



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

**MİKRODALGA İLE KURUTMA ÖN İŞLEMİ UYGULAMASININ
ENDÜSTRİYEL ŞEFTALİ ÇEKİRDEKLERİ ATIKLARININ PİROLİZ
KARAKTERİSTİKLERİNE VE KİNETİĞİNE ETKİSİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FATMA AÇACAK
185107009**

**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Tezli Kimya ve Süreç Mühendisliği Programı**

**Tez Danışmanı: Dr. Öğr. Üyesi Gözde GÖZKE AÇIKALIN
İkinci Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Korkut AÇIKALIN**

ARALIK 2021



T.C.
YALOVA ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**MİKRODALGA İLE KURUTMA ÖN İŞLEMİ UYGULAMASININ
ENDÜSTRİYEL ŞEFTALİ ÇEKİRDEKLERİ ATIKLARININ PİROLİZ
KARAKTERİSTİKLERİNE VE KİNETİĞİNE ETKİSİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FATMA AÇACAK
185107009**

**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Tezli Kimya ve Süreç Mühendisliği Programı**

**Tez Danışmanı: Dr. Öğr. Üyesi Gözde GÖZKE AÇIKALIN
İkinci Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Korkut AÇIKALIN**

ARALIK 2021

ÖNSÖZ

Bu çalışmada, şeftali çekirdeğinin mikrodalga ön kurutma işlemi ile pirolizi farklı ısıtma hızlarında incelenmiş ve kinetik yöntemler ile yorumlanmıştır.

Çalışma süresince her zaman yol gösterici olan, güler yüzlü ve sabırlı tavrıyla literatür ve laboratuvar aşamalarında her daim ilgisini, zamanını, desteğini ve birikimlerini benimle paylaşan sevgili ve değerli danışman hocam Dr. Öğr. Üyesi Gözde Gözke Açıkalin'a sonsuz teşekkür ederim. Ayrıca tez çalışmamda farklı çözüm yolları ile destekleyen, planlanmasında ve araştırılmasında yardımlarını esirgemeyen danışman hocam Dr. Öğr. Üyesi Korkut Açıkalin'a sonsuz teşekkür ederim.

Son olarak tüm yaşamım boyunca kararlarımı destekleyen, maddi ve manevi destekte bulunan moral ve cesaret veren sevgili babam Mehmet Açacak'a, annem Atiye Açacak'a ve ablam Yasemin H. Açacak'a minnet ve teşekkür ederim.

Bu çalışma, 2020/YL/0007 proje numarası ile Yalova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir.

Aralık 2021

Fatma AÇACAK
Kimya ve Süreç Mühendisi



İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
KISALTMALAR.....	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xxi
ÖZET.....	xxv
ABSTRACT	xxvii
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	5
2.1.Yenilenebilir Enerji Kaynağı Olarak Biyokütle.....	5
2.1.1.Biyokütle ve biyokütle enerjisinin tanımı.....	5
2.1.2.Biyokütlenin yapısı.....	5
2.1.3. Biyokütlenin özellikleri	7
2.1.4. Türkiye’de biyokütle enerjisinin durumu	8
2.1.5. Dünya’da biyokütle enerjisinin durumu	10
2.1.6. Biyokütle kaynakları.....	11
2.1.7. Biyokütle kaynağı olarak şeftali.....	12
2.2. Biyokütleye uygulanan prosesler	13
2.2.1. Fiziksel prosesler	13
2.2.2. Biyolojik ve kimyasal prosesler	13
2.2.3. Termokimyasal prosesler	14
2.3. Biyokütlerde Ön İşlem Yöntemleri.....	18
2.3.1. Fiziksel ön işlem yöntemleri.....	18



2.3.2. Kimyasal ön işlem yöntemleri.....	19
2.3.3. Termal ve fizikokimyasal ön işlem yöntemleri.....	20
2.3.4. Biyolojik ön işlem yöntemi.....	21
2.3.5. Birleşik ön işlem yöntemi.....	21
2.4. Literatür Araştırması.....	21
3. MALZEME ve METOD.....	27
3.1. Kullanılan Atık Malzeme.....	27
3.1.1. Numunelerin hazırlanması.....	27
3.2. Mikrodalga Ön İşlemi.....	27
3.3. Numunelerin Karakterizasyonu.....	28
3.4. Termogravimetrik Analiz.....	29
3.5. Kinetik Modelleme.....	29
3.5.1. Flynn-Wall-Ozawa (FWO) yöntemi.....	29
3.5.2. Starink yöntemi.....	30
3.5.3. Friedman yöntemi.....	30
4. TARTIŞMA ve SONUÇ.....	33
4.1. Numunelerin Karakterizasyonu.....	33
4.1.1. Kısa analizler.....	33
4.1.2. Isıl değer analizi.....	34
4.1.3. Elemental analiz.....	34
4.1.4. FTIR analizi.....	35
4.2. Isıl Bozunma Karakterizasyonu.....	37
4.3. Kinetik Çalışmalar.....	44
4.3.1 Kinetik hesaplamalar.....	44



4.3.2. Çeşitli parametrelerin aktivasyon enerjisine etkisi.....	84
5. SONUÇLAR.....	99
KAYNAKLAR.....	101
ÖZGEÇMİŞ.....	115





KISALTMALAR

ABD:	Amerika Birleşik Devletleri
AFEX:	Amonyak Elyaf Genişletme
BP:	British Petrol
DTA:	Diferansiyel Termal Analiz
EISA:	Enerji Bağımsız ve Güvenlik Yasası
EPA:	Çevre Koruma Ajansı
FTIR:	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi
FWO:	Flynn-Wall-Ozawa
ICTAC:	Uluslararası Isıl Analiz ve Kalorimetri Konfederasyonu Kinetik Komitesi
IEA:	Uluslararası Enerji Ajansı
RFS:	Yenilenebilir Yakıt Standartı
TGA:	Termogravimetrik Analiz



ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa No

Çizelge 2.1 Yenilenebilir enerji kurulu güç gelişimi (MW).....	10
Çizelge 3.1 Numunelere uygulanan farklı mikrodalga gücü ve süreleri.....	28
Çizelge 4.1 Şeftali çekirdeğinin farklı kurutma yöntemleri ile kısa analiz sonuçları.....	33
Çizelge 4.2 Farklı yöntemlerle kurutulan şeftali çekirdeklerinin ısııl değer sonuçları.....	34
Çizelge 4.3 Farklı kurutma yöntemleri uygulanmış şeftali çekirdeklerinin elementel analiz sonuçları.....	35
Çizelge 4.4 Şeftali çekirdeği piroliz bölgelerinin karakteristik özellikleri.....	43
Çizelge 4.5 FWO yöntemiyle ikinci aktif bölgede 100 W/150 s mikrodalga uygulaması için elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri.....	47
Çizelge 4.6 FWO yöntemiyle üçüncü aktif bölgede 100 W/150 s mikrodalga uygulaması için elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri.....	47
Çizelge 4.7 FWO yöntemiyle ikinci aktif bölgede 100 W/350 s mikrodalga uygulaması için elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri.....	48
Çizelge 4.8 FWO yöntemiyle üçüncü aktif bölgede 100 W/350 s mikrodalga uygulaması için elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri.....	48
Çizelge 4.9 FWO yöntemiyle ikinci aktif bölgede 100 W/600 s mikrodalga uygulaması için elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri.....	49
Çizelge 4.10 FWO yöntemiyle üçüncü aktif bölgede 100 W/600 s mikrodalga uygulaması için elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri.....	49
Çizelge 4.11 FWO yöntemiyle ikinci aktif bölgede 180 W/ 150 s mikrodalga uygulaması için elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri.....	50
Çizelge 4.12 FWO yöntemiyle üçüncü aktif bölgede 180 W/ 150 s mikrodalga uygulaması için elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri.....	50
Çizelge 4.13 FWO yöntemiyle ikinci aktif bölgede 180 W/350 s mikrodalga uygulaması için elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri.....	51



Çizelge 4.14 FWO yöntemiyle üçüncü aktif bölgede 180 W/350 s mikrodalga uygulaması için elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri.....	51
Çizelge 4.15 FWO yöntemiyle ikinci aktif bölgede 180 W/600 s mikrodalga uygulaması için elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri.....	52
Çizelge 4.16 FWO yöntemiyle üçüncü aktif bölgede 180 W/600 s mikrodalga uygulaması için elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri.....	52
Çizelge 4.17 FWO yöntemiyle ikinci aktif bölgede 300 W/150 s mikrodalga uygulaması için elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri.....	53
Çizelge 4.18 FWO yöntemiyle üçüncü aktif bölgede 300 W/150 s mikrodalga uygulaması için elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri.....	53
Çizelge 4.19 FWO yöntemiyle ikinci aktif bölgede 300 W/350 s mikrodalga uygulaması için elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri.....	54
Çizelge 4.20 FWO yöntemiyle üçüncü aktif bölgede 300 W/350 s mikrodalga uygulaması için elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri.....	54
Çizelge 4.21 FWO yöntemiyle ikinci aktif bölgede 300 W/600 s mikrodalga uygulaması için elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri.....	55
Çizelge 4.22 FWO yöntemiyle üçüncü aktif bölgede 300 W/600 s mikrodalga uygulaması için elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri.....	55
Çizelge 4.23 FWO yöntemiyle ikinci aktif bölgede etüv uygulaması için elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri.....	56
Çizelge 4.24 FWO yöntemiyle üçüncü aktif bölgede etüv uygulaması için elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri.....	56
Çizelge 4.25 Starink yöntemiyle ikinci aktif bölgede 100 W/150 s mikrodalga uygulaması için elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri.....	60
Çizelge 4.26 Starink yöntemiyle üçüncü aktif bölgede 100 W/150 s mikrodalga uygulaması için elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri.....	60
Çizelge 4.27 Starink yöntemiyle ikinci aktif bölgede 100 W/350 s mikrodalga uygulaması için elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri.....	61
Çizelge 4.28 Starink yöntemiyle üçüncü aktif bölgede 100 W/350 s mikrodalga uygulaması için elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri.....	61



Çizelge 4.29 Starink yöntemiyle ikinci aktif bölgede 100 W/600 s mikrodalga uygulaması için elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri.....	62
Çizelge 4.30 Starink yöntemiyle üçüncü aktif bölgede 100 W/600 s mikrodalga uygulaması için elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri.....	62
Çizelge 4.31 Starink yöntemiyle ikinci aktif bölgede 180 W/150 s mikrodalga uygulaması için elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri.....	63
Çizelge 4.32 Starink yöntemiyle üçüncü aktif bölgede 180 W/150 s mikrodalga uygulaması için elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri.....	63
Çizelge 4.33 Starink yöntemiyle ikinci aktif bölgede 180 W/350 s mikrodalga uygulaması için elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri.....	64
Çizelge 4.34 Starink yöntemiyle üçüncü aktif bölgede 180 W/350 s mikrodalga uygulaması için elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri.....	64
Çizelge 4.35 Starink yöntemiyle ikinci aktif bölgede 180 W/600 s mikrodalga uygulaması için elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri.....	65
Çizelge 4.36 Starink yöntemiyle üçüncü aktif bölgede 180 W/600 s mikrodalga uygulaması için elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri.....	65
Çizelge 4.37 Starink yöntemiyle ikinci aktif bölgede 300 W/150 s mikrodalga uygulaması için elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri.....	66
Çizelge 4.38 Starink yöntemiyle üçüncü aktif bölgede 300 W/150 s mikrodalga uygulaması için elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri.....	66
Çizelge 4.39 Starink yöntemiyle ikinci aktif bölgede 300 W/350 s mikrodalga uygulaması için elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri.....	67
Çizelge 4.40 Starink yöntemiyle üçüncü aktif bölgede 300 W/350 s mikrodalga uygulaması için elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri.....	67
Çizelge 4.41 Starink yöntemiyle ikinci aktif bölgede 300 W/600 s mikrodalga uygulaması için elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri.....	68
Çizelge 4.42 Starink yöntemiyle üçüncü aktif bölgede 300 W/600 s mikrodalga uygulaması için elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri.....	68



Çizelge 4.43 Starink yöntemiyle ikinci aktif bölgede etüv uygulaması için elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri.....	69
Çizelge 4.44 Starink yöntemiyle üçüncü aktif bölgede etüv uygulaması için elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri.....	69
Çizelge 4.45 Friedman yöntemiyle ikinci aktif bölgede 100 W/150 s mikrodalga uygulaması için elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri.....	74
Çizelge 4.46 Friedman yöntemiyle üçüncü aktif bölgede 100 W/150 s mikrodalga uygulaması için elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri.....	74
Çizelge 4.47 Friedman yöntemiyle ikinci aktif bölgede 100 W/350 s mikrodalga uygulaması için elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri.....	75
Çizelge 4.48 Friedman yöntemiyle üçüncü aktif bölgede 100 W/350 s mikrodalga uygulaması için elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri.....	75
Çizelge 4.49 Friedman yöntemiyle ikinci aktif bölgede 100 W/600 s mikrodalga uygulaması için elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri.....	76
Çizelge 4.50 Friedman yöntemiyle üçüncü aktif bölgede 100 W/600 s mikrodalga uygulaması için elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri.....	76
Çizelge 4.51 Friedman yöntemiyle ikinci aktif bölgede 180 W/150 s mikrodalga uygulaması için elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri.....	77
Çizelge 4.52 Friedman yöntemiyle üçüncü aktif bölgede 180 W/150 s mikrodalga uygulaması için elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri.....	77
Çizelge 4.53 Friedman yöntemiyle ikinci aktif bölgede 180 W/350 s mikrodalga uygulaması için elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri.....	78
Çizelge 4.54 Friedman yöntemiyle üçüncü aktif bölgede 180 W/350 s mikrodalga uygulaması için elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri.....	78
Çizelge 4.55 Friedman yöntemiyle ikinci aktif bölgede 180 W/600 s mikrodalga uygulaması için elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri.....	79
Çizelge 4.56 Friedman yöntemiyle üçüncü aktif bölgede 180 W/600 s mikrodalga uygulaması için elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri.....	79
Çizelge 4.57 Friedman yöntemiyle ikinci aktif bölgede 300 W/150 s mikrodalga uygulaması için elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri.....	80



Çizelge 4.58 Friedman yöntemiyle üçüncü aktif bölgede 300 W/150 s mikrodalga uygulaması için elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri.....	80
Çizelge 4.59 Friedman yöntemiyle ikinci aktif bölgede 300 W/350 s mikrodalga uygulaması için elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri.....	81
Çizelge 4.60 Friedman yöntemiyle üçüncü aktif bölgede 300 W/350 s mikrodalga uygulaması için elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri.....	81
Çizelge 4.61 Friedman yöntemiyle ikinci aktif bölgede 300 W/600 s mikrodalga uygulaması için elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri.....	82
Çizelge 4.62 Friedman yöntemiyle üçüncü aktif bölgede 300 W/600 s mikrodalga uygulaması için elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri.....	82
Çizelge 4.63 Friedman yöntemiyle ikinci aktif bölgede etüv uygulaması için elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri.....	83
Çizelge 4.64 Friedman yöntemiyle üçüncü aktif bölgede etüv uygulaması için elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri.....	83



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1 Selüloz molekülü.....	6
Şekil 2.2 Lignin içindeki fenil propanoid.....	7
Şekil 2.3 2015 yılı Türkiye yenilenebilir enerji kaynakları yüzde dağılımı.....	9
Şekil 4.1 Mikrodalga numunesinin FT-IR sonuçları.....	36
Şekil 4.2 Etüv numunesinin FT-IR sonuçları.....	37
Şekil 4.3 Etüvde kurutulmuş numunelerin farklı ısıtma hızlarındaki TG ve DTG eğrileri.....	38
Şekil 4.4 Farklı parametrelerin uygulandığı mikrodalga numunelerinin 10,20 ve 40 °C/dk ısıtma hızlarındaki TG ve DTG eğrileri.....	41
Şekil 4.5 Aktif piroliz bölgelerinde çalışılan ısıtma hızlarına göre mikro dalga gücü ve süresinin T_i, T_f, W_{max} ve T_{max} değerlerine etkisi.....	42
Şekil 4.6 Etüv uygulaması sonucu FWO yöntemiyle aktif bölgelerde çizilen $\ln\beta-1/T$ grafikleri.....	44
Şekil 4.7 Mikrodalga uygulaması sonucu FWO yöntemiyle ikinci aktif piroliz bölgesinde her bir dönüşüm değeri için elde edilen lineer eğriler.....	45
Şekil 4.8 Mikrodalga uygulaması sonucu FWO yöntemiyle üçüncü aktif piroliz bölgesinde her bir dönüşüm değeri için elde edilen lineer eğriler.....	46
Şekil 4.9 Etüv uygulaması sonucu Starink yöntemiyle aktif bölgelerde çizilen $\ln\beta/T^{1,92}-1/T$ grafikleri.....	57
Şekil 4.10 Mikrodalga uygulaması sonucu Starink yöntemiyle ikinci aktif bölgede her bir dönüşüm değeri için elde edilen lineer eğriler.....	58
Şekil 4.11 Mikrodalga uygulaması sonucu Starink yöntemiyle üçüncü aktif bölgede her bir dönüşüm değeri için elde edilen lineer eğriler.....	59
Şekil 4.12 Etüv uygulaması sonucu Friedman yöntemiyle Friedman yöntemiyle aktif bölgelerde çizilen $\ln(\beta d\alpha/dT)$ grafikleri.....	70
Şekil 4.13 Mikrodalga uygulaması sonucu Friedman yöntemiyle ikinci aktif piroliz bölgesinde her bir dönüşüm değeri için elde edilen lineer eğriler.....	72
Şekil 4.14 Mikrodalga uygulaması sonucu Friedman yöntemiyle üçüncü aktif piroliz bölgesinde her bir dönüşüm değeri için elde edilen lineer eğriler.....	73



Şekil 4.15 Mikrodalga kurutma ve etüvde kurutmanın FWO, Starink, ve Friedman yöntemleriyle hesaplanmış ikinci ve üçüncü aktif bölge ortalama aktivasyon enerjisi değerleri üzerindeki etkisi.....	84
Şekil 4.16 Mikrodalgayla kurutmada mikrodalga gücünün FWO, Starink ve Friedman yöntemleriyle hesaplanmış ikinci ve üçüncü aktif bölge ortalama aktivasyon enerjisi değerleri üzerindeki etkisi.....	88
Şekil 4.17 İkinci aktif bölgede mikrodalga gücünün aktivasyon enerjisine etkisinin dönüşüm derecesine göre değişimi.....	91
Şekil 4.18 Üçüncü aktif bölgede mikrodalga gücünün aktivasyon enerjisine etkisinin dönüşüm derecesine göre değişimi.....	92
Şekil 4.19 Mikrodalga kurutma süresinin FWO, Starink ve Friedman yöntemleriyle hesaplanmış ikinci ve üçüncü aktif bölge ortalama aktivasyon enerjisi değerleri üzerindeki etkisi.....	93
Şekil 4.20 İkinci aktif bölgede mikrodalga kurutma süresinin aktivasyon enerjisine etkisinin dönüşüm derecesine göre değişimi.....	96
Şekil 4.21 Üçüncü aktif bölgede mikrodalga kurutma süresinin aktivasyon enerjisine etkisinin dönüşüm derecesine göre değişimi.....	97



MİKRODALGA İLE KURUTMA ÖN İŞLEMİ UYGULAMASININ ENDÜSTRİYEL ŞEFTALİ ÇEKİRDEKLERİ ATIKLARININ PİROLİZ KARAKTERİSTİKLERİNE VE KİNETİĞİNE ETKİSİ

ÖZET

Bu çalışmada, mikrodalga ön işleminin endüstriyel şeftali çekirdeklerinin piroliz karakteristiği ve kinetiğine etkisi termogravimetrik analiz yöntemi ile incelenmiştir. Şeftali çekirdeğinin 180-425 µm tanecik boyutu aralığındaki numuneleri, hem mikrodalga hem de etüvle kurutma deneylerinde kullanılmak üzere ayrılmıştır. Mikrodalga ile kurutma işleminde üç farklı ısıtma gücü (100, 180 ve 300 W) ve üç farklı çalışma süresi (150, 350 ve 600 s) kullanılmıştır. Mikrodalga veya etüv kullanılarak kurutma işlemi uygulanmış numuneler için azot atmosferi altında 10, 20 ve 40 °C/dk ısıtma hızlarında termogravimetrik analiz gerçekleştirilmiştir.

Isıl karakterizasyon, şeftali çekirdeğinin pirolizinin ikisi aktif olmak üzere dört basamaktan oluştuğunu göstermiştir. Karakteristik sıcaklıklar her numune için aktif bölgelerde belirlendikten sonra, bu sıcaklıklar üzerinden çeşitli diferansiyel ve integral kinetik yöntemlerle aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Flynn-Wall-Ozawa, Starink ve Friedman yöntemleri ile hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri birbirleriyle uyum içinde olup, uygulanan tüm çalışma koşullarında ikinci bölge için yaklaşık olarak 115-135 kJ/mol aralığında, üçüncü bölge için ise 135-165 kJ/mol aralığındadır. Mikrodalga ön kurutma işlemi ile ikinci ve üçüncü aktif bölgelerde Flynn-Wall-Ozawa, Starink ve Friedman yöntemleri için, çalışılan mikrodalga gücünün ortalama aktivasyon enerjisi üzerindeki etkisi %1 ile %16,7 arasında değişirken, çalışılan kurutma süresinin ortalama aktivasyon enerjisi üzerindeki etkisi %0,07 ile %17,2 arasında değişmiştir.

Anahtar Kelimeler: Mikrodalga ön işlemi, şeftali çekirdeği, termogravimetrik analiz, piroliz kinetiği



EFFECT OF APPLICATION OF MICROWAVE DRYING PRETREATMENT ON PYROLYSIS CHARACTERISTICS AND KINETICS OF INDUSTRIAL PEACH STONE WASTES

ABSTRACT

In the present study, the effect of microwave pretreatment on the pyrolysis characteristics and kinetics of industrial peach stones was investigated by thermogravimetric analysis. Samples of peach stones with a particle size range of 180-425 μm were reserved for use in both microwave and oven drying experiments. Three different heating powers (100, 180 and 300 W) and three different operating duration (150, 350 and 600 s) were used in the microwave drying process. Thermogravimetric analysis was carried out at 10, 20, and 40 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ heating rates under a nitrogen atmosphere for the samples that were dried using microwave or oven.

Thermal characterization revealed that the pyrolysis of peach stone consists of four stages, two of which are active. After the characteristic temperatures were determined in the active stages for each sample, activation energies were calculated via these temperatures using various differential and integral kinetic methods. Activation energy values calculated by Flynn-Wall-Ozawa, Starink and Friedman methods were compatible with each other and were in the range of approximately 115-135 kJ/mol for the second stage and 135-165 kJ/mol for the third stage under all applied operating conditions. By application of microwave pre-treatment, the effect of the studied microwave power on the average activation energy ranged from 1% to 16.7%, while the effect of the studied operating duration on the average activation energy varied between 0.07 and 17.2%.

Keywords: Microwave pretreatment, peach stone, thermogravimetric analysis, pyrolysis kinetics



1. GİRİŞ

Dünyada enerji ihtiyacının giderek artmasıyla birlikte bu talebin karşılanmasının yaklaşık olarak %88'ini karbon kaynaklı fosil yakıtlar karşılamaktadır. Tüm veriler ışığında gerekli olan bu enerji miktarının gelecekte iki ya da üç katına çıkacağı öngörülmektedir. Bu fosil yakıtların tüketilmesi, atmosferdeki karbon monoksit ve sera gazı miktarını yükseltmektedir [1]. Sadece 2014 yılında dünya birincil enerji tüketimi, 2004 ve 1994 yıllarına göre sırasıyla %22 ve %54 artarak yaklaşık 13 milyar ton petrol eşdeğerine ulaşmıştır. Hızla artan talep, doğal çevreden gelen enerji kaynaklarının kullanımını hızlandırmış ve nihayetinde enerji kıtlığı ve iklim değişikliği gibi ciddi zorlukları beraberinde getirmiştir [2]. Bu sorunlar, fosil yakıtlara alternatif olarak yenilenebilir enerji kaynaklarının giderek önem kazanmasını sağlamıştır [3]. Hidrolik enerji, jeotermal enerji, güneş enerjisi, biyokütle enerjisi ve rüzgar enerjisi çeşitli yenilenebilir enerji kaynakları arasındadır [4]. Alternatifler arasında biyokütle enerjisi, tükenmez kaynaktan üretilebilmesi, her yerde elde edilebiliyor olması ve temiz enerji olması sebebiyle potansiyel bir enerji türü olarak görülmektedir [5, 6]. Biyokütle kaynağı olarak, mısır buğday gibi özel olarak yetiştirilen bitkiler, otlar, yosunlar, evsel atıklar, hayvan dışkıları ve sanayi atıkları örnek gösterilebilir [7]. Kimyasal olarak biyokütle ise hemiselüloz, lignin gibi organik maddelerden ve ekstraktlardan oluşan bir malzemedir ve bu oranlar çeşitlilik göstermektedir. İnorganik madde olarak kül ise yaklaşık %1 olarak otsu bitkilerde görülürken, bazı tarımsal kalıntılarda ise %25'lere kadar değişen bir içeriktir. Bunun yanında potasyum, kalsiyum, sodyum, fosfor, silikon ve magnezyum kül bileşenlerindendir [8].

Biyokütle, fosil kaynaklı yakıtların yerini alabilecek katı, sıvı ve gaz formundaki maddelerin üretim imkanını sunmaktadır. Elde edilen biyo-ürünler kimyasal ürün ve aktif karbon üretmek amacıyla kullanılabilir [9]. Termal, biyolojik ve fiziksel süreçlerle, biyokütle kaynakları kullanılarak biyoetanol, biyodizel ve biyogazın yanı sıra metan ve hidrojen gibi biyoyakıtların eldesi de mümkündür [10]. Biyokütleyi yararlı ürünlere dönüştürmek amacıyla havasız çürütme, piroliz, fermentasyon, gazlaştırma, hidroliz, esterleşme reaksiyonu gibi birçok süreç ile alternatif biyoyakıtlar üretilmektedir [7]. Çeşitli yöntemler arasında en uygun ve en ticari olarak en çok piroliz ve gazlaştırma gibi termokimyasal yöntemler kullanılmaktadır

[11]. Biyoyakıt üretimindeki termokimyasal süreçler, biyokütlenin daha değerli yakıtlara dönüştürülmesi için daha çok verim sağlamaktadır [12]. Piroliz, oksitleyici maddenin olmadığı koşullarda gerekli ısı verilmesi sonucunda biyokütleden katı, sıvı, gaz ürünler elde edilme işlemidir [13]. Piroliz, selüloz, lignin ve hemiselüloz gibi karmaşık polimerik yapıların parçalanmasının hızlı olduğu bir prosestir [12]. Bunun yanında, sıvı veriminin en yüksek olduğu süreçlerden biridir [13]. Piroliz, sıvılaştırma yoluyla biyoyağ üretmek için sonraki süreçler ve son ürün açısından önemli bir ilk adımdır. Kullanılan ham maddenin %80-90'ı gazlara dönüşürken kalan kısmı biyoyağa dönüşmektedir [14]. İşlem sırasında gerçekleşen kimyasal tepkimelerin daha iyi anlaşılabilmesi için çeşitli modeller öne sürülmektedir. Bu sebeple son yirmi yılda birçok araştırmacı tarafından katı hal piroliz kinetiği konusunda çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Biyokütle pirolizinin anlaşılması amacıyla yaygın olarak kullanılan tekniklerden birisi termogravimetrik analizdir [15]. Katı hal termal analiziyle mevcut kullanılan kinetik modellere farklı matematiksel yaklaşımlar getirilmeye çalışılmaktadır. Kinetik parametreleri belirlemek amacıyla modele bağlı veya modele bağlı olmayan çeşitli yöntemler birbirleri ile karşılaştırılarak değerlendirilmektedir [16].

Biyokütlenin yapısında bulunan lignoselülozik maddelerin hidrolizi esnasında gerçekleşen tepkimelerin karmaşık ilerlemesi ve bozunma esnasında fizikokimyasal yapısal etkiler nedeniyle süreç esnasında bazı problemler ortaya çıkmaktadır. Bu durumu önlemek için, ön işlem ile hidrolize engel olan lignin ve hemiselülüzün uzaklaştırılması ve selülüzün kristal yapısının bozulması sağlanarak porozitenin artması sağlanmaktadır [17]. Ön işlem yöntemleri fiziksel, kimyasal, biyolojik ve fizikokimyasal olmak üzere katagorize edilmektedir. Bu yöntemlerin uygulanması esnasında uygun maliyet, endüstriyel ölçekte uygulanabilirliği ve çevre dostu olması gibi birçok faktör önemlidir. Kimyasal, fiziko-kimyasal ve biyolojik teknikler gibi yaygın olarak kullanılan ön-işlem yöntemleri, optimal endüstriyel üretim gereksinimlerini sürdürülebilir bir şekilde karşılamak için hala yetersizdir [18]. Geleneksel ısıtma yöntemlerine göre mikrodalga reaksiyon süresini azaltarak aktivasyon enerjisini düşürür böylece reaksiyon süresi düşer ve bu da daha hızlı ürün eldesi ile sonuçlanmaktadır [19]. Herhangi bir çözücü veya ayırıcı kimyasal kullanımının gerekliliği olmadığı için de duman ya da atık oluşumu yoktur. Mikrodalga destekli ön işlem, yeşil kimyanın gerekliliklerini karşılamaktadır [20].

Şeftali (*Prunus persica*) taş çekirdekli meyvelerden olup Türkiye’ de üretim bakımından önemli role sahiptir. Şeftali bitkisinin sanayi açısından önemli bir ham madde olması yetiştiriciliğinin büyük oranda artmasına sebep olmuştur [21, 22]. Dünya’da şeftali üreten ülkeler başta Çin olmak üzere ABD, İtalya, Yunanistan, İspanya, İran, Türkiye, Meksika ve Şili’ dir. Türkiye 2018 yılı istatistik verilerine göre 667.982 ton şeftali üretimi gerçekleştirilmiştir [23]. Şeftalinin yenilebilir kısmının çeşitli şekillerde tüketilmesinin dışında çekirdeklerinin de farklı termal prosesler uygulanarak değerlendirilmesi amacıyla literatürde yapılmış ısı çalışmalar mevcut olsa da şeftali çekirdeğine piroliz işleminden önce ön işlem uygulanmasıyla ilgili çalışmalar sınırlı içeriktedir [24]. Literatürde şeftali çekirdeğinin mikrodalga ön işlemi uygulandıktan sonra piroliz kinetiğinin farklı modeller kullanılarak incelenmesi üzerine çalışma bulunmamaktadır.

Bu çalışmanın amacı, termogravimetrik analiz (TGA) sonuçlarına dayalı olarak, şeftali çekirdeklerinin mikrodalga ile kurutma ön işlemi sonrası farklı ısıtma hızlarında piroliz kinetiğinin incelenerek konvansiyonel kurutma yöntemiyle karşılaştırılmasıdır. Kinetik çalışmalar sonucunda mikrodalga ile ve mevcut yöntem uygulanması ile hesaplanacak olan kinetik parametreler karşılaştırılarak ön işlemin piroliz kinetiğine etkisi belirlenecektir. Ayrıca, mikrodalga ile kurutma işlemi ve konvansiyonel kurutma yöntemi enerji verimliliği açısından değerlendirilecektir. Böylelikle, şeftali çekirdeğinin endüstriyel boyutta piroliz işleminin uygulanabilmesi için piroliz reaksiyon koşullarının belirlenmesi, reaktörün tipinin seçimi ve reaktör tasarımının optimizasyonu mümkün olabilecektir. Çalışma sonucunda, şeftali çekirdeği atıklarının piroliz prosesi yoluyla biyoyakıt olarak değerlendirilebilmesi için gerekli parametreler belirlenecek ve gelecekte sanayi ölçeğinde alternatif, çevre dostu sıvı, gaz ve katı yakıt maddelerin üretiminin tasarlanabilmesine imkan doğacaktır.



2. GENEL BİLGİLER

2.1. Yenilenebilir Enerji Kaynağı Olarak Biyokütle

Biyokütle, bir zamanlar yakacak odunun geleneksel kullanımı nedeniyle insanlar tarafından kullanılan birincil yakıttı. Bu enerji kaynağı, kuşkusuz daha yüksek bir enerji kalitesine sahip olan fosil yakıtların keşfedilmesi ve tüketilmeye başlanması sonucu itibarını kaybetmiştir [25]. Fakat karbon kaynaklı fosil yakıtların zamanla kullanımı ve rezervlerin azalması yeni bir enerji kaynağına ihtiyaç duyulmasına sebep olmuştur. Modern teknolojiyle birlikte fosil yakıtların yerini alan yenilenebilir enerji kaynakları bu ihtiyaca cevap vermektedir [26, 27].

2.1.1. Biyokütle ve biyokütle enerjisinin tanımı

Biyokütle, biyolojik altyapılı organik maddelerin bütünüdür [28]. Kimyasal olarak ametal karbonun yanında hidrojen, azot, az miktarlarda alkali toprak mineralleri ve ağır metaller içeren maddeler bulunmaktadır. Çeşitli tür veya türlerden oluşan organizma kütlesi biyokütle olarak adlandırılmaktadır. Organik yapı bütünü, karada ve suda yetişen bitkiler, hayvani artıklar, besin endüstrisi atıkları ve orman ürünleri gibi birçok çeşitlilik içermektedir. Bu yapılardan elde edilen enerji ise biyokütle enerjisi olarak tanımlanmaktadır [29, 30].

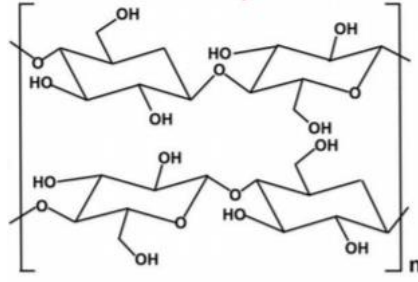
2.1.2. Biyokütlenin yapısı

Biyokütle yapısındaki bileşenler bakımından kömür ve petrol gibi fosil kaynaklardan daha farklıdır [31]. Biyokütle farklı ayrışma hızlarına sahip selüloz, hemiselüloz, lignin gibi toplamda yaklaşık %90 ile %99 miktarında değişiklik gösteren kimyasal içeriklerden oluşmaktadır. Bunlar dışında içeriğinde %1 ile %10 oranında inorganik kül ve ekstraktif madde gibi yapıları da bulundurmaktadır [32, 33].

Selüloz:

Selüloz ve selüloz çeşitleri, doğada yenilenebilir polimerler içerisine giren miktar bakımından en fazla bulunan bir maddedir [34]. Selüloz, yıllık yaklaşık 50 milyar ton üretim ile yeryüzündeki doğal biyolojik kaynaklarda yaygın olarak bulunan, lifli, sert suda çözünmeyen, biyolojik olarak ayrıştırılabilen ve bitkilerin hücre duvarlarında bulunan bir polimerdir ve β -1,4 glikosidik bağlarla birbirine bağlanmış çok sayıda D-glikoz biriminden oluşmaktadır [35]. Selüloz, doğada tip 1 selüloz veya doğal selüloz

olarak bulunurken Şekil 2.1’de görüldüğü gibi poliformik bir yapıdaki üç boyutlu yapısı karmaşıktır ve iki farklı kristal formdan oluşmaktadır [36].



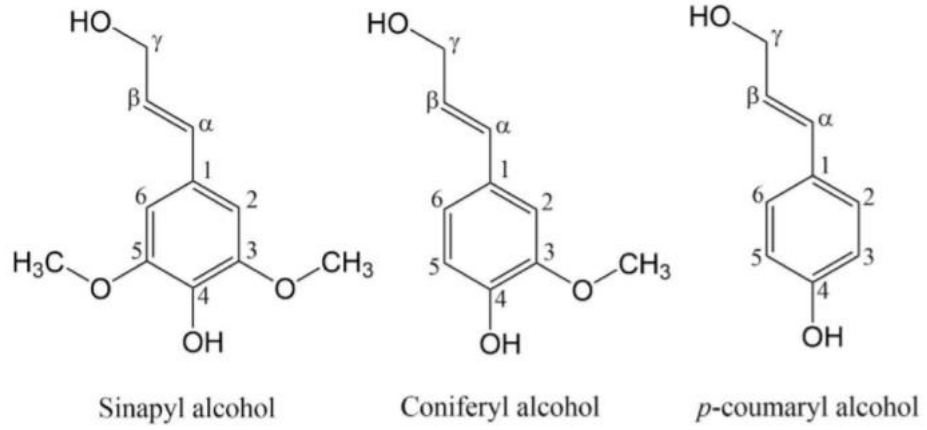
Şekil 2.1 Selüloz molekülü[35]

Hemiselüloz;

Biyokütle büyük oranda selüloz, hemiselüloz ve lignin içermektedir [37]. Hemiselüloz, biyokütlenin yaklaşık %15 ile %35’ini kapsayıp pentozlar, hekzanlar ve üronik asitlerden meydana gelir. Diğer yandan α -L-ramnoz ve α -L-fukoz gibi küçük şeker grupları bulunabilir [38]. Bitkinin genetik yapısı ve çevresel şartlara göre değişiklik gösteren hemiselüloz dallanmış, karmaşık, amorf yapıya sahiptir. Düşük polimerizasyon derecesi ve kararlılığa sahip olması hemiselüloz, selüloz ve lignine göre daha kolay işlenebilir olmasına sebep olmaktadır [39, 40].

Lignin;

Lignoselülozik biyokütlerde miktar bakımından %14 ile %26 oranında bulunan lignin, yapısal dayanıklılığı ve bitkinin kök ve yaprakları arasındaki su iletimini engellemesiyle bozulmaya karşı görevini yerine getirmektedir. Lignin aynı zamanda biyokütlenin ısı değeri %40’ını kapsamaktadır [41]. Lignin, fenilpropanoid monomerlerden meydana gelen amorf ve karmaşık bir polimer olup kimyasal yapısı Şekil 2.2’de görülmektedir [42].



Şekil 2.2: Lignin içindeki fenil propanoid monomerleri [41]

2.1.3. Biyokütlenin özellikleri

Daha sonraki işlemlerde çıkabilecek olumsuzlukları önceden belirlemek amacıyla, biyokütle kaynaklarının işlenmesi sırasında dönüşüm yönteminin seçilmesinde dikkat edilmesi gereken özellikler şunlardır [43]:

- Nem içeriği
- Kalorifik değer
- Sabit karbon ve uçucuların oranları
- Kül/kalıntı içeriği
- Alkali metal içeriği
- Selüloz/lignin oranı

Biyokütle içerisinde iki farklı nem bulunmaktadır. Bunlardan biri, biyokütlenin büyüme esnasında genellikle topraktan veya hava koşullarıyla sahip olduğu nemdir. Bir diğeri ise, biyokütlenin iç yapısında bulunan nemdir. Biyokütlenin nem içeriği dönüşüm işlemleri sonucu elde edilen enerji miktarını değiştirmektedir. Düşük nem, su gaz değişim reaksiyonunu etkilemekte ve gazlaştırma için yararlı olan hidrojen (sentez gazı) oranını daha da arttırmaktadır [44, 45].

Kalorifik değer, 1 kg yakıt yandığında veya başka bir enerji çıkarabilecek ürün yandığında yanma ürünleri standart basınç ve sıcaklığa kadar soğutulduğunda meydana gelen enerjiye denilmektedir. Birimi kg başına denk gelen kJ miktarıdır.

Anlaşılabacağı üzere, 1 g olan 1 mol hidrojen 30 kalori ısı verirken 12 g olan 1 mol karbon ise 96 kalori enerji ortaya çıkarır [46].

Biyokütlerde ısı transferi, dış yüzeyden partiküllerin iç çekirdek kısmına doğru yaptığı bir gaz akıştır. Bu akışın hızlı olması uçucu maddelerin daha kısa süre kalmasına sebep olur. Fakat bu uçucuların reaktif olmayan katılar (sabit karbon içeriği) üzerinde daha uzun kalması polimerizasyona sebep olmaktadır. Bu sebeple, sabit karbon ve uçucu madde oranı biyokütle dönüşüm aşamalarında önemli bir faktördür [47].

Biyokütlenin kül içeriği geliştiği çevre veya topraktaki mineral miktarına göre değişiklik gösterir. Kül içeriği yüksek değerlerde olduğunda maddede kir ve/veya bir organizma sebebiyle bir bulaşın söz konusu olduğu anlaşılır. Küller içerikleri bakımından farklı oluşumlardan meydana gelen heterojen bir yapıdır. İçerisinde silisyum dioksitten oluşan küresel yapıli parçacıklar barındırır. Kül/kalıntı oranında, kalıntı kısmını biyokütlerde bulunan parçalanmayan kısım temsil etmektedir [48].

Biyokütlenin alkali metal içeriği, sodyum, potasyum, magnezyum, fosfor ve kalsiyum gibi elementlerin bulunmasıyla kimyasal dönüşüm işlemi için önemli bir ayrıntıdır. Kül içerisinde bulunan SiO_2 ile alkali metaller tepkimeye girerek prosesin işleyişinin aksamasına sebep olmaktadır [43].

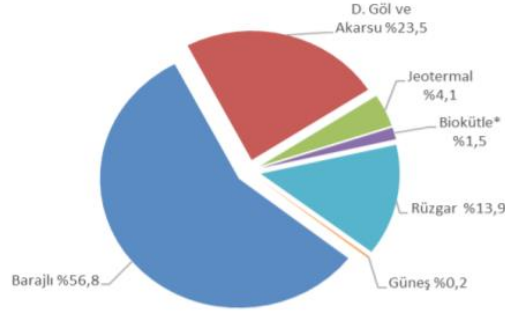
Biyokütlenin enerji dönüşümü sırasında, içerisinde bulunan selülozun lignine göre biyo-çözünürlülüğü daha fazladır. Bu sebeple selüloz/lignin oranı ham madde seçimi için önemli bir unsurdur [45].

2.1.4. Türkiye’de biyokütle enerjisinin durumu

Türkiye’nin artan nüfus ve kişi başına düşen enerji kullanımı artışı nedeniyle ihtiyaç duyduğu enerji miktarına cevap vermek için çeşitli yatırımlar yapılması gerekmektedir. 2005 yılında toplam kurulu tesislerden 41,457 MW enerji elde edilmiştir. 2006 yılında 273,387 GWh elektrik enerji üretiminin 21,230 GWh’ı yenilenebilir enerji kaynaklarından sağlanmıştır [49]. 2008 yılı itibariyle yenilenebilir enerji, üretilen toplam enerji miktarının %16,75’lik dilimini oluşturmaktadır [50].

Türkiye, yenilenebilir enerji kaynaklarının çeşitliliği bakımından birçok ülkenin sahip olmadığı imkanlara sahiptir ve bilinen yenilenebilir enerji kaynaklarından

jeotermal enerji, hidrolik enerji, güneş enerjisi, rüzgar enerjisi ve biyokütle enerjisiyle üretim yapabilecek potansiyele sahiptir [4]. Şekil 2.3'te 2015 yılı itibariyle Türkiye'deki yenilenebilir enerji kaynaklarının yüzde dağılımları verilmiştir [50].



Şekil 2.3: 2015 yılı Türkiye yenilenebilir enerji kaynakları yüzde dağılımı [50]

Şekil 2.3'te biyokütle enerjisi 1241 GWh ile toplam üretilen yenilenebilir enerji kaynaklarının %1,5'ine denk gelmektedir [50]. Ülke olarak modern biyokütle üretimini sağlayacak tarım politikası geliştirilmesi gerekmektedir. Kullanılabilecek tarım atıklarıyla yıl bazında elde edilebilecek enerji miktarı 5,4 milyon ton petrole karşılık gelmektedir. Bu konudaki önemli husus uygun bitkilerin yetiştirilmesine destek verilmesidir [30, 51]. Ekonomik açıdan maliyeti az, çabuk büyüyecek ak kavak, kızıl çam, sedir ve selvi gibi ağaçlar yetiştirilmelidir [7].

Biyokütle kaynaklarının elde edilmesinde en önemli kısmın tarım olduğu bilinmektedir. Doğu Anadolu Bölgesi'ndeki yaygın tarım anlayışından faydalanarak biyokütle tesisleri için çalışmalar başlatılmalıdır. Çeşitli çevrim teknolojileri ile hedef bölge seçilerek gerekli modern fabrikalar kurulması için adımlar atılmalıdır [52]. Doğu Anadolu Bölgesi illerinden Kars'ta biyokütle enerjisi kaynağı 1558794 ton/yıl civarındadır. Diğer yandan kentsel organik atıkların miktarı yılda 9000-18000 ton arası değişmektedir [53]. Çizelge 2.1'de diğer yenilenebilir enerji türleri ile birlikte biyokütle enerjisinin 2015-2020 yılları arasında üretim kapasitesinin artışı görülmektedir [54].

Çizelge 2.1: Yenilenebilir enerji kurulu güç gelişimi (MW) [54]

Kaynak	2015	2016	2017	2018	2019	2020/9
Hidroelektrik	25,868	26,682	27,273	28,291	28,503	29,790
Rüzgar	4,498	5,751	6,516	7,005	7,591	8,077
Güneş	310	833	3,421	5,063	5,995	6,361
Jeotermal	624	821	1,064	1,283	1,515	1515
Biyokütle	345	467	574	739	1,163	1238
Toplam Yenilenebilir	31,645	34,554	38,849	42,381	44,768	46,981

2.1.5. Dünya’da biyokütle enerjisinin durumu

Hidroelektrik, güneş, biyokütle, jeotermal, rüzgar gibi yenilenebilir enerji kaynakları Dünya’da kullanılan mevcut enerji kaynaklarıdır [55]. Global enerji kullanımının her sene %2-3 oranında artması ve biyolojik kaynaklardan elde edilen enerjinin ise üretilen enerji miktarının yaklaşık %13’ünü oluşturduğu göz önüne alındığında fosil yakıta alternatif bir enerji kaynağı olarak biyokütle önemli bir enerji kaynağıdır [56].

BP’nin yayınladığı 2020 Dünya Enerji Raporu’na göre, yenilenebilir enerji kaynaklarından elde edilen enerji miktarının, 2019 yılında %41 oranında artarak nükleer enerji miktarını geçtiği ortaya konmuştur [57].

Mayıs 2020 tarihinde Uluslararası Enerji Ajansı (IEA) tarafından yayınlanan Enerji Piyasası Görünümü Raporu’na göre yenilenebilir enerjinin pandemi sırasında daha önemli bir hale geleceği öngörülmüştür ve sonuçlar bu gelişimi doğrulamıştır. 2020 yılında Amerika Birleşik Devleti ve Çin başta olmak üzere birçok ülke evrensel yenilenebilir enerji gücünü %4 oranında arttırarak toplamda 200 GW’lık bir artış gerçekleştirmiştir.

Çevre Koruma Ajansı (EPA) tarafından Yenilenebilir Yakıt Standartı (RFS,2006), Temiz Hava Yasası (1990), Enerji Bağımsızlık ve Güvenlik Yasası (EISA, 2007) ve Biyokütle Mahsul Yardım Programı gibi yasa ve standartlar ABD’nin yenilenebilir yakıtların üretimini arttırmayı zorunlu kılmaktadır. ABD, 2019 yılında 4,92 milyar

galon gelişmiş biyoyakıt ve 19,92 milyar galon yenilenebilir enerji üretimini şart koşturmaktadır [58].

Yenilenebilir enerji kaynaklarından biri olan biyokütlenin diğer enerji kaynaklarına göre Afrika'da %96, Amerika'da %59, Asya'da %65 ve Avrupa'da %59 daha fazla işleme oranları mevcuttur [59].

2.1.6. Biyokütle kaynakları

Biyokütle kaynakları, bitkisel kaynaklı tarım atıkları, orman ve endüstriyel odun atıkları, hayvansal ve hayvancılık malzeme atıklarını kapsamaktadır. Ayrıca, kentsel atıklar, organik katı çöpleri, kanalizasyon çamurları gibi kaynaklar da biyokütle kaynakları arasında sayılabilir [60, 61].

Bitkisel kaynaklı tarım atıkları, gıda mahsul üretiminden meydana gelen atık maddeleri olarak kabul edilebilir. Tarım faaliyetlerindeki ürünler lignoselülozik yapıda oldukları için yenilenebilir hammaddelerdir ve birçok biyokimyasal teknolojilerle sıvı yakıtlara dönüştürülmesi hedeflenir. Biyoyakıtların üretimi için buğday samanı, mısır koçanı ve saçağı, pirinç kabuğu gibi çeşitli tahılların atıkları kullanılabilmektedir [62].

Orman ve endüstriyel orman atıkları, ormanlarda gerçekleştirilen çeşitli üretim aktiviteleri sonucunda kök, gövde ucu, yan ve ince dallar çalılar, kozalak ve kurumuş yapraklar kurutma sonrası boyutları küçültülerek toplanmaktadır. Şehirlerde çevre düzenlemesi sırasında ortaya çıkan atıklar, mobilya yapımında elde edilen hurda atıkları ve kereste talaşı gibi atıklar da farklı dönüşüm yöntemleriyle enerjiye çevrilmektedir [63].

Türkiye'de hayvancılık sektörü oldukça yaygındır. Hayvan yetiştiriciliği ve hayvansal ürün üretimi sırasında biyokömür olarak kullanılabilecek birçok atık meydana çıkmaktadır. Fakat ülkemizde yetiştiricilik esnasında bilinçli şekilde depolanma ya da yakma yapılmaktadır. Büyükbaş, küçükbaş ve kanatlı hayvan sınıfından elde edilebilecek gübre oranları kontrol edilerek zararlı atık uygulamaları engellenmelidir. Böylece hayvansal gübre kaynaklı biyokömür oluşumu artırılabilir [64].

Endüstriyel gıda sektöründe yüksek oranlarda organik katı atık ve çöpler ortaya çıkmaktadır. Özellikle meyve suyu üretiminde ortaya çıkan bu katı maddelerde

zamanla mikroorganizma oluşumu sebebiyle zehirli gazlar ortaya çıkmaktadır. Bu durum, insan sağlığını olumsuz yönde etkileyebilmektedir. Sürdürülebilir atık yönetimi ile Türkiye gibi Akdeniz ülkelerinde bol miktarda yetişen meyve posa ve atıklarının potansiyel bir biyoyakıt hammaddesi olduğu göz önünde bulundurulmalıdır [65].

Kentsel atıklar, atık su ve çöp olmak üzere iki şekilde meydana gelmektedir. Evsel çöplerin istiflenerek depolanması sonucu oluşan gazlar tutularak jeneratör yardımıyla elektrik enerjisine dönüştürülmektedir. Ortalama büyüklükteki bir depolama alanında elde edilen gaz miktarı yaklaşık 200 m³/ton'dur. Elde edilen bu gazlar kimya sektöründe saf metana dönüştürülebilirken diğer yöntem ise yüksek sıcaklıklarda yakma işlemiyle ısı enerjisi ortaya çıkarmaktır [66, 67].

2.1.7. Biyokütle kaynağı olarak şeftali

Botanik adı *Prunus persica L.* olan şeftali farklı iklim şartlarına uyum sağlayabilmesi sebebiyle hemen hemen Dünya'da her yerde yetiştirilmektedir. Dünya'da şeftali yetiştiriciliği açısından ABD ve İtalya'dan sonra Yunanistan, İspanya, Fransa ve Rusya gelmektedir. Asya bölgesindeki yetiştiricilikte ise Çin'den sonra Japonya ve Türkiye gelmektedir [22].

Ülkemizde şeftali üretimi ile çoğunlukla Bursa ili geçimini sağlamaktadır. Şeftali, niteliği sebebiyle ihracat ve ithalatta istenilen verimli bir tarım ürünüdür [68]. Şeftali tarım ürünü olarak taze tüketilebildiği gibi aynı zamanda meyve suyu, marmelat, reçel gibi formlarıyla sanayide de önemli bir ham maddedir [21].

Şeftali çekirdeği ise oldukça sert bir biyokütle malzemesidir. Kozmetik ve boyama sanayinde, yüzey temizlemede, aktif karbon üretiminde şeftali çekirdeğinin kabuğu oldukça yaygın kullanılmaktadır [69]. Yüksek miktarda doymamış yağ asidi ve fenolik bileşik içermektedir Bu sebeple takviye gıda sektörünün önemli uçucu yağ ham maddesidir [70]. Şeftali çekirdeği dönüşüm teknolojilerinde kömür veya diğer biyokütle ham maddelerine kıyasla daha az oranda zehirli baca gazı oluşturmaktadır. Yüksek ısıtma değerine sahip olduğu için şeftali çekirdeği dönüşüm teknolojilerinde tercih edilen verimli bir biyokütledir [71].

2.2. Biyokütle Uygulanan Prosesler

Biyokütle kaynaklarından çeşitli dönüşüm yöntemleri ile fosil kaynaklı yakıtların yerine kullanılabilecek yenilikçi yakıtlar üretilmektedir. Birçok biyokütle kaynağından dönüşüm süreçleri gerçekleştirilmektedir [72, 73].

Biyokütle enerji kaynaklarından oluşan yakıtın kalitesini etkileyen birçok faktör vardır. Bunlar; homojen yapıda olmamaları, fazla miktarda su ve oksijen depolamaları, düşük miktarda yoğunluk ve ısı değerleri gibi özellikleridir [73]. Bu faktörleri ortadan kaldırmak amacıyla fiziksel prosesler (kurutma, öğütme, peletleme ve briketleme vb.), biyolojik ve kimyasal, termokimyasal prosesler uygulanmaktadır [74].

2.2.1. Fiziksel prosesler

Biyokütleye uygulanan başlıca fiziksel prosesler, kurutma, boyut ufaltma-kırma, öğütme, ekstraksiyon, filtrasyon, peletleme ve briketlemedir. Su giderme ve kurutma işlemi suyun biyokütleden uzaklaştırılması prensibine dayanan bir işlemdir. Kurutma işleminde maliyet açısından en çok tercih edilen atmosferik kurutmadır [75]. Atmosferik kurutmanın uygulanmadığı durumlarda endüstriyel büyük ölçekli kurutma sistemlerinden faydalanılmaktadır [76]. Boyut ufaltma ve kırma işlemleri, biyokütle depolanması ve fabrika içerisindeki katı form şeklinde rahat kullanımını sağlamaktadır. Biyokütlenin çeşidine göre farklı kırma cihazları kullanılmaktadır. Örneğin, tarımsal kaynaklı biyokütle ile orman kaynaklı çok yıllık bitkisel biyokütlenin farklı cihazlarda işlemleri gerçekleştirilir [77].

Biyokütle, kurutulmuş ve su giderimi gerçekleşmiş halde çeşitli bıçaklar, miller ve bilyeler gibi öğütme şekilleriyle gerekli olan büyüklüğe getirilir. Briket ve peletleme işlemi öğütme işlemini takiben yapılmaktadır. Pelet sistemi genellikle odun atıklarının yüksek basınç ile şekillendirilip sıkıştırılmasıyla oluşturulmaktadır. Briket ile peletin arasındaki fark değişik boyutlarda düzenlenmesidir. Pelet çapı 6-10 mm boyutundayken briket ise 5-20 cm arasındadır [78].

2.2.2. Biyolojik ve kimyasal prosesler

Biyokütle dönüşüm prosesleri ile elde edilen yakıtlar arasında biyogaz, biyoetanol ve biyodizel (biyomotorin) öncelikli sıradadır. Biyogaz, organik maddelerin oksijensiz

ortamda çeşitli mikroorganizmalar yardımıyla biyometanlaşma prosesleri ile elde edilen bir gaz olup gübre veya bataklık gazı olarak da bilinmektedir. İçeriği bakımından %60 metan ile %40 karbondioksit ve eser miktarda H_2S , H_2 , CO , N_2 'dan meydana gelmekte olup $17-25 \text{ MJ/m}^3$ ısı değere sahiptir [79]. Yenilenebilir temiz bir gaz olan biyogaz motor yakıtı ısınma ve ısıtmada, elektrik enerjisi üretiminde ve endüstride tercih edilebilmektedir [80]. Biyoetanol üretimi, fermantasyondan alkol elde edilmesi süreçlerini kapsamaktadır. Fazla miktarda şeker içeren bitkiler (şeker kamışı, ananas vb.) ile nişasta içeren tahıllar (buğday, patates, mısır vb.) fermantasyonda kullanılan karbonhidrat ürünleridir. Orman atıkları için fermantasyon ön işlemi uygun görülmemektedir [81]. Bu biyokütlelerin enerjisi fermantasyon ile dönüştürüldüğünde Dünya'da 20 GW etanol enerjisi üretilmektedir [82]. Biyodizel esterleşme işlemiyle üretilen bir yakıt türüdür [83]. Ayçiçeği, kolza, aspir, soya gibi bitkisel yağ miktarı fazla olan bitkiler kullanılarak katalizör varlığında monohidrik alkol ile gliserin yağ asidi oluşturmaktadır [84].

2.2.3. Termokimyasal prosesler

Yakma, biyokütle enerjisini oluşturabilmek için bilinen en eski yöntemdir. Yakma sırasında meydana çıkan ısı buhar yardımıyla elektrik enerjisi elde edilmektedir [85]. Nem miktarı %50 değerinin altında olan biyokütle hammaddeleri için uygun olan bir yöntemdir. Diğer yüksek nem miktarı olan biyoküteller için biyolojik dönüşüm süreçlerin uygulanması gerekmektedir. Yakma yönteminin enerji verimi %20 ile %40 arasında değişkenlik göstermektedir. 100-3000 MW arasında enerji üreten küçük ve büyük ölçekli firmalar bulunmaktadır [86].

Gazlaştırma işlemi esnasında üretilen yakıt ısı değeri bakımından düşüktür. Genelde gaz motor ve türbinlerinde kullanılmaktadır [87]. Bu yöntemde, biyokütle az miktarda oksijenli ortamda, $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 'den fazla sıcaklıkta CH_4 , CO_2 , CO ve H_2 gibi gazlardan oluşan bir sentez gazı üretmektedir [88]. Gazlaştırmada mısır sapı, buğday gibi tarım atıkları, ceviz kabuğu, kayısı çekirdeği gibi gıda atığı ve orman atıkları kullanılabilir [89].

Hidrotermal proses (sıvılaştırma), ham maddeye su giderme ve kurutma işlemi gerektirmeyen bir prosestir. Düşük sıcaklık ve yüksek basınçta katalizör varlığında gerçekleşen ısı bir prosestir [90]. Sıvılaştırma prosesi pirolize nazaran daha düşük oksijenli yakıt sıvı vererek avantaj sağlamaktadır. Fakat yüksek basınç kullanıldığı

için maliyet bakımından zorluğu ve katı-sıvı ürün ayrışmasındaki problem gibi dezavantajlara sahiptir [91].

Piroliz

Piroliz, biyokütleden oksijensiz ortamda organik yapıların ayrılmasıyla katı, sıvı ya da gaz çıktıların oluşması işlemdir. Proses 350-550 °C arasından başlayarak 700 °C'ye kadar yükselmektedir [92].

Pirolize etki eden faktörler

Reaksiyon ortamı

Piroliz, oksijensiz ortamda inert atmosferde gerçekleştirildiğinden reaksiyon ortamı önemli bir faktördür. Karbon dioksit, karbon monoksit, metan, hidrojen, su buharı, helyum gibi gaz formdaki maddeler reaksiyon ortamında bulunabilmektedir. Bu gazların oranları elde edilen biyoyağ verimini etkilemektedir. Metan gazı ortamı %58.7 ile karbon monoksit ise %49.6 oranında biyoyağ verimi vermektedir [93].

Sıcaklığın etkisi

Piroliz sürecinde farklı sıcaklık değerlerinin kullanılması biyokütlenin lignoselülozik bağının bozunma değişikliklerine bağlıdır. Çeşitli biyokütlenin lignoselülozik bağlarının bozunması piroliz sürecinde farklı sıcaklık değerlerinin kullanılmasına sebep olmaktadır. Pirolizde kullanılacak biyokütlenin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlenmesi termogravimetrik (TGA) ve differansiyel (DTA) termal analizler ile mümkündür. Bu analizler, nihai ürünün verim ve kalitesini ve çalışma sıcaklığının önemli bir faktör olduğunu ispatlamaktadır [94].

Katalizörler

Katalizörler piroliz sürecinde son ürünlerin değerlerini olumlu yönde iyileştirmektedir. Katalizör varlığında gerçekleştirilen çalışmalarda asit katalizörlerin biyokömür kalitesini, bazik katalizörlerin ise biyoyağ değerlerini arttırdığı gözlenmiştir. Bu nedenle katalizör seçimi, işlenecek biyokütle açısından oldukça önemlidir [95].

Isıtma hızı

Piroliz verimini etkileyen faktörlerden biri olan ısıtma hızı nihai ürünün sonuçlarını etkilemektedir. Düşük ısıtma hızı ürünün daha uzun sürede dönüşümüne sebep olmaktadır. Bu durum biyokömür oluşumunu arttırmaktadır. Hızlı ısıtma hızı ise biyoyağ üretimini olumlu yönde etkilemektedir. Lignoselülozik maddenin hızlı parçalanması sebebiyle yüksek ısıtma hızları tercih edilebilmektedir [96].

Parçacık boyutu

Piroliz işleminde ortaya çıkan gazların biyokütle parçacıklarına temas süresi arttıkça polimerleşme tepkimelerinin oluşumuna sebep olmaktadır [97]. Biyokütlenin parçacık boyutu azaldıkça termal bozunma oranı artarak piroliz buharını oluşturmaktadır. Piroliz esnasında biyoyağın verimini etkilemektedir [98].

Piroliz yöntemleri

Çeşitli şartlara bağlı olarak piroliz yavaş, hızlı ve flaş olmak üzere üç grupta incelenebilmektedir [99].

Yavaş piroliz

Yavaş piroliz, biyokütleyle yaklaşık 300 °C değerlerindeki sıcaklık ile 0.1-0.8 °C/dk arasındaki ısıtma hızı uygulandığı kesikli bir prosestir. Piroliz esnasında ham madde ve oluşan piroliz buharı ortamda durma süreleri artış göstermektedir. Bu süre saatlerce olabilmektedir [100].

Hızlı piroliz

Hızlı piroliz 400 ile 700 °C sıcaklık ve 10-100 °C/dk arasında değişen ısıtma hızlarında gerçekleşmektedir. Yavaş pirolizde nihai ürün biyokömür iken, hızlı pirolizde ise biyoyağ ve biyogazdır. Hızlı piroliz yavaş pirolize göre biyoyağ verimi sebebiyle daha çok tercih edilmektedir [101].

Flaş piroliz

Flaş piroliz 700 ile 1000 °C arasında sıcaklık ve 500 °C/dk ısıtma hızında gerçekleşmektedir. Flaş piroliz de hızlı piroliz gibi biyoyağ ve biyogaz üretiminde oldukça verimlidir. Flaş piroliz, minimum nem içeriğine sahip, oldukça kaliteli biyoyağ elde edilebilecek son teknoloji piroliz türüdür [102].

Piroliz kinetiği

Piroliz esnasında biyokütlenin ısıl bozunması, tek adımlı bir reaksiyon modeli ve çok adımlı reaksiyon modelleri kullanılarak açıklanabilmektedir. Biyokütlenin piroliz sonucu elde edilen sonuçları kinetiğini hesaplamak amacıyla basit bir tepkime ifadesi (Eşitlik 2.1) vardır [103]:



Biyokütlenin ısıl bozunma reaksiyonun hız eşitliği şu şekilde ifade edilebilir:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (2.2)$$

$f(\alpha)$ diferansiyel reaksiyon modelini, T sıcaklığı, da/dt değişen anlık reaksiyon hızını ve $k(T)$ hız sabitinin sıcaklığa bağlı ifadesi olup Arrhenius Denklemi (Eşitlik 2.3) ile gösterilmektedir:

$$k(T) = A. \exp \frac{-E_a}{RT} \quad (2.3)$$

A pre-eksponansiyel faktör (1/s), E_a aktivasyon enerjisi (kJ/mol), R ise gaz sabiti (8,314 J/mol K)'dir. $k(T)$ denklemi, Eşitlik 2.2'de yerine konularak,

$$\frac{d\alpha}{dt} = A. \exp \left(\frac{-E_a}{RT} \right) f(\alpha) \quad (2.4)$$

α dönüşüm derecesini ifade eder ve aşağıdaki denklem (Eşitlik 2.5) ile belirtilmektedir.

$$\alpha = \frac{m_i - m_t}{m_i - m_f} \quad (2.5)$$

Burada, m_i biyokütlenin başlangıç miktarını, m_f biyokütlenin son miktarını, m_t ise t zamandaki miktarını ifade etmektedir.

Belirli oranda sabit ısıtma hızında (β , °C/dakika) yapılan piroliz sırasında sıcaklık zamana bağlı olarak değişiklik gösterir.

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad (2.6)$$

β ifadesi denklemde (Eşitlik 2.4) yerine konulduğunda

$$\beta \frac{d\alpha}{dT} = A \cdot \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (2.7)$$

elde edilmektedir. $f(\alpha)$, dönüşüm fonksiyonunu temsil etmektedir. Eşitlik 2.7'nin integrali alındığında,

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{\beta} = g(\alpha) = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) dT = \frac{AE}{\beta R} P(Y) \quad (2.8)$$

eşitliği elde edilmektedir. Bu eşitlikte $g(\alpha)$ kısmi dönüşüm fonksiyonunun integralini $P(Y)$ ise sıcaklık integralini temsil etmektedir. $P(Y)$ değerinin analitik bir sonucu olmadığı için bazı yaklaşımlar ve yöntemler oluşturulmuştur [103, 104].

2.3. Biyokütlede Ön İşlem Yöntemleri

Biyokütlede ön işlem lignoselülozik moleküllerin bağlarını ve istenmeyen yapıları ayırma, fermantasyonda ortaya çıkan şeker miktarını artırmak gibi faydalar sağlamaktadır. Bir diğer faydası ise yüzey alanını arttırarak enzimlerin bağlara bağlanmasını kolaylaştırmaktır. Ön işlemin seçiminde ve uygulanmasında kullanılan maddenin yapısı önem teşkil etmektedir [105, 106]. Ön işlemde dikkat edilmesi gereken birçok unsur vardır. Seçilen ön işlem ile yapı içerisindeki şekerlerin hidroliz için uygun halde olması gerekir. Hidroliz ve fermantasyon işlemi için enzimlerin çalışmasına engel olacak madde oluşumunun, karbonhidrat miktarının azalmasını minimum tutmak gerekir. Aynı zamanda seçilen işlem maliyet açısından iyi değerlendirilmelidir. Ön işlemler, fiziksel, kimyasal, termo/fizikokimyasal ve biyolojik işlemler olarak dört ana grupta incelenebilmektedir [107].

2.3.1. Fiziksel ön işlem yöntemleri

Fiziksel ön işlemin temel amacı, mekanik güçle boyut küçültmektir. Böylece yüzey alanının arttırılması, polimerizasyon ve kristalizasyonun engellenmesi hedeflenmektedir [108].

Radyasyonik dalgaların kullanılması, biyokütle üzerinde diğer fiziksel ön işlemlere göre daha tercih edilebilir bir yöntemdir. Yüksek enerji eldesi, az miktarda enerji ihtiyacı, kolay uygulanabilirliği tercih edilmesinde etkili olmaktadır [109]. Bu işlem

esnasında yüksek enerji düzeyinde radyasyon dalgalarıyla kimyasal bağ yapıları zarar görerek hemiselülozların hidrolizine imkan sağlanmaktadır. Radyasyonun frekansı, süresi ve biyokütlenin çeşidi önemli faktörlerdir. Mikrodalga, gama ışınları, elektron ışını ve ultrasonik dalgalar olarak dört farklı çeşitten oluşmaktadır [110].

Mikrodalga ön işlemleri, ısıtılmanın etkisiyle ısı meydana getirir. Bu ısı termal etki ve termal olmayan etki olmak üzere iki çeşittir. Mikrodalga işlemindeki ısı etki, sıcaklık ve basıncın artmasıyla bitkilerin hücre duvarındaki lignin yapısının bozulmasına sebep olmaktadır. Termal olmayan etkiler elektromanyetik alan oluşturarak dielektrik yapıların bozulmasını sağlar. Hidrojen bağlarının ve selülozun kristal formunun bozulması hidrolizin gerçekleşmesine ortam oluşturmaktadır [111].

Mikrodalga ile ısıtmayı etkileyen başlıca faktörler şunlardır [112]:

- Dipol moleküllerin dinamiği
- Biyokütlenin çeşidi, bileşimi, boyutu ve nem içeriği
- Manyetik malzemenin indüksiyon akımı, joule miktarı
- Reaksiyon süresi ve ısıtma hızı
- Mikrodalga güç çıkışı ve penetrasyon derinliği

Ultrason dalgaları 10 kHz ile 20 MHz arasındaki frekans değerlerinde mekanik ses dalgalarıdır. Kaviteasyon ile biyokütleyle fizikokimyasal bir ortam sağlar. Termokimyasal yöntemlere göre biyokütlenin kolay ayrışmasını sağlar [113]. Ultrasonik ön işlem selülozun kristal formunu bozarak lignini ayırmaktadır. Fakat selülozdaki etkisi yüksek değildir [114].

2.3.2. Kimyasal ön işlem yöntemleri

Asit ön işlemi glikozun bağlarının ayrılıp lignoselulozik yapıyı bozmayı hedefleyen oldukça güçlü bir kimyasal yöntemdir. Asit ön işleminde organik ve inorganik asitler kullanılmaktadır. Fosforik asit, nitrik asit, hidroklorik asit ve sülfirik asit gibi inorganik asitler bu alanda kullanılmaktadır. Sülfirik asit, nitrik asit ve fosforik aside göre maliyet bakımından tercih edilmektedir. Fakat sülfirik asit, hidroklorik aside göre daha korozif olduğu için ekstra dayanıklı malzeme gereksinimine sebep olmakta ve bu durum maliyeti arttırmaktadır [115, 116].

Alkali ile ön işlemden biyokütleye NaOH, KOH, Ca(OH)₂ ve NH₄OH gibi hidroksil gruplu bazlar kullanılmaktadır [117]. Alkali ön işlemler, genellikle odun atıklarında kullanılmaktadır. Bu alkali bazlı çözücüler endüstride ucuz oldukları ve kullanımı rahat olduğu için tercih edilmektedir [118]. Amonyak selülozik yapının yüzey alanını arttırarak kristal formu bozmaktadır ve enzim etkinliğini arttırarak verimliliği etkilemektedir [119].

Organik çözücüler ile ön işlem ya da diğer adıyla organosolv ön işlemi metanol, etanol, aseton, etilen glikol gibi alkol ve katalizör kullanarak veya kullanmayarak gerçekleştirilen bir işlemdir. Katalizör olarak organik ve inorganik asitler ve (hidroklorik asit, sülfirik asit), bazlar (NaOH, Kireç, NH₃) kullanılmaktadır. Bu işlemin önemli farkı iç lignin yapısına ulaşarak etki etmesidir [120].

Oksidant ile ön işlem ya da ozonolizde lignini, asetik asit ve formik asit gibi bileşikler oksitlemektedir. Güçlü bir oksidan yapıya sahip ozon gazı lignin ve hemiselülozu bozabilmektedir. Ayrıca, suda iyi çözünürlüğe sahip olması bu ön işlemin tercih edilmesini arttırmaktadır [121].

2.3.3. Termal ve fizikokimyasal ön işlem yöntemleri

Termal ve fizikokimyasal ön işlemlerde, hidrotermal, buhar patlaması ve amonyak lifi genişlemesi (AFEX) olmak üzere üç yaygın teknik vardır.

Hidrotermal ön işlem, yakın zamanda önemi artan çevre dostu bir işlemdir. Kimyasal ön işlemlere göre maliyet açısından avantajlıdır. Hidrotermal ön işlem kapalı bir sistem olup yüksek sıcaklık ve basınç altında çözücü olarak su kullanılmaktadır [122].

Buhar patlaması ön işleminde ise, 160-270 °C sıcaklık ve 20-50 bar arası basınç, hemiselülozik yapının hidroliz esnasında ani basınç düşüşüyle kimyasal bağlarının patlamasına sebep olur. Oluşan buhar ile lignoselülozik yapıların polimerizasyonu engellenmektedir. Fakat bu işlem zararlı toksit bir çözücü içermemesi açısından avantajlı olup, yüksek enerji kullanımı ve selülozun kristalleşmesine sebep olduğu için de dezavantaja sahiptir [123].

AFEX, az miktarda su ile termokimyasal yöntemlere göre sıvı atık oluşturmeyen kuru bir alkali yöntemidir. Orta seviye sıcaklık altında basınçlı kapla sıvı veya gaz

formda amonyak ile karşılaştırılarak gerçekleştirilen bir işlemdir. Katalizör olarak kullanılan amonyak uçuculuk miktarı bakımından fazla olduğu için %97 oranlarında geri kazanılabilmektedir. Diğer ön işlemlere göre biyokütlenin sahip olduğu az miktarda glikoz kaybına sebep olmaktadır [124].

2.3.4. Biyolojik ön işlem yöntemi

Biyolojik yöntemler lignoselülozik matriksinin yüzey özellikleri ve yapı şekilleri bakımından tahribatsız değişimi sebebiyle kimyasal ön işlemlere göre temiz ve faydalı bir yöntemdir [125].

Mikroorganizma ile ön işlemde çürükçül mantarlar kullanılmaktadır. Mantarlar; kahverengi çürükçül mantar, beyaz çürükçül mantar ve yumuşak çürükçül mantar olmak üzere üç çeşit olup buğday samanı gibi lignoselülozik bir biyokütlelerin yapısındaki lignini bozarak biyolojik olarak iyi bir ayrışmaya sebep olmaktadır [126].

2.3.5. Birleşik ön işlem yöntemi

Fiziksel, kimyasal ve biyolojik yollarla lignoselülozik biyokütle ön işlemleri farklılık gösteren dezavantajlara sahiptir. Uygulanan ön işlemler sonucunda biyolojik yapıların parçalanmasında selülozik yapının kristallenmesi gibi birçok sorun meydana gelmektedir. Aynı veya farklı gruplardan iki veya daha çok ön işlem yöntemini birleştirerek kullanım daha da yaygınlaşmaktadır [127].

2.4. Literatür Araştırması

Bu kısımda, farklı türlerde biyokütle kaynaklarına uygulanan mikrodalga ile ön işlem uygulamasının piroliz kinetiği ve piroliz ürünlerine olan etkisini inceleyen bazı araştırmaların yanı sıra şeftali çekirdekleri ile ilgili ısıt çalışmaları belirtilmiştir.

Kurutma işlemi geleneksel ısıtıcılarla veya dielektrik metotlarla sağlanabilir. Mikrodalga ile ön kurutma işlemi yüksek kurutma hızları ve enerji verimliliği nedeniyle avantajlı bir yöntemdir. Bu ön işlemin biyokütlenin piroliz davranışını belirlemede en kritik parametreler olan fizikokimyasal karakteristiklerine etkisi olmaktadır [128].

Ganesapillai ve diğ. (2016) gerçekleştirdikleri araştırmada, 25:75 oranında karıştırdıkları ham gliserol ve zeytin çekirdeğine mikrodalga ön işlemleri uygulayarak 450-700 °C sıcaklık aralığında, 50 °C/s ısıtma hızında karışımın termogravimetrik analizini gerçekleştirmişlerdir. Ham gliserol ve zeytin çekirdeği karışımları 100-600 W ve 60-300 s arasında güç ve sürelerde mikrodalga ışınlamına bırakılmıştır. Mikrodalga ile ön işlem uygulanmış numunelerin uygulanmamış numunelere göre daha düşük sıcaklıklarda biyoyağ üretiminde yüksek verim görülmüştür. Mikrodalga ile ön işleme tabi tutulmuş hammadde bazlı pirolizden üretilen gaz, 720 °C'de mikrodalgada ön işleme tabi tutulmamış numunelere kıyasla zenginleştirilmiş sentez gazı ($H_2 + CO$) konsantrasyonu (%84,9 v/v) göstermiştir [129].

Elaigwu ve Greenway (2016), farklı reaksiyon sıcaklık ve sürelerinde hazırlanan hidrokömürleri, kolza tohumu kabuğunun mikrodalga destekli hidrokarbonizasyonu sonucunda elde etmişlerdir. Çalışılan değişkenlerin hidrokömürler üzerinde kütle ve enerji verimlerinin etkisi incelenmiştir. Numuneler 150-200 °C sıcaklık ve 5-30 dakika arası sürelerde mikrodalga fırınında tutulmuştur. Elde edilen numuneler fırında 80 °C'de 16 saat kurutulduktan sonra 30 °C/dakika ısıtma hızında azot ortamında termogravimetrik analiz gerçekleştirilmiştir. Hidrokömürün ısıtma değeri en yüksek reaksiyon sıcaklığı ve süresinde sırasıyla %32 ve %25 oranlarında artmıştır [130].

Wang ve diğ. (2018), moso bambu talaşının pirolizini mikrodalga destekli asit ön işlemleriyle gerçekleştirmişlerdir. Deneyler 50 mL'lik hidroklorik asit ile 100 °C, 150 °C ve 200 °C sıcaklıklarındaki mikrodalgada yapılmıştır. Mikrodalga sırasında sabit 600 W mikrodalga gücü kullanılmış ve ısıtma süreleri 30, 60 ve 90 dakika olarak seçilmiştir. FTIR, TGA, gaz kromatografisi ve kütle spektrometrisi analizleri gerçekleştirilmiştir. Ön işleme tabi tutulmuş moso bambu talaşlarının termal stabiliteilerinin daha yüksek olduğu belirlenmiştir [131].

Liang ve diğ. (2019), çam talaşı tozunun CaO katalizör ilavesi ile mikrodalga ön işlemleri sonrası termogravimetrik analizini gerçekleştirmiştir. Çalışmada numuneler 126 W, 329 W ve 567 W güç ve 3 dk, 5 dk ve 10 dk sürelerinde mikrodalga ışınlamaya maruz bırakılmıştır. Daha sonra 1:9 oranında CaO-çam talaşı karışımı oluşturulmuştur. Dört farklı ısıtma hızında (10 °C/dk, 20 °C/dk, 30 °C/dk ve 40 °C/dk) termogravimetrik analiz uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar ışığında

mikrodalga ön işlemleri ve CaO katalizörlüğü biyoyağ üretmek için verimli kriterler olduğu sonucuna varılmıştır. Fenol veriminin en yüksek görüldüğü parametreler 567 W güç ve 10 dakikalık süredir [132].

Huang ve diğ. (2013), biyokütle olarak pirinç samanına mikrodalga destekli piroliz gerçekleştirerek piroliz ürünlerinin yapısı ve kinetiğini araştırmışlardır. Çalışmada, 2.45 Ghz frekanslı tek modlu bir mikrodalga tercih edilmiştir. Deney esnasında, yüksek mikrodalga güçlerinde (400-500 W) maksimum sıcaklık değerlerine ulaşmak 5 ile 10 dakika sürerken, düşük mikrodalga güçlerinde (50-250 W) sıcaklık artışı daha yavaş seyretmiştir. Bu sebepten kritik parametre mikrodalga gücü seçilmiştir. Elde edilen sonuçlarda katı atıklar arasında en yüksek ısıtma değerine sahip güç seviyesi 300 W belirlenmiştir. Katı atık ve gaz ürün oranları sırasıyla 150 W'a ağırlıkça %50 ve %10, 500 W'a ise ağırlıkça %20 ve %34 gözlemlenmiştir. Piroliz kinetiği açısından yüksek mikrodalga güç ve dönüşüm oranlarında, aktivasyon enerjisi ve pre-eksponansiyel faktörün daha yüksek seyrettiği görülmüştür. 0.72, 0.76 ve 0.80 dönüşüm oranlarında sırasıyla 21,84, 27,13 ve 29,88 aktivasyon enerjileri bulunmuştur [133].

Li ve diğ. (2021) çalışmalarında ceviz kabuğu ve piroluzit karışımlarının piroliz davranışını termogravimetrik analiz yöntemi kullanarak incelemişlerdir. Piroliz kinetiği çalışmalarında, Coats-Redfern yöntemi kullanılarak pre-eksponansiyel ve aktivasyon enerjisi bulunmuştur. Belli oranlarda ceviz kabuğu-piroluzit karışımlarının (1,2:10, 1,4:10, 1,6:10, 1,8:10 ve 2,0:10) 30 °C ile 900 °C arasında 30 K/dakika ısıtma hızında termogravimetrik analizleri gerçekleştirilmiştir. Çalışmada ikinci bir presedür olarak mikrodalga ısıtma işlemi aynı oranlarda hazırlanmış beş ceviz kabuğu- piroluzit karışımına uygulanmıştır. Mikrodalga parametreleri 450-650 °C arası sıcaklık, 0-60 dakika arası süre ve 600-1000 W arası güç değerlerinde oluşturulmuştur. Uygulanan Coats-Redfern yöntemi sonucunda 2,0:10 oranındaki karışım (sıcaklık 250~400 °C) en yüksek aktivasyon enerjisi (16,69 kJ/mol) ve pre-eksponansiyel faktör (5,15E-01 1/dk) değerlerini vermiştir. 1,8:10 oranı ise en düşük aktivasyona (5,62 kJ/mol) sahipken, 1,6:10 oranı en düşük pre-eksponansiyel faktör (2,30E-01 1/dk) değerine sahip olmuştur [134].

Zhao ve diğ. (2012) çalışmalarında, buğday samanı pirolizi esnasında buharın yoğunlaşmasını önlemek amacıyla mikrodalga ısıtma için bir mikrodalga reaktör

tasarlamıştır. Mikrodalga reaktör sistemi, 300 W ve 2.45 GHz ev tipi iki mikrodalga, elektronik terazi, termokupl, ortam için elektrikli ısıtma aleti, son ürün için soğutma ve toplama sistemi ve yazılımlı bir bilgisayardan oluşmaktadır. Bir kuvars pota içerisine yerleştirilen numuneler sistem çalıştıktan sonra reaksiyon sırasında sıcaklıklar belirli aralıklarla saptanmıştır. İstenilen sıcaklık değerine ulaştığında yani sabit sıcaklıktayken numune pirolize tabi tutulmuştur. Elde edilen sonuçlarda, sıcaklığın mikrodalga pirolizi üzerinde etkili bir faktör olduğu ispatlamıştır. Sıcaklık değeri 400 °C’ dan 600 °C’e yükselirken piroliz gaz ürünlerinin ağırlıkça %17,69’dan %22,27’ye arttığı gözlemlenmiştir [135].

Şeftali, ılıman iklimlerde yetişen ekonomik değeri yüksek bir bitkidir. Türkiye, uygun iklim koşulları nedeniyle şeftali üretiminin yapıldığı temel ülkelerden biridir. Taze meyve ve reçel olarak tüketilmesinin yanı sıra meyve suyu üretiminde de şeftali sıklıkla kullanılmaktadır. Şeftalinin yenebilir kısmının çeşitli şekillerde tüketilmesinin dışında çekirdeklerinin de farklı termal prosesler uygulanarak değerlendirilmesi amacıyla literatürde yapılmış ısııl çalışmalar mevcuttur. Örneğin, Kaynak ve diğ. (2005) çalışmalarında, meyve suyu endüstrisinden atık olarak üretilen şeftali ve kayısı çekirdeklerinin yanma özelliklerini araştırmak için akışkan yataklı yakıcı kullanmıştır. Daha sonra, atıkların yanma özellikleri, Türkiye’de en yaygın kullanılan linyit kömürü ile karşılaştırılmıştır. Çalışmanın sonuçları, yanma verimlerinin kömür için %98,8 ile %99,1; şeftali çekirdeği için %96,0 ile %97,5 ve kayısı çekirdeği için %93,4 ile %96,3 arasında değiştiğini göstermiştir [136].

Saffe ve diğ. (2014) çalışmalarında, ısııl işlem prosesleri sırasında şeftali çekirdeklerinin davranışını incelemiştir. İnert ve oksidatif atmosferler altında reaksiyonların kinetiğini belirlemek için TGA deneyleri yapılmıştır. İnert atmosfer altında, aktif piroliz aşaması sırasında maksimum ağırlık kaybı meydana gelmiştir ve aktivasyon enerjisi 60,33 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Oksidatif atmosfer altında ise, aktivasyon enerjisi 97,44 kJ/mol olarak bulunmuştur [137].

Özbay ve Pütün (2014) çalışmalarında şeftali küspesi ve H₃PO₄ emdirilmiş numuneyi, yakıt ve kimyasallar elde etmek için pirolize tabi tutmuşlar ve alternatif bir hammadde olarak araştırmışlardır. 550°C’lik son sıcaklıkta maksimum yağ %23.24 olarak elde edilmiştir. H₃PO₄ emdirilmiş numunelerde maksimum kömür

verimi %48,7 olarak elde edilmiştir. Deneysel sonuçlar, biyo-yagın sentetik yakıtlar ve kimyasal hammaddeler için potansiyel bir kaynak olabileceğini göstermiştir[23].

Echegaray ve diğ. (2015) çalışmalarında, şeftali çekirdeği dahil olmak üzere farklı biyokütle örneklerinin piroliz yöntemiyle ısıl davranışlarını incelemiştir. Şeftali çekirdeklerinin aktivasyon enerjisi 60,33 kJ/mol ile diğer analizi gerçekleştirilen ürünlere göre daha yüksek olarak hesaplanmıştır [138].

Manara ve diğ. (2015) çalışmalarında, Akdeniz tarımsal-endüstriyel atık yan ürünlerine (zeytin, üzüm ve şeftali çekirdekleri) ön işlemin etkisini incelemiştir. Spesifik olarak, örnekler, mikrodalga ve organosolv olmak üzere iki farklı ön işleme tabi tutulmuş ve sonrasında piroliz kinetik verilerini elde etmek için izotermal olmayan termogravimetrik analiz yapılmıştır. Kinetik model olarak, bağımsız paralel reaksiyon modeli kullanılmıştır. Mikrodalga ön işleminden elde edilen malzemeler gazlaştırma reaksiyonlarından ziyade karbonlaşmaya daha çok eğilim göstermişler ve organosolv ön işleminden türetilen malzemelerle karşılaştırıldığında daha yüksek oranda artık karbon vermişlerdir. Ayrıca, ön işlem sürecinden bağımsız olarak zeytin ve şeftali çekirdeğinden elde edilen ligninler, ön işleme tabi tutulmamış biyokütle ile karşılaştırıldığında daha yüksek oranda kömürleşmiş kalıntı ile sonuçlanmıştır. Kullanılan iki ön işlem yöntemi arasında, fizikokimyasal ön işlem (mikrodalga) işlemi, kimyasal ön işlem işlemine kıyasla numunelerin termal bozunmasının azalmasına neden olmuştur. Böylece, kinetik parametreler genel olarak azalmıştır [24].

Gagliano ve diğ. (2016) çalışmalarında, şeftali ve kayısı çekirdeklerinin izotermal olmayan koşullarda iki farklı ısıtma hızı için termogravimetrik analizini gerçekleştirmişlerdir. Piroliz işleminin aktivasyon enerjisi, Friedman modeli ile hesaplanmış ve 10 °C/dk'lık ısıtma hızı için aktivasyon enerjisinin dönüşüm hızından oldukça bağımsız olduğu bulunmuştur. Bunun aksine, 20 °C/dk'lık ısıtma hızı için, dönüşüm derecesi artarken aktivasyon enerjisi ortalama %35 azalmıştır [139].

Fernandez ve diğ. (2016) çalışmalarında, şeftali çekirdeği ile birlikte altı lignoselülozik atığın farklı ısıtma hızlarında, piroliz özelliklerini ve kinetik çalışmasını termogravimetrik analiz kullanılarak incelemiştir. Aktif piroliz davranışını tanımlamak için Coats-Redfern ve Sharp yöntemleri kullanılmıştır. Aktif

piroliz aşaması için aktivasyon enerjisi değerleri, çalışılan tüm tarımsal endüstriyel atıklar için 38,96 ile 68,99 kJ/mol arasında hesaplanmıştır [140].

Ferreira ve diğ. (2016) çalışmalarında, yanma ve piroliz süreçlerini değerlendirilmiş ve iki tür lignoselülozik biyoatık için karşılaştırmıştır. Bunlar, tarımsal (okaliptüs kabuğu, üzüm çekirdeği, şeftali çekirdeği, ceviz kabuğu, zeytin atığı ve yer fıstığı kabuğu) ve endüstriyel (kağıt fabrikası çamuru) biyolojik atıklardır. Elementel, yakın ve termal analizlerle karakterize edildiler; piroliz davranışı termogravimetrik analizle incelendi ve üretilen gazlar kütle spektrometrisi kullanılarak belirlendi. Tarımsal biyoatıklar fosil yakıt değerlerine (20-30 MJ/kg) yakın olarak en yüksek kalorifik değerleri göstermiş ve genel olarak karbon elementini içeren gazların emisyonu diğerlerine göre daha yüksek olmuştur [141].

Anabel ve diğ. (2018) çalışmalarında şeftali çekirdekleri ve erik çekirdeklerinin kurutma özelliklerini incelemişler ve termodinamik parametreleri hesaplamışlardır. Bu çalışmada, kurutma, izotermal olmayan koşullarda ve inert ve oksidatif atmosferler altındaki süreç dikkate alınarak analiz edilmiştir [142].

Saffe ve diğ. (2019) çalışmalarında, şeftali çekirdeklerinin kısa analizini ve elementel analizini gerçekleştirmişler ve ısı değerini hesaplamışlardır. Böylelikle, şeftali çekirdeklerinin yakıt olarak davranışını tespit etmek için karakterizasyonunu yapmışlardır [143].

3. MALZEME ve METOT

3.1. Kullanılan Atık Malzeme

Bu çalışmada, atık biyokütle malzemesi olarak şeftali çekirdeği kullanılmıştır. Şeftali çekirdekleri, endüstriyel bir meyve suyu üreticisi olan Meysu (Kayseri, Türkiye) firmasından sağlanmıştır.

3.1.1. Numunelerin hazırlanması

Şeftali çekirdekleri öncelikle atmosfer ortamında kurutulmuştur. Daha sonra Nükleon marka NB-1000 model değirmen kullanılarak boyutları küçültülmüştür. Öğütücü kapağı ve gövdesi alaşımlı çelik olup, öğütücü oda çapı 160 mm'dir. Dinamik dengeli üç gruplu çekice sahip öğütücü bu çekiçler sayesinde merkeze doğru hareket dengesini sağlamaktadır. Değirmenin kapağında statora dik, öğütücü besleme bunkerini bulunmaktadır. Öğütücü besleme bunkerinin girişi 20x40 mm'dir. Motor gücü 1.1 kW olup dakikada 3000 devir yapmaktadır. Değirmen 220 Volt-50 Hz şehir akımı ile çalışmaktadır.

Küçültülen şeftali çekirdekleri, ISOLAB marka porselen havan ve tokmak yardımıyla istenilen parçacık boyutlarına getirilmiştir. Daha sonra numuneler PROTEK marka elek yardımıyla belirli boyutlara ayrıştırılmıştır. Göz açıklığı 0,425 ile 0,038 mm arası değişen dört elek manuel olarak kullanılmıştır. Elde sarsma suretiyle fraksiyonlarına ayrılan numuneler 38-75 µm, 75-100 µm, 150-180 µm ve 180-425 µm boyut aralıklarındadır. Bu çalışmada, 180-425 µm boyut aralığındaki şeftali çekirdekleri kullanılmıştır. Seçilen boyut aralığındaki öğütülmüş şeftali çekirdeklerinin bir kısmı etüvde kurutmak üzere ayrılmıştır. 180-425 µm boyutundaki 150 g numune, 105 °C'de 24 saat boyunca etüvde nemi alınmak için kurutulmuş, kahverengi cam numune kaplarına konularak desikatörde muhafaza edilmiştir.

3.2. Mikrodalga Ön İşlemi

Aynı boyut aralığındaki diğer numuneler ise farklı güç ve sürelerde uygulanacak mikrodalga ön uygulaması için eşit miktarlarda hazırlanmıştır. Mikrodalga ön işlemi ev tipi Samsung ME87M model bir cihazla gerçekleştirilmiştir. Çizelge 3.1'de şeftali çekirdeklerine mikrodalga ön işleminde uygulanan farklı mikrodalga gücü ve süreleri verilmiştir.

Çizelge 3.1: Numunelere uygulanan farklı mikrodalga gücü ve süreleri

Mikrodalga gücü (W)	Mikrodalga süresi (s)
100	150
100	350
100	600
180	150
180	350
180	600
300	150
300	350
300	600

Mikrodalga gücü olarak, 100, 180 ve 300 W; uygulama süresi olarak ise, 150, 350, 600 s olmak üzere üç farklı güç ve süre seçilmiştir. Her bir mikrodalga gücü için üç farklı uygulama süresi ile deneyler yapılmıştır.

3.3. Numunelerin Karakterizasyonu

Numunelerin karakterizasyonu, kısa analizler, ısıl değer analizi, elementel analiz ve FTIR analizinden oluşmaktadır.

Kısa analizler içerisinde nem tayini, kül tayini ve uçucu madde tayini yer almaktadır. Bu analizler, ASTM standartlarına uygun olarak TÜBİTAK Marmara Araştırma Enstitüsü'nde gerçekleştirilmiştir.

Yalova Üniversitesi Merkez Laboratuvarı bünyesindeki Yakıt Laboratuvarı'nda gerçekleştirilen ısıl değer analizinde IKA C5000 model bomba kalorimetresi kullanılmıştır.

Elementel analiz yönteminde organik yapı içerisindeki karbon, hidrojen, azot ve kükürt miktarı eş zamanlı olarak analiz edilmektedir. Oksijen ise farktan hesaplanmıştır. Elementel analiz Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez

Laboratuvarı Ar-Ge Eğitim ve Ölçme Merkezi'nde Leco marka CHNS-932 model cihaz tarafından gerçekleştirilmiştir.

FT-IR analizi, Yalova Üniversitesi Merkez Laboratuvarı bünyesindeki Kromatografi ve Spektroskopi Yakıt Laboratuvarı'nda Perkin Elmer marka Spectrum 100 FT-IR model cihaz ile yapılmıştır.

3.4. Termogravimetrik Analiz

Mikrodalga ön işlemi ile kurutulmuş ve etüvde kurutulmuş numunelerin kinetik incelemelerinde dinamik termogravimetri yöntemi kullanılmıştır. Termogravimetrik analizler, Yalova Üniversitesi Merkez Araştırma Laboratuvarı bünyesindeki Görüntüleme ve Karakterizasyon Laboratuvarı'ndaki EXSTAR S II TG/DTA cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Bu analizler sonucu elde edilen veriler, farklı kinetik modeller kullanılarak aktivasyon enerjilerinin hesaplanmasında kullanılmıştır. 180-425 µm partikül boyutu aralığındaki numuneler, oda sıcaklığından 800°C'ye kadar, 200 ml/dakika azot gazı varlığında 10, 20, ve 40 °C/dakika ısıtma hızlarında termogravimetrik analize tabi tutulmuştur.

3.5. Kinetik Modelleme

Şeftali çekirdeklerinin piroliz kinetiği incelemesi, modele bağlı olmayan (eş dönüşümlü) yöntemler ile yapılmıştır. Bu yöntemler, Flynn-Wall-Ozawa yöntemi, Starink yöntemi ve Friedman yöntemidir. Flynn-Wall-Ozawa yöntemi ve Starink yöntemi eş dönüşümlü integral yöntemler olup Eşitlik 2.8'i temel alırken, Friedman yöntemi eşdönüşümlü diferansiyel bir yöntem olup Eşitlik 2.7'yi temel alır.

3.5.1. Flynn-Wall-Ozawa (FWO) yöntemi

Flynn-Wall-Ozawa (FWO) yöntemi, eşdönüşümlü (modele bağlı olmayan) bir yöntemdir. Flynn- Wall [144] ve Ozawa [145] Eşitlik 2.8'e Doyle yaklaşımını geliştirerek Eşitlik 3.1 ifadesini ortaya çıkarmışlardır.

$$\ln(\beta) = \ln\left(\frac{AEa}{Rg(\alpha)}\right) - 5.331 - 1.052\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (3.1)$$

$\ln(\beta)$ 'nin $(1/T)$ ' ye göre grafiği çizilerek lineer bir bağıntı oluşturulur. E_a regresyon çizgisinin eğiminden hesaplanır [146].

3.5.2. Starink yöntemi

Literatürde eşdönüşümlü yöntemler, ısıtma hızı ve sıcaklığa bağlı bir logaritmik fonksiyona karşı $1/T$ çizilmesiyle yapılan matematiksel hesaplamalar içermektedir. Starink yöntemi, eş dönüşüm yöntemlerinden farklı olarak $P(Y)$ fonksiyonunun sıcaklık integrali yaklaşımını ele almaktadır. Starink (1996), yapılan çalışmalarda $P(Y)$ sıcaklık integralindeki y değerinin 20 ile 60 arasında olduğu belirlemiştir. Aksi durumu ele almak için Eşitlik 2.8'e işlemler devam ettirilmiştir [147].

$$y = \frac{Ea}{RT} \quad (3.2)$$

$15 > y > 60$ $y \gg 1$ $k = 1,95$ kabullerine göre yaklaşımda bulunulduğunda,

$$P\left(\frac{E}{RT}\right) = \frac{\exp(-A(\frac{E}{RT}) + \beta)}{(\frac{E}{RT})^k} \quad (3.3)$$

$$P\left(\frac{E}{RT}\right) \cong \frac{\exp(-1.008(\frac{E}{RT}) - 0.312)}{(\frac{E}{RT})^{1.92}} \quad (3.4)$$

Eşitlik 3.4'de yer değiştirme işlemi ve logaritma alınarak,

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^{1.92}}\right) = -1.0008\left(\frac{E}{RT}\right) + \text{sabit} \quad (3.5)$$

elde edilmektedir[149][150]. Eşitlik 3.5 kullanılarak $(1/T)$ ' ye karşılık $\ln(\beta/T^{1.92})$ grafiği çizildiğinde her bir dönüşüm derecesi için oluşturulan eğrilerin eğiminden aktivasyon enerjisi değerleri hesaplanır [148, 149].

3.5.3. Friedman yöntemi

Friedman yöntemi, diferansiyel yöntemlerden ilki olup Friedman (H.L. Friedman, 1964) tarafından ortaya konmuştur [150].

Eşitlik 2.5'in logaritmasının alınmasıyla,

$$\ln\left[\frac{d\alpha}{dt}\right] = \ln(A) + \ln(f(\alpha)) - \frac{Ea}{RT} \quad (3.6)$$

Eşitlik 2.6, Eşitlik 3.6'da yerine konulduğunda,

$$\ln\left[\beta \frac{d\alpha}{dt}\right] = \ln[f(\alpha)] - \frac{Ea}{RT} \quad (3.7)$$

yaklaşımı elde edilmektedir. Biyokütlenin her bir dönüşüm derecesi için $(1/T)$ ' ye karşılık $\ln[\beta(d\alpha/dt)]$ grafiği çizilerek eğimden $((-Ea)/R)$ aktivasyon enerji hesaplanabilmektedir [149, 151].





4. TARTIŞMA ve SONUÇ

4.1. Numunelerin Karakterizasyonu

4.1.1. Kısa analizler

Mikrodalga uygulaması görmüş numune, ortalama değer parametrelerine göre seçilmiş olup etüv kurutma ile mikrodalga kurutma arasındaki analiz farklarını görmek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Mikrodalga uygulanan deneylerden, 180 W çalışma gücü ve 350 s süre uygulanan deney karşılaştırma için kullanılmıştır. Mikrodalga ile ve etüv ile kurutma sonucu elde edilen kısa analiz sonuçları Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1: Şeftali çekirdeğinin farklı kurutma yöntemleri ile kısa analiz sonuçları

	Mikrodalga	Etüv
Nem (%)	5.01	<0.01
Kül (%)	1.18	0.68
Uçucu madde (%)	71.9	76.32
*Sabit karbon (%)	21.9	22.99

*Sabit karbon 100’den farkının alınmasıyla hesaplanmıştır.

Nem içeriği açısından bakıldığında, etüvdeki numunenin nem içeriği daha düşük kalmaktadır. Nispeten yüksek nem içeriğine sahip biyokütle kaynakları, genel üretim maliyetlerini arttırdığı ve yakıt kalitesini de düşürdüğü için pirolizden önce %10’un (ağırlıkça) altında kurutulmalıdır [152]. Mikrodalga ile elde edilen sonuç daha yüksek olmasına rağmen kabul edilebilir sınırlar içindedir. Uçucu karbon ve sabit karbon sonuçlarının mikrodalga numunesine kıyasla biraz daha yüksek olması, biyoyağ ve biyoçar üretiminin relatif olarak daha fazla olacağının göstergesidir. Isı değişim yüzeylerinin kirlenmesi, cüruflanması ve korozyonu ve akışkan yataklardaki yatak aglomerasyonu, kütle ilgili problemlerdir [136]. Bu nedenle kül içeriğinin düşük olması istenir. Etüvle kurutma sonucu elde edilen kül içeriği nispeten daha azdır. Gagliano ve diğ. (2016) ve Fernandez ve diğ. (2016) şeftali çekirdeklerinin nem içeriğini sırasıyla %4,0 ve %5,70; kül içeriğini sırasıyla %0,3 ve %1,3; uçucu madde içeriğini sırasıyla %85,4 ve %79,1; sabit karbon içeriğini sırasıyla %10,3 ve

%13,9 olarak tespit etmişlerdir. Bu değerler ile bu çalışmada elde edilen sonuçlar karşılaştırıldığında, hem etüv hem de mikrodalga ile sağlanan uçucu madde ve sabit karbon oranlarının literatürden daha yüksek, nem içeriğinin ise mikrodalga uygulaması sonucuna daha yakın olduğu görülmüştür. Birbirinden farklı ama yakın sonuçlar ürünün sağlandığı kaynak ile ilişkilendirilebilir [139, 140].

4.1.2. Isıl değer analizi

Şeftali çekirdeği ısı değer analizi, etüv kurutma numunesi ve 180 W çalışma gücü ile 350 s çalışma süresi parametreleri uygulanmış mikrodalga ile kurutma numunesi için gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Çizelge 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.2: Farklı yöntemlerle kurutulan şeftali çekirdeklerinin ısı değer sonuçları

Kurutma yöntemi	Isıl değer(cal/g)
Mikrodalga	4511
Etüv	4798

Isıl değer, biyokütle atık maddesi yandığında verdiği enerji miktarının ölçüsüdür. Biyokütle kaynaklı maddelerin ısı değerleri fosil yakıtlara göre daha düşük olmakla birlikte, biyokütle kaynaklarının ısı değerleri kendi aralarında karbon içeriği ve oksijen içeriğine bağlı olarak birbirinden farklı olabilmektedir [153]. 1 kaloninin 4,184 J olduğu göz önüne alındığında, mikrodalga ve etüv uygulanan numunelerin ısı değerlerinin başka bir ifadeyle sırasıyla 18874 J/g ve 20074 J/g olduğu söylenebilir. Mikrodalga ile elde edilen ısı değer analizi sonucu etüvle elde edilene göre nispeten biraz daha düşük olmasına rağmen, literatürle uyumludur. Saffe ve diğ. (2014) ve Garcia ve diğ (2012) şeftali çekirdeğinin ısı değerini sırasıyla 21390 J/g ve 19590 J/g olarak analiz ettiklerini belirtmişlerdir [137, 153].

4.1.3 Elementel analiz

Şeftali çekirdeği elementel analiz sonuçları, hem mikrodalga ön işlemi uygulanmış hem de etüvde kurutulmuş numune için karşılaştırmalı olarak Çizelge 4.3’te verilmiştir. Mikrodalga numunesi için 180 W ve 350 s parametreleri uygulanmış numune seçilmiştir.

Çizelge 4.3: Farklı kurutma yöntemleri uygulanmış şeftali çekirdeklerinin elementel analiz sonuçları

Kurutma yöntemi	%C	%H	%N	%S	%O*
Mikrodalga	49.80	6.23	-	1.36	42.61
Etüv	52.30	6.03	-	1.50	40.17

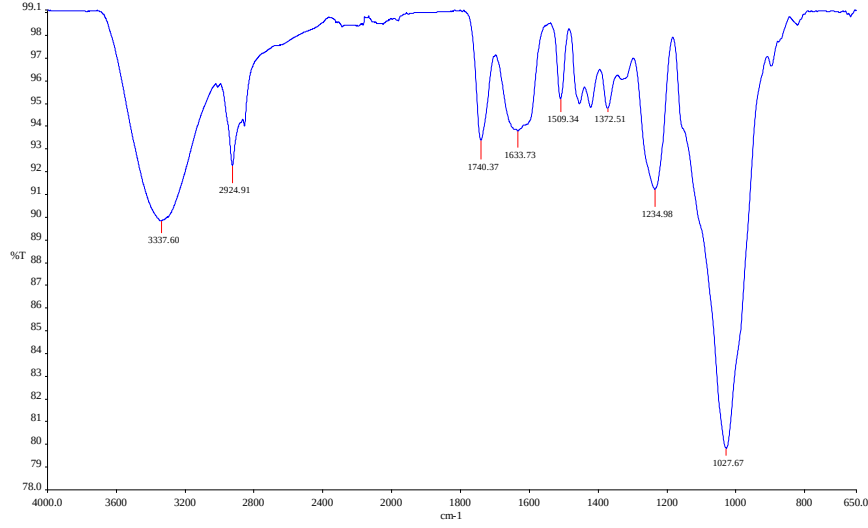
*Oksijen miktarı 100'den farkının alınmasıyla hesaplanmıştır.

Bu analiz ile biyokütle atık maddenin bileşim yüzdeleri belirlenmiştir. Çizelge 4.3 incelendiğinde, etüv uygulanmış numunenin karbon ve kükürt yüzdelerinin mikrodalga uygulanmış numuneye kıyasla biraz daha yüksek olduğu görülmektedir. Ancak, hem etüv hem mikrodalga numunesinin karbon ve kükürt sonuçları literatürle benzerlik göstermekle birlikte nispeten düşüktür. Anabel ve diğ. (2018) çalışmalarında, C, H, N, S ve O yüzdelerini sırasıyla %53,01, %5,90, %2,32, %1,88, %36,89 olarak analiz etmişlerdir. Bu çalışmada her iki numune için, azot yüzdesi literatürden farklı olarak tespit edilemeyecek kadar düşük, hidrojen ve oksijen yüzdesi ise nispeten daha yüksek bulunmuştur. Karbon içeriği potansiyel enerji hammaddesi olması açısından iyi bir göstergedir. Bu bağlamda, etüv ve mikrodalga uygulanmış numuneler açısından büyük bir fark bulunmamaktadır. Kükürt içeriğinin fazlalığının hava kirliliğine neden olma ihtimalini arttıracakı düşünüldüğünde, her iki numunenin de literatürden daha düşük değerlerde kükürt içeriğine sahip olması ve aynı zamanda mikrodalga numunesinin etüv numunesinde daha düşük kükürt içeriğine sahip olması bir avantaj olarak düşünülebilir [142].

4.1.4. FTIR analizi

FT-IR analizi mikrodalga ve etüv uygulanmış numuneler arasında yapısal bir farklılık olup olmadığını belirlemek amacıyla yapılmıştır. Bu amaçla ortalama parametrelere sahip 180 W çalışma gücü ve 350 s süreyle mikrodalga uygulanmış numune seçilmiş ve etüv numunesiyle karşılaştırılmıştır.

Mikrodalga uygulanmış numune için farklı fonksiyonel gruplara bağlı olduğunu belirten FT-IR spektrumunun sonuçları Şekil 4.1'de verilmektedir.

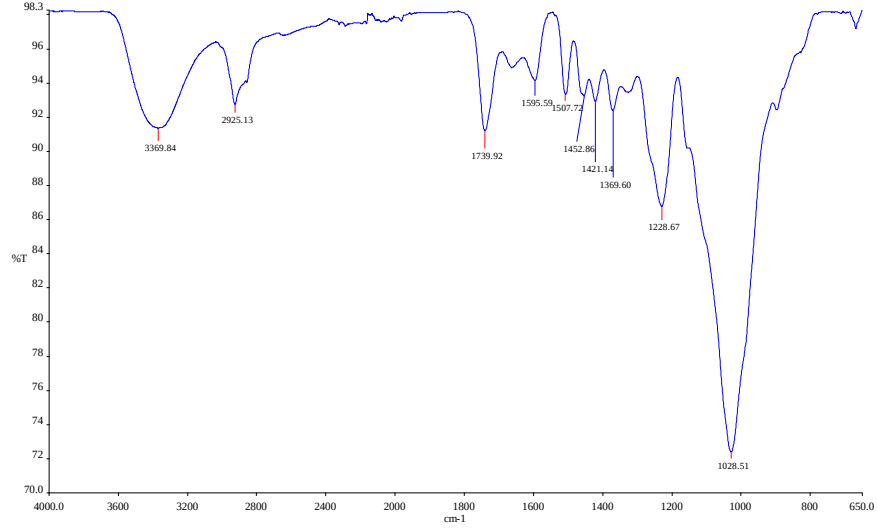


Şekil 4.1: Mikrodalga numunesinin FT-IR sonuçları

3337 cm^{-1} yakınında gözlemlenen orta şiddetteki pik hidroksil grubunu (-OH) veya absorbe edilmiş suyu göstermektedir. 2924 cm^{-1} 'de yer alan pik ise C-H esnemesinden kaynaklanmaktadır. 1740 cm^{-1} beliren pik ise C=O gerilmesinden dolayı görülmüştür.

1633 cm^{-1} ve 1509 cm^{-1} 'de gözükten pikler ligninin karbonil gruplarının C-C gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. 1372 cm^{-1} 'de görülen pik metil ve fenil alkollerin alifatik C-H eğilme titreşimi sebebiyledir. Şekil 4.1'de beliren 1234 cm^{-1} ve 1027 cm^{-1} 'deki sırasıyla iki pik lignin ve ksilanın halka yapısındaki C-O gerilme titreşimi ve selüloz ve hemiselülozun ise C-O gerilme titreşiminden ortaya çıkmıştır [155-157].

Etüv numunesi için farklı fonksiyonel gruplara bağlı olduğunu belirten FT-IR spektrumunun sonuçları Şekil 4.2'de verilmektedir.



Şekil 4.2: Etüv numunesinin FT-IR sonuçları

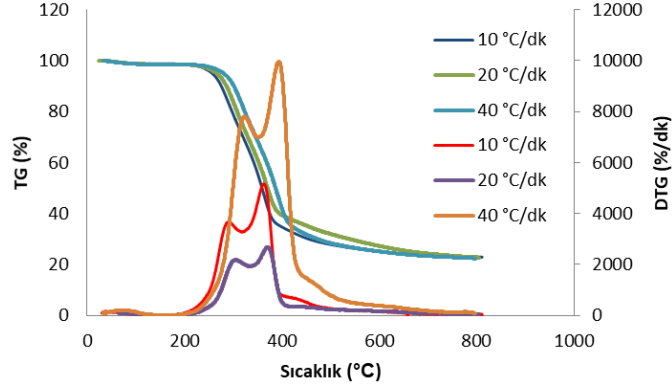
3369 cm^{-1} 'deki pik karboksil asit ($-\text{COOH}$) grubundan O-H gerilmesinden kaynaklanmaktadır. Mikrodalga numunesinin FT-IR analizinde görüldüğü gibi 2925 cm^{-1} 'deki pik C-H esnemesinden belirmiştir. Aynı şekilde 1739 cm^{-1} 'deki pik de C=O gerilmesinden dolayıdır. 1600-1400 cm^{-1} arası Şekil 4.2'de verilen tüm pikler aromatik hidrokarbonların C=O gerilmelerinden ortaya çıkmıştır. Hemiselüloz yapısına ait bandlar C-O, C-C ve C-N bağlarına ait gerilme ve bükülme bandları 1600 ile 1000 cm^{-1} civarında yoğunlaşır. 1228 cm^{-1} 'deki pik ve 1028 cm^{-1} 'deki şiddetli pik, amin grupların C-N esneme titreşimlerinden meydana gelmektedir [155, 157, 158].

Şekil 4.1 ve Şekil 4.2 karşılaştırıldığında, etüv ve mikrodalga uygulanmış numuneler arasında yapısal bir bozulma olmadığı gözlemlenmektedir.

4.2. Isıl Bozunma Karakterizasyonu

Bu çalışmada, ısıl bozunma reaksiyonlarının kinetik incelemelerinde genellikle kullanılan termogravimetrik analiz yönteminden yararlanılmıştır. Termogravimetrik analiz, bir numune kütlesinin kontrollü bir reaksiyon ortamında belli sıcaklık değişim programında gerçekleştirilen sıcaklığa ve zamana bağlı bir fonksiyon olarak incelenen yöntemdir. Termogravimetrik analiz sonuçlarında elde edilen veriler ısıl bozunma karakterizasyonu ve kinetik incelemelerde kullanılmıştır. Şekil 4.3'te farklı çalışma gücü ve sürelerinde parametrelerin uygulandığı mikrodalga ön işlemlenmiş numunelerin Şekil 4.4'de ise etüvde kurutulmuş numunelerin TG ve DTG eğrileri

verilmektedir. Şeftali çekirdeğinin piroliz karakteristiği, 180 W çalışma gücü ve 350 s çalışma süresi için 10 °C/dk ısıtma hızında elde edilen TG ve DTG eğrileri üzerinden incelenmiştir. TG eğrisindeki eğim ve DTG eğrisindeki pikler göz önüne alınarak şeftali çekirdeğinin pirolizinin dört farklı basamakta incelenebileceği görülmektedir.



Şekil 4.3: Etüvde kurutulmuş numunenin farklı ısıtma hızlarındaki TG ve DTG eğrileri

Birinci basamak, ~245°C'ye kadar süren bölgedir ve bu basamaktaki kütle kaybı yaklaşık olarak %3,51'dir. Kütle kaybı nem ve düşük molekül ağırlıklı uçucuların uzaklaştırılmasından kaynaklanmaktadır. Bu basamaktaki en yüksek kütle kaybı hızı 42°C'de 0,22 %/dk olarak kaydedilmiştir.

İkinci basamak, 326°C'ye kadar süren bölgedir. Bu basamaktaki kütle kaybı %28,84'tür. TG eğrisindeki yüksek eğim artışı ve DTG eğrisindeki yüksek pik nedeniyle bu basamaktaki kütle kaybı hızının birinci basamağa göre oldukça yüksek olduğu görülebilir. Bu nedenle bu basamak aktif piroliz basamağı olarak tanımlanır. Bu basamaktaki en yüksek kütle kaybı hızı, 290 °C'de 5,01 %/dk olarak kaydedilmiştir. Bu basamak hemiselüloz (210-325 °C) ve kısmen selülozun (310-400 °C) bilinen ısıl bozunma sıcaklık aralıklarına karşılık geldiğinden, kütle kaybı temel olarak hemiselüloz ve selülozun bozunmasından kaynaklanmaktadır [159].

Üçüncü basamak, 393°C'ye kadar süren bölgedir. Bu basamaktaki kütle kaybı %32,15'tir. Tüm piroliz prosesi boyunca en yüksek kütle kaybı hızı bu basamaktadır. Bu nedenle bu basamağın da ikinci basamak gibi aktif piroliz basamağı olduğu söylenebilir. En yüksek kütle kaybı, 363°C'de 7,04 %/dk olarak kaydedilmiştir. Bu

basamak selülozun (300-400°C) bilinen ısıl bozunma sıcaklık aralığına karşılık geldiğinden, kütle kaybı temel olarak selülozun bozunmasından kaynaklanmaktadır.

Piroliz prosesinin dördüncü ve son basamağı 800°C'ye kadar devam etmektedir. Bu basamaktaki kütle kaybı %12,51'dir. Bu basamaktaki kütle kaybı hızı çok düşüktür. Bu durum TG eğrisindeki eğimin oldukça azalmasından ve DTG eğrisinde pikin kaybolmasından anlaşılabilmektedir. Bu basamak bu nedenle pasif piroliz basamağıdır. Bu basamağın sıcaklık aralığı ligninin bilinen ısıl bozunma sıcaklık aralığına (160-900°C) tekabül ettiğinden ve ligninin ısıl bozunması eğrilerde uzun bir kuyrukla karakterize olduğundan, bu basamak temel olarak ligninin ısıl bozunmasından kaynaklanmaktadır [159]. Piroliz sonunda kalan kütle miktarı %22,99'dur.

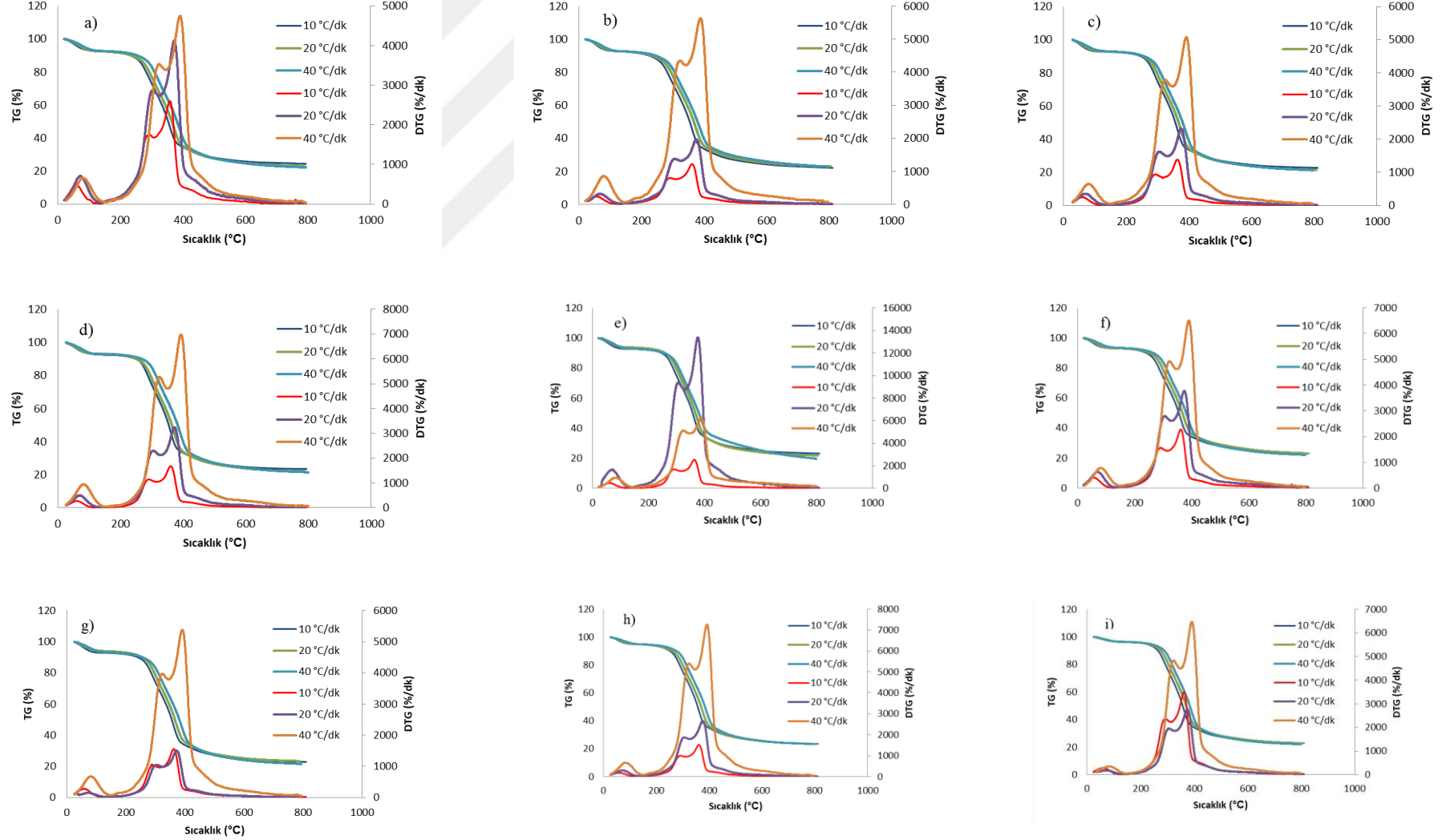
Çalışılan tüm ısıtma hızları için (10, 20 ve 40 °C/dk) tüm karakteristik sıcaklıklar ve maksimum kütle kayıp hızları Çizelge 4.4'te verilmiştir. Bu karakteristik özellikler kullanılarak kinetik hesaplamalar yapılmıştır.

Atık biyokütle malzemesi olarak seçilen şeftali çekirdeğinin pirolizi sonucunda elde edilen karakteristik özelliklerini, T_i (başlangıç sıcaklığı), T_f (bitiş sıcaklığı), W_{max} (maksimum kütle kaybı hızı) ve T_{max} (maksimum kütle kaybının görüldüğü sıcaklık) değerleri kapsamaktadır. Isıl bozunma karakteristik özellikleri üzerine ısıtma hızının etkisi Çizelge 4.4 incelendiğinde açıkça görülebilmektedir. Isıtma hızı arttıkça, başlangıç sıcaklığı, bitiş sıcaklığı ve maksimum kütle kaybının görüldüğü sıcaklık değerleri aktif piroliz basamakları için daha yüksek sıcaklıklara kaymaktadır. Bu durum literatürle de örtüşmektedir [139, 160]. Isıtma hızı arttıkça biyokütle parçacıklarının iç kısmının ısıl bozunma sıcaklıklarına erişmesi daha düşük ısıtma hızıyla yapılan deneylere göre gecikmektedir. Çünkü, biyokütle atık maddelerin ısıl iletkenliği düşüktür ve bu durum ısıtma hızı arttıkça daha açık şekilde görülerek karakteristik sıcaklıkların kaymasına neden olmaktadır [161]. Aktif piroliz basamakları için ısıtma hızının artmasıyla maksimum kütle kayıpları da daha yüksek değerlere kaymaktadır. Bunun nedeni, ısıtma hızının artmasıyla birim zamanda sisteme giren enerji miktarındaki artıştır. Böylelikle, bozunma hızı ısıtma hızı attıkça artmaktadır.

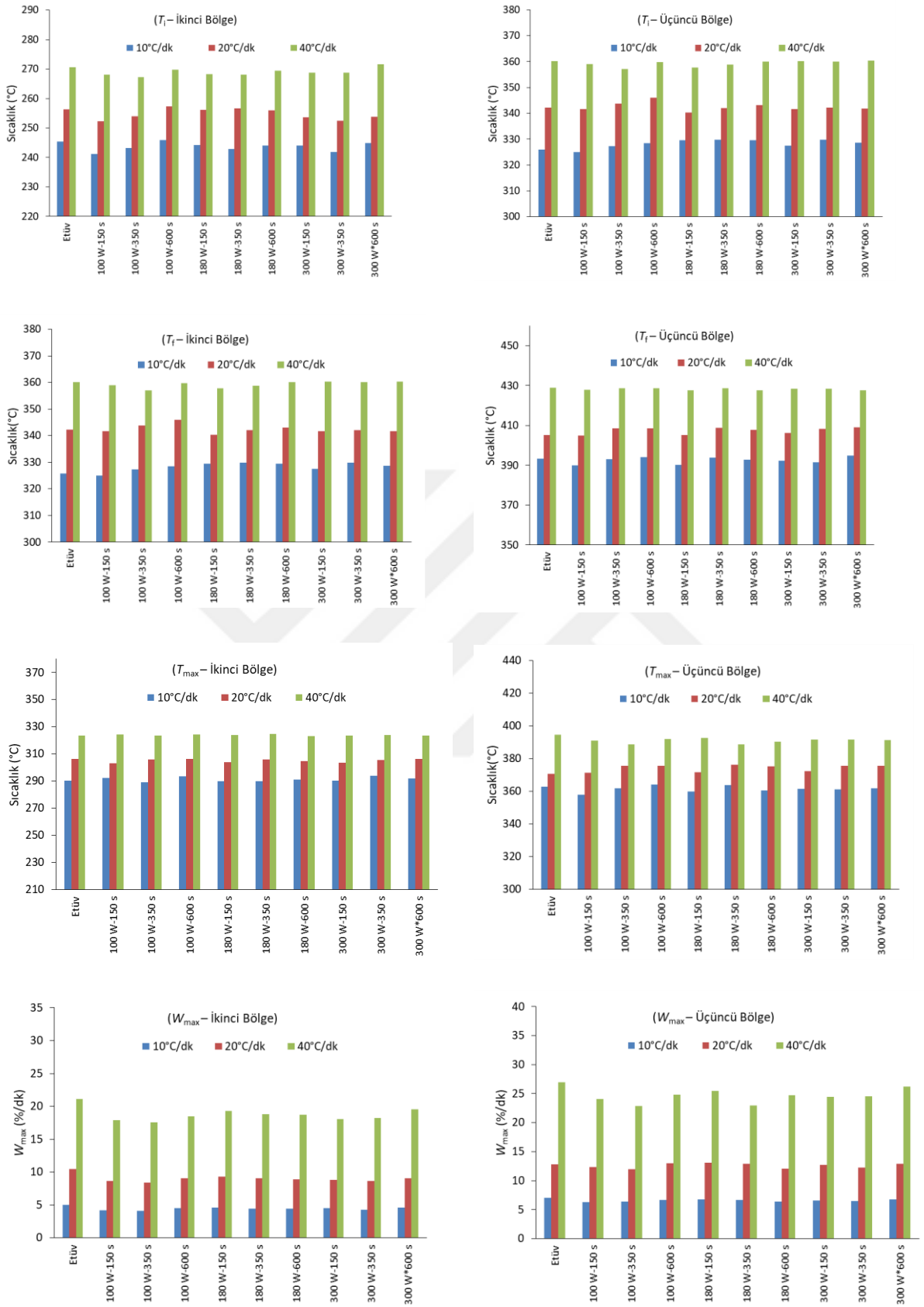
Karakteristik sıcaklıkların ve maksimum kütle kayıp hızlarının mikrodalga gücü ve süresine etkisinin net bir şekilde görülebilmesi için Şekil 4.5 hazırlanmıştır. Buna

göre, çalışılan tüm ısıtma hızlarında, mikrodalga ile kurutma ve etüvde kurutma için T_i , T_f , W_{max} ve T_{max} değerleri hemen hemen sabit kalmıştır. Yani, çalışılan mikrodalga güçlerinde ve sürelerinde, mikrodalga kurutmanın T_i , T_f , W_{max} ve T_{max} değerlerine belirgin bir etkisi olmamıştır.





Şekil 4.4: Farklı parametrelerin uygulandığı mikrodalga numunelerinin 10, 20 ve 40 °C/dk ısıtma hızlarındaki TG ve DTG eğrileri a) 100 W-150s b) 100 W-350 s c) 100 W-600 s d) 180 W-150 s e) 180 W-350 s f) 180 W-600 s g) 300 W-150 s h) 300 W-350 s i) 300 W-600 s



Şekil 4.5: Aktif piroliz bölgelerinde çalışılan ısıtma hızlarına göre mikrodalga gücü ve süresinin T_i , T_f , W_{max} ve T_{max} değerlerine etkisi

Çizelge 4.4: Şeftali çekirdeği piroliz bölgelerinin karakteristik özellikleri

	Aktif piroliz bölgesi															Aktif piroliz bölgesi														
	İkinci bölge															Üçüncü bölge														
	T_i (°C)			T_f (°C)			$T_{\max}$ (°C)			$W_{\max}$ (%/min)			Kütle kaybı (%)			T_i (°C)			T_f (°C)			$T_{\max}$ (°C)			$W_{\max}$ (%/min)			Kütle kaybı (%)		
	10	20	40	10	20	40	10	20	40	10	20	40	10	20	40	10	20	40	10	20	40	10	20	40	10	20	40	10	20	40
Etüv	245.316	256.252	270.659	325.863	342.195	360.182	290.238	306.044	323.490	5.01	10.47	21.09	28.84	31.34	32.03	325.863	342.195	360.182	393.233	405.207	428.967	362.840	370.741	394.413	7.04	12.83	26.91	32.15	26.00	30.18
100 W-150 s	241.164	252.294	268.025	325.009	341.667	359.036	292.072	303.019	324.308	4.19	8.62	17.86	25.90	27.70	28.49	325.009	341.667	359.036	389.986	405.026	427.948	357.919	371.392	391.003	6.24	12.36	24.03	27.72	26.34	27.15
100 W-350 s	243.130	253.931	267.165	327.262	343.743	357.083	289.086	305.752	323.270	4.14	8.42	17.61	25.81	27.38	28.02	327.262	343.743	357.083	393.063	408.426	428.622	361.620	375.379	388.586	6.33	11.99	22.81	28.31	26.60	26.24
100 W-600 s	245.860	257.313	269.809	328.458	345.951	359.763	293.261	306.238	324.365	4.55	9.07	18.49	26.41	29.11	29.16	328.458	345.951	359.763	393.981	408.534	428.631	364.071	375.526	392.060	6.68	12.98	24.79	29.45	27.36	27.83
180 W-150 s	244.263	256.115	268.222	329.537	340.297	357.787	289.718	303.619	323.991	4.62	9.29	19.28	28.64	28.01	28.51	329.537	340.297	357.787	390.203	405.265	427.602	359.643	371.743	392.739	6.78	13.09	25.50	27.96	28.41	29.04
180 W-350 s	242.829	256.660	268.072	329.813	342.098	358.801	289.919	305.738	324.536	4.45	9.04	18.83	27.03	27.81	29.31	329.813	342.098	358.801	393.725	408.688	428.582	363.595	376.175	388.581	6.66	12.90	22.93	28.23	29.03	24.45
180 W-600 s	243.960	255.941	269.390	329.496	343.121	360.094	290.915	304.750	322.938	4.41	8.93	18.69	27.35	27.98	29.65	329.496	343.121	360.094	392.904	407.820	427.599	360.539	375.050	390.415	6.38	12.06	24.67	27.46	26.53	26.88
300 W-150 s	244.085	253.590	268.726	327.556	341.665	360.226	290.108	303.553	323.582	4.48	8.85	18.04	26.36	28.07	29.06	327.556	341.665	360.226	392.410	406.133	428.521	361.516	372.323	391.532	6.57	12.72	24.46	28.90	27.30	27.25
300 W-350 s	241.760	252.403	268.767	329.819	342.131	360.065	293.627	305.523	324.044	4.28	8.65	18.26	27.67	27.70	29.19	329.819	342.131	360.065	391.611	408.241	428.411	361.217	375.444	391.769	6.50	12.23	24.56	27.59	28.09	27.31
300 W-600 s	244.893	253.805	271.593	328.650	341.749	360.400	291.693	306.045	323.388	4.57	9.10	19.55	28.21	28.50	30.48	328.650	341.749	360.400	394.862	409.100	427.690	361.626	375.391	391.339	6.73	12.87	26.18	30.00	29.63	28.83

	Kurutma bölgesi															Pasif piroliz bölgesi														
	Birinci bölge															Dördüncü bölge														
	T_i (°C)*			T_f (°C)			T_{max} (°C)			W_{max} (%/min)			Kütle kaybı (%)			T_i (°C)			T_f (°C)**			T_{max} (°C)			W_{max} (%/min)			Kütle kaybı (%)		
	10	20	40	10	20	40	10	20	40	10	20	40	10	20	40	10	20	40	10	20	40	10	20	40	10	20	40	10	20	40
Etüv	30.267	30.8508	34.243	245.316	256.252	270.659	41.809	65.676	62.200	0.22	0.48	0.55	3.51	3.80	3.85	393.233	405.207	428.967	799.996	800.010	798.051	393.233	405.207	428.967	1.26	2.03	5.52	12.51	16.04	11.59
100 W-150 s	18.452	22.3226	25.235	241.164	252.294	268.025	57.485	69.916	79.926	1.20	2.14	3.34	10.80	11.44	11.20	389.986	405.026	427.948	793.639	790.354	794.351	389.986	405.026	427.948	1.23	2.60	5.24	11.16	11.57	11.04
100 W-350 s	28.625	27.256	20.225	243.130	253.931	267.165	56.419	67.911	78.390	1.26	1.96	3.46	11.52	11.63	11.84	393.063	408.426	428.622	800.038	800.019	795.577	393.063	408.426	428.622	1.25	2.53	4.58	12.16	11.47	11.12
100 W-600 s	27.942	28.783	28.438	245.860	257.313	269.809	58.872	67.713	81.092	1.23	1.97	3.17	10.01	10.34	11.13	393.981	408.534	428.631	800.050	800.124	796.516	393.981	408.534	428.631	1.20	2.59	5.06	11.38	11.70	10.71
180 W-150 s	26.332	25.489	25.778	244.263	256.115	268.222	59.625	70.438	79.525	1.11	2.00	3.44	9.28	10.58	10.08	390.203	405.265	427.602	793.457	788.798	799.599	390.203	405.265	427.602	1.23	2.47	5.30	10.67	11.02	10.97
180 W-350 s	19.018	30.390	20.451	242.829	256.660	268.072	58.787	70.095	80.849	1.25	1.60	3.44	9.73	9.80	11.21	393.725	408.688	428.582	800.057	800.028	800.011	393.725	408.688	428.582	1.25	2.58	4.07	11.82	11.51	15.49
180 W-600 s	20.759	20.045	24.480	243.960	255.941	269.390	59.104	69.679	80.709	1.18	2.03	2.98	10.33	10.39	10.44	392.904	407.820	427.599	800.014	800.023	798.859	392.904	407.820	427.599	1.17	2.34	5.16	11.76	11.93	10.96
300 W-150 s	24.785	37.988	26.214	244.085	253.590	268.726	58.097	72.116	81.378	1.21	1.23	3.09	10.26	9.85	11.01	392.410	406.133	428.521	800.031	789.097	795.075	392.410	406.133	428.521	1.25	2.55	5.36	11.62	11.45	11.30
300 W-350 s	28.902	27.089	24.485	241.760	252.403	268.767	53.175	69.013	85.162	0.82	1.39	2.24	9.01	9.22	9.32	391.611	408.241	428.411	800.050	800.117	794.684	391.611	408.241	428.411	1.32	2.75	5.27	12.14	11.62	10.94
300 W-600 s	24.494	31.938	31.135	244.893	253.805	271.593	57.996	69.455	83.359	0.56	0.87	1.43	6.92	6.95	7.56	394.862	409.100	427.690	800.039	800.109	798.508	394.862	409.100	427.690	1.26	2.58	5.50	11.92	12.22	11.24

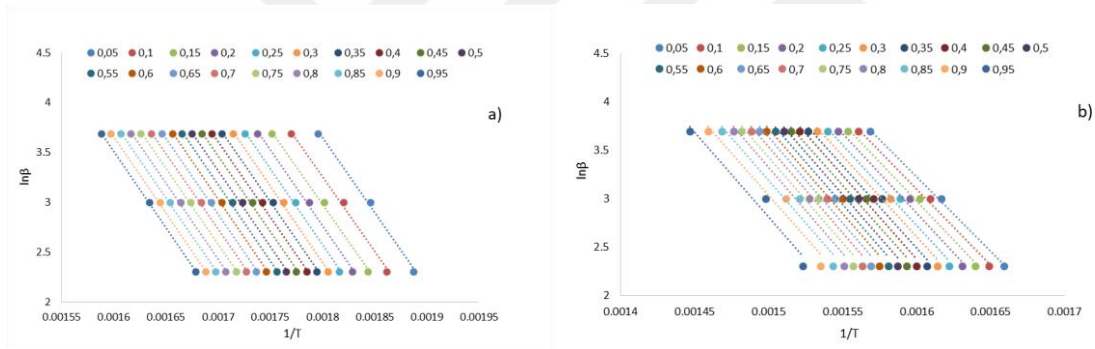
*Tüm deneyler ortam sıcaklığında başlatıldı.** Tüm deneyler 790-800 °C' de sonlandırıldı.

4.3. Kinetik Çalışmalar

4.3.1 Kinetik Hesaplamalar

Flynn-Wall-Ozawa (FWO) yöntemi

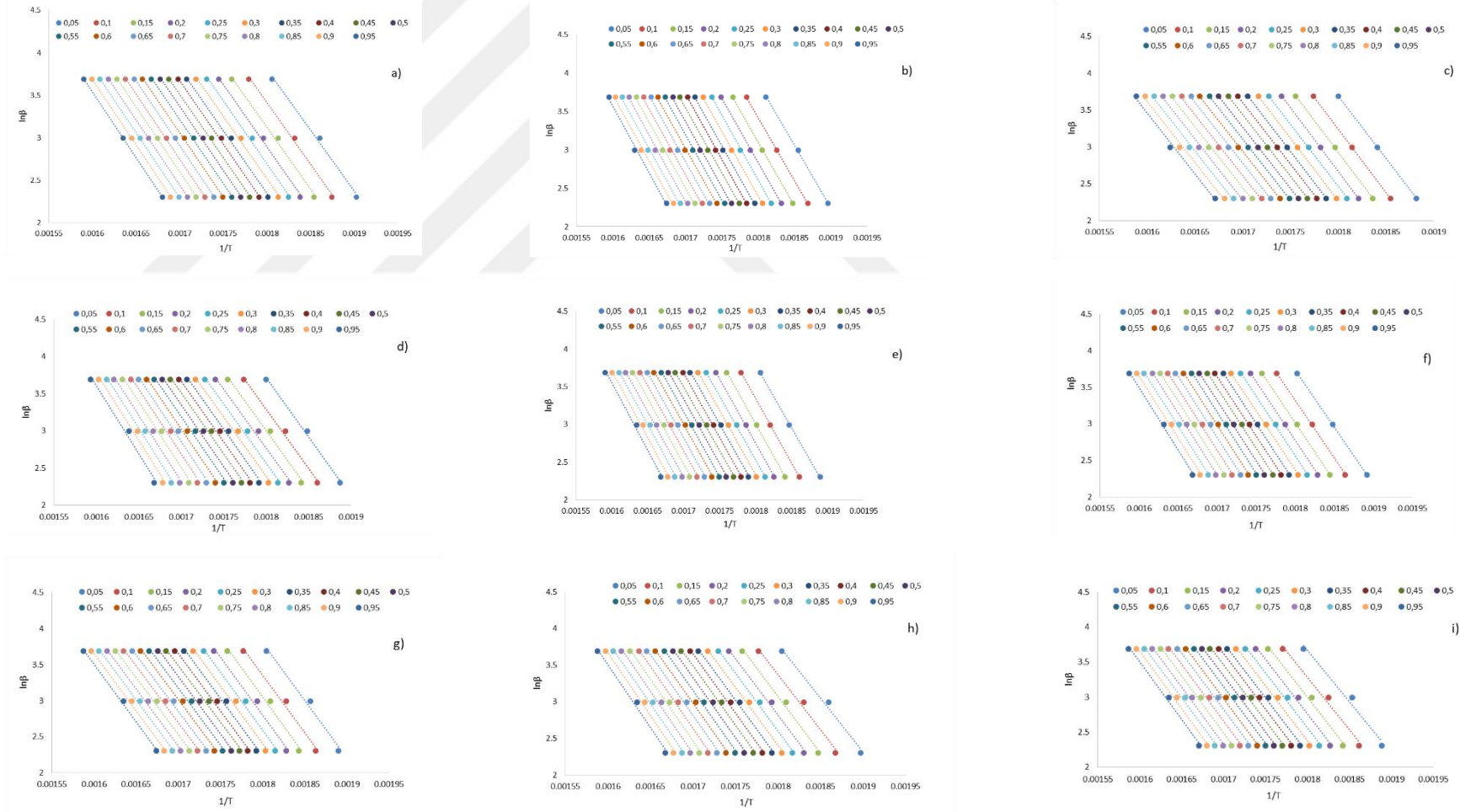
Hazırlanan deney numunelerinin aktif piroliz bölgelerinin aktivasyon enerjilerinin (E_a) hesaplamasında, eşdönüşümlü integral yöntem olan Flynn-Wall-Ozawa yöntemi kullanılmıştır. FWO yöntemi model içermeyen bir yöntemdir. Bu çalışmada tüm numuneler için aktif piroliz bölgelerine göre farklı dönüşüm dereceleri takip edilerek $\ln\beta-1/T$ grafikleri çizilmiştir. Bu grafiklerden, Şekil 4.6'da, etüv uygulaması sonucu elde edilen grafikler ikinci ve üçüncü bölgeler için sunulmuştur. Çeşitli parametrelerle mikrodalga uygulaması sonucu elde edilenler ise, aktif olan ikinci ve üçüncü bölgeler için sırasıyla Şekil 4.7 ve Şekil 4.8'de verilmiştir.



Şekil 4.6: Etüv uygulaması sonucu FWO yöntemiyle aktif bölgelerde çizilen $\ln\beta-1/T$ grafikleri a) ikinci bölge b) üçüncü bölge

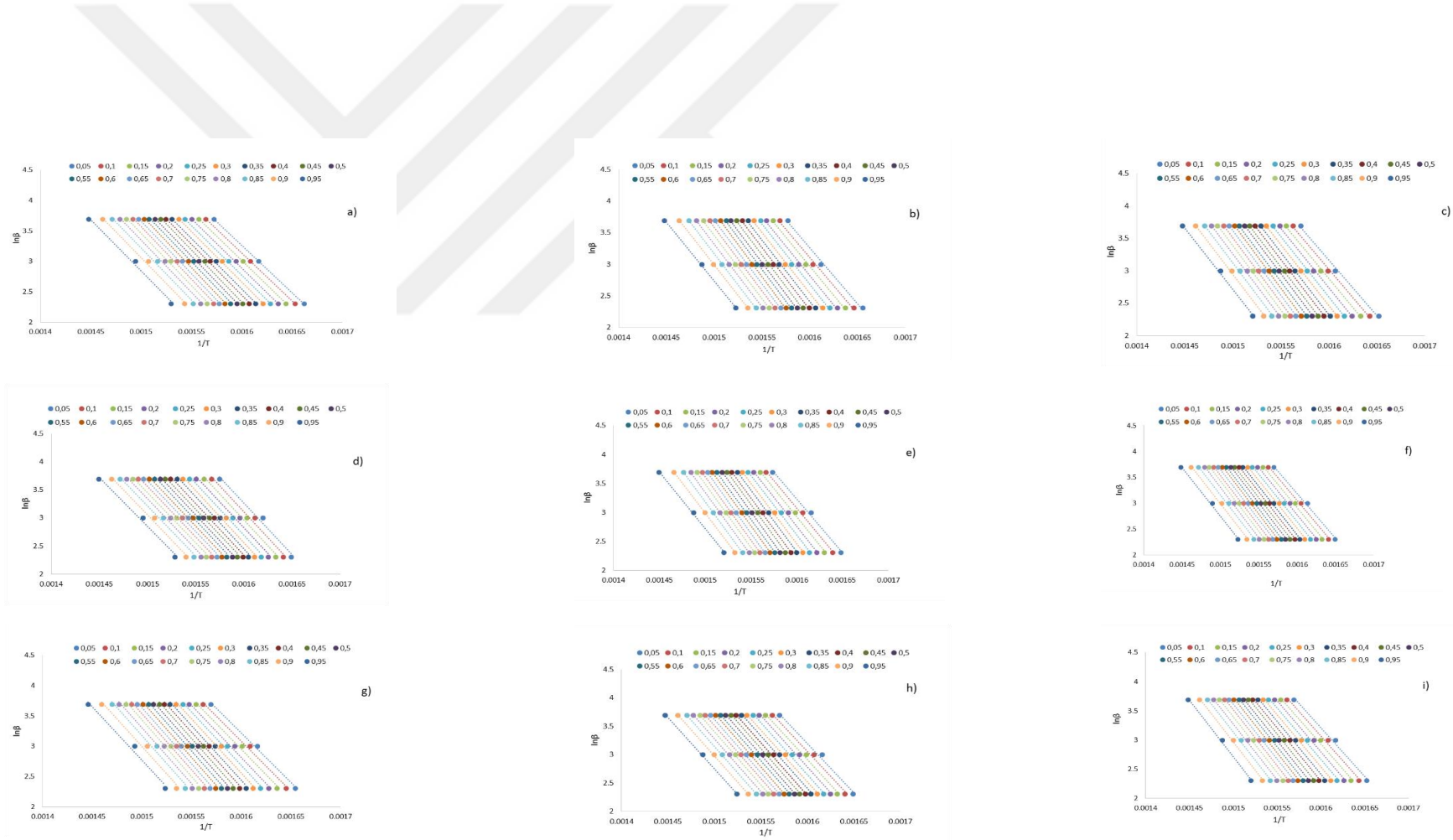
Çizilen grafiklerinden elde edilen lineer bağıntılar kullanılarak aktivasyon enerjileri (E_a) bulunmuştur. Bu doğru eşitlikleri, korelasyon katsayıları ve hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri Çizelge 4.5-4.24 arasındaki tablolarda verilmiştir.

FWO yöntemiyle hesaplanan aktivasyon enerjilerinin ortalaması ikinci aktif bölgede, Şekil 4.7 ve 4.8'de a-i arası mikrodalga kurutması için tanımlanmış parametreler için sırasıyla, 118,5; 134,3; 132,4; 132,6; 136,4; 130,3; 125,6; 128,7; 125,7 kJ/mol olarak bulunmuştur. Etüv numunesinin ortalama aktivasyon enerjisi ise, 120,4 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.7: Mikrodalga uygulaması sonucu FWO yöntemiyle ikinci aktif piroliz bölgesinde her bir dönüşüm değeri için elde edilen lineer eğriler

a) 100 W/150 s b) 100 W/350 s c) 100 W/600 s d) 180 W/150 s e) 180 W/350 s f) 180 W/600 s g) 300 W/150 s h) 300 W/350 s i) 300 W/600 s



Şekil 4.8: Mikrodalga uygulaması sonucu FWO yöntemiyle üçüncü aktif piroliz bölgesinde her bir dönüşüm değeri için elde edilen lineer eğriler

a) 100 W/150 s b) 100 W/350 s c) 100 W/600 s d) 180 W/150 s e) 180 W/350 s f) 180 W/600 s g) 300 W/150 s h) 300 W/350 s i) 300 W/600 s

Çizelge 4.5: FWO yöntemiyle ikinci aktif bölgede 100 W/150 s mikrodalga uygulaması için elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri

α	Doğru eşitliği	R^2	E_a (kJ/mol)
0,05	$y = -14267x + 29,477$	0,994	112,76
0,1	$y = -14525x + 29,553$	0,9962	114,80
0,15	$y = -14592x + 29,387$	0,9947	115,33
0,2	$y = -14768x + 29,472$	0,9968	116,72
0,25	$y = -14765x + 29,268$	0,996	116,70
0,3	$y = -14694x + 28,964$	0,9971	116,13
0,35	$y = -14804x + 28,99$	0,9971	117,00
0,4	$y = -14925x + 29,047$	0,9983	117,96
0,45	$y = -14966x + 28,957$	0,9985	118,28
0,5	$y = -15068x + 28,986$	0,9986	119,09
0,55	$y = -15081x + 28,85$	0,9989	119,19
0,6	$y = -15079x + 28,689$	0,9992	119,18
0,65	$y = -15264x + 28,853$	0,9996	120,64
0,7	$y = -15279x + 28,723$	0,9997	120,76
0,75	$y = -15303x + 28,609$	0,9998	120,95
0,8	$y = -15331x + 28,504$	0,9999	121,17
0,85	$y = -15349x + 28,385$	1	121,31
0,9	$y = -15370x + 28,272$	1	121,48
0,95	$y = -15404x + 28,184$	1	121,75
ortalama			118,5

Çizelge 4.6: FWO yöntemiyle üçüncü aktif bölgede 100 W/150 s mikrodalga uygulaması için elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri

α	Doğru eşitliği	R^2	E_a (kJ/mol)
0,1	$y = -15684x + 28,228$	1	123,96
0,15	$y = -15977x + 28,577$	0,9999	126,27
0,2	$y = -16161x + 28,752$	0,9998	127,73
0,25	$y = -16344x + 28,924$	0,9998	129,18
0,3	$y = -16578x + 29,186$	0,9996	131,02
0,35	$y = -16650x + 29,186$	0,9989	131,59
0,4	$y = -16719x + 29,194$	0,9989	132,14
0,45	$y = -17038x + 29,598$	0,9981	134,66
0,5	$y = -17024x + 29,477$	0,9983	134,55
0,55	$y = -17099x + 29,497$	0,9971	135,14
0,6	$y = -17254x + 29,646$	0,9967	136,37
0,65	$y = -17252x + 29,542$	0,9973	136,35
0,7	$y = -17224x + 29,406$	0,9963	136,13
0,75	$y = -17217x + 29,285$	0,9966	136,07
0,8	$y = -17195x + 29,146$	0,9957	135,90
0,85	$y = -17092x + 28,858$	0,9952	135,09
0,9	$y = -16979x + 28,535$	0,995	134,19
0,95	$y = -16814x + 28,064$	0,9936	132,89
Ortalama			132,20

Çizelge 4.7: FWO yöntemiyle ikinci aktif bölgede 100 W/350 s mikrodalga uygulaması için elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri

α	Doğru eşitliği	R^2	E_a (kJ/mol)
0,05	$y = -16261x + 33,142$	0,9996	128,52
0,1	$y = -16508x + 33,139$	1	130,47
0,15	$y = -16757x + 33,264$	0,9999	132,44
0,2	$y = -16714x + 32,917$	0,9998	132,10
0,25	$y = -16935x + 33,088$	0,9994	133,85
0,3	$y = -16868x + 32,761$	0,9992	133,32
0,35	$y = -16871x + 32,578$	0,9988	133,34
0,4	$y = -17055x + 32,724$	0,9988	134,79
0,45	$y = -16957x + 32,373$	0,9985	134,02
0,5	$y = -17125x + 32,488$	0,9977	135,35
0,55	$y = -17017x + 32,129$	0,998	134,49
0,6	$y = -16973x + 31,879$	0,9978	134,15
0,65	$y = -17188x + 32,074$	0,9972	135,85
0,7	$y = -17183x + 31,889$	0,9965	135,81
0,75	$y = -17186x + 31,722$	0,9967	135,83
0,8	$y = -17225x + 31,612$	0,996	136,14
0,85	$y = -17265x + 31,51$	0,996	136,45
0,9	$y = -17245x + 31,313$	0,9956	136,30
0,95	$y = -17424x + 31,451$	0,9952	137,71
Ortalama			134,26

Çizelge 4.8: FWO yöntemiyle üçüncü aktif bölgede 100 W/350 s mikrodalga uygulaması için elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri

α	Doğru eşitliği	R^2	E_a (kJ/mol)
0,05	$y = -17617x + 31,446$	0,995	139,24
0,1	$y = -17877x + 31,713$	0,9962	141,29
0,15	$y = -18317x + 32,275$	0,9968	144,77
0,2	$y = -18636x + 32,642$	0,9969	147,29
0,25	$y = -19125x + 33,285$	0,9967	151,15
0,3	$y = -19272x + 33,382$	0,9976	152,32
0,35	$y = -19526x + 33,654$	0,9976	154,32
0,4	$y = -19783x + 33,932$	0,9983	156,36
0,45	$y = -19918x + 34,023$	0,9986	157,42
0,5	$y = -19994x + 34,022$	0,9988	158,02
0,55	$y = -20257x + 34,319$	0,9987	160,10
0,6	$y = -20265x + 34,216$	0,9991	160,16
0,65	$y = -20201x + 34,005$	0,9994	159,66
0,7	$y = -20240x + 33,948$	0,9994	159,97
0,75	$y = -20125x + 33,646$	0,9995	159,06
0,8	$y = -19907x + 33,18$	0,9997	157,34
0,85	$y = -19688x + 32,701$	0,9999	155,60
0,9	$y = -19321x + 31,967$	1	152,70
0,95	$y = -18610x + 30,652$	0,999	147,08
Ortalama			153,36

Çizelge 4.9: FWO yöntemiyle ikinci aktif bölgede 100 W/600 s mikrodalga uygulaması için elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri

α	Doğru eşitliği	R^2	E_a (kJ/mol)
0,05	$y = -16949x + 34,199$	1	133,96
0,1	$y = -17157x + 34,125$	1	135,60
0,15	$y = -17175x + 33,842$	0,9999	135,74
0,2	$y = -17199x + 33,629$	0,9999	135,93
0,25	$y = -16919x + 32,916$	0,9999	133,72
0,3	$y = -16952x + 32,784$	1	133,98
0,35	$y = -16876x + 32,467$	1	133,38
0,4	$y = -16696x + 31,983$	1	131,96
0,45	$y = -16800x + 31,996$	1	132,78
0,5	$y = -16605x + 31,493$	1	131,24
0,55	$y = -16623x + 31,363$	0,9995	131,38
0,6	$y = -16487x + 30,965$	0,9992	130,31
0,65	$y = -16606x + 31,006$	0,9986	131,25
0,7	$y = -16503x + 30,667$	0,9977	130,43
0,75	$y = -16487x + 30,475$	0,9969	130,31
0,8	$y = -16539x + 30,397$	0,9961	130,72
0,85	$y = -16592x + 30,323$	0,9961	131,14
0,9	$y = -16583x + 30,15$	0,9947	131,06
0,95	$y = -16613x + 30,04$	0,9936	131,30
Ortalama			132,43

Çizelge 4.10: FWO yöntemiyle üçüncü aktif bölgede 100 W/600 s mikrodalga uygulaması için elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri

α	Doğru eşitliği	R^2	E_a (kJ/mol)
0,05	$y = -17035x + 30,418$	0,9953	134,64
0,1	$y = -17385x + 30,836$	0,9972	137,40
0,15	$y = -17893x + 31,508$	0,9978	141,42
0,2	$y = -18333x + 32,067$	0,9981	144,90
0,25	$y = -18652x + 32,437$	0,9992	147,42
0,3	$y = -18832x + 32,589$	0,9997	148,84
0,35	$y = -19143x + 32,956$	0,9999	151,30
0,4	$y = -19319x + 33,117$	1	152,69
0,45	$y = -19442x + 33,193$	0,9999	153,50
0,5	$y = -19705x + 33,495$	0,9998	155,74
0,55	$y = -19716x + 33,4$	0,9996	155,83
0,6	$y = -19904x + 33,587$	0,9995	157,31
0,65	$y = -19908x + 33,482$	0,9993	157,34
0,7	$y = -19909x + 33,371$	0,9994	157,35
0,75	$y = -19735x + 32,988$	0,999	155,98
0,8	$y = -19751x + 32,889$	0,9987	156,10
0,85	$y = -19749x + 32,744$	0,9989	156,09
0,9	$y = -19473x + 32,156$	0,9988	153,91
0,95	$y = -18869x + 31,018$	0,9975	149,13
Ortalama			150,89

Çizelge 4.11: FWO yöntemiyle ikinci aktif bölgede 180 W/150 s mikrodalga uygulaması için elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri

α	Doğru eşitliği	R^2	E_a (kJ/mol)
0,05	$y = -15857x + 32,256$	0,9953	125,33
0,1	$y = -15875x + 31,873$	0,9933	125,47
0,15	$y = -15881x + 31,59$	0,9913	125,52
0,2	$y = -15847x + 31,298$	0,9897	125,25
0,25	$y = -15936x + 31,255$	0,9902	125,95
0,3	$y = -15926x + 31,06$	0,9909	125,87
0,35	$y = -16157x + 31,293$	0,9925	127,70
0,4	$y = -16323x + 31,419$	0,9915	129,01
0,45	$y = -16406x + 31,401$	0,9913	129,67
0,5	$y = -16570x + 31,522$	0,9906	130,96
0,55	$y = -16753x + 31,671$	0,9898	132,41
0,6	$y = -16894x + 31,751$	0,9889	133,52
0,65	$y = -17224x + 32,138$	0,9899	136,13
0,7	$y = -17467x + 32,383$	0,9878	138,05
0,75	$y = -17550x + 32,343$	0,9876	138,71
0,8	$y = -17710x + 32,43$	0,9869	139,97
0,85	$y = -18045x + 32,814$	0,9882	142,62
0,9	$y = -18095x + 32,727$	0,9855	143,01
0,95	$y = -18207x + 32,736$	0,9855	143,90
Ortalama			132,58

Çizelge 4.12: FWO yöntemiyle üçüncü aktif bölgede 180 W/150 s mikrodalga uygulaması için elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri

α	Doğru eşitliği	R^2	E_a (kJ/mol)
0,05	$y = -18283x + 32,517$	0,9863	144,50
0,1	$y = -18370x + 32,505$	0,9861	145,19
0,15	$y = -18361x + 32,344$	0,987	145,12
0,2	$y = -18323x + 32,143$	0,9849	144,82
0,25	$y = -18410x + 32,149$	0,9851	145,50
0,3	$y = -18386x + 31,983$	0,9862	145,31
0,35	$y = -18443x + 31,959$	0,9865	145,76
0,4	$y = -18185x + 31,443$	0,9859	143,73
0,45	$y = -18128x + 31,251$	0,9839	143,27
0,5	$y = -18255x + 31,351$	0,9865	144,28
0,55	$y = -18194x + 31,155$	0,9843	143,80
0,6	$y = -18109x + 30,921$	0,9865	143,12
0,65	$y = -17937x + 30,561$	0,9856	141,77
0,7	$y = -17922x + 30,436$	0,9868	141,65
0,75	$y = -17912x + 30,32$	0,9877	141,57
0,8	$y = -17813x + 30,059$	0,9895	140,79
0,85	$y = -17837x + 29,966$	0,99	140,98
0,9	$y = -17804x + 29,762$	0,9914	140,71
0,95	$y = -17400x + 28,944$	0,9909	137,52
Ortalama			143,13

Çizelge 4.13: FWO yöntemiyle ikinci aktif bölgede 180 W/350 s mikrodalga uygulaması için elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri

α	Doğru eşitliği	R^2	E_a (kJ/mol)
0,05	$y = -16666x + 33,788$	0,9997	131,72
0,1	$y = -17170x + 34,249$	1	135,70
0,15	$y = -17104x + 33,796$	0,9995	135,18
0,2	$y = -17151x + 33,621$	0,9995	135,55
0,25	$y = -16946x + 33,035$	0,9991	133,93
0,3	$y = -17070x + 33,057$	0,9993	134,91
0,35	$y = -17006x + 32,759$	0,9989	134,41
0,4	$y = -17133x + 32,805$	0,999	135,41
0,45	$y = -17013x + 32,422$	0,9981	134,46
0,5	$y = -17128x + 32,451$	0,9984	135,37
0,55	$y = -17239x + 32,472$	0,9987	136,25
0,6	$y = -17139x + 32,13$	0,9977	135,46
0,65	$y = -17360x + 32,334$	0,9981	137,21
0,7	$y = -17377x + 32,187$	0,9971	137,34
0,75	$y = -17423x + 32,087$	0,9967	137,70
0,8	$y = -17494x + 32,031$	0,9964	138,26
0,85	$y = -17794x + 32,361$	0,9957	140,64
0,9	$y = -17894x + 32,35$	0,9955	141,43
0,95	$y = -17907x + 32,204$	0,9947	141,53
Ortalama			136,45

Çizelge 4.14: FWO yöntemiyle üçüncü aktif bölgede 180 W/350 s mikrodalga uygulaması için elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri

α	Doğru eşitliği	R^2	E_a (kJ/mol)
0,05	$y = -18524x + 32,869$	0,9953	146,40
0,1	$y = -19002x + 33,48$	0,9958	150,18
0,15	$y = -19710x + 34,463$	0,9966	155,78
0,2	$y = -20060x + 34,864$	0,9971	158,54
0,25	$y = -20574x + 35,531$	0,9978	162,61
0,3	$y = -20875x + 35,865$	0,9984	164,99
0,35	$y = -21372x + 36,514$	0,9989	168,91
0,4	$y = -21440x + 36,486$	0,9991	169,45
0,45	$y = -21769x + 36,874$	0,9993	172,05
0,5	$y = -21974x + 37,071$	0,9997	173,67
0,55	$y = -21859x + 36,765$	0,9997	172,76
0,6	$y = -21958x + 36,803$	0,9998	173,55
0,65	$y = -22117x + 36,926$	1	174,80
0,7	$y = -21979x + 36,59$	1	173,71
0,75	$y = -21990x + 36,479$	1	173,80
0,8	$y = -21810x + 36,068$	1	172,38
0,85	$y = -21460x + 35,377$	1	169,61
0,9	$y = -20831x + 34,236$	0,9998	164,64
0,95	$y = -19569x + 32,077$	0,9985	154,66
Ortalama			165,92

Çizelge 4.15: FWO yöntemiyle ikinci aktif bölgede 180 W/600 s mikrodalga uygulaması için elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri

α	Doğru eşitliği	R^2	E_a (kJ/mol)
0,05	$y = -15563x + 31,745$	0,9998	123,00
0,1	$y = -15738x + 31,647$	0,9992	124,39
0,15	$y = -15947x + 31,72$	0,9994	126,04
0,2	$y = -16068x + 31,693$	0,9993	126,99
0,25	$y = -16225x + 31,766$	0,9992	128,23
0,3	$y = -16166x + 31,467$	0,999	127,77
0,35	$y = -16422x + 31,741$	0,9993	129,79
0,4	$y = -16349x + 31,442$	0,9991	129,21
0,45	$y = -16531x + 31,592$	0,9989	130,65
0,5	$y = -16511x + 31,385$	0,9984	130,49
0,55	$y = -16684x + 31,518$	0,9986	131,86
0,6	$y = -16694x + 31,362$	0,9987	131,94
0,65	$y = -16701x + 31,206$	0,9981	132,00
0,7	$y = -16778x + 31,162$	0,9982	132,61
0,75	$y = -16914x + 31,219$	0,9978	133,68
0,8	$y = -16992x + 31,18$	0,9978	134,30
0,85	$y = -16868x + 30,803$	0,9972	133,32
0,9	$y = -16994x + 30,845$	0,9972	134,31
0,95	$y = -17068x + 30,804$	0,9974	134,90
Ortalama			130,29

Çizelge 4.16: FWO yöntemiyle üçüncü aktif bölgede 180 W/600 s mikrodalga uygulaması için elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri

α	Doğru eşitliği	R^2	E_a (kJ/mol)
0,05	$y = -17267x + 30,818$	0,9969	136,47
0,1	$y = -17628x + 31,257$	0,9974	139,32
0,15	$y = -17946x + 31,629$	0,9971	141,84
0,2	$y = -18132x + 31,792$	0,9966	143,31
0,25	$y = -18246x + 31,842$	0,9964	144,21
0,3	$y = -18516x + 32,146$	0,9963	146,34
0,35	$y = -18691x + 32,301$	0,9968	147,72
0,4	$y = -19025x + 32,714$	0,9971	150,36
0,45	$y = -19058x + 32,655$	0,9963	150,63
0,5	$y = -19316x + 32,946$	0,9971	152,66
0,55	$y = -19256x + 32,745$	0,9965	152,19
0,6	$y = -19456x + 32,95$	0,9968	154,48
0,65	$y = -19329x + 32,648$	0,9967	152,77
0,7	$y = -19343x + 32,558$	0,9969	152,88
0,75	$y = -19407x + 32,544$	0,997	153,38
0,8	$y = -19408x + 32,421$	0,9972	153,39
0,85	$y = -19153x + 31,892$	0,997	151,38
0,9	$y = -18957x + 31,427$	0,9966	149,83
0,95	$y = -18676x + 30,771$	0,996	147,61
Ortalama			148,46

Çizelge 4.17: FWO yöntemiyle ikinci aktif bölgede 300 W/150 s mikrodalga uygulaması için elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri

α	Doğru eşitliği	R^2	E_a (kJ/mol)
0,05	$y = -15985x + 32,574$	0,9854	126,34
0,1	$y = -15958x + 32,082$	0,9878	126,12
0,15	$y = -16137x + 32,099$	0,9873	127,54
0,2	$y = -15957x + 31,527$	0,9871	126,12
0,25	$y = -16126x + 31,618$	0,9904	127,45
0,3	$y = -15964x + 31,144$	0,9896	126,17
0,35	$y = -15958x + 30,956$	0,9904	126,12
0,4	$y = -15881x + 30,651$	0,9919	125,52
0,45	$y = -15717x + 30,208$	0,9911	124,22
0,5	$y = -15877x + 30,323$	0,9934	125,48
0,55	$y = -15779x + 29,997$	0,9921	124,71
0,6	$y = -15719x + 29,734$	0,9932	124,24
0,65	$y = -15715x + 29,567$	0,9939	124,20
0,7	$y = -15718x + 29,414$	0,9944	124,23
0,75	$y = -15763x + 29,33$	0,9947	124,58
0,8	$y = -15830x + 29,286$	0,9948	125,11
0,85	$y = -15873x + 29,202$	0,9952	125,45
0,9	$y = -15902x + 29,099$	0,9959	125,68
0,95	$y = -15969x + 29,057$	0,9961	126,21
Ortalama			125,55

Çizelge 4.18: FWO yöntemiyle üçüncü aktif bölgede 300 W/150 s mikrodalga uygulaması için elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri

α	Doğru eşitliği	R^2	E_a (kJ/mol)
0,05	$y = -16261x + 29,234$	0,9969	128,52
0,1	$y = -16505x + 29,492$	0,994	130,45
0,15	$y = -16885x + 29,967$	0,994	133,21
0,2	$y = -17207x + 30,349$	0,9929	136,00
0,25	$y = -17612x + 30,867$	0,9928	139,20
0,3	$y = -17728x + 30,928$	0,9899	140,11
0,35	$y = -17969x + 31,192$	0,9881	139,86
0,4	$y = -18114x + 31,309$	0,9872	143,16
0,45	$y = -18453x + 31,732$	0,9879	145,84
0,5	$y = -18403x + 31,55$	0,985	145,45
0,55	$y = -18676x + 31,869$	0,9866	147,61
0,6	$y = -18607x + 31,66$	0,9846	147,06
0,65	$y = -18640x + 31,603$	0,9851	147,32
0,7	$y = -18594x + 31,431$	0,9827	146,96
0,75	$y = -18665x + 31,432$	0,9828	147,52
0,8	$y = -18469x + 31,011$	0,9822	145,97
0,85	$y = -18468x + 30,877$	0,9834	145,96
0,9	$y = -18152x + 30,228$	0,9851	143,46
0,95	$y = -17654x + 29,256$	0,9853	139,53
Ortalama			141,75

Çizelge 4.19: FWO yöntemiyle ikinci aktif bölgede 300 W/350 s mikrodalga uygulaması için elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri

α	Doğru eşitliği	R^2	E_a (kJ/mol)
0,05	$y = -14792x + 30,414$	0,9892	116,91
0,1	$y = -15091x + 30,537$	0,9892	119,27
0,15	$y = -15467x + 30,912$	0,9911	122,24
0,2	$y = -15573x + 30,847$	0,9929	123,08
0,25	$y = -15824x + 31,084$	0,9945	125,07
0,3	$y = -15849x + 30,933$	0,9949	125,26
0,35	$y = -15968x + 30,964$	0,9942	126,20
0,4	$y = -16231x + 31,253$	0,9953	128,28
0,45	$y = -16247x + 31,109$	0,9944	128,41
0,5	$y = -16492x + 31,365$	0,9945	130,34
0,55	$y = -16497x + 31,2$	0,9948	130,38
0,6	$y = -16507x + 31,046$	0,9935	130,46
0,65	$y = -16666x + 31,145$	0,9931	131,72
0,7	$y = -16953x + 31,46$	0,9933	133,99
0,75	$y = -16862x + 31,132$	0,9923	133,27
0,8	$y = -16993x + 31,182$	0,9917	134,30
0,85	$y = -17033x + 31,079$	0,9917	134,62
0,9	$y = -17188x + 31,17$	0,9921	135,85
0,95	$y = -17207x + 31,041$	0,9913	136,00
Ortalama			128,7

Çizelge 4.20: FWO yöntemiyle üçüncü aktif bölgede 300 W/350 s mikrodalga uygulaması için elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri

α	Doğru eşitliği	R^2	E_a (kJ/mol)
0,05	$y = -17388x + 31,02$	0,9915	137,43
0,1	$y = -17545x + 31,126$	0,9928	138,67
0,15	$y = -17783x + 31,369$	0,9937	140,55
0,2	$y = -17979x + 31,55$	0,9945	142,10
0,25	$y = -18294x + 31,92$	0,9958	144,59
0,3	$y = -18256x + 31,733$	0,9963	144,29
0,35	$y = -18485x + 31,975$	0,9969	146,10
0,4	$y = -18506x + 31,893$	0,9974	146,26
0,45	$y = -18738x + 32,15$	0,9981	148,10
0,5	$y = -18705x + 31,991$	0,9982	147,84
0,55	$y = -18720x + 31,907$	0,9985	147,95
0,6	$y = -18821x + 31,959$	0,9992	148,75
0,65	$y = -18784x + 31,797$	0,9989	148,46
0,7	$y = -18749x + 31,636$	0,9995	148,18
0,75	$y = -18806x + 31,616$	0,9995	148,63
0,8	$y = -18572x + 31,136$	0,9994	146,78
0,85	$y = -18546x + 30,963$	0,9998	146,58
0,9	$y = -18366x + 30,528$	0,9997	145,16
0,95	$y = -17955x + 29,682$	0,9992	141,91
Ortalama			145,17

Çizelge 4.21: FWO yöntemiyle ikinci aktif bölgede 300 W/600 s mikrodalga uygulaması için elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri

α	Doğru eşitliği	R^2	E_a (kJ/mol)
0,05	$y = -14581x + 29,909$	0,9797	115,24
0,1	$y = -14972x + 30,231$	0,9871	118,33
0,15	$y = -15381x + 30,683$	0,9908	121,56
0,2	$y = -15533x + 30,72$	0,9919	122,77
0,25	$y = -15632x + 30,698$	0,9934	123,55
0,3	$y = -15766x + 30,752$	0,9941	124,61
0,35	$y = -15810x + 30,655$	0,9939	124,95
0,4	$y = -15950x + 30,738$	0,9944	126,06
0,45	$y = -15939x + 30,552$	0,9936	125,97
0,5	$y = -16089x + 30,654$	0,994	127,16
0,55	$y = -16224x + 30,726$	0,9946	128,23
0,6	$y = -16194x + 30,511$	0,994	127,99
0,65	$y = -16187x + 30,336$	0,9929	127,93
0,7	$y = -16199x + 30,194$	0,993	128,03
0,75	$y = -16245x + 30,11$	0,993	128,39
0,8	$y = -16328x + 30,082$	0,9951	129,05
0,85	$y = -16325x + 29,927$	0,9923	129,02
0,9	$y = -16388x + 29,873$	0,9925	129,52
0,95	$y = -16395x + 29,732$	0,9931	129,58
Ortalama			125,68

Çizelge 4.22: FWO yöntemiyle üçüncü aktif bölgede 300 W/600 s mikrodalga uygulaması için elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri

α	Doğru eşitliği	R^2	E_a (kJ/mol)
0,05	$y = -16629x + 29,812$	0,9933	131,43
0,1	$y = -16814x + 29,969$	0,9925	132,89
0,15	$y = -17188x + 30,429$	0,9937	135,85
0,2	$y = -17444x + 30,707$	0,9936	137,87
0,25	$y = -17627x + 30,866$	0,9938	139,32
0,3	$y = -17894x + 31,167$	0,9947	141,43
0,35	$y = -18114x + 31,396$	0,9948	143,16
0,4	$y = -18282x + 31,545$	0,9951	144,49
0,45	$y = -18572x + 31,889$	0,9966	146,78
0,5	$y = -18653x + 31,905$	0,9964	147,42
0,55	$y = -18884x + 32,16$	0,9964	149,25
0,6	$y = -18908x + 32,086$	0,9965	149,44
0,65	$y = -18868x + 31,919$	0,997	149,12
0,7	$y = -19141x + 32,232$	0,9976	151,28
0,75	$y = -19058x + 31,987$	0,9975	150,63
0,8	$y = -19136x + 31,979$	0,9981	151,24
0,85	$y = -19226x + 31,976$	0,998	151,95
0,9	$y = -19352x + 31,993$	0,9985	152,95
0,95	$y = -19393x + 31,802$	0,9975	153,27
Ortalama			145,25

Çizelge 4.23: FWO yöntemiyle ikinci aktif bölgede etüv uygulaması için elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri

α	Doğru eşitliği	R^2	E_a (kJ/mol)
0,05	$y = -15122x + 30,869$	0,997	119,52
0,1	$y = -15062x + 30,367$	0,997	119,04
0,15	$y = -15027x + 30,03$	0,9969	118,77
0,2	$y = -15213x + 30,146$	0,9975	120,24
0,25	$y = -15270x + 30,057$	0,998	120,69
0,3	$y = -15246x + 29,845$	0,9984	120,50
0,35	$y = -15194x + 29,591$	0,998	120,09
0,4	$y = -15233x + 29,509$	0,9982	120,39
0,45	$y = -15293x + 29,465$	0,9982	120,87
0,5	$y = -15272x + 29,283$	0,9986	120,70
0,55	$y = -15294x + 29,176$	0,9987	120,88
0,6	$y = -15376x + 29,168$	0,9991	121,52
0,65	$y = -15273x + 28,843$	0,9991	120,71
0,7	$y = -15213x + 28,592$	0,999	120,24
0,75	$y = -15204x + 28,425$	0,9992	120,17
0,8	$y = -15218x + 28,298$	0,9993	120,28
0,85	$y = -15233x + 28,175$	0,9996	120,39
0,9	$y = -15302x + 28,141$	0,9996	120,94
0,95	$y = -15358x + 28,087$	0,9997	121,38
Ortalama			120,38

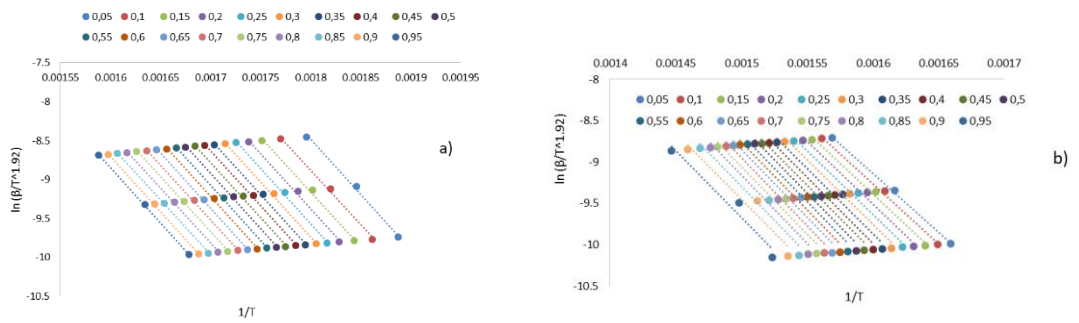
Çizelge 4.24: FWO yöntemiyle üçüncü aktif bölgede etüv uygulaması için elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri

α	Doğru eşitliği	R^2	E_a (kJ/mol)
0,05	$y = -15374x + 27,821$	0,9988	121,51
0,1	$y = -15665x + 28,16$	0,997	123,81
0,15	$y = -16072x + 28,689$	0,9942	127,03
0,2	$y = -16393x + 29,078$	0,9914	129,56
0,25	$y = -16637x + 29,344$	0,9882	131,49
0,3	$y = -16772x + 29,439$	0,984	132,56
0,35	$y = -17000x + 29,691$	0,9801	134,36
0,4	$y = -17155x + 29,827$	0,9769	135,58
0,45	$y = -17227x + 29,839$	0,9719	136,15
0,5	$y = -17467x + 30,117$	0,9683	138,05
0,55	$y = -17511x + 30,083$	0,966	138,40
0,6	$y = -17503x + 29,973$	0,961	138,34
0,65	$y = -17679x + 30,152$	0,9587	139,73
0,7	$y = -17717x + 30,108$	0,9569	140,03
0,75	$y = -17554x + 29,755$	0,9528	138,74
0,8	$y = -17751x + 29,948$	0,954	140,30
0,85	$y = -17540x + 29,499$	0,951	138,63
0,9	$y = -17354x + 29,063$	0,9521	137,16
0,95	$y = -17437x + 28,967$	0,961	137,81
Ortalama			134,70

Üçüncü aktif bölgede ise, FWO yöntemiyle hesaplanan ortalama aktivasyon enerjileri Şekil 4.7 ve 4.8’de a-i arası mikrodalga uygulaması için tanımlanmış parametreler için sırasıyla 132,2; 153,36; 150,88; 143,12; 165,92; 148,46; 141,74; 145,17; 145,25 kJ/mol olarak bulunmuştur. Etüv numunesinin ortalama aktivasyon enerjisi ise aynı yöntemle 134,69 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlara göre üçüncü bölgenin nispeten daha yüksek aktivasyon enerjisi sonuçları verdiği söylenebilir. Bu durum, üçüncü bölgede ısı kararlılığı daha yüksek olan selülozun bozunması ile açıklanabilmektedir. Ayrıca korelasyon katsayılarının 0,98-0,99 bandında oluşu eğrilerin lineerliğini doğrulamaktadır. Mikrodalga numunelerinin arasında ise aktivasyon enerjisi bakımından FWO yöntemiyle belirgin bir fark yoktur.

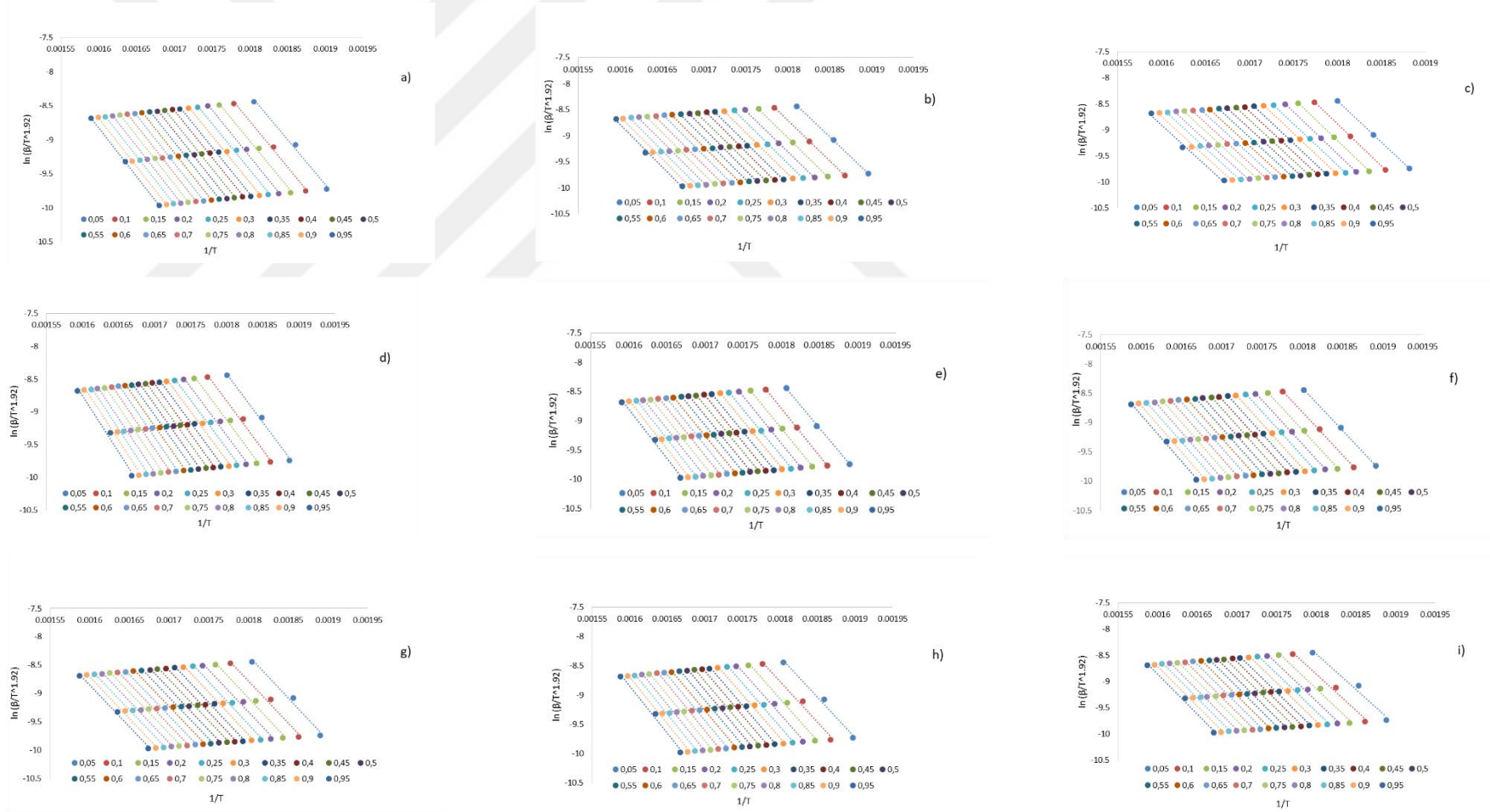
Starink yöntemi

İkinci integral yöntem olarak eş dönüşümlü Starink yöntemi kullanılmıştır. Deney numunelerinin aktif piroliz bölgelerinin aktivasyon enerjilerinin (E_a) hesaplamasında kullanılan Starink yöntemi model içermeyen bir yöntemdir. Bu çalışmada tüm numuneler için aktif piroliz bölgelerine göre farklı dönüşüm dereceleri takip edilerek $\ln\beta/T^{1.92}-1/T$ grafikleri çizilmiştir. Bu grafiklerden Şekil 4.9’da, etüv uygulaması sonucu elde edilen grafikler ikinci ve üçüncü bölgeler için sunulmuştur. Çeşitli parametrelerle mikrodalga uygulaması sonucu elde edilenler ise, aktif olan ikinci ve üçüncü bölgeler için sırasıyla Şekil 4.10 ve Şekil 4.11’de verilmiştir.

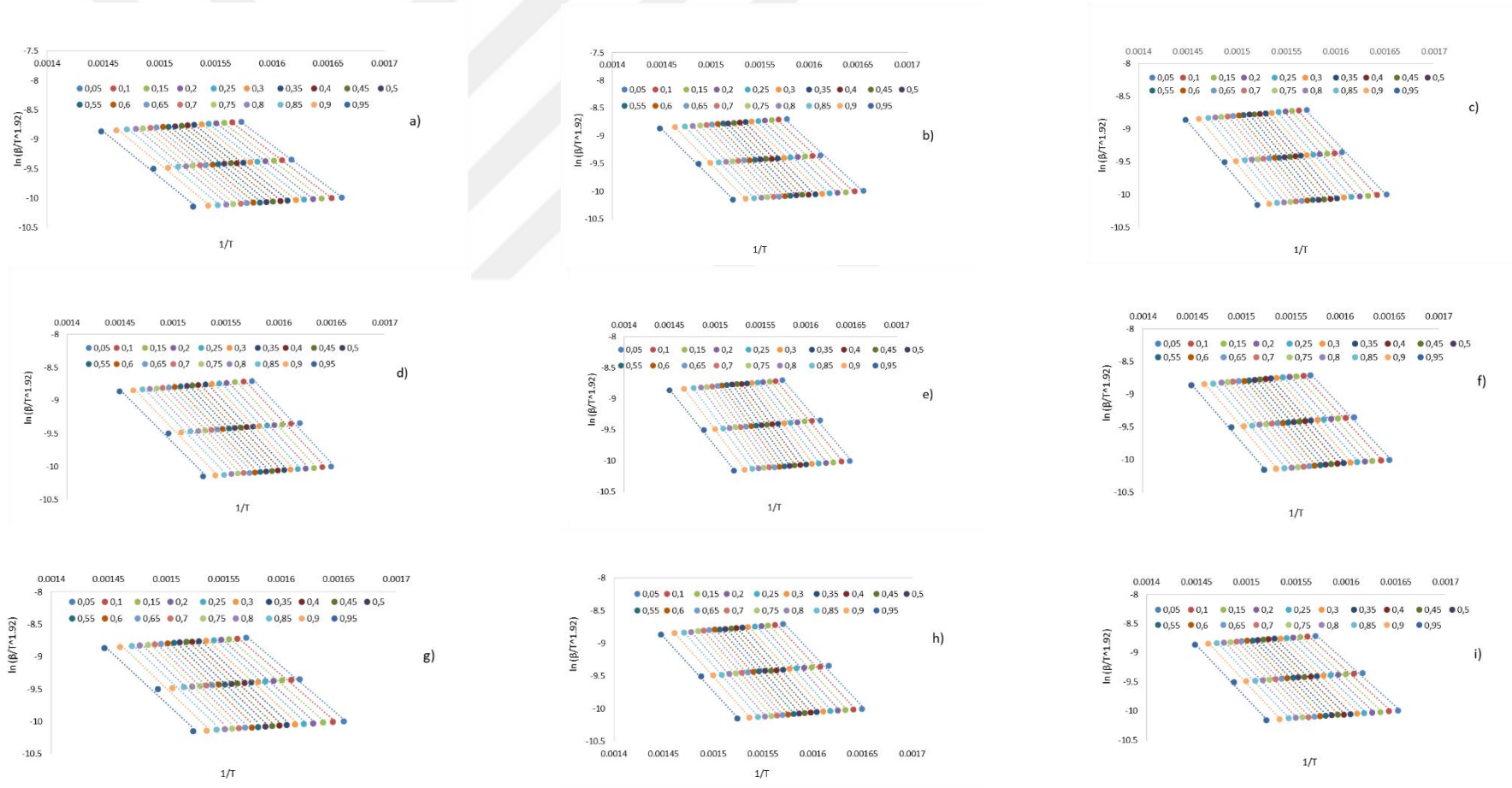


Şekil 4.9: Etüv uygulaması sonucu Starink yöntemiyle aktif bölgelerde çizilen $\ln\beta/T^{1.92}-1/T$ grafikleri a) ikinci bölge b) üçüncü bölge

Bu grafiklerinden elde edilen regresyon analizinden aktivasyon enerjileri (E_a) hesaplanmıştır. Bu doğru eşitlikleri, korelasyon katsayıları ve hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri Çizelge 4.25-4.44 arasındaki tablolarda verilmiştir.



Şekil 4.10: Mikrodalga uygulaması sonucu Starink yöntemiyle ikinci aktif piroliz bölgesinde her bir dönüşüm değeri için elde edilen lineer eğriler a) 100 W/150 s b) 100 W/350 s c) 100 W/600 s d) 180 W/150 s e) 180 W/350 s f) 180 W/600 s g) 300 W/150 s h) 300 W/350 s i) 300 W/600 s



Şekil 4.11: Mikrodalga uygulaması sonucu Starink yöntemiyle üçüncü aktif piroliz bölgesinde her bir dönüşüm değeri için elde edilen lineer eğriler a) 100 W/150 s b) 100 W/350 s c) 100 W/600 s d) 180 W/150 s e) 180 W/350 s f) 180 W/600 s g) 300 W/150 s h) 300 W/350 s i) 300 W/600 s

Çizelge 4.25: Starink yöntemiyle ikinci aktif bölgede 100 W/150 s mikrodalga uygulaması için elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri

α	Doğru eşitliği	R^2	E_a (kJ/mol)
0,05	$y = -13230x + 15,478$	0,993	109,91
0,1	$y = -13473x + 15,525$	0,9955	111,93
0,15	$y = -13528x + 15,338$	0,9938	112,39
0,2	$y = -13696x + 15,407$	0,9963	113,78
0,25	$y = -13684x + 15,188$	0,9953	113,68
0,3	$y = -13606x + 14,871$	0,9966	113,04
0,35	$y = -13709x + 14,884$	0,9965	113,89
0,4	$y = -13824x + 14,931$	0,9979	114,85
0,45	$y = -13858x + 14,829$	0,9982	115,13
0,5	$y = -13954x + 14,847$	0,9983	115,93
0,55	$y = -13960x + 14,7$	0,9987	115,98
0,6	$y = -13951x + 14,527$	0,999	115,90
0,65	$y = -14130x + 14,68$	0,9995	117,39
0,7	$y = -14138x + 14,539$	0,9996	117,46
0,75	$y = -14155x + 14,414$	0,9997	117,60
0,8	$y = -14176x + 14,297$	0,9998	117,77
0,85	$y = -14188x + 14,167$	0,9999	117,87
0,9	$y = -14202x + 14,044$	1	117,99
0,95	$y = -14230x + 13,944$	1	118,22
Ortalama			115,30

Çizelge 4.26: Starink yöntemiyle üçüncü aktif bölgede 100 W/150 s mikrodalga uygulaması için elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri

α	Doğru eşitliği	R^2	E_a (kJ/mol)
0,05	$y = -14315x + 13,807$	1	118,93
0,1	$y = -14490x + 13,957$	1	120,38
0,15	$y = -14778x + 14,297$	0,9999	122,77
0,2	$y = -14956x + 14,463$	0,9998	124,25
0,25	$y = -15133x + 14,625$	0,9997	125,72
0,3	$y = -15362x + 14,88$	0,9995	127,63
0,35	$y = -15428x + 14,871$	0,9987	128,17
0,4	$y = -15492x + 14,871$	0,9987	128,71
0,45	$y = -15806x + 15,267$	0,9977	131,31
0,5	$y = -15788x + 15,139$	0,9979	131,16
0,55	$y = -15859x + 15,152$	0,9965	131,75
0,6	$y = -16009x + 15,295$	0,9961	133,00
0,65	$y = -16002x + 15,183$	0,9968	132,94
0,7	$y = -15969x + 15,04$	0,9957	132,67
0,75	$y = -15958x + 14,912$	0,996	132,58
0,8	$y = -15930x + 14,764$	0,9949	132,34
0,85	$y = -15820x + 14,467$	0,9943	131,43
0,9	$y = -15700x + 14,132$	0,9941	130,43
0,95	$y = -15523x + 13,643$	0,9924	128,96
Ortalama			128,69

Çizelge 4.27: Starink yöntemiyle ikinci aktif bölgede 100 W/350 s mikrodalga uygulaması için elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri

α	Doğru eşitliği	R ²	E _a (kJ/mol)
0,05	$y = -15225x + 19,143$	0,9995	126,49
0,1	$y = -15456x + 19,112$	1	128,41
0,15	$y = -15694x + 19,216$	0,9999	130,38
0,2	$y = -15641x + 18,852$	0,9998	129,94
0,25	$y = -15855x + 19,009$	0,9993	131,72
0,3	$y = -15780x + 18,669$	0,9992	131,10
0,35	$y = -15777x + 18,474$	0,9987	131,07
0,4	$y = -15954x + 18,609$	0,9986	132,54
0,45	$y = -15850x + 18,246$	0,9984	131,68
0,5	$y = -16011x + 18,35$	0,9974	133,02
0,55	$y = -15896x + 17,98$	0,9978	132,06
0,6	$y = -15845x + 17,718$	0,9975	131,64
0,65	$y = -16054x + 17,902$	0,9968	133,37
0,7	$y = -16043x + 17,706$	0,996	133,28
0,75	$y = -16039x + 17,527$	0,9963	133,25
0,8	$y = -16070x + 17,406$	0,9955	133,51
0,85	$y = -16104x + 17,292$	0,9955	133,79
0,9	$y = -16078x + 17,084$	0,995	133,57
0,95	$y = -16250x + 17,212$	0,9945	135,00
Ortalama			131,89

Çizelge 4.28: Starink yöntemiyle üçüncü aktif bölgede 100 W/350 s mikrodalga uygulaması için elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri

α	Doğru eşitliği	R ²	E _a (kJ/mol)
0,05	$y = -16429x + 17,185$	0,9944	136,49
0,1	$y = -16683x + 17,442$	0,9957	138,60
0,15	$y = -17117x + 17,994$	0,9964	142,21
0,2	$y = -17430x + 18,352$	0,9965	144,81
0,25	$y = -17914x + 18,987$	0,9962	148,83
0,3	$y = -18055x + 19,075$	0,9973	150,00
0,35	$y = -18305x + 19,339$	0,9974	152,08
0,4	$y = -18556x + 19,609$	0,9981	154,16
0,45	$y = -18686x + 19,692$	0,9984	155,24
0,5	$y = -18757x + 19,683$	0,9987	155,83
0,55	$y = -19016x + 19,974$	0,9986	157,98
0,6	$y = -19019x + 19,863$	0,999	158,01
0,65	$y = -18951x + 19,645$	0,9993	157,44
0,7	$y = -18985x + 19,581$	0,9993	157,72
0,75	$y = -18865x + 19,271$	0,9995	156,73
0,8	$y = -18641x + 18,797$	0,9997	154,87
0,85	$y = -18416x + 18,308$	0,9999	153,00
0,9	$y = -18040x + 17,562$	1	149,87
0,95	$y = -17317x + 16,228$	0,9988	143,87
Ortalama			150,93

Çizelge 4.29: Starink yöntemiyle ikinci aktif bölgede 100 W/600 s mikrodalga uygulaması için elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri

α	Doğru eşitliği	R^2	E_a (kJ/mol)
0,05	$y = -15906x + 20,187$	1	132,14
0,1	$y = -16098x + 20,085$	1	133,74
0,15	$y = -16106x + 19,782$	0,9999	133,81
0,2	$y = -16121x + 19,554$	0,9999	133,93
0,25	$y = -15833x + 18,826$	0,9999	131,54
0,3	$y = -15860x + 18,683$	1	131,76
0,35	$y = -15776x + 18,354$	1	131,06
0,4	$y = -15590x + 17,859$	1	129,52
0,45	$y = -15687x + 17,861$	1	130,33
0,5	$y = -15486x + 17,346$	1	128,66
0,55	$y = -15499x + 17,206$	0,9994	128,76
0,6	$y = -15356x + 16,798$	0,9992	127,58
0,65	$y = -15468x + 16,828$	0,9984	128,51
0,7	$y = -15359x + 16,478$	0,9974	127,60
0,75	$y = -15337x + 16,275$	0,9965	127,42
0,8	$y = -15382x + 16,185$	0,9956	127,79
0,85	$y = -15427x + 16,1$	0,9955	128,17
0,9	$y = -15412x + 15,916$	0,994	128,04
0,95	$y = -15436x + 15,795$	0,9927	128,24
Ortalama			129,93

Çizelge 4.30: Starink yöntemiyle üçüncü aktif bölgede 100 W/600 s mikrodalga uygulaması için elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri

α	Doğru eşitliği	R^2	E_a (kJ/mol)
0,05	$y = -15844x + 16,151$	0,9947	131,63
0,1	$y = -16187x + 16,559$	0,9968	134,48
0,15	$y = -16689x + 17,221$	0,9976	138,65
0,2	$y = -17123x + 17,77$	0,9979	142,26
0,25	$y = -17436x + 18,131$	0,9991	144,86
0,3	$y = -17610x + 18,274$	0,9996	146,30
0,35	$y = -17916x + 18,633$	0,9999	148,84
0,4	$y = -18088x + 18,786$	1	150,27
0,45	$y = -18205x + 18,85$	0,9998	151,24
0,5	$y = -18464x + 19,149$	0,9998	153,40
0,55	$y = -18470x + 19,047$	0,9996	153,45
0,6	$y = -18654x + 19,228$	0,9994	154,97
0,65	$y = -18654x + 19,116$	0,9992	154,97
0,7	$y = -18650x + 18,997$	0,9992	154,94
0,75	$y = -18471x + 18,606$	0,9988	153,45
0,8	$y = -18481x + 18,499$	0,9985	153,54
0,85	$y = -18473x + 18,346$	0,9987	153,47
0,9	$y = -18190x + 17,746$	0,9986	151,12
0,95	$y = -17575x + 16,591$	0,997	146,01
Ortalama			148,31

Çizelge 4.31: Starink yöntemiyle ikinci aktif bölgede 180 W/150 s mikrodalga uygulaması için elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri

α	Doğru eşitliği	R^2	E_a (kJ/mol)
0,05	$y = -14815x + 18,246$	0,9946	123,08
0,1	$y = -14818x + 17,835$	0,9922	123,11
0,15	$y = -14812x + 17,532$	0,9899	123,06
0,2	$y = -14770x + 17,224$	0,9881	122,71
0,25	$y = -14851x + 17,167$	0,9886	123,38
0,3	$y = -14834x + 16,96$	0,9894	123,24
0,35	$y = -15058x + 17,182$	0,9913	125,10
0,4	$y = -15218x + 17,297$	0,9901	126,43
0,45	$y = -15294x + 17,268$	0,9899	127,06
0,5	$y = -15452x + 17,377$	0,9891	128,37
0,55	$y = -15628x + 17,516$	0,9882	129,84
0,6	$y = -15764x + 17,585$	0,9872	130,97
0,65	$y = -16086x + 17,96$	0,9884	133,64
0,7	$y = -16323x + 18,194$	0,986	135,61
0,75	$y = -16399x + 18,143$	0,9857	136,24
0,8	$y = -16552x + 18,218$	0,9849	137,51
0,85	$y = -16880x + 18,591$	0,9864	140,24
0,9	$y = -16923x + 18,492$	0,9833	140,59
0,95	$y = -17029x + 18,49$	0,9834	141,47
Ortalama			130,09

Çizelge 4.32: Starink yöntemiyle üçüncü aktif bölgede 180 W/150 s mikrodalga uygulaması için elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri

α	Doğru eşitliği	R^2	E_a (kJ/mol)
0,05	$y = -17091x + 18,249$	0,9843	141,99
0,1	$y = -17172x + 18,227$	0,984	142,66
0,15	$y = -17157x + 18,057$	0,9851	142,54
0,2	$y = -17113x + 17,846$	0,9826	142,17
0,25	$y = -17194x + 17,843$	0,9828	142,85
0,3	$y = -17166x + 17,669$	0,9841	142,61
0,35	$y = -17217x + 17,637$	0,9844	143,04
0,4	$y = -16955x + 17,113$	0,9836	140,86
0,45	$y = -16892x + 16,914$	0,9814	140,34
0,5	$y = -17016x + 17,008$	0,9843	141,37
0,55	$y = -16950x + 16,805$	0,9819	140,82
0,6	$y = -16860x + 16,564$	0,9843	140,07
0,65	$y = -16684x + 16,197$	0,9833	138,61
0,7	$y = -16664x + 16,065$	0,9846	138,44
0,75	$y = -16650x + 15,943$	0,9857	138,33
0,8	$y = -16546x + 15,673$	0,9877	137,46
0,85	$y = -16564x + 15,572$	0,9884	137,61
0,9	$y = -16524x + 15,357$	0,9899	137,28
0,95	$y = -16109x + 14,523$	0,9892	133,83
Ortalama			140,15

Çizelge 4.33: Starink yöntemiyle ikinci aktif bölgede 180 W/350 s mikrodalga uygulaması için elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri

α	Doğru eşitliği	R^2	E_a (kJ/mol)
0,05	$y = -15627x + 19,784$	0,9997	129,83
0,1	$y = -16115x + 20,215$	1	133,88
0,15	$y = -16037x + 19,741$	0,9994	133,23
0,2	$y = -16075x + 19,55$	0,9994	133,55
0,25	$y = -15862x + 18,949$	0,999	131,78
0,3	$y = -15979x + 18,959$	0,9992	132,75
0,35	$y = -15908x + 18,648$	0,9987	132,16
0,4	$y = -16028x + 18,684$	0,9989	133,16
0,45	$y = -15902x + 18,289$	0,9978	132,11
0,5	$y = -16010x + 18,307$	0,9981	133,01
0,55	$y = -16115x + 18,317$	0,9985	133,88
0,6	$y = -16008x + 17,963$	0,9973	132,99
0,65	$y = -16223x + 18,156$	0,9978	134,78
0,7	$y = -16233x + 17,997$	0,9966	134,86
0,75	$y = -16271x + 17,886$	0,9962	135,18
0,8	$y = -16335x + 17,817$	0,9958	135,71
0,85	$y = -16629x + 18,137$	0,9951	138,15
0,9	$y = -16722x + 18,115$	0,9947	138,92
0,95	$y = -16728x + 17,956$	0,9938	138,97
Ortalama			134,15

Çizelge 4.34: Starink yöntemiyle üçüncü aktif bölgede 180 W/350 s mikrodalga uygulaması için elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri

α	Doğru eşitliği	R^2	E_a (kJ/mol)
0,05	$y = -17332x + 18,601$	0,9945	143,99
0,1	$y = -17804x + 19,202$	0,9952	147,91
0,15	$y = -18506x + 20,175$	0,9961	153,75
0,2	$y = -18850x + 20,567$	0,9966	156,60
0,25	$y = -19359x + 21,226$	0,9975	160,83
0,3	$y = -19655x + 21,552$	0,9981	163,29
0,35	$y = -20147x + 22,193$	0,9988	167,38
0,4	$y = -20210x + 22,158$	0,9989	167,90
0,45	$y = -20534x + 22,539$	0,9992	170,59
0,5	$y = -20735x + 22,729$	0,9996	172,26
0,55	$y = -20615x + 22,416$	0,9997	171,27
0,6	$y = -20711x + 22,447$	0,9998	172,06
0,65	$y = -20865x + 22,565$	1	173,34
0,7	$y = -20723x + 22,221$	1	172,16
0,75	$y = -20728x + 22,103$	1	172,21
0,8	$y = -20544x + 21,684$	1	170,68
0,85	$y = -20188x + 20,984$	1	167,72
0,9	$y = -19550x + 19,83$	0,9998	162,42
0,95	$y = -18276x + 17,653$	0,9982	151,83
Ortalama			164,12

Çizelge 4.35: Starink yöntemiyle ikinci aktif bölgede 180 W/600 s mikrodalga uygulaması için elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri

α	Doğru eşitliği	R^2	E_a (kJ/mol)
0,05	$y = -14524x + 17,739$	0,9998	120,66
0,1	$y = -14683x + 17,612$	0,9991	121,98
0,15	$y = -14881x + 17,665$	0,9993	123,63
0,2	$y = -14992x + 17,621$	0,9992	124,55
0,25	$y = -15141x + 17,681$	0,999	125,79
0,3	$y = -15075x + 17,369$	0,9988	125,24
0,35	$y = -15324x + 17,631$	0,9992	127,31
0,4	$y = -15245x + 17,32$	0,9989	126,65
0,45	$y = -15420x + 17,459$	0,9987	128,11
0,5	$y = -15393x + 17,24$	0,9981	127,88
0,55	$y = -15560x + 17,362$	0,9983	129,27
0,6	$y = -15563x + 17,195$	0,9985	129,30
0,65	$y = -15563x + 17,027$	0,9978	129,30
0,7	$y = -15633x + 16,971$	0,9978	129,88
0,75	$y = -15762x + 17,016$	0,9974	130,95
0,8	$y = -15833x + 16,966$	0,9974	131,54
0,85	$y = -15701x + 16,577$	0,9967	130,44
0,9	$y = -15820x + 16,608$	0,9967	131,43
0,95	$y = -15888x + 16,555$	0,9969	132,00
Ortalama			127,68

Çizelge 4.36: Starink yöntemiyle üçüncü aktif bölgede 180 W/600 s mikrodalga uygulaması için elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri

α	Doğru eşitliği	R^2	E_a (kJ/mol)
0,05	$y = -16074x + 16,548$	0,9964	133,54
0,1	$y = -16429x + 16,978$	0,9969	136,49
0,15	$y = -16741x + 17,34$	0,9966	139,08
0,2	$y = -16921x + 17,495$	0,9961	140,58
0,25	$y = -17030x + 17,535$	0,9958	141,48
0,3	$y = -17295x + 17,831$	0,9957	143,68
0,35	$y = -17465x + 17,979$	0,9962	145,10
0,4	$y = -17795x + 18,385$	0,9967	147,84
0,45	$y = -17823x + 18,318$	0,9957	148,07
0,5	$y = -18076x + 18,602$	0,9966	150,17
0,55	$y = -18012x + 18,394$	0,996	149,64
0,6	$y = -18208x + 18,593$	0,9963	151,27
0,65	$y = -18076x + 18,284$	0,9962	150,17
0,7	$y = -18085x + 18,186$	0,9964	150,25
0,75	$y = -18144x + 18,166$	0,9965	150,74
0,8	$y = -18140x + 18,034$	0,9967	150,70
0,85	$y = -17878x + 17,495$	0,9965	148,53
0,9	$y = -17675x + 17,019$	0,9961	146,84
0,95	$y = -17383x + 16,347$	0,9953	144,42
Ortalama			145,72

Çizelge 4.37: Starink yöntemiyle ikinci aktif bölgede 300 W/150 s mikrodalga uygulaması için elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri

α	Doğru eşitliği	R ²	E _a (kJ/mol)
0,05	$y = -14945x + 18,567$	0,9832	124,16
0,1	$y = -14902x + 18,046$	0,986	123,80
0,15	$y = -15070x + 18,043$	0,9853	125,20
0,2	$y = -14881x + 17,454$	0,9851	123,63
0,25	$y = -15042x + 17,532$	0,9889	124,97
0,3	$y = -14873x + 17,045$	0,988	123,56
0,35	$y = -14859x + 16,845$	0,9888	123,45
0,4	$y = -14776x + 16,529$	0,9905	122,76
0,45	$y = -14606x + 16,074$	0,9895	121,34
0,5	$y = -14759x + 16,178$	0,9922	122,62
0,55	$y = -14654x + 15,841$	0,9908	121,74
0,60	$y = -14588x + 15,567$	0,9921	121,19
0,65	$y = -14577x + 15,388$	0,9928	121,10
0,7	$y = -14574x + 15,224$	0,9934	121,08
0,75	$y = -14611x + 15,129$	0,9938	121,39
0,8	$y = -14672x + 15,073$	0,9938	121,89
0,85	$y = -14708x + 14,978$	0,9943	122,19
0,9	$y = -14730x + 14,864$	0,9952	122,37
0,95	$y = -14790x + 14,811$	0,9954	122,87
Ortalama			122,70

Çizelge 4.38: Starink yöntemiyle üçüncü aktif bölgede 300 W/150 s mikrodalga uygulaması için elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri

α	Doğru eşitliği	R ²	E _a (kJ/mol)
0,05	$y = -15070x + 14,967$	0,9964	125,20
0,1	$y = -15307x + 15,213$	0,9929	127,17
0,15	$y = -15681x + 15,679$	0,9929	130,28
0,2	$y = -15997x + 16,052$	0,9917	132,90
0,25	$y = -16396x + 16,562$	0,9916	136,22
0,3	$y = -16506x + 16,613$	0,9882	137,13
0,35	$y = -16742x + 16,87$	0,9862	139,09
0,4	$y = -16883x + 16,979$	0,9852	140,26
0,45	$y = -17217x + 17,394$	0,9861	143,04
0,5	$y = -17162x + 17,205$	0,9827	142,58
0,55	$y = -17431x + 17,518$	0,9845	144,81
0,6	$y = -17357x + 17,301$	0,9822	144,20
0,65	$y = -17386x + 17,237$	0,9828	144,44
0,7	$y = -17335x + 17,058$	0,98	144,02
0,75	$y = -17401x + 17,052$	0,9801	144,56
0,8	$y = -17200x + 16,622$	0,9794	142,90
0,85	$y = -17192x + 16,479$	0,9808	142,83
0,9	$y = -16869x + 15,818$	0,9827	140,15
0,95	$y = -16359x + 14,829$	0,9828	135,91
Ortalama			138,82

Çizelge 4.39: Starink yöntemiyle ikinci aktif bölgede 300 W/350 s mikrodalga uygulaması için elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri

α	Doğru eşitliği	R ²	E _a (kJ/mol)
0,05	$y = -13753x + 16,411$	0,9874	114,26
0,1	$y = -14037x + 16,504$	0,9875	116,62
0,15	$y = -14401x + 16,859$	0,9897	119,64
0,2	$y = -14497x + 16,776$	0,9918	120,44
0,25	$y = -14740x + 16,999$	0,9936	122,46
0,3	$y = -14758x + 16,835$	0,994	122,61
0,35	$y = -14870x + 16,854$	0,9933	123,54
0,4	$y = -15127x + 17,131$	0,9945	125,67
0,45	$y = -15136x + 16,975$	0,9935	125,75
0,5	$y = -15374x + 17,22$	0,9936	127,72
0,55	$y = -15372x + 17,044$	0,9939	127,71
0,6	$y = -15375x + 16,877$	0,9924	127,73
0,65	$y = -15527x + 16,964$	0,992	129,00
0,7	$y = -15808x + 17,268$	0,9922	131,33
0,75	$y = -15709x + 16,928$	0,991	130,51
0,8	$y = -15833x + 16,966$	0,9904	131,54
0,85	$y = -15866x + 16,852$	0,9904	131,81
0,9	$y = -16014x + 16,932$	0,9908	133,04
0,95	$y = -16026x + 16,791$	0,9899	133,14
Ortalama			126,03

Çizelge 4.40: Starink yöntemiyle üçüncü aktif bölgede 300 W/350 s mikrodalga uygulaması için elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri

α	Doğru eşitliği	R ²	E _a (kJ/mol)
0,05	$y = -16194x + 16,749$	0,9901	134,54
0,1	$y = -16345x + 16,846$	0,9917	135,79
0,15	$y = -16578x + 17,079$	0,9927	137,73
0,2	$y = -16768x + 17,252$	0,9936	139,31
0,25	$y = -17078x + 17,613$	0,9951	141,88
0,3	$y = -17034x + 17,418$	0,9957	141,52
0,35	$y = -17258x + 17,652$	0,9964	143,38
0,4	$y = -17275x + 17,563$	0,997	143,52
0,45	$y = -17502x + 17,813$	0,9977	145,40
0,5	$y = -17465x + 17,647$	0,9979	145,10
0,55	$y = -17476x + 17,556$	0,9982	145,19
0,6	$y = -17572x + 17,602$	0,999	145,99
0,65	$y = -17530x + 17,432$	0,9988	145,64
0,7	$y = -17491x + 17,265$	0,9994	145,31
0,75	$y = -17544x + 17,237$	0,9994	145,75
0,8	$y = -17304x + 16,75$	0,9993	143,76
0,85	$y = -17272x + 16,567$	0,9998	143,49
0,9	$y = -17085x + 16,121$	0,9996	141,94
0,95	$y = -16662x + 15,258$	0,9991	138,43
Ortalama			142,30

Çizelge 4.41: Starink yöntemiyle ikinci aktif bölgede 300 W/600 s mikrodalga uygulaması için elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri

α	Doğru eşitliği	R ²	E _a (kJ/mol)
0,05	$y = -13537x + 15,896$	0,9763	112,46
0,1	$y = -13914x + 16,191$	0,9849	115,60
0,15	$y = -14312x + 16,624$	0,9893	118,90
0,2	$y = -14455x + 16,645$	0,9906	120,09
0,25	$y = -14546x + 16,609$	0,9923	120,85
0,3	$y = -14673x + 16,652$	0,9932	121,90
0,35	$y = -14710x + 16,542$	0,9928	122,21
0,4	$y = -14844x + 16,614$	0,9934	123,32
0,45	$y = -14826x + 16,417$	0,9925	123,17
0,5	$y = -14970x + 16,507$	0,9929	124,37
0,55	$y = -15098x + 16,568$	0,9937	125,43
0,6	$y = -15062x + 16,342$	0,993	125,13
0,65	$y = -15047x + 16,155$	0,9917	125,01
0,7	$y = -15053x + 16,002$	0,9918	125,06
0,75	$y = -15093x + 15,906$	0,9918	125,39
0,8	$y = -15169x + 15,867$	0,9942	126,02
0,85	$y = -15159x + 15,701$	0,991	125,94
0,9	$y = -15214x + 15,636$	0,9912	126,40
0,95	$y = -15216x + 15,484$	0,9919	126,41
Ortalama			122,82

Çizelge 4.42: Starink yöntemiyle üçüncü aktif bölgede 300 W/600 s mikrodalga uygulaması için elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri

α	Doğru eşitliği	R ²	E _a (kJ/mol)
0,05	$y = -15436x + 15,542$	0,9921	128,24
0,1	$y = -15615x + 15,689$	0,9913	129,73
0,15	$y = -15982x + 16,139$	0,9927	132,78
0,2	$y = -16233x + 16,408$	0,9925	134,86
0,25	$y = -16410x + 16,559$	0,9928	136,33
0,3	$y = -16672x + 16,852$	0,9938	138,51
0,35	$y = -16887x + 17,073$	0,994	140,29
0,4	$y = -17051x + 17,215$	0,9943	141,66
0,45	$y = -17336x + 17,552$	0,996	144,02
0,5	$y = -17413x + 17,561$	0,9958	144,66
0,55	$y = -17639x + 17,809$	0,9958	146,54
0,6	$y = -17658x + 17,728$	0,9959	146,70
0,65	$y = -17614x + 17,553$	0,9965	146,33
0,7	$y = -17882x + 17,859$	0,9972	148,56
0,75	$y = -17794x + 17,607$	0,9971	147,83
0,8	$y = -17867x + 17,59$	0,9978	148,44
0,85	$y = -17951x + 17,578$	0,9977	149,13
0,9	$y = -18070x + 17,584$	0,9982	150,12
0,95	$y = -18099x + 17,376$	0,9971	150,36
Ortalama			142,37

Çizelge 4.43: Starink yöntemiyle ikinci aktif bölgede etüv uygulaması için elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri

α	Doğru eşitliği	R^2	E_a (kJ/mol)
0,05	$y = -14078x + 16,857$	0,9964	116,96
0,1	$y = -14004x + 16,328$	0,9965	116,34
0,15	$y = -13959x + 15,971$	0,9964	115,97
0,2	$y = -14136x + 16,072$	0,9971	117,44
0,25	$y = -14186x + 15,97$	0,9976	117,86
0,3	$y = -14155x + 15,746$	0,9981	117,60
0,35	$y = -14096x + 15,48$	0,9976	117,11
0,4	$y = -14128x + 15,387$	0,9979	117,37
0,45	$y = -14182x + 15,332$	0,9979	117,82
0,5	$y = -14155x + 15,14$	0,9983	117,60
0,55	$y = -14171x + 15,022$	0,9984	117,73
0,6	$y = -14247x + 15,004$	0,9989	118,36
0,65	$y = -14138x + 14,668$	0,9989	117,46
0,7	$y = -14071x + 14,406$	0,9988	116,90
0,75	$y = -14055x + 14,227$	0,999	116,77
0,8	$y = -14062x + 14,089$	0,9992	116,83
0,85	$y = -14070x + 13,955$	0,9994	116,89
0,9	$y = -14132x + 13,91$	0,9996	117,41
0,95	$y = -14182x + 13,845$	0,9997	117,82
Ortalama			117,27

Çizelge 4.44: Starink yöntemiyle üçüncü aktif bölgede etüv uygulaması için elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri

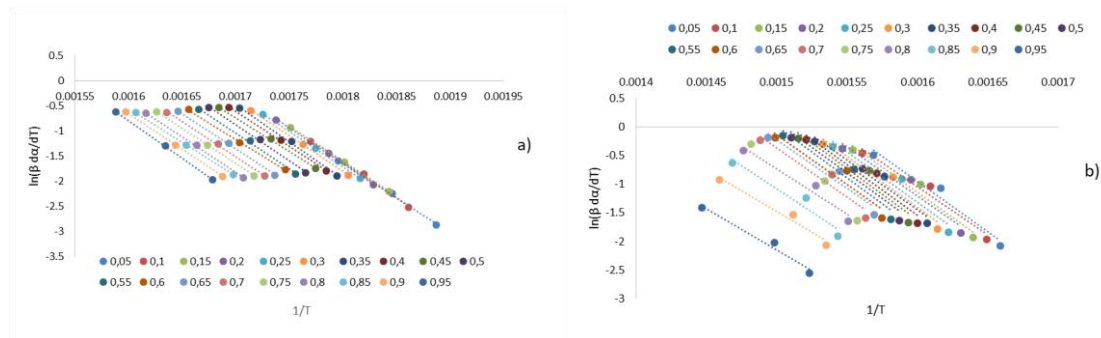
α	Doğru eşitliği	R^2	E_a (kJ/mol)
0,05	$y = -14183x + 13,556$	0,9985	117,83
0,1	$y = -14468x + 13,884$	0,9964	120,20
0,15	$y = -14868x + 14,402$	0,9931	123,52
0,2	$y = -15183x + 14,782$	0,9898	126,14
0,25	$y = -15422x + 15,039$	0,9861	128,12
0,3	$y = -15551x + 15,124$	0,9813	129,20
0,35	$y = -15774x + 15,367$	0,9768	131,05
0,4	$y = -15923x + 15,496$	0,9731	132,29
0,45	$y = -15990x + 15,5$	0,9674	132,84
0,5	$y = -16225x + 15,771$	0,9633	134,79
0,55	$y = -16264x + 15,73$	0,9607	135,12
0,6	$y = -16252x + 15,612$	0,9549	135,02
0,65	$y = -16424x + 15,784$	0,9523	136,45
0,7	$y = -16456x + 15,734$	0,9502	136,71
0,75	$y = -16289x + 15,372$	0,9454	135,33
0,8	$y = -16480x + 15,558$	0,9468	136,91
0,85	$y = -16263x + 15,099$	0,9433	135,11
0,9	$y = -16070x + 14,652$	0,9444	133,51
0,95	$y = -16142x + 14,54$	0,9546	134,11
Ortalama			131,28

Starink yöntemiyle hesaplanan ortalama aktivasyon enerjisi değerleri ikinci aktif bölgede, Şekil 4.10 ve 4.11’de a-i arası mikrodalga uygulaması için tanımlanmış parametreler için sırasıyla, 115,30; 131,98; 129,92; 130,08; 134,15; 127,67; 122,70; 126,02; 122,82 kJ/mol olarak bulunmuştur. Etüv numunesinin ortalama aktivasyon enerjisi ise, 117,27 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Şekil 4.10 ve 4.11’de a-i arası mikrodalga uygulaması için tanımlanmış parametreler için sırasıyla üçüncü aktif bölgede, 128,69; 150,93; 148,30; 140,15; 164,11; 145,71; 138,82 142,29; 142,37; 131,27 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Etüv numunesinin ortalama aktivasyon enerjisi ise üçüncü bölgede 131,27 olarak bulunmuştur. Sonuçlar FWO yöntemiyle uyumludur. Üçüncü bölgedeki aktivasyon enerjisi değerlerinin nispeten daha yüksek olması yine selülozun ısı kararlılığı ile açıklanabilir. Mikrodalga numunelerinin arasında ise Starink yöntemiyle hesaplanan aktivasyon enerjileri bakımından belirgin bir fark yoktur.

Friedman yöntemi

Kullanılan son kinetik yöntem, diferansiyel eşdönüşümlü (izokonersiyonel) yöntemlerden olan Friedman yöntemidir. Aktif piroliz bölgelerindeki karakteristik sıcaklıkları kullanarak oluşturulan eğrilerden aktivasyon enerjisi değerleri hesaplanmıştır. Friedman yöntemi kullanarak aktivasyon enerjilerini tespit etmek için her bir dönüşüm değeri için $\ln(\beta d\alpha/dT)-1/T$ grafikleri çizilmiştir. Elde edilen grafiklerin regresyon analizinden aktivasyon enerjileri bulunmuştur. Bu grafiklerden Şekil 4.12’de, etüv uygulaması sonucu elde edilen grafikler ikinci ve üçüncü bölgeler için verilmiştir.



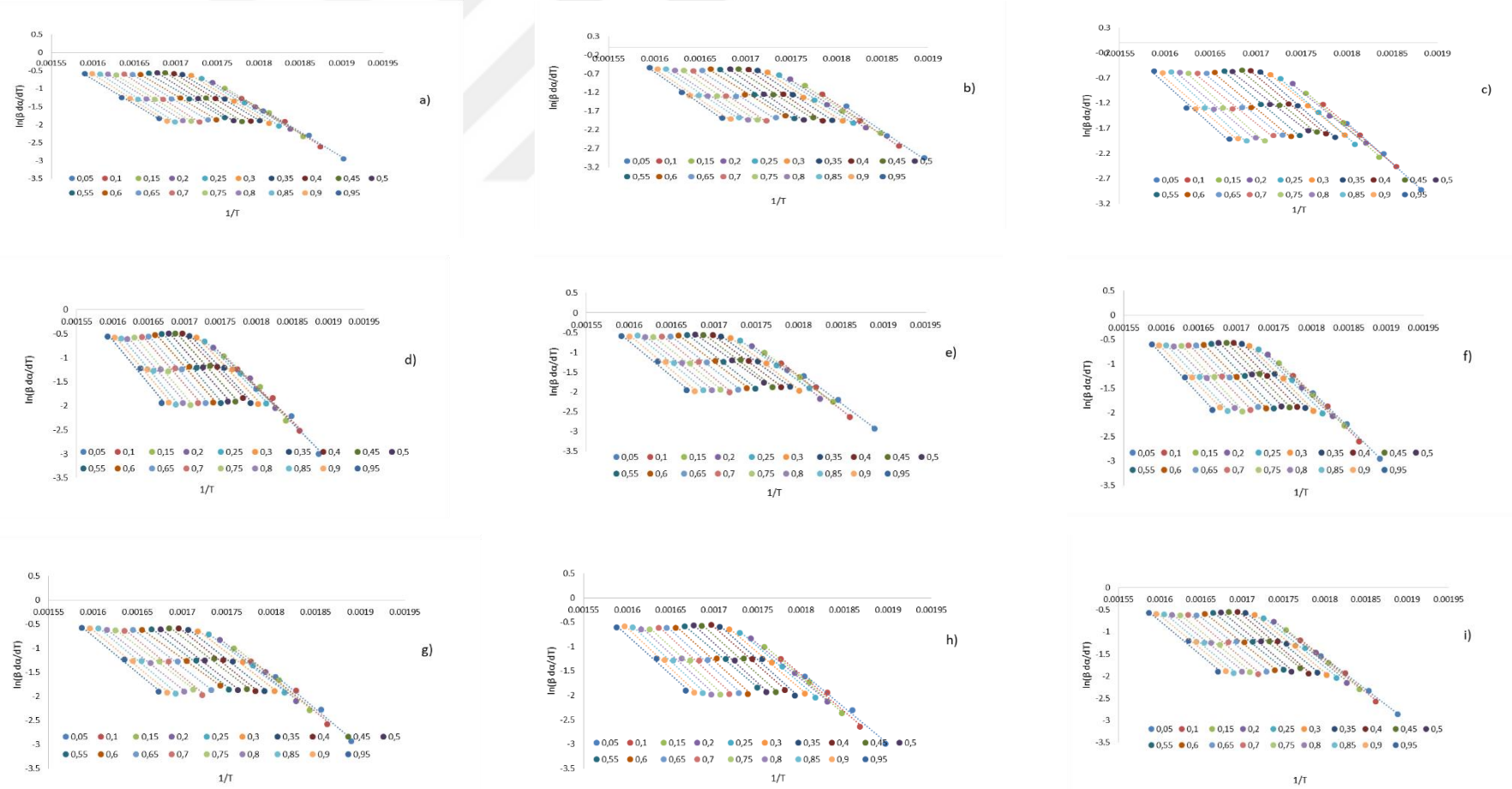
Şekil 4.12: Etüv uygulaması sonucu Friedman yöntemiyle aktif bölgelerde çizilen $\ln(\beta d\alpha/dT)-1/T$ grafikleri a) ikinci bölge b) üçüncü bölge

Çeşitli parametrelerle mikrodalga kurutması sonucu elde edilenler ise, aktif olan ikinci ve üçüncü bölgeler için sırasıyla Şekil 4.13 ve Şekil 4.14’de verilmiştir. Bu grafiklerinden elde edilen regresyon analizinden aktivasyon enerjileri (E_a) hesaplanmıştır. Bu doğru eşitlikleri, korelasyon katsayıları ve hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri Çizelge 4.45-4.64 arasındaki tablolarda verilmiştir.

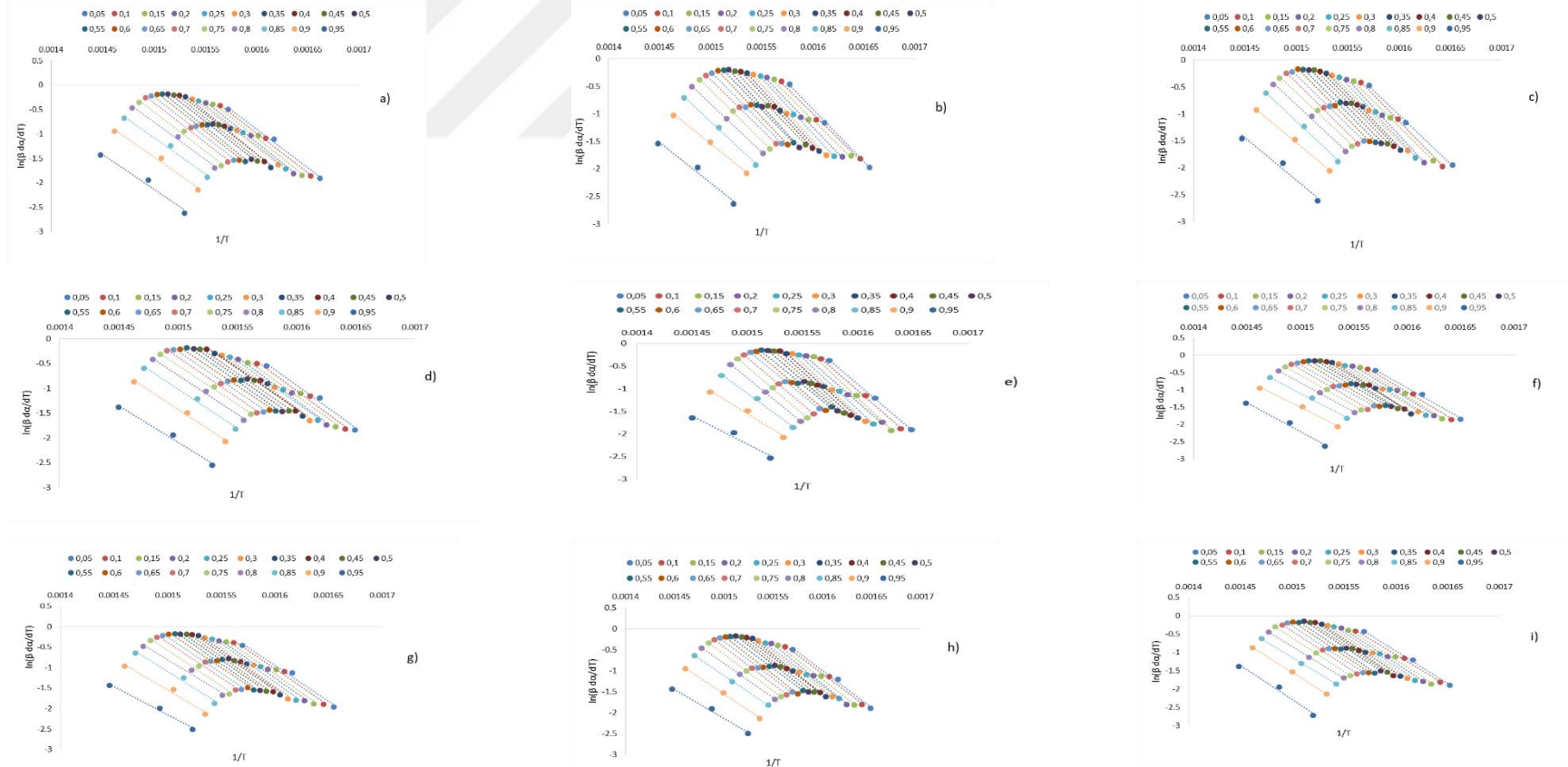
Friedman yöntemiyle hesaplanan ortalama aktivasyon enerjisi değerleri ikinci aktif bölgede, Şekil 4.13 ve 4.14’de a-i arası mikrodalga uygulaması için tanımlanmış parametreler için sırasıyla, 117,27; 134,24; 127,56; 136,86; 137,19; 130,0; 121,50; 131,13; 126,23 kJ/mol olarak bulunmuştur. Etüv numunesinin ortalama aktivasyon enerjisi ise, ikinci bölgede 117,07 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Şekil 4.13 ve 4.14’de a-i arası mikrodalga uygulaması için tanımlanmış parametreler için sırasıyla üçüncü aktif bölgede, 134,08; 154,35; 155,21; 136,40; 168,45; 149,78; 145,50; 144,19; 151,78; 140,75 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Etüv numunesinin ortalama aktivasyon enerjisi ise üçüncü bölgede Friedman yöntemi kullanılarak 140,75 kJ/mol olarak bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar, her iki yöntemle uyumludur. Ancak Friedman yönteminin diferansiyel bir yöntem olması diğer iki integral yönteme kıyasla daha fazla deneysel gürültüye sebep olmuştur. Üçüncü bölgedeki aktivasyon enerjisi değerlerinin nispeten daha yüksek olması yine selülozun ısıl kararlılığı ile açıklanabilir. Mikrodalga numunelerinin arasında ise Friedman yöntemiyle hesaplanan aktivasyon enerjileri bakımından belirgin bir fark yoktur.

Aktif piroliz bölgelerinde hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri şeftali çekirdeklerinin temel organik bileşenleri olan hemiselüloz, selüloz ve lignin için literatürde rapor edilmiş olan aktivasyon enerjisi değer aralıklarına denk düşmektedir [162]. Ancak, şeftali çekirdeklerine, tek bir çalışma koşulunda (250 W ve 1800 s) mikrodalga ön işlemi uygulayıp piroliz kinetiğini tek bir yöntemle (bağımsız paralel reaksiyonlar modeli) inceleyen başka bir çalışmada, aktivasyon enerjisi değeri 38,9 kJ/mol olarak hesaplanmıştır [24]. Bu değer, bu çalışmada elde edilen aktivasyon enerjisi değerlerinden daha düşüktür. Mikrodalga uygulaması olmayan şeftali çekirdeği kullanılan başka bir çalışmada elde edilen aktivasyon enerjisi değeri ise bu çalışmada elde edilene daha yakındır [139].



Şekil 4.13: Mikrodalga uygulaması sonucu Friedman yöntemiyle ikinci aktif piroliz bölgesinde her bir dönüşüm değeri için elde edilen lineer eğriler a) 100 W/150 s b) 100 W/350 s c) 100 W/600 s d) 180 W/150 s e) 180 W/350 s f) 180 W/600 s g) 300 W/150 s h) 300 W/350 s i) 300 W/600 s



Şekil 4.14: Mikrodalga uygulaması sonucu Friedman yöntemiyle üçüncü aktif piroliz bölgesinde her bir dönüşüm değeri için elde edilen lineer eğriler a) 100 W/150 s b) 100 W/350 s c) 100 W/600 s d) 180 W/150 s e) 180 W/350 s f) 180 W/600 s g) 300 W/150 s h) 300 W/350 s i) 300 W/600 s

Çizelge 4.45: Friedman yöntemiyle ikinci aktif bölgede 100 W/150 s mikrodalga uygulaması için elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri

α	Doğru eşitliği	R ²	E _a (kJ/mol)
0,05	$y = -13778x + 23,287$	0,9959	114,56
0,1	$y = -14047x + 23,753$	0,9916	116,79
0,15	$y = -14043x + 23,734$	0,9958	116,76
0,2	$y = -13741x + 23,149$	0,9992	114,25
0,25	$y = -14090x + 23,684$	0,9981	117,15
0,3	$y = -14063x + 23,537$	0,9999	116,93
0,35	$y = -13666x + 22,735$	0,9994	113,63
0,4	$y = -14233x + 23,592$	0,9997	118,34
0,45	$y = -14646x + 24,164$	0,9996	121,77
0,5	$y = -14477x + 23,729$	0,9999	120,37
0,55	$y = -13442x + 21,825$	0,9972	111,76
0,6	$y = -13702x + 22,101$	1	113,93
0,65	$y = -13905x + 22,304$	0,9995	115,61
0,7	$y = -14646x + 23,383$	0,9999	121,77
0,75	$y = -14220x + 22,528$	0,9997	118,23
0,8	$y = -14316x + 22,563$	0,9996	119,03
0,85	$y = -14643x + 22,95$	0,9994	121,75
0,9	$y = -14556x + 22,686$	0,9994	121,03
0,95	$y = -13780x + 21,312$	0,9985	114,57
Ortalama			117,28

Çizelge 4.46: Friedman yöntemiyle üçüncü aktif bölgede 100 W/150 s mikrodalga uygulaması için elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri

α	Doğru eşitliği	R ²	E _a (kJ/mol)
0,05	$y = -15880x + 24,509$	0,9947	132,03
0,1	$y = -16314x + 25,12$	0,998	135,64
0,15	$y = -16828x + 25,853$	0,9943	139,92
0,2	$y = -16832x + 25,757$	0,9966	139,95
0,25	$y = -16350x + 24,931$	0,9975	135,94
0,3	$y = -16071x + 24,443$	0,9982	133,62
0,35	$y = -17393x + 26,421$	0,991	144,61
0,4	$y = -16320x + 24,703$	0,9948	135,69
0,45	$y = -16562x + 25,003$	0,9903	137,70
0,5	$y = -16395x + 24,671$	0,9911	136,32
0,55	$y = -16926x + 25,379$	0,9892	140,73
0,6	$y = -16624x + 24,829$	0,9897	138,22
0,65	$y = -16372x + 24,324$	0,993	136,12
0,7	$y = -16290x + 24,08$	0,9892	135,44
0,75	$y = -16102x + 23,605$	0,9893	133,88
0,8	$y = -15233x + 22,094$	0,9922	126,65
0,85	$y = -14836x + 21,181$	0,9872	123,35
0,9	$y = -14689x + 20,562$	0,9861	122,13
0,95	$y = -14394x + 19,458$	0,9767	119,68
Ortalama			134,09

Çizelge 4.47: Friedman yöntemiyle ikinci aktif bölgede 100 W/350 s mikrodalga uygulaması için elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri

α	Doğru eşitliği	R^2	E_a (kJ/mol)
0,05	$y = -16173x + 27,689$	0,9963	134,47
0,1	$y = -16402x + 28,007$	0,9995	136,37
0,15	$y = -15429x + 26,203$	0,9973	128,28
0,2	$y = -15703x + 26,605$	0,9977	130,56
0,25	$y = -15757x + 26,611$	0,9972	131,01
0,3	$y = -15740x + 26,458$	0,9976	130,87
0,35	$y = -16220x + 27,169$	0,9994	134,86
0,4	$y = -16888x + 28,173$	0,9997	140,42
0,45	$y = -15865x + 26,246$	0,9941	131,91
0,5	$y = -16758x + 27,608$	0,9984	139,33
0,55	$y = -16131x + 26,367$	0,9966	134,12
0,6	$y = -15178x + 24,606$	0,9901	126,20
0,65	$y = -15608x + 25,143$	0,9879	129,77
0,7	$y = -16533x + 26,503$	0,9957	137,46
0,75	$y = -16345x + 26,036$	0,9935	135,90
0,8	$y = -16379x + 25,927$	0,9925	136,18
0,85	$y = -16149x + 25,424$	0,9856	134,27
0,9	$y = -16581x + 25,97$	0,9893	137,86
0,95	$y = -16922x + 26,425$	0,9967	140,70
Ortalama			134,24

Çizelge 4.48: Friedman yöntemiyle üçüncü aktif bölgede 100 W/350 s mikrodalga uygulaması için elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri

α	Doğru eşitliği	R^2	E_a (kJ/mol)
0,05	$y = -19223x + 29,844$	0,9991	159,83
0,1	$y = -18157x + 28,056$	0,9969	150,97
0,15	$y = -18276x + 28,129$	0,9914	151,96
0,2	$y = -19353x + 29,724$	0,9971	160,91
0,25	$y = -20136x + 30,856$	0,9989	167,42
0,3	$y = -20374x + 31,109$	0,9992	169,40
0,35	$y = -19888x + 30,266$	0,9992	165,36
0,4	$y = -19784x + 30,03$	1	164,49
0,45	$y = -19249x + 29,106$	1	160,05
0,5	$y = -20300x + 30,608$	1	168,78
0,55	$y = -19247x + 28,904$	0,9997	160,03
0,6	$y = -19627x + 29,367$	0,9998	163,19
0,65	$y = -18655x + 27,744$	1	155,11
0,7	$y = -18096x + 26,764$	0,9998	150,46
0,75	$y = -18202x + 26,729$	0,9987	151,34
0,8	$y = -17407x + 25,288$	1	144,73
0,85	$y = -17318x + 24,833$	0,9969	143,99
0,9	$y = -14703x + 20,507$	0,9978	122,25
0,95	$y = -14722x + 19,828$	0,9765	122,41
Ortalama			154,35

Çizelge 4.49: Friedman yöntemiyle ikinci aktif bölgede 100 W/600 s mikrodalga uygulaması için elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri

A	Doğru eşitliği	R ²	E _a (kJ/mol)
0,05	$y = -16126x + 27,44$	0,9977	134,08
0,1	$y = -15240x + 25,808$	0,9999	126,71
0,15	$y = -15775x + 26,706$	0,9971	131,16
0,2	$y = -14750x + 24,85$	0,9984	122,64
0,25	$y = -15914x + 26,769$	1	132,32
0,3	$y = -14682x + 24,556$	0,9997	122,07
0,35	$y = -15818x + 26,386$	0,9994	131,52
0,4	$y = -15098x + 25,016$	0,9992	125,53
0,45	$y = -14948x + 24,613$	0,9925	124,29
0,5	$y = -14124x + 23,059$	0,9948	117,43
0,55	$y = -15326x + 24,942$	0,9983	127,43
0,6	$y = -15152x + 24,456$	0,9933	125,98
0,65	$y = -14600x + 23,382$	0,9906	121,39
0,7	$y = -14590x + 23,207$	0,9833	121,31
0,75	$y = -15948x + 25,293$	0,9949	132,60
0,8	$y = -15418x + 24,276$	0,9812	128,19
0,85	$y = -16282x + 25,54$	0,9916	135,38
0,9	$y = -15554x + 24,194$	0,9853	129,32
0,95	$y = -16170x + 25,06$	0,9831	134,45
Ortalama			127,57

Çizelge 4.50: Friedman yöntemiyle üçüncü aktif bölgede 100 W/600 s mikrodalga uygulaması için elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri

α	Doğru eşitliği	R ²	E _a (kJ/mol)
0,05	$y = -18227x + 28,149$	0,9992	151,55
0,1	$y = -19553x + 30,151$	0,9997	162,57
0,15	$y = -19044x + 29,237$	1	158,34
0,2	$y = -20470x + 31,361$	0,9985	170,20
0,25	$y = -20122x + 30,731$	0,9976	167,30
0,3	$y = -18980x + 28,86$	0,9997	157,81
0,35	$y = -19699x + 29,906$	0,9956	163,79
0,4	$y = -19263x + 29,153$	0,9953	160,16
0,45	$y = -19194x + 28,967$	0,9957	159,59
0,5	$y = -19310x + 29,045$	0,9962	160,55
0,55	$y = -19203x + 28,781$	0,9942	159,66
0,6	$y = -19251x + 28,743$	0,9997	160,06
0,65	$y = -18429x + 27,36$	0,999	153,23
0,7	$y = -18712x + 27,654$	0,9981	155,58
0,75	$y = -17943x + 26,314$	0,9963	149,19
0,8	$y = -17820x + 25,905$	0,9959	148,16
0,85	$y = -17984x + 25,845$	0,9978	149,53
0,9	$y = -15820x + 22,204$	0,997	131,54
0,95	$y = -15659x + 21,263$	0,972	130,20
Ortalama			155,21

Çizelge 4.51: Friedman yöntemiyle ikinci aktif bölgede 180 W/150 s mikrodalga uygulaması için elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri

α	Doğru eşitliği	R ²	E _a (kJ/mol)
0,05	y = -15265x + 25,881	0,9735	126,92
0,1	y = -14610x + 24,71	0,9851	121,47
0,15	y = -15279x + 25,882	0,9838	127,04
0,2	y = -14470x + 24,42	0,9914	120,31
0,25	y = -14864x + 25,045	0,9922	123,59
0,3	y = -15755x + 26,5	0,9854	130,99
0,35	y = -16144x + 27,043	0,9865	134,23
0,4	y = -15826x + 26,385	0,9943	131,59
0,45	y = -16636x + 27,613	0,985	138,32
0,5	y = -16910x + 27,908	0,9888	140,60
0,55	y = -17393x + 28,551	0,9877	144,61
0,6	y = -17029x + 27,765	0,9797	141,59
0,65	y = -17047x + 27,594	0,9884	141,74
0,7	y = -17310x + 27,875	0,9809	143,92
0,75	y = -17794x + 28,473	0,9864	147,95
0,8	y = -16931x + 26,876	0,9801	140,77
0,85	y = -17804x + 28,141	0,9843	148,03
0,9	y = -17598x + 27,662	0,9825	146,32
0,95	y = -18085x + 28,3	0,9788	150,37
Ortalama			136,86

Çizelge 4.52: Friedman yöntemiyle üçüncü aktif bölgede 180 W/150 s mikrodalga uygulaması için elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri

α	Doğru eşitliği	R ²	E _a (kJ/mol)
0,05	y = -17008x + 26,27	0,9865	141,41
0,1	y = -17471x + 26,904	0,984	145,26
0,15	y = -17050x + 26,134	0,9811	141,76
0,2	y = -17470x + 26,707	0,9889	145,25
0,25	y = -16850x + 25,668	0,99	140,10
0,3	y = -17501x + 26,603	0,9835	145,51
0,35	y = -16798x + 25,459	0,9818	139,67
0,4	y = -16270x + 24,611	0,9867	135,28
0,45	y = -16219x + 24,44	0,9848	134,85
0,5	y = -16553x + 24,882	0,9811	137,63
0,55	y = -16737x + 25,077	0,9876	139,16
0,6	y = -15981x + 23,818	0,988	132,87
0,65	y = -16149x + 23,967	0,9869	134,27
0,7	y = -16205x + 23,93	0,9926	134,74
0,75	y = -15682x + 22,985	0,9967	130,39
0,8	y = -15775x + 22,922	0,994	131,16
0,85	y = -15755x + 22,613	0,9921	130,99
0,9	y = -15562x + 21,92	0,9947	129,39
0,95	y = -14676x + 19,929	0,9852	122,02
Ortalama			136,41

Çizelge 4.53: Friedman yöntemiyle ikinci aktif bölgede 180 W/350 s mikrodalga uygulaması için elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri

α	Doğru eşitliği	R^2	E_a (kJ/mol)
0,05	$y = -15916x + 27,163$	0,9983	132,33
0,1	$y = -16854x + 28,741$	0,9952	140,13
0,15	$y = -15398x + 26,096$	0,9992	128,03
0,2	$y = -16448x + 27,881$	0,9943	136,76
0,25	$y = -14713x + 24,767$	0,9999	122,33
0,3	$y = -16469x + 27,706$	0,9975	136,93
0,35	$y = -15629x + 26,12$	0,9986	129,95
0,4	$y = -16197x + 26,961$	0,9991	134,67
0,45	$y = -16203x + 26,816$	0,9959	134,72
0,5	$y = -15079x + 24,761$	0,9999	125,37
0,55	$y = -16835x + 27,546$	0,9983	139,97
0,6	$y = -16412x + 26,663$	0,9944	136,46
0,65	$y = -16754x + 27,046$	0,9957	139,30
0,7	$y = -17587x + 28,258$	0,9873	146,23
0,75	$y = -16773x + 26,73$	0,9963	139,46
0,8	$y = -17026x + 26,979$	0,9949	141,56
0,85	$y = -17766x + 28,049$	0,9948	147,72
0,9	$y = -17854x + 28,016$	0,9876	148,45
0,95	$y = -17595x + 27,44$	0,986	146,29
Ortalama			137,19

Çizelge 4.54: Friedman yöntemiyle üçüncü aktif bölgede 180 W/350 s mikrodalga uygulaması için elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri

α	Doğru eşitliği	R^2	E_a (kJ/mol)
0,05	$y = -20520x + 31,928$	0,9996	170,61
0,1	$y = -21283x + 33,014$	0,9988	176,96
0,15	$y = -23140x + 35,82$	0,9991	192,40
0,2	$y = -21426x + 32,992$	0,9982	178,15
0,25	$y = -22627x + 34,749$	0,9997	188,13
0,3	$y = -22562x + 34,532$	1	187,59
0,35	$y = -21962x + 33,502$	0,9997	182,60
0,4	$y = -21987x + 33,452$	1	182,81
0,45	$y = -21599x + 32,752$	1	179,58
0,5	$y = -21143x + 31,952$	1	175,79
0,55	$y = -19715x + 29,643$	0,9929	163,92
0,6	$y = -20579x + 30,842$	0,9998	171,10
0,65	$y = -19892x + 29,688$	0,9995	165,39
0,7	$y = -20668x + 30,688$	0,9999	171,84
0,75	$y = -20675x + 30,494$	0,9998	171,90
0,8	$y = -19833x + 28,986$	0,9999	164,90
0,85	$y = -17737x + 25,499$	0,9957	147,47
0,9	$y = -15100x + 21,095$	0,9873	125,55
0,95	$y = -12500x + 16,525$	0,9649	103,93
Ortalama			168,46

Çizelge 4.55: Friedman yöntemiyle ikinci aktif bölgede 180 W/600 s mikrodalga uygulaması için elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri

α	Doğru eşitliği	R ²	E _a (kJ/mol)
0,05	$y = -15123x + 25,668$	0,9978	125,74
0,1	$y = -15327x + 25,994$	0,9952	127,44
0,15	$y = -14898x + 25,202$	0,9998	123,87
0,2	$y = -14636x + 24,682$	0,9998	121,69
0,25	$y = -15351x + 25,868$	0,9971	127,64
0,3	$y = -15647x + 26,26$	0,9988	130,10
0,35	$y = -15531x + 25,951$	0,9964	129,13
0,4	$y = -15515x + 25,764$	0,9999	129,00
0,45	$y = -15735x + 25,995$	0,9971	130,83
0,5	$y = -15552x + 25,521$	0,998	129,31
0,55	$y = -15966x + 26,045$	0,9985	132,75
0,6	$y = -15727x + 25,457$	0,9991	130,76
0,65	$y = -15281x + 24,55$	0,9995	127,05
0,7	$y = -16108x + 25,764$	0,9957	133,93
0,75	$y = -16449x + 26,152$	0,9937	136,77
0,8	$y = -15531x + 24,483$	0,9986	129,13
0,85	$y = -16395x + 25,74$	0,9947	136,32
0,9	$y = -15690x + 24,448$	0,9992	130,45
0,95	$y = -16629x + 25,818$	0,9975	138,26
Ortalama			130,01

Çizelge 4.56: Friedman yöntemiyle üçüncü aktif bölgede 180 W/600 s mikrodalga uygulaması için elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri

α	Doğru eşitliği	R ²	E _a (kJ/mol)
0,05	$y = -17522x + 27,094$	0,9957	145,69
0,1	$y = -18534x + 28,589$	0,9962	154,10
0,15	$y = -19251x + 29,615$	0,9978	160,06
0,2	$y = -18749x + 28,752$	0,9943	155,89
0,25	$y = -19047x + 29,107$	0,9933	158,37
0,3	$y = -18509x + 28,186$	0,9992	153,89
0,35	$y = -20106x + 30,577$	0,9969	167,17
0,4	$y = -18927x + 28,699$	0,9963	157,37
0,45	$y = -19042x + 28,781$	0,9974	158,32
0,5	$y = -18364x + 27,655$	0,9984	152,69
0,55	$y = -17857x + 26,78$	0,9978	148,47
0,6	$y = -18192x + 27,169$	0,9995	151,26
0,65	$y = -17376x + 25,794$	0,9998	144,47
0,7	$y = -18203x + 26,912$	0,9958	151,35
0,75	$y = -17360x + 25,462$	0,999	144,34
0,8	$y = -16942x + 24,625$	0,9992	140,86
0,85	$y = -16270x + 23,309$	0,9966	135,28
0,9	$y = -15355x + 21,526$	0,9939	127,67
0,95	$y = -16677x + 22,811$	0,9866	138,66
Ortalama			149,78

Çizelge 4.57: Friedman yöntemiyle ikinci aktif bölgede 300 W/150 s mikrodalga uygulaması için elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri

α	Doğru eşitliği	R ²	E _a (kJ/mol)
0,05	y = -15371x + 26,171	0,9865	127,80
0,1	y = -14840x + 25,136	0,9782	123,39
0,15	y = -14952x + 25,314	0,9912	124,32
0,2	y = -14677x + 24,767	0,9932	122,03
0,25	y = -14051x + 23,607	0,9962	116,83
0,3	y = -14273x + 23,89	0,9915	118,67
0,35	y = -14556x + 24,242	0,9935	121,03
0,4	y = -14939x + 24,771	0,9931	124,21
0,45	y = -14258x + 23,47	0,9901	118,55
0,5	y = -14411x + 23,559	0,9964	119,82
0,55	y = -14286x + 23,206	0,995	118,78
0,6	y = -13225x + 21,276	0,9997	109,96
0,65	y = -14144x + 22,657	0,9975	117,60
0,7	y = -15098x + 24,081	0,9897	125,53
0,75	y = -14039x + 22,197	0,9979	116,73
0,8	y = -14665x + 23,079	0,9989	121,93
0,85	y = -15449x + 24,238	0,9951	128,45
0,9	y = -15202x + 23,695	0,9969	126,40
0,95	y = -15227x + 23,613	0,9958	126,60
Ortalama			121,51

Çizelge 4.58: Friedman yöntemiyle üçüncü aktif bölgede 300 W/150 s mikrodalga uygulaması için elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri

α	Doğru eşitliği	R ²	E _a (kJ/mol)
0,05	y = -17552x + 27,139	0,9864	145,94
0,1	y = -17883x + 27,578	0,9857	148,69
0,15	y = -18374x + 28,244	0,9816	152,77
0,2	y = -18115x + 27,731	0,9881	150,62
0,25	y = -18808x + 28,737	0,9804	156,38
0,3	y = -19013x + 28,963	0,9736	158,08
0,35	y = -18641x + 28,321	0,9815	154,99
0,4	y = -18190x + 27,551	0,9789	151,24
0,45	y = -18423x + 27,824	0,9785	153,18
0,5	y = -17928x + 26,976	0,9613	149,06
0,55	y = -18378x + 27,571	0,9716	152,80
0,6	y = -17469x + 26,074	0,9818	145,25
0,65	y = -17648x + 26,218	0,9781	146,73
0,7	y = -17208x + 25,423	0,973	143,08
0,75	y = -17496x + 25,673	0,9743	145,47
0,8	y = -15944x + 23,113	0,9776	132,57
0,85	y = -16272x + 23,31	0,9807	135,29
0,9	y = -15454x + 21,638	0,9822	128,49
0,95	y = -13712x + 18,414	0,9884	114,01
Ortalama			145,51

Çizelge 4.59: Friedman yöntemiyle ikinci aktif bölgede 300 W/350 s mikrodalga uygulaması için elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri

α	Doğru eşitliği	R ²	E _a (kJ/mol)
0,05	y = -14694x + 24,933	0,9893	122,17
0,1	y = -15169x + 25,739	0,9885	126,12
0,15	y = -15225x + 25,781	0,9959	126,59
0,2	y = -14552x + 24,523	0,9992	120,99
0,25	y = -15230x + 25,645	0,9978	126,63
0,3	y = -15074x + 25,263	0,9969	125,33
0,35	y = -16144x + 26,991	0,9876	134,23
0,4	y = -15645x + 26,002	0,9979	130,08
0,45	y = -15945x + 26,339	0,9937	132,57
0,5	y = -16297x + 26,773	0,9976	135,50
0,55	y = -14953x + 24,341	0,9986	124,33
0,6	y = -16196x + 26,245	0,9849	134,66
0,65	y = -16016x + 25,77	0,9926	133,17
0,7	y = -16547x + 26,49	0,9919	137,58
0,75	y = -16294x + 25,884	0,9861	135,48
0,8	y = -16381x + 25,878	0,9758	136,20
0,85	y = -16455x + 25,85	0,9923	136,82
0,9	y = -16749x + 26,189	0,9934	139,26
0,95	y = -16101x + 24,994	0,9892	133,87
Ortalama			131,14

Çizelge 4.60: Friedman yöntemiyle üçüncü aktif bölgede 300 W/350 s mikrodalga uygulaması için elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri

α	Doğru eşitliği	R ²	E _a (kJ/mol)
0,05	y = -17641x + 27,237	0,9932	146,68
0,1	y = -17528x + 26,983	0,9959	145,74
0,15	y = -18265x + 28,03	0,9969	151,86
0,2	y = -18894x + 28,92	0,9982	157,09
0,25	y = -17509x + 26,653	0,9996	145,58
0,3	y = -17613x + 26,751	1	146,44
0,35	y = -18592x + 28,199	0,9999	154,58
0,4	y = -17604x + 26,605	0,9993	146,37
0,45	y = -17774x + 26,787	1	147,78
0,5	y = -18049x + 27,126	0,9999	150,07
0,55	y = -17508x + 26,192	0,9996	145,57
0,6	y = -18375x + 27,394	0,9999	152,78
0,65	y = -17643x + 26,171	0,9993	146,69
0,7	y = -17723x + 26,152	1	147,36
0,75	y = -17450x + 25,572	1	145,09
0,8	y = -16359x + 23,713	0,9996	136,02
0,85	y = -15639x + 22,346	0,9997	130,03
0,9	y = -15713x + 22,017	0,9984	130,65
0,95	y = -13637x + 18,324	0,9923	113,38
Ortalama			144,20

Çizelge 4.61: Friedman yöntemiyle ikinci aktif bölgede 300 W/600 s mikrodalga uygulaması için elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri

α	Doğru eşitliği	R^2	E_a (kJ/mol)
0,05	$y = -14086x + 23,756$	0,9991	117,12
0,1	$y = -15039x + 25,459$	0,9954	125,04
0,15	$y = -14976x + 25,307$	0,9992	124,52
0,2	$y = -15458x + 26,125$	0,9922	128,53
0,25	$y = -15173x + 25,522$	0,9928	126,16
0,3	$y = -15473x + 25,937$	0,9957	128,65
0,35	$y = -15416x + 25,714$	0,9965	128,18
0,4	$y = -16009x + 26,607$	0,9896	133,11
0,45	$y = -14674x + 24,172$	0,9971	122,01
0,5	$y = -15595x + 25,582$	0,9917	129,66
0,55	$y = -14978x + 24,386$	0,9962	124,53
0,6	$y = -14820x + 23,948$	0,9947	123,22
0,65	$y = -14780x + 23,717$	0,9848	122,89
0,7	$y = -15611x + 24,941$	0,9846	129,80
0,75	$y = -15077x + 23,888$	0,9967	125,36
0,8	$y = -15013x + 23,649$	0,9942	124,83
0,85	$y = -15536x + 24,368$	0,9895	129,17
0,9	$y = -15154x + 23,619$	0,9901	126,00
0,95	$y = -15596x + 24,206$	0,9881	129,67
Ortalama			126,23

Çizelge 4.62: Friedman yöntemiyle üçüncü aktif bölgede 300 W/600 s mikrodalga uygulaması için elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri

α	Doğru eşitliği	R^2	E_a (kJ/mol)
0,05	$y = -17662x + 27,301$	0,9974	146,85
0,1	$y = -16979x + 26,107$	0,9973	141,17
0,15	$y = -18155x + 27,853$	0,9927	150,95
0,2	$y = -18419x + 28,181$	0,9982	153,14
0,25	$y = -18627x + 28,419$	0,9947	154,87
0,3	$y = -18596x + 28,282$	0,9976	154,62
0,35	$y = -18537x + 28,107$	0,9994	154,13
0,4	$y = -19184x + 29,036$	0,9984	159,51
0,45	$y = -18225x + 27,48$	0,9992	151,53
0,5	$y = -18342x + 27,582$	0,9999	152,50
0,55	$y = -18875x + 28,269$	0,999	156,94
0,6	$y = -18868x + 28,159$	0,9991	156,88
0,65	$y = -18504x + 27,484$	0,9987	153,85
0,7	$y = -18419x + 27,213$	0,9985	153,14
0,75	$y = -18402x + 27,006$	0,9999	153,00
0,8	$y = -17397x + 25,26$	0,9999	144,65
0,85	$y = -17226x + 24,708$	0,9999	143,23
0,9	$y = -17767x + 25,109$	0,9996	147,72
0,95	$y = -18659x + 25,703$	0,9793	155,14
Ortalama			151,78

Çizelge 4.63: Friedman yöntemiyle ikinci aktif bölgede etüv uygulaması için elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri

α	Doğru eşitliği	R^2	E_a (kJ/mol)
0,05	$y = -13911x + 23,411$	0,9982	115,66
0,1	$y = -14389x + 24,29$	0,9967	119,64
0,15	$y = -13788x + 23,222$	0,9999	114,64
0,2	$y = -14223x + 23,953$	0,9993	118,26
0,25	$y = -14113x + 23,693$	0,9997	117,34
0,3	$y = -14258x + 23,866$	0,9998	118,55
0,35	$y = -14835x + 24,752$	0,9968	123,35
0,4	$y = -13912x + 23,047$	0,9994	115,67
0,45	$y = -13419x + 22,087$	0,9994	111,57
0,5	$y = -14326x + 23,486$	0,9982	119,11
0,55	$y = -14291x + 23,261$	0,9971	118,82
0,6	$y = -13307x + 21,463$	0,9995	110,64
0,65	$y = -14017x + 22,483$	0,9991	116,54
0,7	$y = -13934x + 22,187$	0,9985	115,85
0,75	$y = -13994x + 22,146$	1	116,35
0,8	$y = -14180x + 22,292$	0,9992	117,90
0,85	$y = -13540x + 21,122$	0,9998	112,58
0,9	$y = -14216x + 22,096$	1	118,20
0,95	$y = -14875x + 23,012$	0,9997	123,68
Ortalama			117,07

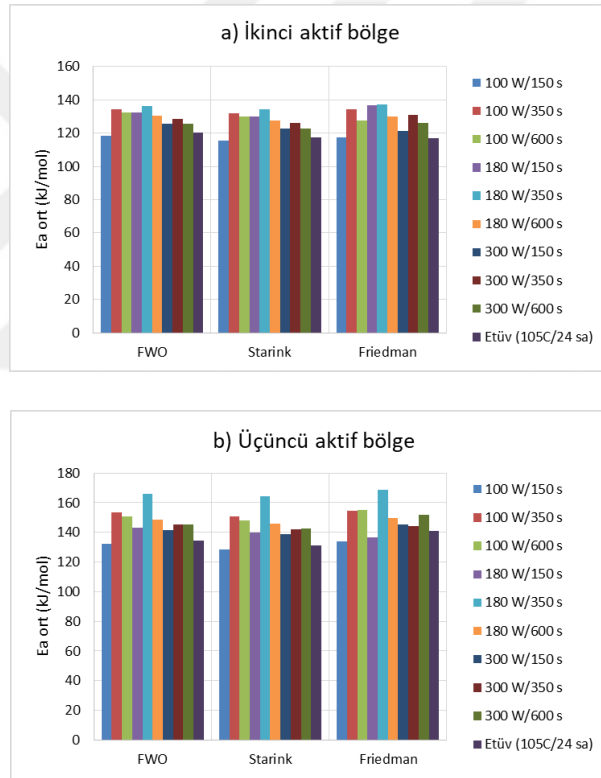
Çizelge 4.64: Friedman yöntemiyle üçüncü aktif bölgede etüv uygulaması için elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri

α	Doğru eşitliği	R^2	E_a (kJ/mol)
0,05	$y = -17467x + 26,995$	0,9645	145,23
0,1	$y = -16866x + 25,945$	0,9643	140,23
0,15	$y = -17544x + 26,93$	0,9617	145,87
0,2	$y = -17091x + 26,14$	0,9442	142,10
0,25	$y = -17566x + 26,789$	0,9394	146,05
0,3	$y = -17731x + 26,967$	0,939	147,42
0,35	$y = -17255x + 26,161$	0,9493	143,47
0,4	$y = -17634x + 26,675$	0,9316	146,62
0,45	$y = -17874x + 26,976$	0,9131	148,61
0,5	$y = -17763x + 26,729$	0,9031	147,69
0,55	$y = -18050x + 27,089$	0,914	150,08
0,6	$y = -17323x + 25,848$	0,9109	144,03
0,65	$y = -16886x + 25,104$	0,9267	140,40
0,7	$y = -17036x + 25,183$	0,9275	141,65
0,75	$y = -16789x + 24,631$	0,941	139,59
0,8	$y = -15809x + 22,974$	0,9529	131,44
0,85	$y = -16106x + 23,078$	0,9409	133,91
0,9	$y = -14452x + 20,2$	0,9698	120,16
0,95	$y = -14401x + 19,453$	0,9745	119,74
Ortalama			140,75

4.3.2. Çeşitli parametrelerin aktivasyon enerjisine etkisi

Mikrodalgayla kurutma ve etüvle kurutmanın ortalama aktivasyon enerjisine etkisi

Mikrodalgayla kurutma ve etüvle kurutmanın FWO, Starink ve Friedman yöntemleriyle hesaplanmış ikinci ve üçüncü aktif bölge ortalama aktivasyon değerleri üzerindeki etkisinin belirlenmesi çalışmanın temel amaçlarından birisidir. Bu amaçla, gerek etüv gerekse farklı güç ve sürelerde gerçekleştirilmiş tüm mikrodalga kurutma işlemi uygulanmış numunelerin ikinci ve üçüncü aktif bölgeleri için FWO, Starink ve Friedman yöntemleriyle hesaplanmış ortalama aktivasyon enerjileri sonuçları Şekil 4.15’de birlikte gösterilmiştir.



Şekil 4.15: Mikrodalgayla kurutma ve etüvde kurutmanın FWO, Starink ve Friedman yöntemleriyle hesaplanmış ikinci ve üçüncü aktif bölge ortalama aktivasyon enerjisi değerleri üzerindeki etkisi

Şekil 4.15’den görülebileceği üzere ikinci aktif bölge için gerek etüv gerekse mikrodalgayla kurutulmuş numunelerin FWO, Starink ve Friedman yöntemleriyle hesaplanmış ortalama aktivasyon enerjilerinde belirgin ve düzenli bir artış ya da azalış trendi gözlenmemiş olup ortalama aktivasyon enerjisi değerlerinin ~120 - ~135

kJ/mol değerleri arasında değiştiği söylenebilir. Benzer şekilde, üçüncü aktif bölge için de, 180 W ve 350 s'lik mikrodalga kurutması uygulanan durum hariç, tüm durumlarda ortalama aktivasyon enerjisinde belirgin ve düzenli bir artış ya da azalış trendi gözlenmemekte ve ortalama aktivasyon enerjisi değerleri ~130 – 155 kJ/mol değerleri arasında değişmektedir. Uluslararası Isıl Analiz ve Kalorimetri Konfederasyonu Kinetik Komitesi (ICTAC - Kinetics Committee of the International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry) maksimum ve minimum aktivasyon enerjisindeki değişimin ortalama aktivasyon enerjisinin %10-20'sinden küçük olması durumunda aktivasyon enerjisindeki değişimin önemsiz olduğunu belirtmiştir [160]). Bu bağlamda, ikinci bölge için tüm kurutma tiplerini kapsayacak şekilde FWO, Starink ve Friedman yöntemleri için (maksimum ortalama aktivasyon enerjisi – minimum ortalama aktivasyon enerjisi) / ortalama aktivasyon enerjisi değerleri hesaplanmış ve sırasıyla %14, %15 ve %15,7 olarak bulunmuştur. Benzer şekilde, üçüncü aktif bölge için de (180 W ve 350 s'lik mikrodalga kurutması uygulanan durum hariç) hesaplamalar yapılmış ve aynı sırayla %14,7, %15,8 ve %14,5 değerlerine ulaşılmıştır. Bu durumda, hesaplanan tüm değerler %20'den küçük olduğu için uygulanan kurutma tipinin (mikrodalga ya da etüv) aktif bölgelerde ortalama aktivasyon enerjisi üzerinde etkili olmadığı söylenebilir. Bu durumda, en düşük güç ve sürede uygulanan mikrodalga kurutması (100 W ve 150 s) 24 saat ve 105°C de gerçekleştirilen etüv kurutmasına kıyasla çok daha kısa sürede gerçekleştiğinden önemli bir kurutma süresi avantajı sunabilir.

Kurutma maliyeti, güç, çalışma süresi ve birim enerji maliyeti parametrelerinin çarpılmasıyla hesaplanabilir:

$$Maliyet = Güç \times \text{çalışma süresi} \times \text{birim enerji maliyeti} \quad (4.1)$$

Bu durumda, sanayi için 2021 yılının üçüncü çeyreğinde elektrik maliyetini 1,2741 TL/kWsaat olarak mikrodalga kurutma ve etüvde kurutma maliyetleri sırasıyla Eşitlik 4.1'dan kestirilebilir. Deneylerde kullanılan hammaddelerin kurutulması için maliyetler en yüksek güç ve süredeki mikrodalga kurutması ve etüv kurutması için şu şekilde hesaplanabilir[163]:

$$\begin{aligned} & \text{mikrodalga kurutma maliyeti (300 W 600 s)} \\ & = 300 \text{ W} \frac{1 \text{ kW}}{1000 \text{ W}} \times 600 \text{ s} \frac{1 \text{ saat}}{3600 \text{ s}} \times 1,2741 \frac{\text{TL}}{\text{kWsaat}} = 0,064 \text{ TL} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \text{Etüvde kurutma maliyeti (24 saat)} \\ & = 850 \text{ W} \frac{1 \text{ kW}}{1000 \text{ W}} \times 24 \text{ saat} \times 1,2741 \frac{\text{TL}}{\text{kWsaat}} = 26 \text{ TL} \end{aligned}$$

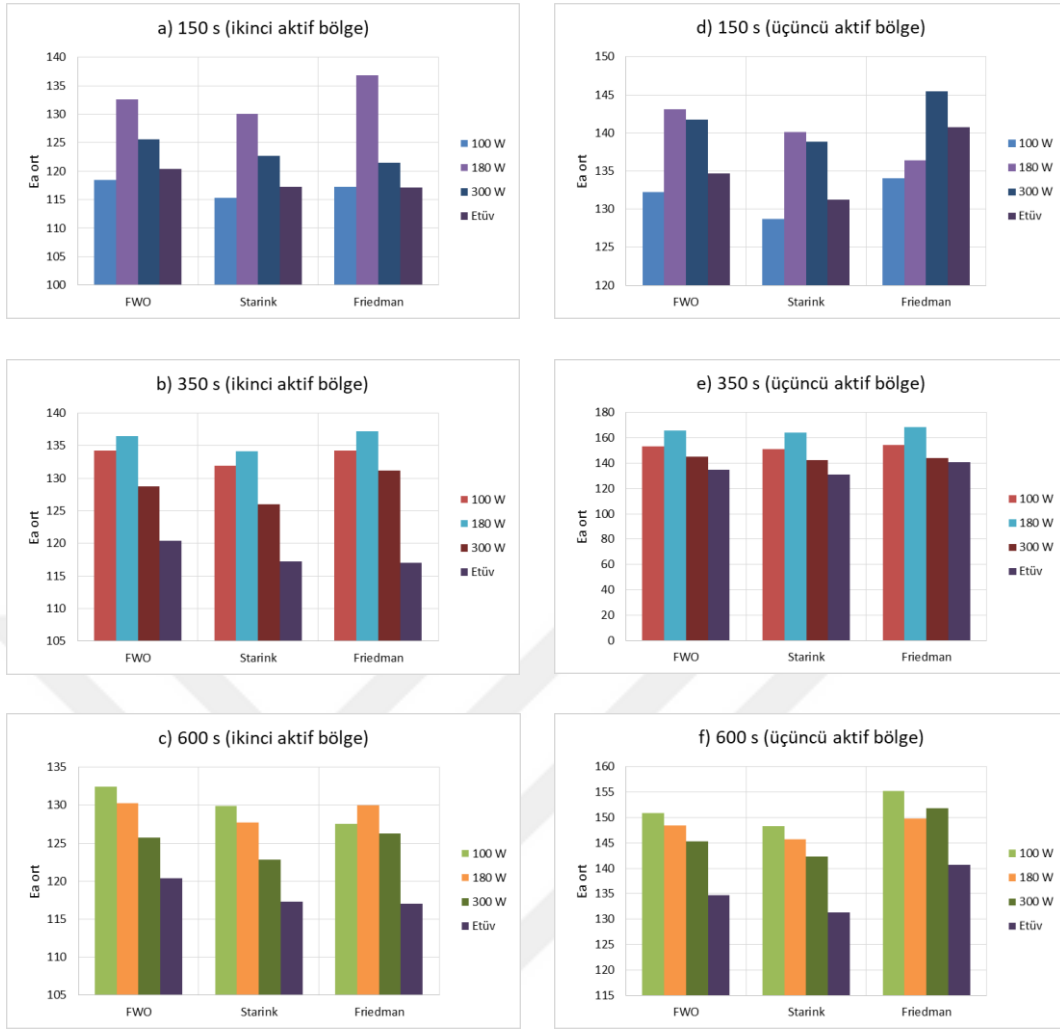
Görüldüğü üzere en yüksek güç ve süredeki mikrodalga kurutma maliyeti dahi etüv kurutma maliyetine kıyasla son derece düşüktür. Ancak şu da unutulmamalıdır ki, deneylerde mikrodalgayla en yüksek güç ve sürede dahi etüv kurutmasında sağlanan düşük nem oranına ulaşılammıştır (Bknz. Çizelge 4.1). Bu da, mikrodalgayla kurutulan numunelerin birinci piroliz bölgesinde (kurutma bölgesinde) belirgin biçimde daha yüksek enerji gereksinimine ihtiyaç duyacağını göstermektedir. Dolayısıyla, yukarıda verilen maliyetler tüm piroliz prosesinin enerji maliyeti ile karıştırılmamalıdır.

Mikrodalgayla kurutmada mikrodalga gücünün ortalama aktivasyon enerjisine etkisi

Mikrodalgayla kurutmada mikrodalga gücünün FWO, Starink ve Friedman yöntemleriyle hesaplanmış ikinci ve üçüncü aktif bölge ortalama aktivasyon enerjisi değerleri üzerindeki etkilerini incelemek amacıyla üç çalışma seti gerçekleştirilmiştir. Birinci, ikinci ve üçüncü çalışma setlerinde mikrodalgada kurutma süresi sırasıyla 150, 350 ve 600 s değerlerinde sabitlenerek mikrodalga gücü her üç sürede de 100, 180 ve 300 W seçilerek kurutma gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.16'da verilmektedir.

İkinci aktif bölge için Şekil 4.16 (a, b, c) incelendiğinde, 150, 350 ve 600 s'de gerçekleştirilen mikrodalga kurutma işlemlerinde mikrodalga gücü 100 W'tan önce 180W ve sonrasında 300 W'a çıkarılmasıyla ortalama aktivasyon enerjilerinde değişimler olduğu gözlenebilir. 150 s'de sabitlenen kurutma işlemlerinde gücün 100 W'tan 180 W'a arttırılması ile FWO, Starink ve Friedman yöntemlerinden hesaplanan ortalama aktivasyon enerjilerindeki artış sırasıyla %11,9 (118,5 kJ/mol → 132,6 kJ/mol), %12,8 (115,3 kJ/mol → 130,1 kJ/mol) ve %16,7 (117,3 kJ/mol → 136,9 kJ/mol) olarak hesaplanmıştır. Yine 150 s'de sabitlenen mikrodalga kurutma işlemlerinde gücün 180 W'tan 300 W'a çıkartılması ile FWO, Starink ve Friedman

yöntemlerinden hesaplanan ortalama aktivasyon enerjilerindeki azalışlar sırasıyla %5,3 (132,6 kJ/mol $\rightarrow$ 125,6 kJ/mol), %5,7 (130,1 kJ/mol $\rightarrow$ 122,7 kJ/mol) ve %11,2 (136,9 kJ/mol $\rightarrow$ 121,5 kJ/mol) olmuştur. 350 s'de sabitlenen kurutma işlemlerinde gücün 100 W'tan 180 W'a arttırılması ile FWO, Starink ve Friedman yöntemlerinden hesaplanan ortalama aktivasyon enerjilerindeki artış sırasıyla %1,6 (134,3 kJ/mol $\rightarrow$ 136,4 kJ/mol), %1,7 (131,9 kJ/mol $\rightarrow$ 134,2 kJ/mol) ve %2,2 (134,2 kJ/mol $\rightarrow$ 137,2 kJ/mol) olarak hesaplanmıştır. Yine 350 s'de sabitlenen mikrodalga kurutma işlemlerinde gücün 180 W'tan 300 W'a çıkartılması ile FWO, Starink ve Friedman yöntemlerinden hesaplanan ortalama aktivasyon enerjilerindeki azalışlar sırasıyla %14,1 (136,4 kJ/mol $\rightarrow$ 117,1 kJ/mol), %6,1 (134,2 kJ/mol $\rightarrow$ 126 kJ/mol) ve %4,4 (137,2 kJ/mol $\rightarrow$ 131,1 kJ/mol) olmuştur. 600 s'de sabitlenen kurutma işlemlerinde gücün 100 W'tan 180 W'a arttırılması ile FWO, Starink ve Friedman yöntemlerinden hesaplanan ortalama aktivasyon enerjilerindeki değişim sırasıyla -%1,6 (132,4 kJ/mol $\rightarrow$ 130,3 kJ/mol), -%1,7 (129,9 kJ/mol $\rightarrow$ 127,7 kJ/mol) ve %1,9 (127,6 kJ/mol $\rightarrow$ 130 kJ/mol) olarak hesaplanmıştır. Yine 600 s'de sabitlenen mikrodalga kurutma işlemlerinde gücün 180 W'tan 300 W'a çıkartılması ile FWO, Starink ve Friedman yöntemlerinden hesaplanan ortalama aktivasyon enerjilerindeki değişimler sırasıyla -%3,5 (130,3 kJ/mol $\rightarrow$ 125,7 kJ/mol), -%3,8 (127,7 kJ/mol $\rightarrow$ 122,8 kJ/mol) ve -%2,9 (130 kJ/mol $\rightarrow$ 126,2 kJ/mol) olmuştur.



Şekil 4.16: Mikrodalgayla kurutmada mikrodalga gücünün FWO, Starink ve Friedman yöntemleriyle hesaplanmış ikinci ve üçüncü aktif bölge ortalama aktivasyon enerjisi değerleri üzerindeki etkisi

Üçüncü aktif bölge için Şekil 4.16 (d, e, f) incelendiğinde, 150, 350 ve 600 s’de gerçekleştirilen mikrodalga kurutma işlemlerinde mikrodalga gücünün 100 W’tan önce 180W ve sonrasında 300 W’a çıkarılmasıyla ortalama aktivasyon enerjilerinde değişimler olduğu gözlenebilir. 150 s’de sabitlenen kurutma işlemlerinde gücün 100 W’tan 180 W’a arttırılması ile FWO, Starink ve Friedman yöntemlerinden hesaplanan ortalama aktivasyon enerjilerindeki değişimler sırasıyla %8,2 (132,2 kJ/mol → 143,1 kJ/mol), %8,9 (128,7 kJ/mol → 140,2 kJ/mol) ve %1,7 (134,1 kJ/mol → 136,4 kJ/mol) olarak hesaplanmıştır. Yine 150 s’de sabitlenen mikrodalga kurutma işlemlerinde gücün 180 W’tan 300 W’a çıkartılması ile FWO, Starink ve Friedman yöntemlerinden hesaplanan ortalama aktivasyon enerjilerindeki değişimler sırasıyla -%1 (143,1 kJ/mol → 141,7 kJ/mol), -%1 (140,2 kJ/mol → 138,8 kJ/mol)

ve %6,7 (136,4 kJ/mol $\rightarrow$ 145,5 kJ/mol) olmuştur. 350 s’de sabitlenen kurutma işlemlerinde gücün 100 W’tan 180 W’a arttırılması ile FWO, Starink ve Friedman yöntemlerinden hesaplanan ortalama aktivasyon enerjilerindeki artışlar sırasıyla %8,1 (153,4 kJ/mol $\rightarrow$ 165,9 kJ/mol), %8,7 (150,9 kJ/mol $\rightarrow$ 164,1 kJ/mol) ve %9,1 (154,4 kJ/mol $\rightarrow$ 168,5 kJ/mol) olarak hesaplanmıştır. Yine 350 s’de sabitlenen mikrodalga kurutma işlemlerinde gücün 180 W’tan 300 W’a çıkartılması ile FWO, Starink ve Friedman yöntemlerinden hesaplanan ortalama aktivasyon enerjilerindeki azalışlar sırasıyla %12,5 (165,9,1 kJ/mol $\rightarrow$ 145,2 kJ/mol), %13,3 (164,1 kJ/mol $\rightarrow$ 142,3 kJ/mol) ve %14,4 (168,5 kJ/mol $\rightarrow$ 144,2 kJ/mol) olmuştur. 600 s’de sabitlenen kurutma işlemlerinde gücün 100 W’tan 180 W’a arttırılması ile FWO, Starink ve Friedman yöntemlerinden hesaplanan ortalama aktivasyon enerjilerindeki azalışlar sırasıyla %1,6 (150,9 kJ/mol $\rightarrow$ 148,5 kJ/mol), %1,8 (148,3 kJ/mol $\rightarrow$ 145,7 kJ/mol) ve %3,5 (155,2 kJ/mol $\rightarrow$ 149,8 kJ/mol) olarak hesaplanmıştır. Yine 600 s’de sabitlenen mikrodalga kurutma işlemlerinde gücün 180 W’tan 300 W’a çıkartılması ile FWO, Starink ve Friedman yöntemlerinden hesaplanan ortalama aktivasyon enerjilerindeki değişimler sırasıyla -%2,2 (148,5 kJ/mol $\rightarrow$ 145,3 kJ/mol), -%2,3 (145,7 kJ/mol $\rightarrow$ 142,4 kJ/mol) ve %1,3 (149,8 kJ/mol $\rightarrow$ 151,8 kJ/mol) olmuştur.

Şekil 4.17’de ve Şekil 4.18’de mikrodalga gücünün FWO, Starink ve Friedman yöntemleriyle hesaplanan aktivasyon enerjilerine olan etkilerinin dönüşüm derecesi boyunca değişimleri sırasıyla ikinci ve üçüncü aktif bölge için verilmiştir. Bu grafiklerden görüldüğü gibi, FWO ve Starink integral metotları benzer sonuçlar sergilemekle birlikte, Friedman yöntemi diferansiyel bir yöntem olması nedeniyle deneysel gürültüye çok açıktır. Ortalama değerler her üç yöntemde de birbirleriyle uyum içinde olmasına rağmen, Friedman yöntemiyle dönüşüm derecesi bazında olan artış ve azalmalar grafikten gözlemlenebilmektedir.

Yukarıda yapılan açıklamalar ışığında gerek ikinci gerekse üçüncü aktif bölgeler için FWO, Starink ya da Friedman yöntemleri ile tüm sürelerde çalışılan mikrodalga gücünün ortalama aktivasyon enerjileri üzerindeki etkileri %1 ile %16,7 arasında değişmiştir. Uluslararası Isıl Analiz ve Kalorimetri Konfederasyonu Kinetik Komitesi (ICTAC - Kinetics Committee of the International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry) maksimum ve minimum aktivasyon

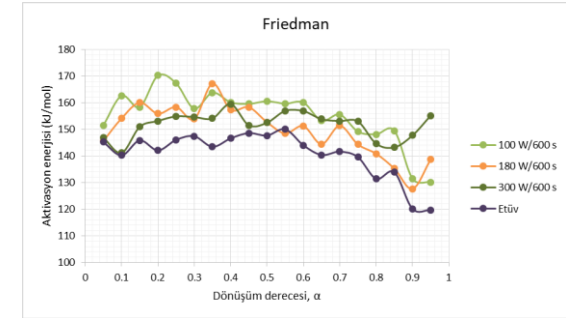
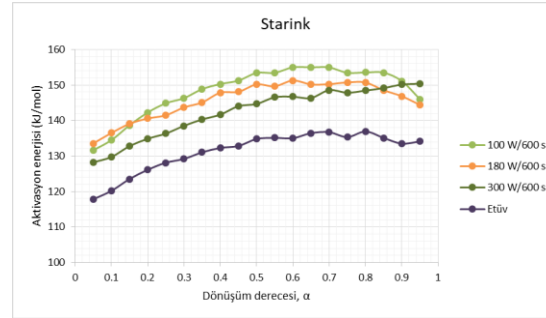
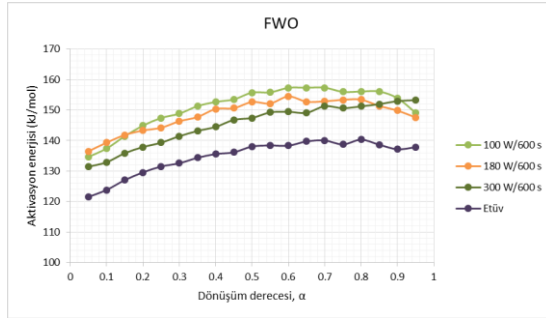
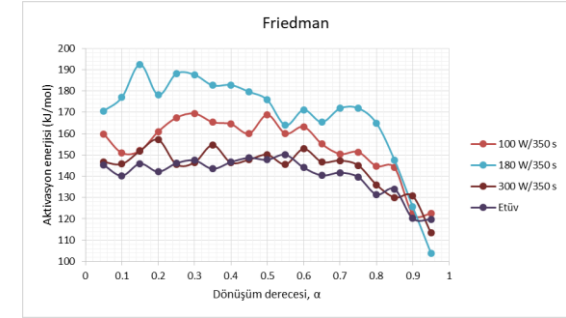
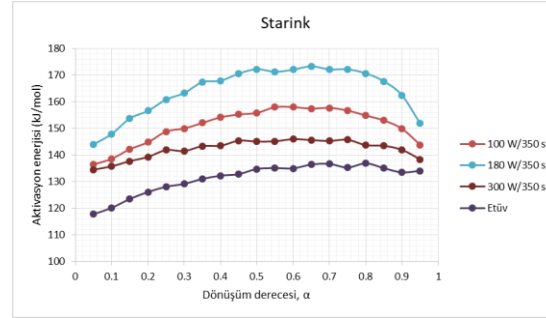
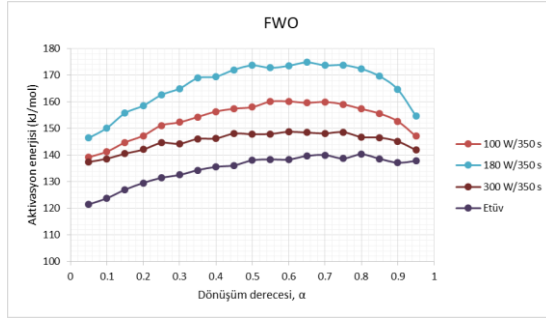
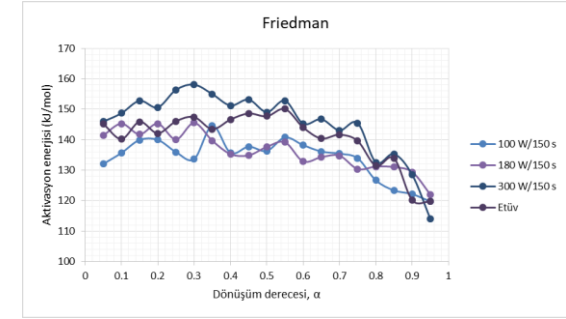
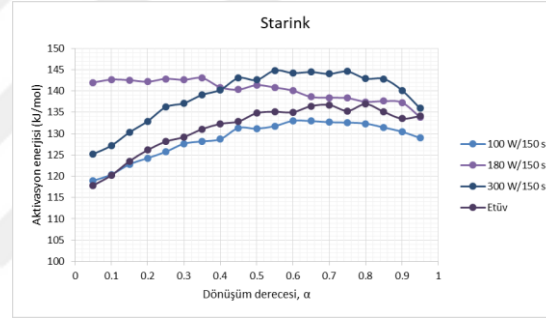
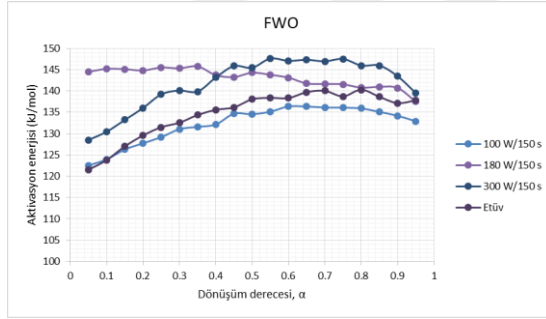
enerjisindeki değişimin ortalama aktivasyon enerjisinin %10-20'sinden küçük olması durumunda aktivasyon enerjisindeki değişimin önemsiz olduğunu belirtmiştir [160]. Bu nedenle, her ne kadar mikrodalga gücünün artmasıyla ortalama aktivasyon enerjisinde değişimler gözlene de, bu değişimler %20'den küçük olduğu için önemsiz kabul edilebilir. Bu nedenle, mikrodalga gücünün ortalama aktivasyon enerjisi değerleri üzerinde belirgin bir etkiye sahip olmadığı şeklindeki yorumlama daha uygun olacaktır.

Mikrodalgada kurutma süresinin ortalama aktivasyon enerjisine etkisi

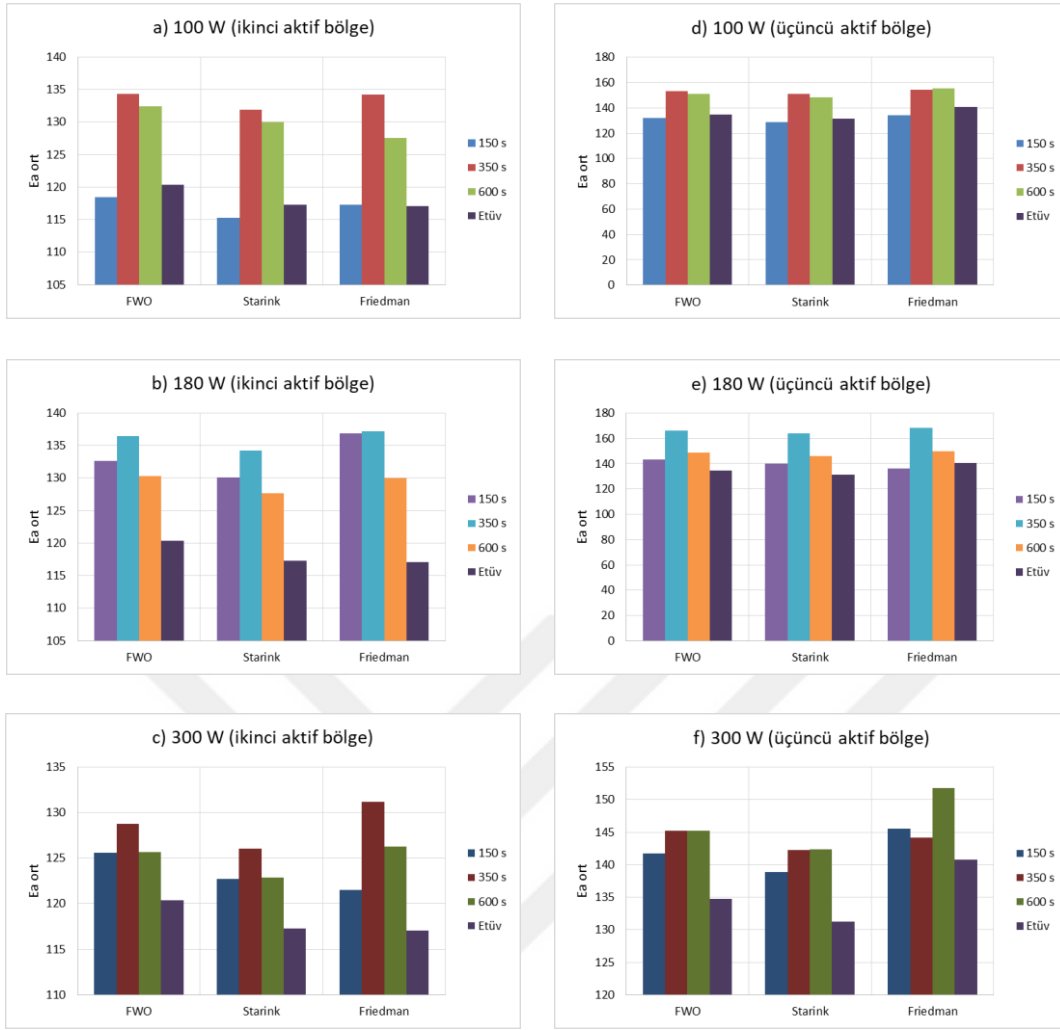
Mikrodalgada kurutma süresinin FWO, Starink ve Friedman yöntemleriyle hesaplanmış ikinci ve üçüncü aktif bölge ortalama aktivasyon enerjisi değerleri üzerindeki etkilerini incelemek amacıyla üç çalışma seti gerçekleştirilmiştir. Birinci, ikinci ve üçüncü çalışma setlerinde mikrodalga gücü sırasıyla 100, 180 ve 300 W değerlerinde sabitlenerek mikrodalgada kurutma süresi her üç güçte de 150, 350 ve 600 s değerlerinde çalışılarak kurutma gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.19'da verilmiştir.



Şekil 4.17: İkinci aktif bölgede mikrodalga gücünün aktivasyon enerjisine etkisinin dönüşüm derecesine göre değişimi



Şekil 4.18: Üçüncü aktif bölgede mikrodalga gücünün aktivasyon enerjisine etkisinin dönüşüm derecesine göre değişimi



Şekil 4.19: Mikrodalga kurutma süresinin FWO, Starink ve Friedman yöntemleriyle hesaplanmış ikinci ve üçüncü aktif bölge ortalama aktivasyon enerjisi değerleri üzerindeki etkisi

İkinci aktif bölge için Şekil 4.19 (a, b, c) incelendiğinde, 100, 180 ve 300 W'ta gerçekleştirilen mikrodalga kurutma işlemlerinde mikrodalgada kurutma süresi 150 s'den 350 s'ye çıkarıldığında ortalama aktivasyon enerjilerinde önce artış, 350 s'den 600 s'ye çıkışta ise ortalama aktivasyon enerjilerinde düşüş trendi gözlemlenebilir. 100 W'ta sabitlenen kurutma işlemlerinde sürenin 150 s'den 350 s'ye artırılması ile FWO, Starink ve Friedman yöntemlerinden hesaplanan ortalama aktivasyon enerjilerindeki artış sırasıyla %13,3 (118,5 kJ/mol $\rightarrow$ 134,3 kJ/mol), %14,4 (115,3 kJ/mol $\rightarrow$ 131,9 kJ/mol) ve %14,3 (117,4 kJ/mol $\rightarrow$ 134,2 kJ/mol) olarak hesaplanmıştır. Yine 100 W'ta sabitlenen mikrodalga kurutma işlemlerinde sürenin 350 s'den 600 s'ye çıkartılması ile FWO, Starink ve Friedman yöntemlerinden

hesaplanan ortalama aktivasyon enerjilerindeki azalışlar sırasıyla %1,4 (134,3 kJ/mol → 132,4 kJ/mol), %1,5 (131,9 kJ/mol → 129,9 kJ/mol) ve %4,9 (134,2 kJ/mol → 127,6 kJ/mol) olmuştur. 180 W'ta sabitlenen kurutma işlemlerinde sürenin 150 s'den 350 s'ye arttırılması ile FWO, Starink ve Friedman yöntemlerinden hesaplanan ortalama aktivasyon enerjilerindeki artış sırasıyla %2,9 (132,6 kJ/mol → 136,4 kJ/mol), %3,2 (130,1 kJ/mol → 134,2 kJ/mol) ve %0,2 (136,9 kJ/mol → 137,2 kJ/mol) olarak hesaplanmıştır. Yine 180 W'ta sabitlenen mikrodalga kurutma işlemlerinde sürenin 350 s'den 600 s'ye çıkartılması ile FWO, Starink ve Friedman yöntemlerinden hesaplanan ortalama aktivasyon enerjilerindeki azalışlar sırasıyla %4,5 (136,4 kJ/mol → 130,3 kJ/mol), %4,8 (134,2 kJ/mol → 127,7 kJ/mol) ve %5,2 (137,2 kJ/mol → 130 kJ/mol) olmuştur. 300 W'ta sabitlenen kurutma işlemlerinde sürenin 150 s'den 350 s'ye arttırılması ile FWO, Starink ve Friedman yöntemlerinden hesaplanan ortalama aktivasyon enerjilerindeki artış sırasıyla %2,5 (125,6 kJ/mol → 128,7 kJ/mol), %2,7 (122,7 kJ/mol → 126 kJ/mol) ve %7,9 (121,5 kJ/mol → 131,1 kJ/mol) olarak hesaplanmıştır. Yine 300 W'ta sabitlenen mikrodalga kurutma işlemlerinde sürenin 350 s'den 600 s'ye çıkartılması ile FWO, Starink ve Friedman yöntemlerinden hesaplanan ortalama aktivasyon enerjilerindeki azalışlar sırasıyla %2,3 (128,7 kJ/mol → 125,7 kJ/mol), %2,5 (126 kJ/mol → 122,8 kJ/mol) ve %3,7 (131,1 kJ/mol → 126,2 kJ/mol) olmuştur.

Üçüncü aktif bölge için Şekil 4.19 (d, e, f) incelendiğinde, 100 W'ta sabitlenen kurutma işlemlerinde sürenin 150 s'den 350 s'ye arttırılması ile FWO, Starink ve Friedman yöntemlerinden hesaplanan ortalama aktivasyon enerjilerindeki değişimlerin sırasıyla %16 (132,2 kJ/mol → 153,4 kJ/mol), %17,2 (128,7 kJ/mol → 150,9 kJ/mol) ve %15,1 (134,1 kJ/mol → 154,4 kJ/mol) olduğu belirlenmiştir. Yine 100 W'ta sabitlenen mikrodalga kurutma işlemlerinde sürenin 350 s'den 600 s'ye çıkartılması ile FWO, Starink ve Friedman yöntemlerinden hesaplanan ortalama aktivasyon enerjilerindeki değişimler sırasıyla -%1,6 (153,4 kJ/mol → 150,9 kJ/mol), -%1,7 (150,9 kJ/mol → 148,3 kJ/mol) ve %0,5 (154,4 kJ/mol → 155,2 kJ/mol) olmuştur. 180 W'ta sabitlenen kurutma işlemlerinde sürenin 150 s'den 350 s'ye arttırılması ile FWO, Starink ve Friedman yöntemlerinden hesaplanan ortalama aktivasyon enerjilerindeki değişimler sırasıyla %15,9 (143,1 kJ/mol → 165,9 kJ/mol), %17 (140,2 kJ/mol → 164,1 kJ/mol) ve %23,5 (136,4 kJ/mol → 168,5 kJ/mol) olarak hesaplanmıştır. Yine 180 W'ta sabitlenen mikrodalga kurutma

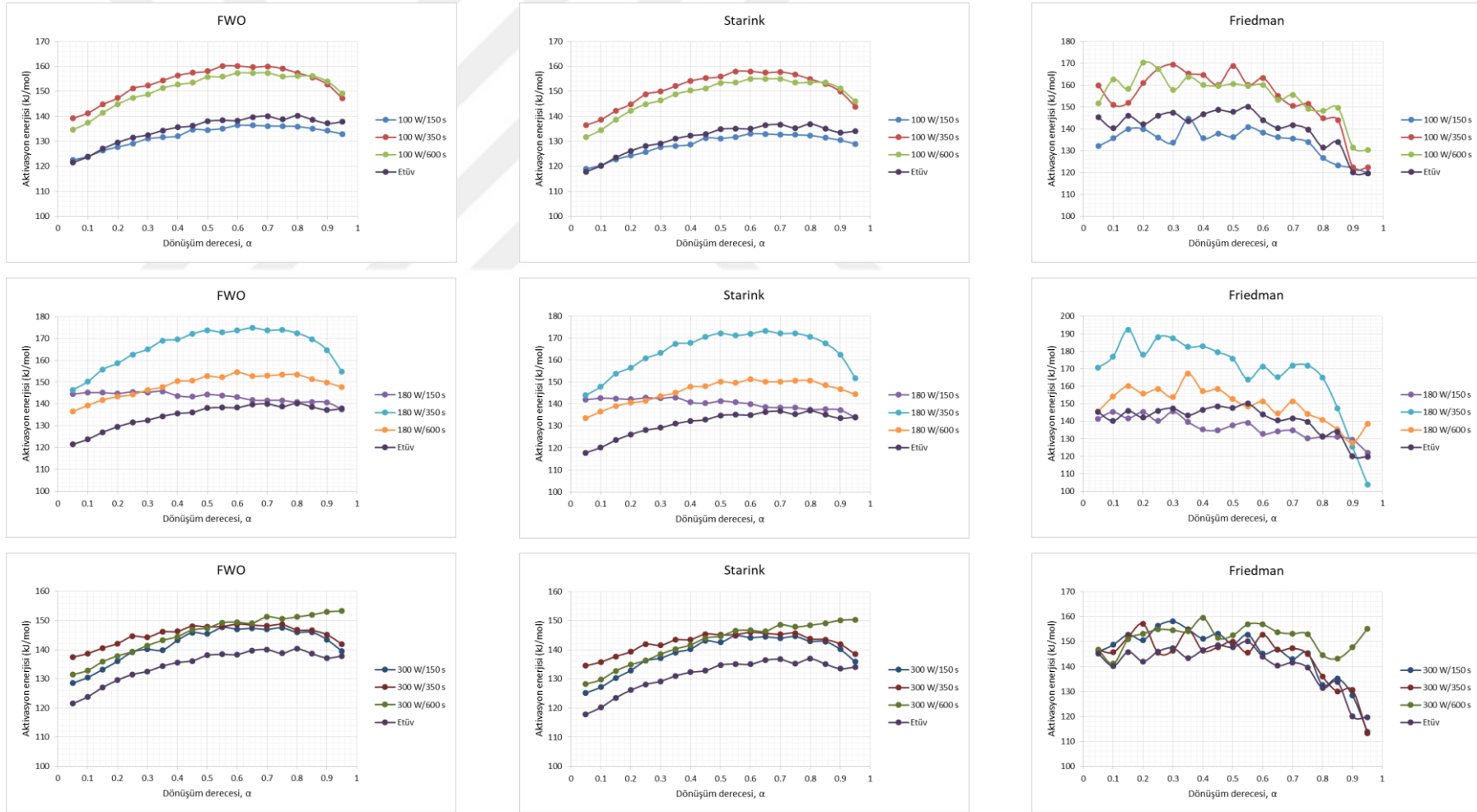
işlemlerinde sürenin 350 s'den 600 s'ye çıkartılması ile FWO, Starink ve Friedman yöntemlerinden hesaplanan ortalama aktivasyon enerjilerindeki değişimler sırasıyla -%10,5 (165,9 kJ/mol → 148,5 kJ/mol), -%11,2 (164,1 kJ/mol → 145,7 kJ/mol) ve -%11,1 (168,5 kJ/mol → 149,8 kJ/mol) olmuştur. 300 W'ta sabitlenen kurutma işlemlerinde sürenin 150 s'den 350 s'ye arttırılması ile FWO, Starink ve Friedman yöntemlerinden hesaplanan ortalama aktivasyon enerjilerindeki değişimler sırasıyla %2,5 (141,7 kJ/mol → 145,2 kJ/mol), %2,5 (138,8 kJ/mol → 142,3 kJ/mol) ve -%0,9 (145,5 kJ/mol → 144,2 kJ/mol) olarak hesaplanmıştır. Yine 300 W'ta sabitlenen mikrodalga kurutma işlemlerinde sürenin 350 s'den 600 s'ye çıkartılması ile FWO, Starink ve Friedman yöntemlerinden hesaplanan ortalama aktivasyon enerjilerindeki değişimler sırasıyla %0,07 (145,2 kJ/mol → 145,3 kJ/mol), %0,07 (142,3 kJ/mol → 142,4 kJ/mol) ve %5,3 (144,2 kJ/mol → 151,8 kJ/mol) olmuştur.

Şekil 4.20'de ve Şekil 4.21'de mikrodalga kurutma süresinin FWO, Starink ve Friedman yöntemleriyle hesaplanan aktivasyon enerjilerine olan etkilerinin dönüşüm derecesi boyunca değişimleri sırasıyla ikinci ve üçüncü aktif bölge için verilmiştir. Bu grafiklerde de, Friedman yönteminin deneysel gürültüye açık olduğu kolaylıkla görülebilmektedir. Her üç yöntemde de etüv numunesinin sonuçlarına en yakın olan mikrodalga numunesi 100 W/150 s koşullarındaki numunedir.

Yukarıda yapılan açıklamalar ışığında gerek ikinci gerekse üçüncü aktif bölgeler için FWO, Starink ya da Friedman yöntemleri ile tüm mikrodalga güçlerinde çalışılan kurutma süresinin ortalama aktivasyon enerjileri üzerindeki etkileri, Friedman yöntemi ile hesaplanan bir değer hariç, %0,07 ile %17,2 arasında değişmiştir. Uluslararası Isıl Analiz ve Kalorimetri Konfederasyonu Kinetik Komitesi (ICTAC - Kinetics Committee of the International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry) maksimum ve minimum aktivasyon enerjisindeki değişimin ortalama aktivasyon enerjisinin %10-20'sinden küçük olması durumunda aktivasyon enerjisindeki değişimin önemsiz olduğunu belirtmiştir [160]. Bu nedenle, her ne kadar kurutma süresinin artmasıyla ortalama aktivasyon enerjisinde değişimler gözlenirse de, bu değişimler %20'den küçük olduğu için önemsiz kabul edilebilir. Bu nedenle, mikrodalgada kurutma süresinin ortalama aktivasyon enerjisi değerleri üzerinde belirgin bir etkisinin olmadığı şeklinde yorumlanması daha doğru olacaktır.



Şekil 4.20: İkinci aktif bölgede mikrodalga kurutma süresinin aktivasyon enerjisine etkisinin dönüşüm derecesine göre değişimi



Şekil 4.21: Üçüncü aktif bölgede mikrodalga kurutma süresinin aktivasyon enerjisine etkisinin dönüşüm derecesine göre değişimi



5. SONUÇLAR

Bu çalışmada, endüstriyel biyokütle atık madde olan ve bir meyve suyu üretim firmasından temin edilerek gerek etüv gerekse çeşitli güç ve sürelerde mikrodalgayla kurutma işlemine tabi tutulan şeftali çekirdeklerinin piroliz prosesi üç farklı ısıtma hızında (10, 20 ve 40°C/dk) izotermal olmayan termogravimetrik analiz yöntemiyle incelenmiştir. Gerçekleştirilen deneysel çalışmalar etüv ve mikrodalga kullanılarak kurutulmuş şeftali çekirdeği piroliz proseslerinin nem ve düşük molekül ağırlıklı moleküllerin uzaklaştırıldığı birinci bölge, hemiselüloz ve kısmen selülozun ısıl bozunmaya uğradığı ikinci bölge, selülozun ısıl bozunmaya uğradığı üçüncü bölge ve ligninin ısıl olarak bozunduğu dördüncü bölgeden oluştuğunu göstermiştir. Aktif piroliz bölgeleri en yüksek kütle kaybı hızlarının gözlemlendiği ikinci ve üçüncü bölgeler olarak tespit edilmiştir.

Isıtma hızı arttıkça, etüv ve mikrodalgayla kurutulmuş şeftali çekirdeği aktif piroliz bölgelerinin karakteristik özellikleri olan bölge başlangıç sıcaklığı, bölge bitiş sıcaklığı, bölgedeki maksimum kütle kaybı ve maksimum kütle kaybının görüldüğü sıcaklık değerlerinin arttığı belirlenmiştir. Diğer yandan, bahsedilen bu karakteristik özellik değerlerinin etüv ya da farklı güç-sürelerde uygulanan mikrodalga kurutma yöntemine göre değişmediği; bir başka deyişle, kurutma tipinin (etüv ya da mikrodalga) ve mikrodalga kurutma özelliklerinin (güç ve süre) aktif bölge karakteristik özellikleri üzerinde etkili olmadığı tespit edilmiştir. 10°C/dk ısıtma hızında elde edilen sonuçlara göre aktif piroliz ~360°C’de gibi nispeten düşük bir sıcaklıkta sonlanmakta ve bu sıcaklıkta uçucu madde olarak, nem hariç %55,8 kütle kaybı gerçekleşmektedir. Bu değer, sıvı ürün üretimini hedefleyen hızlı piroliz proseslerinde 360°C piroliz sıcaklığında elde edilebilecek maksimum sıvı ürün veriminin, oluşan uçucuların bir kısmının oda sıcaklığında yoğunlaşmayan gazlar olabileceği göz önüne alınırsa, %55,8 değerine ulaşamayacağını işaret etmektedir.

Etüv ve mikrodalgayla kurutulan tüm şeftali çekirdeği piroliz proseslerinin aktif piroliz bölgelerine ait aktivasyon enerjileri model içermeyen (modele bağlı olmayan) üç farklı kinetik yöntemle (FWO, Starink ve Friedman) hesaplanmıştır. Üç yöntemden de etüv ve mikrodalgayla kurutulan şeftali çekirdeklerinin ikinci ve üçüncü aktif piroliz bölgeleri için hesaplanan ortalama aktivasyon enerji ve dönüşüm bazındaki aktivasyon enerji değerleri birbiriyle uyum içindedir. Bu durum, çalışma

kapsamında yapılan kinetik hesaplamaların güvenilirliğini ortaya koymaktadır. Aktif bölgeler için FWO, Starink ve Friedman yöntemleriyle hesaplanan dönüşüm bazındaki aktivasyon enerjileri için minimum ve maksimum değerlerin arasındaki farkın ortalama değere oranı %20'yi aşmadığından ikinci ve üçüncü bölgelerdeki dönüşüm bazındaki aktivasyon enerjisindeki değişimlerin önemsiz olduğu belirlenmiştir. Bu nedenle, ikinci ve üçüncü aktif bölgelerin tek basamaklı kinetik model yaklaşımına uygun olduğu gösterilmiştir. Ayrıca, kurutma tipi (etüv ya da mikrodalga), uygulanan mikrodalga gücü ve mikrodalgayla kurutma sürelerinin ikinci ve üçüncü aktif piroliz bölgeleri ortalama aktivasyon enerjileri üzerinde etkisi olmadığı tespit edilmiştir. Aktif bölgeler için hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri şeftali çekirdeklerinin temel organik bileşenleri olan hemiselüloz, selüloz ve lignin için literatürde rapor edilmiş olan aktivasyon enerjisi değer aralıklarına denk düşmektedir.

Şeftali çekirdekleri piroliz prosesi ile değerli ve sürdürülebilir enerji kaynağı olarak değerlendirilme potansiyeline sahiptir. Mevcut çalışma, ilgili piroliz proseslerinin tasarlanmasında kullanılacak parametrelerin önemli bir kısmını sağlayarak katkıda bulunmaktadır.

KAYNAKLAR

- [1] P. Weiland, Biogas production: current state and perspectives, *Applied Microbiology and Biotechnology*. 85 (2010) 849-860
- [2] G. Q. Chen, X. F. Wu, Energy overview for globalized world economy: Source, supply chain and sink, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 69 (2017) 735-749
- [3] F. Ateş, A. E. Pütün, E. Pütün, Fixed bed pyrolysis of *Euphorbia rigida* with different catalysts, *Energy Conversion and Management*. 46 (2005) 421-432
- [4] E. Koç, K. Kaya, Enerji kaynakları: Yenilenebilir enerji durumu, *Mühendis ve Makina*, 56 (2015) 36-47
- [5] K. Sriragan, L. Akawi, M. Moo-Young, C. P. Chou, Towards sustainable production of clean energy carriers from biomass resources, *Applied Energy* 100 (2012) 172-186
- [6] F. Karaosmanoğlu, E. Çukuroğlu, Pyrolysis of rapeseed cake, *Energy Sources* 23 (2001) 377-382
- [7] M. Topal, E. I. Arslan, Biyokütle enerjisi ve Türkiye, VII. Ulususal Temiz Enerji Sempozyumu, 17-19 Aralık 2008, İstanbul, Türkiye
- [8] C. Di Blasi, Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis, *Progress in Energy and Combustion Science* 34 (2008) 47-90
- [9] F. Suarez-Garcia, A. Martinez-Alonso, J. M. D. Tascon, Pyrolysis of apple pulp: Effect of operation conditions and chemical additives, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 62 (2002) 93-109
- [10] A. Olgun, Bazı biyokütlelerin pirolizi ve piroliz ürünlerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, 2005
- [11] J. M. Encinar, J. F. Gonzales, J. Gonzalez, Fixed-bed pyrolysis of cynara cardunculus L. Product yields and compositions, *Fuel Processing Technology* 68 (2000) 209-222
- [12] E. Pütün, B. B. Uzun, A. E. Pütün, Fixed-bed catalytic pyrolysis of cotton-seed cake: Effect of pyrolysis temperature, natural zeolite content and sweeping gas flow rate, *Bioresource Technology* 97 (2006) 701-710
- [13] S. Şensöz, D. Angın, Pyrolysis of safflower (*Charthamus thinctorius* L.) seed press cake in a fixed-bed reactor: Part 2. Structural characterization of pyrolysis bio-oil, *Bioresource Technology* 99 (2008) 5498-5504

- [14] O. Onay, O. M. Koçkar, Pyrolysis of rapeseed in a free fall reactor for production of bio-oil, *Fuel* 85 (2006) 1921-1928
- [15] K. Cheng, W. T. Winter, A. J. Stipanovic, A modulated-TGA approach to the kinetics of lignocelulosic biomass pyrolysis/combustion, *Polymer Degradation and Stability* 97 (2012) 1606-1615
- [16] J. E. White, W. J. Catallo, B. L. Legendre, Biomass pyrolysis kinetic: A comparative critical review with relevant agricultural residue case studies, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 91 (2011) 1-33
- [17] S. Bağder Elmacı, Lignoselülozik biyokütleden biyoetanol üretimi sırasında ön işlem koşullarını etanol verimine etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, 2015
- [18] S. S. Hassan, G. A. Williams, A. K. Jaiswal, Emerging technologies for the pretreatment of lignocellulosic biomass, *Bioresources Technology* 262 (2018) 310-318
- [19] H. Li, Y. Qu, Y. Yang, S. Chang, J. Xu, Microwave irradiation- A green and efficient way to pretreat biomass, *Bioresources Technology* 199 (2015) 34-41
- [20] A. Aguilar-Reynosa, A. Romani, R. M. Rodriguez-Jasso, C. N. Aguilar, Microwave heating processing as alternative of pretreatment in second-generation biorefinery: An overview, *Energy Conversion and Management* 136 (2017) 50-65
- [21] S. Engizdeniz, F. Çukur, İzmir ili Kemalpaşa ilçesinde şeftali üretiminin teknik ve ekonomik analizi üzerine bir araştırma, *Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi* 40 (2003) 65-72
- [22] N. Ercan, İ. Özkarakas, Ege Bölgesine uygun bazı şeftali ve nektarin çeşitleri, *Ege Tarımsal Araştırma Enstitüsü Dergisi* 13 (2003) 17-31
- [23] G. Çiçek, S. K. Sümer, C. Ö. Egesel, S. M. Say, Şeftali ağacı budama artık potansiyelinin hesaplanmasına yönelik katsayının belirlenmesi, *ÇOMÜ Ziraat Fakültesi Dergisi*, 7 (2019) 299-305
- [24] P. Manara, D. Vamvuka, S. Sfakiotakis, C. Vanderghem, A. Richel, A. Zbaniotou, Mediterranean agri-food processing wastes pyrolysis after pretreatment and recovery of precursor materials: A TGA-based kinetic modelling study, *Food Research International*, 73 (2015) 44-51
- [25] C. M. S. da Silva, A. C. O. Carneiro, B. R. Vital, C. G. Figueiro, L. F. Fialho, M. A. Magalhaes, A. G. Carvalho, W. L. Candido, Biomass torrefaction for energy purposes- Definitions and an overview of challenges and opportunities in Brazil, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 82 (2018) 2426-2432
- [26] Y. Y. Tye, K. T. Lee, W. N. W. Abdullah, C. P. Leh, The word availability of non-wood lignocellulosic biomass for the production of cellulosic biomass ethanol and potential pretreatments for the enhancement of enzymatic

saccharification, Renewable and Sustainable Energy Reviews 60 (2016) 155-172

- [27] A. Muscat, E. M. de Olde, I. J. M. de Boer, R. Ripoll-Bosch, The battle for biomass: A systematic review of food-feed-fuel competition, Global Food Security 25 (2020) 100330
- [28] R. Kanianska, M. Kizakova, J. Makovnikova, Quantification of present and past biomass productivity as a support to effective biomass management, Journal of Environmental Planning and Management 59 (2015) 1456-1472
- [30] S. Karayılmazlar, N. Saraçoğlu, Y. Çabuk, R. Kurt, Biyokütlenin Türkiye’de enerji üretiminde değerlendirilmesi, 13 (2011) 63-75
- [31] G. Kanmaz, Biyokütlenin katalitik pirolizi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, 2011
- [32] G. Değirmen, Biyokütle ve linyit hızlı pirolizini etkileyen parametrelerin deney tasarım yöntemi ile optimizasyonu ve elde edilen ürünlerin karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, 2012
- [33] Ş. Alayont, Biyokütleye uygulanan ön işlemlerin piroliz ürünleri üzerine etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Aksaray Üniversitesi, 2019
- [34] S. I. Voicu, V. K. Thakur, Aminopropyltriethoxysilane as a linker for cellulose based functional materials: New horizons and future challenges, Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry 30 (2021) 100480
- [35] X. He, W. Lu, C. Sun, H. Khalesi, A. Mata, R. Andaleeb, Y. Fang, Cellulose and cellulose derivatives: Different colloidal states and food-related applications, Carbohydrate Polymers 255 (2021) 117334
- [36] S. Ventara-Cruz, A. Tecante, Nanocellulose and microcrystalline cellulose from agricultural waste: Review on isolation and application as reinforcement in polymeric matrices 118 (2021) 106771
- [37] N. Ghimire, R. Bakke, W.H. Bergland, Liquefaction of lignocellulosic biomass for methane production: A review, Bioresource Technology 332 (2021) 125068
- [38] F. M. Girio, C. Fonseca, F. Carvalheiro, L. C. Duarte, S. Marques, R. Bogel Lukasik, Hemicelluloses for fuel ethanol: A review, Bioresource Technology 101 (2010) 4775-4800
- [39] M. F. Qaseem, H. Shaheen, A. Wu, Cell wall hemicellulose for sustainable industrial utilization, Renewable and Sustainable Energy Reviews 144 (2021) 110996
- [40] A. A. Houfani, N. Anders, A. C. Spiess, P. Baldrian, S. Benallaoua, Biomass and Bioenergy 134 (2020) 105481

- [41] J. A. Poveda-Giraldo, J. C. Solarte- Toro, C. A. C. Alzate, The potential use of lignin as a platform product in biorefineries: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 138 (2021) 110688
- [42] D. R. Lobato-Peralta, E. Duque-Brito, H. I. Villafan-Vidales, A. Longoria, P. J. Sebastian, A. K. Cuentas-Gallegas, C. A. Arancibia-Bulnes, P. U. Okoye, A review on trends in lignin extraction and valorization of lignocellulosic biomass for energy applications 293 (2021) 126123
- [43] P. McKendry, Energy production from biomass (part 1): overview of biomass, *Bioresource Technology*, 83 (2002) 37-46
- [44] Y. Niu, Y. Lv, Y. Lei, S. Liu, Y. Liang, D. Wang, S. Hui, Biomass torrefaction: properties applications, challenges and economy, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 115 (2019) 109395
- [45] Y. Niu, Y. Lv, Y. Lei, S. Liu, Y. Liang, D. Wang, S. Hui, Biomass torrefaction: properties applications, challenges and economy, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 115 (2019) 109395
- [46] V. Thangarasu, R. Anand, Physicochemical fuel properties and tribological behavior of aegle marmelos correa biodiesel, *Advances in Eco-Fuels for a Sustainable Environment*, Woodhead Publishing Series in Energy, Tiruchirappalli, India, 2019, pp. 309-336
- [47] M. Asadullah, Barriers of commercial power generation using biomass gasification gas: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 29 (2014) 201-215
- [48] T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, Dünya ve Türkiye enerji ve tabii kaynaklar görünümü, Strateji Geliştirme Başkanlığı 15 (2017)
- [49] E. Önal, R. Z. Yarbay, Türkiye’de yenilenebilir enerji kaynakları potansiyeli ve geleceği, *İstanbul Ticaret Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi* 18 (2010) 77-96
- [50] E. T. Karagöl, İ. Kavaz, Dünya’da ve Türkiye’de yenilenebilir enerji, 197 (2017)
- [51] G. Bengisu, Alternatif yakıt kaynağı olarak biyoetanol, *Alınları Ziraat Bilimler Dergisi* 27 (2014) 43-52
- [52] N. Koçer, A. Ünlü, Doğu Anadolu bölgesinin biyokütle potansiyeli ve enerji üretimi, *Fırat Üniversitesi Doğu Araştırmaları Dergisi* 5 (2007) 175-181
- [53] M. Demir, Kars ilinin biyokütle enerji potansiyeli ve kullanılabilirliği, *Türk Coğrafya Dergisi* 68 (2017) 31-41
- [54] T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, Dünya ve Türkiye enerji ve tabii kaynaklar görünümü, Strateji Geliştirme Başkanlığı 15 (2017)

- [55] T. Ersöz, M. N. Türkoğlu Elitaş, F. Ersöz, OECD ülkelerinde biyokütle enerji üretiminin çok boyutlu ölçekleme analizi ile incelenmesi, TÜBAV Bilim Dergisi 8 (2015) 1-11
- [56] A. Bansal, P. Illukpitiya, F. Tegegne, S. P. Singh, Energy efficiency of ethanol production from cellulosic feedstock, Renewable and Sustainable Energy Reviews 58 (2016) 141-146
- [57] Dünya Enerji Konseyi, BP: Dünya Enerji Raporu, 2020
- [58] C. Leibensperger, P. Yang, Q. Zhao, S. Wei, X. Cai, The synergy between stakeholders for cellulosic biofuel development: Perspectives, opportunities and barriers, Renewable and Sustainable Energy Reviews 137 (2021) 110613
- [59] B. İllez, Türkiye'nin enerji görünümü, TMMOB Makine Mühendisleri Odası Oda Raporu, Ankara, 2020, pp. 317-345
- [60] Y. Li, L. W. Zhou, R. Z. Wang, Urban biomass and methods of estimating municipal biomass resources, Renewable and Sustainable Energy Reviews 80 (2017) 1017-1030
- [61] H. Long, X. Li, H. Wang, J. Jia, Biomass resources and their bioenergy potential estimation: A review, Renewable and Sustainable Energy Reviews 26 (2013) 344-352
- [62] K. Ullah, V. K. Sharma, S. Dhingra, G. Bracia, M. Ahmad, S. Sofia, Assessing the lignocellulosic biomass resources potential in developing countries: A critical review, Renewable and Sustainable Energy Reviews 51 (2015) 682-698
- [63] M. Tolay, A. Waterschoot, Sürdürülebilir enerji üretiminde biyokütle kullanımı, Küresel İklim Değişikliği, Çevre ve Enerji II. Uluslararası Sempozyumu, 2018, Aydın, Türkiye
- [64] S. K. Sümer, Y. Kavdır, G. Çicek, Türkiye'de tarımsal ve hayvansal atıklardan biyokömür üretim potansiyelinin belirlenmesi, KSÜ Doğa Bilimleri Dergisi 19 (2016) 379-387
- [65] E. Deniz, G. Yeşilören, N. Özdemir, A. İşçi, Türkiye'de gıda endüstrisi kaynaklı biyokütle ve biyoyakıt potansiyeli, Gıda, 40 (2015) 47-54
- [66] H. Şenol, E. A. Elibol, Ü. Açikel, M. Şenol, Türkiye'de biyogaz üretimi için başlıca biyokütle kaynakları, BEÜ Fen Bilimler Dergisi 612 (2017) 81-92
- [67] B. Yeşilkaya, Niğde ilinde tarla bitkileri üretiminde kaynaklanan biyokütle enerji potansiyelinin belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, 2017
- [68] H. Vural, Ş. Turhan, Bursa ilinde şeftali üretiminin ekonometrik analizi, U. Ü. Ziraat Fakültesi Dergisi 25 (2011) 1-6

- [69] S. Alan, Şeftali çekirdeğini kabuğundan üretilen karbon destek maddesinin özellikleri üzerine farklı karbonizasyon şartlarının etkisi, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, 2019
- [70] H. Wu, J. Shi, S. Xue, Y. Kakuda, D. Wang, Y. Jiang, X. Ye, Y. Li, J. Subramanian, Essential oil extracted from peach (*Prunus persica*) kernel and its physicochemical and antioxidant properties, *LWT-Food Science and Technology* 44 (2011) 2032-2039
- [71] E. Monteiro, T. M. Ismail, A. Ramos, M. Abd El-Salam, P. Brito, A. Rouboa, Experimental and modeling studies of Portuguese peach stone gasification on an autothermal bubbling fluidized bed pilot plant, *Energy* 142 (2018) 862-877
- [72] Z. Yıldız Uzun, Tavuk çiftliğinin atıklarının pirolizden biyokömür üretiminin optimizasyonu ve uygulama alanlarının araştırılması, Doktora Tezi, Hitit Üniversitesi, 2020
- [73] Ş. Taşar, F. Kaya, A. Özer, Yer fıstığı kabuğunun farklı izotermal şartlarda pirolizi ve kinetik parametrelerin belirlenmesi üzerine bir çalışma, *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi* 21 (2015) 306-313
- [74] H. Ünal, Türkiye'deki ceviz artıklarının enerji potansiyeli ve değerlendirme olanakları, *Bahçe*, 34 (2005) 205-216
- [75] Ş. Çemrek, Kayısı çekirdeği ve kestane kabuklarının alternatif enerji kaynağı olarak değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, 2011
- [76] M. H. Özyurtkan, Melez kavağın karbonizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, 2006
- [77] B. Bay, Çeşitli bitkisel atıkların karbonizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, 2005
- [78] İ. Üçgül, G. Akgül, Biyokütle Teknolojisi, *Yekarum Dergisi* 1 (2010) 3-11
- [79] TMMOB Oda Raporu, Yenilenebilir Enerji Kaynakları
- [80] A. K. Seyhan, A. Badem, Erzincan ilindeki hayvansal atıkların biyogaz potansiyelinin araştırılması, *Akademik Platform Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi* 611 (2018) 25-35
- [81] E. Atabay, Ceviz kabuklarının yenilenebilir enerji kaynağı olarak değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, 2001
- [82] O. Kazaz, Biomass energy potential of Turkey, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, 2018
- [83] P. McKendry, Energy production from biomass (part 2): conversion Technologies, *Bioresource Technology* 83 (2002) 47-54

- [84] E. Gürleyik, Fosil Kaynakların yağlı tohumlar ile birlikte pirolizi ve ürünlerin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, 2006
- [85] Y. Özay, H. Ateş, F. Taner, Biyokütle Dönüşüm Süreçleri, II. Uluslararası Çevre ve Ahlak Sempozyumu, 2014, Adıyaman, Türkiye
- [86] A. Kumar, N. Kumar, P. Baredar, A. Shukla, A review on biomass energy resources, potential, conversion and policy in India, Renewable and Sustainable Energy Reviews 45 (2015) 530-539
- [87] M. S. Budak, Biyokütleden hızlı piroliz yöntemi ile biyoyakıt eldesi, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, 2017
- [88] M. A. Dayıoğlu, Biyokütleden sürdürülebilir biyoyakıt üretimi: Biyorafineri yaklaşımı, Tarım Makinaları Bilimi Dergisi 9 (2013) 313-320
- [89] B. E. Tiftik, Çay fabrikası atığının piroliz ürünlerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, 2006
- [90] A. D. Mazlum, Pamuk saplarının pirolizi ve sıvı ürünün incelenmesi, Yüksek Lisans, 1998
- [91] Ç. Açıkgöz, Ketten tohumunun alternatif enerji kaynağı olarak incelenmesi, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, 2001
- [92] E.A. Gümülügil, Taş kömürü ve biyokütlenin katalitik birlikte pirolizi, Yüksek Lisans Tezi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, 2016
- [93] T. Kan, V. Strezov, T.J. Evans, Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effect of pyrolysis parameters, Renewable and Sustainable Energy Reviews 57 (2016) 1126-1140
- [94] A. T. Hoang, H. C. Ong, I. M. R. Fattah, C. T. Chong, C. C. Cheng, R. Sakthivel, Y. S. Ok, Progress on the lignocellulosic biomass pyrolysis for fuel production toward environmental sustainability, Fuel Processing Technology 223 (2021) 106997
- [95] P. Das, C .V .P., T. Mathimani, A. Pugazhendhi, A comprehensive review on the factors affecting thermochemical conversion efficiency of algal biomass to energy, Science of the Total Environment 76 (2021) 144213
- [96] S. Pourkarimi, A. Hallajisani, A. Alizadehdakhel, A. Nouralishahi, Biofuel production through micro- and macroalgae pyrolysis- A review of pyrolysis methods and process parameters, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 142 (2019) 104599
- [97] F. Özen, Kömür ve atık pamuk yağının birlikte pirolizi ile elde edilen sıvı yakıtın dizel motorlarda kullanılabilirliği, Yüksek Lisans Tezi, Bartın Üniversitesi, 2014

- [98] M. R. Islam, M. Parveen, H. Haniu, Properties of sugarcane waste-derived bio oils obtained by fixed-bed fire-tube heating pyrolysis, *Bioresource Technology* 101 (2010) 4162-4168
- [99] M. M. Hasan, M. G. Rasul, M. M. K. Khan, N. Ashwath, M. I. Jahirul, Energy recovery from municipal solid waste using pyrolysis technology: A review on current status and developments, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 145 (2021) 111073
- [100] J. Lu, Y. Chang, C. Poon, D. Lee, Show pyrolysis of municipal solid waste (MSW): A review, *Bioresource Technology* 312 (2020) 123615
- [101] A. T. Sipra, N. Gao, H. Sarwar, Municipal solid waste (MSW) pyrolysis for biofuel production: A review of effects of MSW components and catalysts, *Fuel Processing Technology* 175 (2018) 131-147
- [102] K. Cen, Y. Chi, F. Wang, Challenges of power engineering and environment, H. Yu, Y. Liu, W. Dang, W. Li, *Experimental Study on the Biomass Flash Pyrolysis*, Springer, Berlin, 2007, pp. 1152-1154
- [103] O. Azata, A. O. Ayeni, O. Agboola, F. B. Elehinafe, A review on the sustainable energy generation from the pyrolysis of coconut biomass, *Scientific African* 13 (2021) e00909
- [104] G. Özsin, Termal analiz ile birleştirilmiş spektral yöntemlerin kullanımı ile biyokütle pirolizinin incelenmesi, *BAUN Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 20 (2018) 315-329
- [105] A. O. Adıgüzel, Lignoselülozik materyallerden biyoetanol üretimi için kullanılan ön-muamele ve hidroliz yöntemleri, *SAÜ Fen Bilimleri Dergisi* 17 (2013) 381-397
- [106] S. K. Bhatia, S. S. Jagtap, A. A. Bedekar, R. Kant Bhatia, A. K. Patel, D. Pant, J. R. Banu, C. V. Rao, Y. Kim, Y. Yang, Recent developments in pretreatment Technologies on lignocellulosic biomass: Effect of key parameters, technology 300 (2020) 122724
- [107] R. Çalışkan, S. Yağcı, D. Sutay Kocabaş, Lignoselülozik biyokütlenin ekstrüzyon ile ön işlemi ve enzimatik yolla ksilooligosakkarit üretimi, *KMÜ Mühendislik ve Doğa Bilimleri Dergisi* 1 (2019) 156-171
- [108] C. L. Yiin, K. L. Yap, A. Z. E. Ku, B. L. F. Chin, S. S. M. Lock, K. W. Cheah, A. C. M. Loy, Y. H. Chan, Recent advances in green solvents for lignocellulosic chloride (ChCl) based solvents, *Bioresource Technology* 333 (2021) 125195
- [109] H. Chen, J. Liu, X. Chang, D. Chen, Y. Xue, P. Liu, H. Lin, S. Han, A review on the pretreatment of lignocellulose for high-value chemicals, *Fuel Processing Technology* 160 (2017) 196-206

- [110] R. Sankaran, R. A. P. Cruz, H. Pakalapati, P. L. Show, T. C. Ling, W. Chen, Y. Tao, Recent advances in the pretreatment of microalgal and lignocellulosic biomass: A comprehensive review, *Bioresource Technology* 298 (2020) 122476
- [111] R. Omar, A. Idris, R. Yunus, K. Khalid, M.I.A. Isma, Characterization of empty fruit bunch for microwave- assisted pyrolysis, *Fuel* 90 (2011) 1536-1544
- [112] B. Kumar, N. Bhardwaj, K. Agrawal, V. Chaturvedi, P. Verma, Current perspective on pretreatment Technologies using lignocelulosic biomass: An emerging biorefinery concept, *Fuel Processing Technology*, 199 (2020) 106244
- [113] J. Luo, Z. Fang, R. L. Smith Jr., Ultrasound-enhanced conversion of biomass to biofuels, *Progress in Energy and Combustion Science* 41 (2014) 56-93
- [114] E. R. Taymaz, M.E. Uslu, Lignoselülozik biyokütlenin ön işlem yöntemleri, *MCBÜ Soma Meslek Yüksek Teknik Bilimler Dergisi* 2 (2019)29-31
- [115] V. B. Agbor, N. Cicek, R. Sparling, A. Berlin, D.B. Levin, Biomass pretreatment: Fundamentals toward application, *Biotechnology Advances* 29 (2011) 675-685
- [116] A. L. Woiciechowski, C. J. D. Neto, L. P. Souza Vandenberghe, D. P. Carvalho Neto, A. C. N. Sydney, L. A. J. Letti, S.G. Karp, L. A. Z. Torres, C. R. Soccol, Lignocellulosic biomass: Acid and alkaline pretreatments and their effect on biomass recalcitrance- Conventional processing and recent advances, *Bioresource Technology* 304 (2020) 122848
- [117] S. Fersiz, Biyokütleden biyoetanol üretimi için uygulanan ön hazırlık işlemleri, *Artvin Çoruh Üniversitesi Doğal Afetler ve Çevre Dergisi* 4 (2018) 56-62
- [118] E. B. Heggest, K. Syverud, K. Øyaas, Novel pretreatment pathways for dissolution of lignocellulosic biomass based on ionic liquid and low temperature alkaline treatment, *Biomass and Bioenergy* 93 (2016) 194-200
- [119] G. A. Aita, D. A. Salvi, M. S. Walker, Enzyme hyrolysis and ethanol fermentation of dilute ammonia pretreated energy cane, *Bioresource Technology* 102 (2011) 4444-4448
- [120] S. H. Mood, A. H. Golfeshan, M Tabatabaei, G. S. Jouzani, G. H. Najafi, M. Gholami, M. Ardjmand, Lignocellulosic biomass to bioethanol, A comprehensive review with a focus pretreatment, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 77 (2013) 77-93
- [121] E. Shirkavand, S. Baroutian, D. J. Gapes, B. R. Young, Combination of fungal and physicoche-mical process for lignocellulosic biomass pretreatment-A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 54 (2016) 217-234

- [122] Z. Wang, M. Zhu, M. Li, J. Wang, Q. Wei, R. Sun, Comprehensive evaluation of the liquid fraction during the hydrothermal treatment of rapeseed straw, *Bio-technology for Biofuels* 142 (2016)
- [123] H. Zhang, L. Han, H. Dong, An insight to pretreatment, enzyme adsorption and enzymatic hydrolysis of lignocellulosic biomass: Experimental and modeling studies, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 140 (2021) 110758
- [124] C. A. Flores- Gomez, E. M. E. Silva, C. Zhong, B. E. Dale, L. Costa Sousa, V. Balan, Conversion of lignocellulosic agave residues into liquid biofuels using an AFEX-based biorefinery, *Biotechnology for Biofuels* 11 (2018)
- [125] H. Mahmood, M. Moniruzzaman, T. Iqbal, M. J. Khan, Recent advances in the pretreatment of lignocellulosic biomass for biofuels and value-added products, *Green and Sustainable Chemistry* 20 (2019) 18-24
- [126] S. Tian, R. Zhao, Z. Chen, Review of the pretreatment and bioconversion of lignocellulosic biomass from wheat straw materials, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 91 (2018) 483-489
- [127] Y. Zheng, J. Zhao, F. Xu, Y. Li, Pretreatment of lignocellulosic biomass for enhanced biogas production, *Progress in Energy and Combustion Science* 42 (2014) 35-58
- [128] Y. Wang, D. Duan, Y. Lui, R. Ruan, G. Fu, L. Dai, Y. Zhou, Z. Yu, Q. Wu, Z. Zeng, Properties and pyrolysis behavior of moso bamboo sawdust after microwave-assisted acid pretreatment, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 120 (2018) 86-92
- [129] M. Ganesapillai, P. Manara, A. Zabaniotou, Effect of microwave pretreatment on pyrolysis of crude glycerol-olive kernel alternative fuels, *Energy Conversion and Management* 110 (2016) 287-295
- [130] S. E. Elaigwu, G. M. Greenway, Microwave-assisted hydrothermal carbonization of rapeseed husk: A strategy for improving its solid fuel properties, *Fuel Processing Technology*, 149 (2019) 305-312
- [131] Y. Wang, D. Duan, Y. Lui, R. Ruan, G. Fu, L. Dai, Y. Zhou, Z. Yu, Q. Wu, Z. Zeng, Properties and pyrolysis behavior of moso bamboo sawdust after microwave-assisted acid pretreatment, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 120 (2018) 86-92
- [132] J. Liang, X. Xu, Z. Yu, L. Chen, Y. Liao, X. Ma, Effect of microwave pretreatment on catalytic fast pyrolysis of pine sawdust, *Bioresource Technology* 293 (2019) 122080
- [133] Y. Huang, P. Chiveh, W. Kuan, S. Lo, Microwave pyrolysis of rice straw: Products, mechanism and kinetics, *Bioresource Technology* 142 (2013) 620-624

- [134] K. Li, Q. Jiang, G. Chen, L. Gao, J. Reng, Q. Chen, S. Koppala, M. Omran, J. Chen, Kinetic characteristics and microwave reduction behavior of walnut Shell-pyrolusite blends, *Bioresource Technology* 319 (2021) 124172
- [135] X. Zhao, M. Wang, H. Liu, L. Li, C. Ma, Z. Song, A microwave reactor for characterization of pyrolyzed biomass, *Bioresource Technology* 104 (2012) 673-678
- [136] B. Kaynak, H. Topal, A. T. Atimtay, Peach and apricot stone combustion in a bubbling fluidized bed, *Fuel Processing Technology* 86 (2005) 1175-1193
- [137] M. A. Saffe, M. E. Echegaray, G. D. Mazza, R. A. Rodriguez, Thermo gravimetric analysis of peach pits under inert and air atmosphere, *International Journal of Engineering Science and Innovative Technology* 3 (2014) 21-30
- [138] M. Echegaray, M. Saffe, C. Palacios, G. Mazza, R. Rodriguez, Thermogravimetric and kinetic analysis of different agro-industrial waste under nitrogen atmosphere, *International Journal of Engineering Innovation& Research* 4 (2015) 213-219
- [139] A. Gagliano, F. Nocera, F. Patania, M. Bruno, S. Scire, Kinetic of the pyrolysis process of peach and apricot pits by TGA and DTG analysis, *International Journal of Heat and Technology* 34 (2016) 553-560
- [140] A. Fernandez, A. Saffe, R. Pereyra, G. Mazza, R. Rodriguez, Kinetic study of regional agro-industrial wastes pyrolysis using non-isothermal TGA analysis, *Applied Thermal Engineering*, 106 (2016) 1157-1164
- [141] C. I. A. Ferreira, V. Calisto, E. M. Cuarda-Correa, M. Otero, H. Nadois, V. I. Esteves, Comparative valorisation of agricultural and industrial biowastes by combustion and pyrolysis, *Bioresources Technology* 218 (2016) 918-925
- [142] F. Anabel, R. Celia, M. German, R. Rosa, Determination of effective moisture diffusivity and thermodynamic properties variation of regional wastes under different atmospheres, *Case Studies in Thermal Engineering* 12 (2018) 248-257
- [143] A. Saffe, A. Fernandez, G. Mazza, R. Rodriguez, Prediction of regional agro industrial wastes characteristics by thermogravimetric analysis to obtain bioenergy using thermal process 3711 (2019) 544-557
- [144] J. H. Flynn, L. A. Wall, A quick, direct method for determination of activation energy from thermogravimetric data, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters*, 4 (1996) 323-328
- [145] T. Ozawa, A new method of analyzing thermogravimetric analiz, *Bulletin of the chemical society of Japon* 38 (1965) 1881-1886
- [146] Y. Rahib, B. Sarth, S. Bostyn, S. Bonnamy, T. Boushaki, J. Chaoufi, Non isothermal kinetic analysis of the combustion of argan shell biomass, *Materials Today: Proceedings* 24 (2020) 11-16

- [147] M. J. Starink, A new method for the derivation of activation energies from experiments performed at constant heating rate, *Thermochimica Acta* 288 (1996) 97-104
- [148] M. J. Starink, The determination of activation energy from linear heating rate experiments: a comparison of the accuracy of isoconversion methods, *Thermochimica Acta*, 404 (2003) 163-176
- [149] V. Mortezaeikia, O. Tavakoli, M.S. Khodaparasti, A review on kinetic study approach for pyrolysis of plastic wastes using thermogravimetric analysis, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 160 (2021) 105340
- [150] H. L. Friedman, Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry, application to a phenolic plastic, *Journal of Polymer Science: Part C* 6 (1964) 183-195
- [151] M. Li, L. Jiang, J. He, J. Sun, Kinetic triplet determination and modified mechanism function construction for thermo-oxidative degradation of waste polyurethane foam using conventional methods and distributed activation energy model method, *Energy* 17 (2019) 1-13
- [152] M.I. Jahirul, M.G. Rasul, A. A. Chowdhury, N. Ashwath, biofuels production through biomass pyrolysis —a technological review, 5(2012) 4952-5001
- [153] R. Garcia, C. Pizarro, A. G. Lavin, L. Bueno, Characterization of Spanish biomass wastes for energy use, *Bioresource Technology* 103 (2012) 249-258
- [154] F. Anabel, R. Celia, M. German, R. Rosa, Determination of effective moisture diffusivity and thermodynamic properties variation of regional wastes under different atmospheres, *Case Studies in Thermal Engineering* 12 (2018) 248-257
- [155] H. C. Ong, W. Chen, Y. Singh, Y. Y. Gan, C. Chen, P. L. Show, A state-of-the-art review on thermochemical conversion of biomass for biofuel production: A TGA-FTIR approach, *Energy Conversion and Management*, 209 (2020) 112634
- [156] O. Çırak, Fourier Transform infrared spektroskopisi (FTIR) ile sütte tür tayini yapılması, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, 2017
- [157] Z. Ceylan, Ş. Taşar, F. Kaya, A. Özer, Farklı biyoyakıt atıklarının alkali ön işlem etkinliklerinin incelenmesi, *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi* 8 (2020) 2296-2312
- [158] M. Kurtuluş, Lignoselülozik materyallerden termokatalitik işlemle suda çözündürülen polisakkaritlerin moleküler yapılarının incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, 2010
- [159] K. Açıkalın, Pyrolytic characteristics and kinetics of pistachio shell by thermogravimetric analysis, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 109 (2012) 227-235.

- [160] K. Açıkalın, G. Gözke, Thermogravimetric pyrolysis of onion skins: Determination of kinetic and thermodynamic parameters for devolatilization stages using the combinations of isoconversional and master plot methods, *Bioresource Technology* 342 (2021) 125936
- [161] D. Zhang, F. Wang, A. Zhang, W. Yi, Z. Li, X. Shen, Effect of pretreatment on chemical characteristic and thermal degradation behavior of corn stalk digestate: Comparison of dry and wet torrefaction, *Bioresource Technology*, 275 (2019) 239-246
- [162] A. Anca-Couce, Reaction mechanisms and multi-scale modelling of lignocellulosic biomass pyrolysis, *Progress in Energy and Combustion Science*, 53 (2016) 41-79
- [163] <https://www.epdk.gov.tr> 2021





ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Fatma Açacak

Lisans: Yalova Üniversitesi/ Kimya ve Süreç Mühendisliği

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

Bildiri:

[1] F. Açacak, K. Açıkalın, G. Gözke, Şeftali çekirdeğinin piroliz karakteristiğinin incelenmesi: ısıtma hızının ve mikrodalga ile kurutmanın etkileri, 14. ULUSAL KİMYA MÜHENDİSLİĞİ KONGRESİ, 10-12 Haziran 2021, Konya, Türkiye

