. *Fuel*, 94, 1-33.
- [31] Vassilev, S.V., Baxter, D., Andersen, L.K., Vassileva, C.G., (2010). An overview of the chemical composition of biomass. *Fuel*. 89(5), 913-933.
- [32] Vassilev, S.V., Vassileva C.G., 2016. Composition, properties and challenges of algae biomass for biofuel application: an overview. *Fuel*. 181, 1-33.
- [33] Bridgwater A.V., (2003). Renewable fuel and chemicals by thermal processing of biomass, *Chemical Engineering Journal*, 91, 87-102.
- [34] Azizi K, Keshavarz Moraveji M, Abedini Najafabadi H. (2018). A review on bio-fuel production from microalgal biomass by using pyrolysis method. *Renew Sustain Energy Rev* 82, 3046-3059
- [35] Potumarthi R, Baadhe RR, Bhattacharya S. (2013). Fermentable sugars from lignocellulosic biomass: technical challenges. In *Biofuel Technologies Recent Developments*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag; 3-28
- [36] Nhuchhen, D. R., Basu, P., & Acharya, B. (2014). A comprehensive review on biomass torrefaction. *International Journal of Renewable Energy & Biofuels*, 1-56.
- [37] Uslu, A. (2005). "Pre-Treatment Technologies, And Their Effects On The International Bioenergy Supply Chain Logistics" Department of Science, Technology & Society Utrecht University, the Netherlands.
- [38] Pradhan P., Mahajani S.M., Arora A. (2018)., Production and utilization of fuel pellets from biomass: a review, *Fuel Process. Technol.* 181, 215-232
- [39] Kpalo, S.Y.; Zainuddin, M.F.; Manaf, L.A.; Roslan, A.M.(2020). A Review of Technical and Economic Aspects of Biomass Briquetting. *Sustainability* 12, 4609.
- [40] Brethauer, S., Studer, M.H., (2015). Biochemical conversion processes of lignocellulosic biomass to fuel and chemicals-a review. *Chimia*. 69(10), 572-581.
- [41] Fukuda, H., Kondo, A., Noda, H., (2001). Biodiesel fuel production by transesterification of oils. *J. Biosci. Bioeng.* 92(5), 405-416.

- [42] Wilhelm C., Weinberg J, Kaltschmitt M. (2014). Conversion steps in bioenergy production – analysis of the energy flow from photon to biofuel, *Biofuels* 5 (4) 385–404,
- [43] Jahirul M.I., Rasul M.G., Chowdhury A.A., Ashwath N., (2012) Biofuels production through biomass pyrolysis —a technological review, *Energies* 5 (12) 4952–5001,
- [44] Gollakota A.R.K., Kishore N., Gu S., (2018) A review on hydrothermal liquefaction of biomass, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 81 1378–1392,
- [45] Nussbaumer T., (2003) Combustion and co-combustion of biomass: fundamentals, technologies, and primary measures for emission reduction, *Energy Fuels* 17 (6) 1510–1521,
- [46] Lebaka V.R.(2013). Potential bioresources as future sources of biofuels production: an Overview. *Biofuel Technologies*. Springer, 223–58.
- [47] Kaltschmitt M., *Biomass as Renewable Source of Energy, Possible Conversion Routes*, Springer, New York, 2019
- [48] Dhyani V., Bhaskar T., (2019), Chapter 9 - Pyrolysis of biomass, in: A. Pandey, C. Larroche, C.-G. Dussap, E. Gnansounou, S.K. Khanal, S. Ricke (Eds.), *Biofuels: Alternative Feedstocks and Conversion Processes for the Production of Liquid and Gaseous Biofuels* (Second Edition), Academic Press, 217–244
- [49] Jonsson E., (2016) Slow pyrolysis in Brista: An evaluation of heat and biochar production in sweden, p. 55.
- [50] Tippayawong N.; Kinorn, J.; Thavornun, S. Yields and gaseous composition from slow pyrolysis of refuse-derived fuels. *Energy Source Part A* 2008, 30, 1572–1578.
- [51] Venderbosch R.H., Prins W. (2010), Fast pyrolysis technology development, *Biofuel. Bioprod. Biorefin.* 4 (2) 178–208,
- [52] Dhyani V., Bhaskar T., (2018) A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass, *Renew. Energy* 129, 695–716,
- [53] Aguado R., Olazar M., Gaisán B., Prieto R., Bilbao J. (2002). Kinetic study of polyolefin pyrolysis in a conical spouted bed reactor, *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (18) 4559–4566
- [54] Collard F.X., Blin J., (2014) A review on pyrolysis of biomass constituents: mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 38 , 594–608,
- [55] Shen J, Wang X.S, Garcia-Perez M, Mourant D, Rhodes M.J., Li C.Z., (2009). Effects of particle size on the fast pyrolysis of oil mallee woody biomass, *Fuel* 88 (10) ,1810–1817
- [56] T.Y.A. Fahmy T.Y.A, Fahmy F., Mobarak Y., El-Sakhawy, Abou-Zeid R.E., (2020) Biomass pyrolysis: past, present, and future, *Environ. Dev. Sustain.* 22 (1) 17–32,
- [57] Elgarayh A.M. Thermochemical conversion strategies of biomass to biofuels, techno-economic and bibliometric analysis: a conceptual review. *Renew Sustain Energy Rev* 2021;149.
- [58] Widyawati M, Church T.L, Florin N.H, Harris A.T, (2011) Hydrogen synthesis from biomass pyrolysis with in situ carbon dioxide capture using calcium oxide, *Int. J. Hydrog. Energy* 36 (8) (2011) 4800–4813
- [59] R. Rauch, J. Hrbek, H. Hofbauer, Biomass gasification for synthesis gas production and applications of the syngas, *WIREs Energy Environ.* 3 (4) (2014) 343–362,
- [60] Q. Zhang, Q. Li, L. Zhang, Z. Yu, X. Jing, Z. Wang, Y. Fang, W. Huang, Experimental study on co-pyrolysis and gasification of biomass with deoiled asphalt, *Energy* 134 (2017) 301–310.
- [61] Yaashikaa P.R., Kumar P.S., Varjani S., Saravanan A. (2020). Biochar production techniques, characterization, stability and applications for circular bioeconomy, *Biotechnology Reports* 28 (2020);e00570
- [62] Bergman P.C.A., Boersma A.R., Kiel J.H.A., Prins M.J., Ptasiński K.J., Janssen F.J.J.G., (2005) Torrefaction for entrained-flow gasification of biomass, *Energy* Energy research Centre of the Netherlands (ECN), ECN Report ECN-C-05-067

- [63] Basu P, Dhungana A, Rao S, Acharya B. (2013), Effect of oxygen presence in torrefier. *Journal of the Energy Institute* 2013; 86, 171–6
- [64] Kuo P-C, Wu W, Chen W-H.(2014) Gasification performances of raw and torrefied biomass in a downdraft fixed bed gasifier using thermodynamic analysis. *Fuel*, 117,1231–41.
- [65] Chen W-H, Lu K-M, Liu S-H, Tsai C-M, Lee W-J, Lin T-C.(2013), Biomass torrefaction characteristics in inert and oxidative atmospheres at various superficial velocities. *Bioresource Technology*,146, 152–60.
- [66] Shi N, Liu Q, Cen H, Ju R, He X, Ma L.(2020), Formation of humins during degradation of carbohydrates and furfural derivatives in various solvents. *Biomass Conversion and Biorefinery* ,10, 277–87.
- [67] Balat M, Balat H, Öz C. (2008) Progress in bioethanol processing. *Progress in Energy and Combustion Science*, 34, 551–573.
- [68] Mabee WE, Gregg DJ, Arato C, Berlin A, Bura R, Gilkes N, et al.(2006), Updates on softwood-to-ethanol process development. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 129, 55–70.
- [69] Chen Y-C, Chen W-H, Lin B-J, Chang J-S, Ong HC.(2016), Impact of torrefaction on the composition, structure and reactivity of a microalga residue. *Applied Energy*, 181, 110–119.
- [70] Shankar Tumuluru J, Sokhansanj S, Hess JR, Wright CT, Boardman RD.(2011), A review on biomass torrefaction process and product properties for energy applications. *Industrial Biotechnology*, 7,384–401.
- [71] Wang S, Dai G, Yang H, Luo Z.(2017), Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: a state-of-the-art review. *Progress in Energy and Combustion Science* 62,33–86.
- [72] Arteaga-Pérez LE, Segura C, Bustamante-García V, Gómez Cápiro O, Jiménez R.(2015), Torrefaction of wood and bark from *Eucalyptus globulus* and *Eucalyptus nitens*: Focus on volatile evolution vs feasible temperatures. *Energy*, 93(Part 2),1731–41.
- [73] Chen W-H, Hsu H-J, Kumar G, Budzianowski WM, Ong HC, (2017), Predictions of biochar production and torrefaction performance from sugarcane bagasse using interpolation and regression analysis. *Bioresource Technology* 246, 12–19.
- [74] Kan T, Strezov V, Evans TJ. (2016), Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 57,1126–1140 .
- [75] Thanapal SS, Chen W, Annamalai K, Carlin N, Ansley RJ, Ranjan D. (2014), Carbon Dioxide Torrefaction of Woody Biomass, *Energy & Fuels*, 28,1147–1157.
- [76] Chen W-H, Zhuang Y-Q, Liu S-H, Juang T-T, TsaiC-M. (2016), Productcharacteristics from the torrefaction of oil palm fiber pellets in inert and oxidative atmospheres. *Bioresource Technology* ,199, 367–374 .
- [77] Zabeti M, Nguyen TS, Lefferts L, Heeres HJ, Seshan K. (2012), In situ catalytic pyrolysis of lignocellulose using alkali-modified amorphous silica alumina. *Bioresource Technology* 118,374–381 .
- [78] Khazraie Shoulaifar T, DeMartini N, Karlström O, Hupa M. (2016) Impact of organically bonded potassium on torrefaction: Part 1. Experimental. *Fuel*. 165, 544–552.
- [79] Zhang H, Ma Y, Shao S, Xiao R. (2017), The effects of potassium on distributions of bio-oils obtained from fast pyrolysis of agricultural and forest biomass in a fluidized bed. *Appl Energy* 208,867–877.
- [80] Wang Y, Wu H, Sárossy Z, Dong C, Glarborg P. (2017), Release and transformation of chlorine and potassium during pyrolysis of KCl doped biomass. *Fuel* ,197,422–432
- [81] Trubetskaya A, Larsen FH, Shchukarev A, Ståhl K, Umeki K. (2018), Potassium and soot interaction in fast biomass pyrolysis at high temperatures, *Fuel*, 225,89–94.
- [82] Zhou W, Bai B, Chen G, Ma L, Jing D, Yan B. (2018), Study on catalytic properties of potassium carbonate during the process of sawdust pyrolysis. *Int J Hydrogen Energy*, 43(30):13829e41.

- [83] Yılmaz, M., Duranay, N., & Pehlivan, D. (2019). Torrefaction and combustion behaviour of beech wood pellets. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 138(1), 819-826.
- [84] N.D. Duranay, G. Akkus, (2019) Solid fuel production with torrefaction from vineyard pruning waste, *Biomass Conversion and Biorefinery*
- [85] Fan H., Chang X., Wang J., Zhang Z., (2020). Catalytic pyrolysis of agricultural and forestry wastes in a fixed-bed reactor using K₂CO₃ as the catalyst. *Waste Manage. Res.* 38 (1), 78–87.
- [86] Zhao L, Zhou H, Xie Z, Li J, Yin Y. (2020) Effects of potassium on solid products of peanut shell torrefaction, *Energy Sour. A Recover. Util. Environ. Eff.* 42,1235–1246,
- [87] Yin, L., Leng, E., Fang, Y., Liu, T., Gong, X., Zhou, J., (2020). Effects of KCl, KOH and K₂CO₃ on the pyrolysis of C β -O type lignin-related polymers. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 147, 104809
- [88] Mishra RK, Mohanty K. (2020) Effect of low-cost catalysts on yield and properties of fuel from waste biomass for hydrocarbon-rich oil production, *Mater. Sci. Energy Technol.* 3, 526–535.
- [89] Macedo LA, Silveira EA, Commandr'e, J.-M., Rousset, P., Valette, J., P'etrissans, M., (2021) Biomass Potassium Impregnation Effect on Oxidative Torrefaction, in: 29th European Biomass Conference and Exhibition.
- [90] Silveira EA, Macedo LA, Candelier K, Rousset P, Commandre J-M. (2021), Assessment of catalytic torrefaction promoted by biomass potassium impregnation through performance indexes. *Fuel*
- [91] Chen H, Tang Z, Liu B, Chen W, Hu J, Chen Y, Yang H, (2021) The new insight about mechanism of the influence of K₂CO₃ on cellulose pyrolysis, *Fuel* 295 120617
- [92] Shang, L., Ahrenfeldt, J., Holm, J. K., Bach, L. S., Stelte, W., & Henriksen, U. B. (2014). Kinetic model for torrefaction of wood chips in a pilot-scale continuous reactor. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 108, 109-116.
- [93] Ru, B., S. R. Wang, G. X. Dai, and L. Zhang. (2015). Effect of torrefaction on biomass physicochemical characteristics and the resulting pyrolysis behavior. *Energy & Fuels* 29 (9):5865–74. doi:10.1021/acs.energyfuels.5b01263
- [94] Zheng, A. Q., L. Q. Jiang, Z. L. Zhao, Z. Huang, K. Zhao, G. Q. Wei, X. B. Wang, F. He, and H. B. Li. (2015). Impact of torrefaction on the chemical structure and catalytic fast pyrolysis behavior of hemicellulose, lignin, and cellulose. *Energy & Fuels* 29 (12):8027–34.
- [95] Banks, S. W., Nowakowski, D. J., & Bridgwater, A. V. (2016). Impact of potassium and phosphorus in biomass on the properties of fast pyrolysis bio-oil. *Energy & Fuels*, 30(10), 8009-8018.
- [96] Shoulaifar, T. K., DeMartini, N., Karlström, O., & Hupa, M. (2016). Impact of organically bonded potassium on torrefaction: Part 1. Experimental. *Fuel*, 165, 544-552.
- [97] Nowakowski, D. J., & Jones, J. M. (2008). Uncatalysed and potassium-catalysed pyrolysis of the cell-wall constituents of biomass and their model compounds. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 83(1), 12-25.
- [98] Chen, H., Tang, Z., Liu, B., Chen, W., Hu, J., Chen, Y., & Yang, H. (2021). The new insight about mechanism of the influence of K₂CO₃ on cellulose pyrolysis. *Fuel*, 295, 120617.
- [99] Angun D., (2007). Aspir (*Charthamus Tinctorius* L.) Tohumu Pres Küspesinin Alternatif Enerji Kaynağı Olarak Değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya
- [100] McKendry, P., (2002), Energy production from biomass (part 2): conversion technologies, *Bioresource Technology*, 83, 47-54

ÖZGEÇMİŞ

Tuğçe KURT

11/11/2016

11/11/2014

11/11/2016

11/11/2019

11/11/2016

113

11

11

████████████████████
