

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ**



**TERMAL ANALİZ, OPTİMİZASYON VE KATALİTİK HIZLI PİROLİZ İLE
PİRİNANIN ENERJİ POTENSİYELİNİN İNCELENMESİ**

**Balkıs YAHYAOUİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS**

HAZİRAN 2022

ANTALYA

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ**



**TERMAL ANALİZ, OPTİMİZASYON VE KATALİTİK HIZLI PİROLİZ İLE
PİRİNANIN ENERJİ POTANSİYELİNİN İNCELENMESİ**

**Balkıs YAHYAOUİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS**

HAZİRAN 2022

ANTALYA

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

**TERMAL ANALİZ, OPTİMİZASYON VE KATALİTİK HIZLI PİROLİZ İLE
PİRİNANIN ENERJİ POTENSİYELİNİN İNCELENMESİ**

**Balkıs YAHYAOUİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS**

**Bu tez Akdeniz Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Proje birimi tarafından
5735 nolu proje ile desteklenmiştir.**

HAZİRAN 2022

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TERMAL ANALİZ, OPTİMİZASYON VE KATALİTİK HIZLI PİROLİZ İLE
PİRİNANIN ENERJİ POTENSİYELİNİN İNCELENMESİ

Balkıs YAHYAOUİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS

Bu tez 21/06/2022 tarihinde jüri tarafından Oybirliği / Oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Hasan MERDUN (Danışman)

Prof. Dr. İsmail TOSUN

Doç. Dr. Aslı Seyhan ÇİĞGİN

ÖZET

TERMAL ANALİZ, OPTİMİZASYON VE KATALİTİK HIZLI PİROLİZ İLE PİRİNANIN ENERJİ POTENSİYELİNİN İNCELENMESİ

Balkıs YAHYAOUİ

Yüksek Lisans, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Hasan MERDUN

Haziran 2022; 70 sayfa

Bu çalışmada, pirina (OP) karakterize edilmiş ve enerji potansiyelini incelemek için hızlı piroliz ve katalitik hızlı piroliz işlemlerinde biyokütle olarak kullanılmıştır. OP, kömür ve bunların karışımlarının termal davranışı Thermogravimetric (TG)-Fourier Transform Kızılötesi Rezonans (FTIR) entegre sistemi kullanılarak incelenmiştir. OP'nin karakterizasyonu sırasında, pirinanın ön analizi, enerji kullanımında termal dönüşüm için çok uygun olan %4.23'lük düşük nem içeriği, %3.13'lük düşük kül içeriği ve %79.71'lik yüksek uçucu madde içeriği ortaya çıkarmıştır. Element analizi, OP'nin %59.43 karbon, %8.97 hidrojen ve %29.83 oksijen içeriği ile 27.68 MJ kg⁻¹'lık üst ısı değere (HHV) sahip olduğunu göstermiştir. OP'nin selüloz, hemiselüloz ve lignin içeriği sırasıyla %27.94, 29.84 ve 33.87 olarak bulunmuştur.

TGA/FTIR analizi sırasında, 20-30 mg arasında değişen numuneler, 100 mL dak⁻¹'lık bir taşıyıcı gaz (azot gazı) akış hızında ve oda sıcaklığından 950°C'ye kadar farklı ısıtma hızlarında (10, 20, 30, 40 °C dak⁻¹) ısıtılmıştır. TGA/FTIR analiz sonuçları, kinetik parametreleri belirlemek için Flynn-Wall-Ozawa (FWO) ve Kissenger-Akahira-Sunose (KAS) izo-dönüşüm modelleri kullanılarak modellenmiştir.

OP'nin hızlı pirolizi serbest-düşme-tüp-reaktörlü piroliz sisteminde gerçekleştirilmiştir. Maksimum biyoyağ verimi optimum şartlarını belirlemek için hammadde partikül boyutu, reaksiyon sıcaklığı ve taşıyıcı gaz akış hızı piroliz proses parametrelerinin etkileri incelenmiştir. Proses parametrelerinin modellenmesi ve optimizasyonu, merkezi kompozit tasarım (MKT) ile cevap yüzey yöntemi (CYY) kullanılarak elde edilmiştir. 1.5 mm partikül boyutunda, 490°C sıcaklıkta ve 400 mL dak⁻¹ taşıyıcı gaz akış hızında %58.13 (8.72 g) maksimum OP biyoyağ verimi elde edilmiştir.

Katalitik hızlı piroliz sırasında 425, 500, 575, 650 ve 725°C farklı reaksiyon sıcaklıklarında, 1.5 mm partikül boyutunda ve 200 mL dak⁻¹ taşıyıcı gaz akış hızında katalizör olarak alüminyum oksit (Al₂O₃), sodyum karbonat (Na₂CO₃), potasyum karbonat (K₂CO₃) ve zeolit socony mobil-5 (ZSM-5) kullanılmıştır. Dört katalizör için optimum reaksiyon sıcaklığı 500°C ve katalizör olarak Al₂O₃ kullanıldığında en yüksek biyoyağ verimi ise 7.61g (%50.73) olarak bulunmuştur. Katalitik hızlı piroliz deneylerinden elde edilen biyoyağ numunelerinin elementel ve GC-MS analizleri

gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada katalizör kullanımı biyoyağdaki oksijen içeriğini azaltmayı ve biyoyağ verimini artırmayı amaçlamaktadır. Al_2O_3 %12.53 ile %5.73 arasında değişen en düşük biyoyağ oksijen içeriğine sahiptir. ZSM-5 %15.06 ile %12.55 arasında değişen en yüksek biyoyağ oksijen içeriğine sahiptir. GC-MS analizi, katalizör kullanılmadan, pirinadan elde edilen piroliz yağının çoğunlukla asitler ve az miktarda alkol, aromatikler ve ketonlar içerdiğini ortaya çıkarmıştır. Al_2O_3 , K_2CO_3 , Na_2CO_3 ve ZSM-5 katalizörlerinin kullanılması, biyoyağ kimyasal bileşiklerinin türü ve dağılımı üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. OP hızlı pirolizden elde edilen biyoyağ numunelerinin karboksilik asit içerikleri, katalizörlerin uygulanmasıyla önemli ölçüde azalmıştır. Biyoyağdaki aromatik içerik, katalizörler kullanılarak önemli ölçüde artmış ve Al_2O_3 için en yüksek değerine (%56.13) ulaşmıştır. Na_2CO_3 katalizör olarak kullanıldığında düşük aromatik içerik gözlenmiştir. Biyoyağdaki keton ve alkol içeriği de katalizör olarak K_2CO_3 , Na_2CO_3 ve ZSM-5 kullanılarak artırılmıştır. Al_2O_3 için aynı şeyi söylemek mümkün değildir.

ANAHTAR KELİMELELER: Biyoyağ, cevap yüzey yöntemi, katalitik hızlı piroliz, optimizasyon, pirina, termogravimetrik analiz

JÜRİ: Prof. Dr. Hasan MERDUN

Prof. Dr. İsmail TOSUN

Doç. Dr. Aslı Seyhan ÇIĞGIN

ABSTRACT

INVESTIGATION OF OLIVE POMACE ENERGY POTENTIAL USING THERMAL ANALYSIS, OPTIMIZATION AND CATALYTIC FAST PYROLYSIS

Balkis YAHYAOU

MSc Thesis in Environmental Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Hasan MERDUN

June 2022; 70 pages

In this study, olive pomace (OP) was characterized and used as biomass in fast pyrolysis and catalytic fast pyrolysis process to investigate its energy potential. The thermal behaviour of OP, coal and their mixtures were also studied using a Thermogravimetric (TG)-Fourier Transform Infrared Resonance (FTIR) integrated system. During the characterization of OP, preliminary analysis of pomace revealed a low moisture content of 4.23% making it very suitable for thermal conversion in energy use, a low ash content of 3.13% and high volatile substance content of 79.71%. The elemental analysis revealed that OP has 59.43% carbon, 8.97% hydrogen, 29.83% oxygen and a high heating value (HHV) of 27.68 MJ/kg. Cellulose, hemicellulose, and lignin content of OP were respectively 27.94%, 29.84% and 33.87%.

During TGA/FTIR analysis, samples ranging from 20 to 30 mg were prepared at a carrier gas flow rate of 100 mL/min (nitrogen gas) and at different heating rates (10, 20, 30, 40 °C min⁻¹) from room temperature to 950°C. The TGA/FTIR analysis results were modelled using the iso-conversion models of Flynn-Wall-Ozawa (FWO) and Kissenger-Akahira-Sunose (KAS) to determine kinetic and thermodynamic parameters.

The fast pyrolysis of OP was conducted in a drop tube pyrolysis reactor. The effects of different pyrolysis parameters including nitrogen gas flow rate, feed-stock particle size and reaction temperature were studied to identify the optimum conditions for maximum biooil yield. The modelling and optimization of process parameters were achieved using efficient response surface methodology (RSM) with a central composite design (CCD). The maximum OP biooil yield of 58,13% (8,72 g) was obtained at 1.5 mm particle size, 490°C temperature and 400 mL min⁻¹ carrier gas flow rate.

During catalytic fast pyrolysis, zeolite Socony mobil-5 (ZSM-5), aluminium oxide (Al₂O₃), sodium carbonate (Na₂CO₃) and potassium carbonate (K₂CO₃) were used as catalysts at different reaction temperature of 425, 500, 575, 650 and 725 °C, 1,5 mm feed-stock particle size and 200mL min⁻¹ carrier gas flow rate. The optimum reaction temperature for all four catalysts was 500°C and the highest biooil yield was 7,61g (50,73%) using Al₂O₃ as catalyst. The elemental and GC-MS analysis of catalytic fast

pyrolysis biooil were carried out. The use of catalysts in this study aims to reduce oxygen content in biooil and increase biooil yield. Al_2O_3 had the lowest biooil oxygen content ranging between 12,53 and 5,73%. ZSM-5 had the highest biooil oxygen content ranging between 15,06 and 12,55%. The GC-MS analysis revealed that without the use of catalyst, pyrolysis oil from pomace contains mostly acids and small amounts of alcohol, aromatics, and ketones. The use of Al_2O_3 , K_2CO_3 , Na_2CO_3 and ZSM-5 catalysts has a major effect on biooil chemical compounds type and distribution. Carboxylic acid contents of biooil samples obtained from OP rapid pyrolysis decreased significantly with the application of catalysts. Aromatic content in biooil has increased significantly using catalysts and reached its highest (56,13%) for Al_2O_3 . Low aromatic content can be observed when using Na_2CO_3 as catalyst. Ketone and alcohol content in biooil has also increased using K_2CO_3 , Na_2CO_3 and ZSM-5 as a catalyst. The same cannot be said for Al_2O_3 .

KEYWORDS: Bio-oil, catalytic fast pyrolysis, olive pomace, optimization, response surface methodology, thermogravimetric analysis

COMMITTEE: Prof. Dr. Hasan MERDUN

Prof. Dr. İsmail TOSUN

Assoc. Prof. Dr. Aslı Seyhan ÇİĞGIN

ÖNSÖZ

Yüksek lisans çalışmamda, her zaman yanımda olan, destek verip beni motive eden ve yüksek lisans tezimin hammaddesinin temin edilmesinden, deneylerin yapılmasına ve sonuçların işlenmesine kadar her aşamada benimle birlikte çalışan değerli hocam sayın Prof. Dr. Hasan MERDUN'a,

Çalışmanın karakterizasyon ve optimizasyon aşamalarında tecrübelerini esirgemeyerek destek veren sayın hocam Doç. Dr. Aslı Seyhan ÇİĞGIN'a,

Türkiye Bursları Programı yardımıyla Çevre Mühendisliği Yüksek Lisansı yapma hayalimi gerçekleştirme fırsatı veren Türkiye Cumhuriyeti Devleti'ne,

Başarımda emeği geçen, maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen sevgili eşim Malık HATMI ve aileme,

Kişisel ve akademik hayatım boyunca beni her zaman destekleyen ve motive eden arkadaşım Manel AZLOUK'a

Yüksek lisans çalışmalarım boyunca gerek araştırmalarım gerekse tez yazım sürecinde yardımlarını esirgemeyen arkadaşım Faouzia BAHLOUL'a sonsuz şükranlarımı sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	iii
ÖNSÖZ	v
AKADEMİK BEYAN	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK TARAMASI	3
2.1. Enerji Kaynakları	3
2.2. Yenilenebilir Enerji Kaynakları	3
2.3. Biyokütle	5
2.3.1. Biyokütle bileşenleri	6
2.3.2. Biyokütle kaynakları	8
2.4. Biyokütle Dönüşüm Teknolojileri	8
2.4.1. Fiziksel dönüşüm	9
2.4.2. Biyokimyasal dönüşüm.....	9
2.4.3. Termokimyasal dönüşüm	10
2.5. Piroliz Çeşitleri	11
2.5.1. Yavaş piroliz	11
2.5.2. Orta piroliz	11
2.5.3. Hızlı piroliz	12
2.5.3.1. Hızlı pirolizi etkileyen parametreler	12
2.5.3.2. Katalitik hızlı piroliz	15
2.6. Piroliz Ürünlerinin Dağılımı	15
2.7. TermoGravimetrik Analiz.....	16
2.8. Cevap Yüzey Yöntemi (CYY).....	16
2.9. Literatür Taraması.....	17
3. MATERYAL VE METOT	20
3.1. Materyal	20
3.1.1. Pirina	20
3.1.2. Kömür	21

3.1.3.	Katalizör	22
3.2.	Metot	22
3.2.1.	Biyokütle ve kömürün karakterizasyonu	22
3.2.2.	Termogravimetrik Analiz (TGA)/Fourier Transform Infrared Rezonans (FTIR) analizi	23
3.2.3.	Kinetik modelleme	23
3.2.4.	Cevap Yüzey Yöntemi (CYY)	24
3.2.5.	Hızlı piroliz ve katalitik hızlı piroliz deneyleri	25
3.2.6.	Biyoyağ karakterizasyonu	27
4.	BULGULAR VE TARTIŞMA	29
4.1.	Biyokütle ve Kömürün Karakterizasyonu	29
4.2.	Biyokütle, Kömür ve Karışımların Termogravimetrik Analizi	32
4.3.	Kinetik Modelleme	37
4.4.	Biyokütle, Kömür ve Karışımların FTIR Analizi	44
4.5.	Cevap Yüzey Yöntemi	46
4.5.1.	Pirina hızlı piroliz parametrelerinin optimizasyonu	46
4.5.2.	Hızlı piroliz parametrelerinin biyoyağ verimi üzerine etkileri	48
4.6.	Katalitik hızlı piroliz	52
4.6.1.	Biyoyağ Karakterizasyonu	54
3.	SONUÇLAR	59
4.	KAYNAKLAR	61
	ÖZGEÇMİŞ	

AKADEMİK BEYAN

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Termal analiz, optimizasyon ve katalitik hızlı piroliz ile pirinanın enerji potansiyelinin incelenmesi” adlı bu çalışmanın, akademik kurallar ve etik değerlere uygun olarak yazıldığını belirtir, bu tez çalışmasında bana ait olmayan tüm bilgilerin kaynağını gösterdiğimi beyan ederim.

21/06/2022

Balkıs YAHYAOUİ

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Biyokütlenin ana bileşenleri: selüloz, hemiselüloz ve lignin (Celignis Analytical 2022).....	6
Şekil 2.2. Ana süreçler, ara enerji taşıyıcıları ve biyokütlenin termokimyasal dönüşümünden elde edilen nihai enerji ürünleri (McKendry 2002).	10
Şekil 3.1. Prinanın açık havada kurutulması.....	21
Şekil 3.2. Öğütme ve eleme sonrası elde edilen pirina numuneleri > 1700 µm partikül büyüklüğü (1) 1500-1700 µm (2) 1000-1500 µm (3) 800-1000 µm (4) 500-800 µm (5) 425-500 µm (6) 212-425 µm (7) 180-212 µm (8) < 180 µm (9)	21
Şekil 3.3. Kurutulmuş kömür	22
Şekil 3.4. TGA/FTIR entegre analiz cihazı (ODTÜ Merlab)	23
Şekil 3.5. Hızlı piroliz deney sistemi	26
Şekil 4.1. Pirina, kömür ve bunların karışımlarının farklı ısıtma hızlarındaki pirolizinin TG ve DTG eğrileri.....	33
Şekil 4.2. Farklı ısıtma hızlarında pirina, kömür ve karışımlarının pirolizi için kütle dönüşüm derecesi ile sıcaklık arasındaki ilişki	35
Şekil 4.3. FWO ve KAS yöntemlerini kullanarak pirina, kömür ve bunların karışımlarının farklı kütle dönüşüm derecelerindeki (α) pirolizinin aktivasyon enerjisini (E_a) hesaplamak için doğrusal uyum grafikleri.	37
Şekil 4.4. Pirina, kömür ve bunların karışımlarının pirolizinde FWO ve KAS modelleri ile tahmin edilen aktivasyon enerjisi (E_a) ile kütle dönüşüm oranı (α) arasındaki ilişki	39
Şekil 4.5. Kömür (üstte) ve prina (altta) için 30 °C dak ⁻¹ 'lık bir ısıtma hızında piroliz ürünlerinin 3D kızılötesi spektrumu.....	44
Şekil 4.6. Pirina, kömür ve bunların karışımlarının pirolizinde sıcaklığın bir fonksiyonu olarak farklı gazların FTIR spektrumu.....	45
Şekil 4.7. Ölçülen ve tahmin edilen biyoyağ arasındaki ilişki.....	47
Şekil 4.8. 1.0 mm partikül boyutunda reaksiyon sıcaklığı ve taşıyıcı gaz hızının bir fonksiyonu olarak biyoyağ verimi	50
Şekil 4.9. 250 mL dak ⁻¹ taşıyıcı gaz hızında reaksiyon sıcaklığı ve partikül boyutunun bir fonksiyonu olarak biyoyağ verimi	51

Şekil 4.10. 450°C reaksiyon sıcaklığında partikül boyutu ve taşıyıcı gaz hızının bir fonksiyonu olarak biyoyağ verimi	52
Şekil 4.11. Optimum şartlarda pirina hızlı piroliz (katalizörsüz) ve katalitik hızlı piroliz deneylerinden elde edilen biyoyağ numunelerinin GC-MS analiz sonuçları.....	57



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. 2019 yılında Türkiye’de elektrik üretiminin kaynaklara göre dağılımı (Türkiye Rüzgar Enerjisi İstatistik Raporu, Ocak 2020)	4
Çizelge 3.1. Zeytinyağı fabrikalarının çalışma mekanizmaları ve yaklaşık girdi-çıkıtı analizi (Khdaір vd. 2019, Caputo vd. 2003, Obied vd. 2005)	20
Çizelge 3.2. Bağımsız değişkenlerin seçilen düzeyleri.....	24
Çizelge 3.3. Farklı katalizörlerin pirinadan elde edilen biyoyağ kalitesine etkilerinin araştırıldığı deney planı.....	27
Çizelge 4.1. Hammaddelerin özellikleri	30
Çizelge 4.2. Farklı biyokütlelerin analiz sonuçları (Sharma vd. 2019).	31
Çizelge 4.3. Pirina, kömür ve bunların karışımlarının farklı ısıtma hızlarındaki pirolizi sırasında farklı bozunma aşamalarında kütle kayıpları ile ilişkili karakteristik sıcaklıklar	34
Çizelge 4.4. Piroliz sırasında kütle kaybı, kütle kaybı oranı ve kömürün deneysel ve hesaplanmış değerleri arasındaki sapma	36
Çizelge 4.5. Pirina, kömür ve bunların karışımlarının pirolizi için FWO ve KAS modelleri ile tahmin edilen farklı kütle dönüşüm derecelerindeki aktivasyon enerjisi (Ea) değerleri.....	40
Çizelge 4.6. CYY varyans analizi için ANOVA	47
Çizelge 4.7. Optimizasyon sonuçlarına göre en uygun şartlar.....	48
Çizelge 4.8. Pirina katalitik hızlı piroliz ve ürünleri sırasında deneysel tasarım ve ölçümler.....	53
Çizelge 4.9. Biyoyağ numunelerinin elementel analizi	55

1. GİRİŞ

Biyokütle, yenilenebilir bir enerji kaynağıdır. Yaygın olarak bulunur ve fosil yakıtların kısmen ikame edilmesi için büyük bir potansiyele sahiptir (McKendry 2002, Bentsen vd. 2016). Biyokütle yakma, piroliz, gazlaştırma ve sıvılaştırma gibi çeşitli dönüştürme işlemleriyle enerjiye veya faydalı kimyasallara dönüştürülebilmektedir (Mohammed vd. 2015). Bu termokimyasal dönüşüm süreçleri arasında piroliz farklı şekillerde geri kazanılabilen katı, sıvı ve gaz ürünler ürettiği için en çok ilgiyi çekmiştir. Piroliz gazı yüksek bir kalorifik değere sahiptir ve piroliz işleminde yakıt olarak kullanılabilir. Sıvı ürün olan biyoyağ da yakıt olarak kullanılır ve petrol rafinerisi hammaddelerine eklenir veya birinci sınıf rafine yakıtlar üretmek için katalizörler ile iyileştirilmektedir. Katı ürün olan biochar da yakıt olarak kullanılabilir, toprak iyileştirmesi için uygulanabilir veya verimli adsorbanlar hazırlamak için aktive edilebilmektedir. Uygun geri kazanım stratejisinin seçimi büyük ölçüde hammaddenin fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlıdır. Bu çalışma için pirina, zeytinyağı üretim tesislerinin lignoselülozik biyokütlesi ve ana yan ürün olarak seçilmiştir (Mohammed vd. 2015).

Atıklardan enerji elde etmede üç tür piroliz işleminden biri olan hızlı piroliz, son zamanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. *Hızlı piroliz*, organik atıklar/biyokütlenin oksijensiz ortamda, yüksek sıcaklıkta ve atmosferik basınç altında katı (biochar), sıvı (biyoyağ) ve gaz (CO , CO_2 , H_2 , CH_4 , C_nH_n , vb.) ürünlere dönüştürülmesidir. Hızlı pirolizin temel ürünü olan biyoyağın verimini maksimize etmek amacıyla hızlı piroliz parametrelerinin optimize edilmesi, özellikle endüstriyel-ölçekli üretimlerde önem arz etmektedir. Biyoyağ önemli miktarda reaktif, oksijenli türler, organik asit karışımları, (susuz) karbonhidratlar, aldehitler, ketonlar (depolimerize) lignin parçaları, aromatikler ve alkoller içerdiğinden, bu durum biyoyağın kullanımını sınırlandırmaktadır. İstenmeyen bu içeriklere sahip olan biyoyağ, hızlı piroliz sırasında/sonrasında katalizör kullanılarak kaliteli yakıt/biyoyakıt veya yararlı kimyasallara dönüştürülebilmektedir.

Prina, zeytinyağı üretim tesislerinin yan ürünüdür. Kurutulmuş pirina yüksek miktarda organik madde, suda çözünür yağlar, proteinler, suda çözünür karbonhidratlar ve suda çözünür fenolik maddeler içermektedir. Aynı zamanda yüksek potasyum içeriğine ve düşük fosfor ve mikro besin maddelerine sahiptir (Parascanuet vd. 2018). Ancak, fitotoksitesi ve antimikrobiyal özellikleri sebebiyle çevreye zararlı etkileri vardır (Volpe vd. 2014). Pirina, yeniden değerlendirilirse bu etkiler önemli ölçüde azaltılabilmektedir. Tüm biyokütle türleri arasında prina, Akdeniz Bölgesi Ülkeleri'nde uygun bir seçimdir. Örneğin İspanya, dünya çapındaki zeytin yağının yaklaşık %50'sini, diğer %50'sini de sırasıyla İtalya, Tunus, Yunanistan ve Türkiye üretmektedir (Uluslararası Zeytin Merkezi 2020). Bir hektar (ha) zeytin ağacı ekili bir alandan yaklaşık 2500 kg zeytin ve 875 kg prina üretebilmesi sebebiyle bu ülkeler büyük miktarda mevsimsel atık üretmektedir. 2020 yılında tek başına Tunus'un yıllık kuru prina üretimi 150 000 ton olarak gerçekleşmiştir (Mosaique 2020). Uluslararası Zeytin Merkezi (IOC),

2020-2021 için küresel zeytinyağı üretiminin 2019-2020 ile karşılaştırıldığında %2.5 artarak 3 134 000 tona ulaşabileceğini tahmin etmektedir. Bu durum, zeytin endüstrisi atıklarının çevresel etkileri konusunda gerçek bir endişe oluşturmaktadır. Genel olarak, pirinanın enerji potansiyelinin değerlendirilmesine yönelik ulusal ve uluslararası bilimsel çalışmalar oldukça sınırlıdır.

Önerilen çalışmada; pirina, kömür ve bunların farklı oranlardaki karışımlarının (%0, 20, 40, 50, 60, 80, 100 pirina) farklı ısıtma hızlarındaki (10, 20, 30, 40 °C dak⁻¹) ısıtma davranışları thermogravimetrik analiz (TGA) ile incelenmiştir. TGA verileri Flynn-Wall-Ozawa (FWO) ve Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) gibi iki kinetik modelde kullanılarak aktivasyon enerjisi (Ea) tahmin edilmiştir. Ayrıca, TGA sırasında oluşan piroliz gazları TGA'ya entegre edilmiş olan Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi (Fourier Transform Infrared Spectroscopy-FTIR) TGA/FTIR sistemine doğrudan verilerek CO, CO₂, CH₄, NO_x ve SO₂ gibi sera gazlarının kalitatif ve kantitatif değerlendirmeleri yapılmıştır. Daha sonra, biyoyağ verimini maksimize etmek amacıyla biyokütle partikül boyutu, sıcaklık ve taşıyıcı gaz akış hızı gibi hızlı piroliz parametre değerleri DesignExpert programında Cevap Yüzey Yöntemi (CYY) kullanılarak optimize edilmiştir. Optimizasyon işleminden sonra, farklı katalizörlerin elde edilen biyoyağın kalitesine etkileri araştırılmıştır. Bu amaçla, biyokütle ve biyoyağ örnekleri için elementel analiz ve biyoyağ için ise GC-MS analizi yapılmıştır. Bu çalışma sonucunda, termal analiz, optimizasyon ve katalitik hızlı piroliz ile pirinanın enerji potansiyelinin incelenmesi sağlanmıştır.

2. KAYNAK TARAMASI

2.1. Enerji Kaynakları

Enerji, modern yaşamın temel kaynaklarından ve ekonomik büyümenin göstergelerinden biridir. Enerjinin ülkenin ekonomik ve sosyal kalkınmasında temel bir role sahip olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca nüfus artışı ve teknolojiye bağlı olarak ilerleyen dönemlerde öneminin artması beklenmektedir. ABD Enerji Bilgi İdaresi (EIA) tarafından yakın zamanda yapılan bir projeksiyona göre, dünya enerji tüketiminin 2018 ile 2050 yılları arasında %50 artması beklenmektedir. Rafineri, madencilik, imalat, tarım ve inşaatı içeren sanayi sektörü, enerji tüketiminin en büyük bölümünü oluşturmaktadır. 2050 yılına kadar küresel endüstriyel enerji tüketiminin yaklaşık 315 katrilyon İngiliz ısı birimine (Btu) ulaşması beklenmektedir. Yenilenebilir enerji, dünyada en hızlı büyüyen enerji formu olmasına rağmen, fosil yakıtlar dünyanın enerji ihtiyacının çoğunu karşılamaya devam etmektedir (ABD Enerji Bilgi İdaresi 2019). British Petroleum (BP) şirketinin yaptığı araştırmaya göre, fosil yakıtlar 2019'da hâlâ dünyanın birincil enerji tüketiminin %84'ünü oluşturmaktadır. Rapora göre, küresel enerji tüketimi petrol (%33), kömür (%27), doğal gaz (%24), hidroelektrik (%6), yenilenebilir enerji (%5) ve nükleer enerjiden (%4) gelmektedir. BP'nin tahminlerine göre petrol, doğal gaz ve kömürün sırasıyla 2052, 2060 ve 2090'da tamamen tükenmesi beklenmektedir. Bunu göz önünde bulundurarak ülkelerin sürdürülebilir büyümeyi sağlayabilmek için fosil yakıtlara alternatif bulması gerekmektedir (British Petroleum 2020).

2.2. Yenilenebilir Enerji Kaynakları

Yenilenebilir enerji, ülkenin sürdürülebilir kalkınmasına katkıda bulunan en önemli faktörlerden biridir. Çoğu ülke yenilenebilir enerji kaynaklarını kullanmakta ancak, kaynaklar artan nüfusun talebini karşılamak ve çevresel şartların üstesinden gelmek için yeterli olamamaktadır. Genel olarak *yenilenebilir enerji*, yenilenebilir kaynaklardan elde edilen enerjidir. Çevre dostu olması, doğaya en az zarar vermesi ve daha az kirliliğe yol açması sebebiyle *temiz enerji* olarak da anılır. Yenilenebilir enerji az veya sıfır emisyon veren ve küresel olarak en hızlı büyüyen bir enerji kaynağıdır. Yenilenebilir enerjinin üretilebileceği çeşitli kaynaklar vardır (Joshi vd. 2010).

Güneş enerjisi: Güneş ışınlarını fotovoltaik hücreler kullanarak kimyasal enerjiye dönüştürdükten sonra elde ettiğimiz bir enerji türüdür (Solangi vd. 2011).

Rüzgar enerjisi: Rüzgar enerjisini dönüştürmek için rüzgarın çarptığı ve türbinleri döndürdüğü türbinlere ihtiyaç vardır. Türbinlerin dönmesiyle oluşan mekanik enerji üreteç (jeneratör) ile elektrik enerjisine dönüştürülür. Rüzgar enerjisi üretmek için rüzgar hızının 15 km/sa olması gerekmektedir (Kalmikov vd. 2017). Türkiye, son yıllarda küresel rüzgar enerjisi eğilimine uyum sağlayan ülkelerden biri olup, özellikle Rusya, İran ve Irak'tan enerji ithal eden bir ülkedir. Türkiye'de elektrik ağırlıklı olarak enerji

giderlerinde en büyük paya sahip olan fosil yakıtlardan elde edilmektedir. Bu sebeplerle Türkiye, son on yılda yenilenebilir enerji kaynaklarını teşvik ederek enerji bağımlılığını azaltmaya daha fazla odaklanmaktadır (Çizelge 2.1). Rüzgar enerjisi, ülkenin yüksek rüzgar potansiyeli sebebiyle su dışı (non-hydro) yenilenebilir yatırımlarda ilk sırada yer almaktadır (Gönül vd. 2021).

Çizelge 2.1. 2019 yılında Türkiye’de elektrik üretiminin kaynaklara göre dağılımı (Türkiye Rüzgar Enerjisi İstatistik Raporu, Ocak 2020)

Kaynak		Kurulu Kapasite (MW)	Elektrik Üretimi (TWh)	Elektrik Üretimindeki Payı (%)
Yenilenemeyen Enerji Kaynakları	Kömür	20 283.7	113.12	37.18
	Doğal Gaz	25 904.3	56.70	18.64
	Petrol	311.6	0.73	0.24
Yenilenebilir Enerji Enerji	Su	28 503.0	88.89	29.21
	Rüzgâr	7 591.2	21.51	7.07
	Güneş	5 995.2	10.07	3.31
	Jeotermal	1 514.7	8.71	2.86
	Biyokütle	1 163.4	4.52	1.49
Toplam		91 267.1	304.25	100.0

Hidroelektrik enerji: Yüksekteki rezervuarda depolanan ve potansiyel enerjiye sahip olan su hızla hareket ederek kinetik enerjiye dönüşmekte ve suyun bu kinetik enerjisi türbinlerin kanatlarına çarparak onları hareket ettirmesi sonucu oluşan mekanik enerjinin üreteç ile elektrik enerjisine dönüştürülmesi ile elde edilir (Kaunda vd. 2012).

Jeotermal enerji: Jeotermal enerjinin en iyi örneği kaplıcalardır. Jeotermal enerji, yeraltından çıkan sıcak suyun türbinleri hareket ettirmesi sonucu oluşan mekanik enerjinin üreteçler ile elektrik enerjisine dönüştürülmesi ile elde edilmektedir (Rybach 2003).

Biyokütle enerjisi: Biyokütle organik materyaller olup, yandığında suyu ısıtması sonucu oluşan buharın türbinleri döndürmesi ile elektrik enerjisi üretilmektedir (Gumartini 2009). Biyokütle sebzeler, tarım ürünleri, orman ürünleri ve atıklardan kaynaklanan tüm moleküler ve makromoleküler bileşikler içermektedir. Başta biyokütle olmak üzere yenilenebilir hammaddelerin kullanımı yeşil kimyanın önemli bir parçasıdır. Tabiat esas olarak su, CO₂ ve güneş enerjisi kullanmak suretiyle sürekli olarak biyokütle

üretmektedir. Yapısal karmaşıklığı ve bunun sonucunda da ısı ve zorlu kimyasal şartlara karşı dirençli olması gibi biyokütle dönüşümünün zorlukları mevcuttur. Bu zorluklar, daha karmaşık kimyasal reaksiyon sonuçlarına ve daha zor ayırma ve izolasyon adımlarına yol açmaktadır. Her biyomolekül ailesi, lignin, karbonhidratlar, yağlar, vb., kimyasal reaktivite ve stabilite açısından belirli zorluklar göstermektedir. Hidrokarbonlar ile karşılaştırıldığında kimyasal yapıları önemli ölçüde farklıdır. Bu ailelerin her biri için, bu özellikler kimyasal reaktivitelerini ve dolayısıyla olası dönüşümlerin kapsamını ve yeni türevlerin moleküler tasarımını belirlemektedir. Ek zorluklar şunlarla ilişkilidir: biyomoleküllerin fiziksel durumu (biyopolimerler veya küçük moleküller olarak), moleküllerin ham bitkide nasıl hapsedildiği ve bunların birbirleriyle nasıl ilişkilendirildiği (Queneau vd. 2021). Ham biyokütlenin yüksek sıcaklıkta yakılması/parçalanması sonucu bir karbon oksit ve hidrojen karışımı elde edilebilir (sentez gazı yaklaşımı), böylece kısmen parçalanmış biyokütlenin karmaşık karışımlarına yol açan diğer işlemlere kıyasla seçicilik sorunları çözülmektedir. Sentez gazından katalize edilmiş karbon-karbon bağı oluşumu, daha sonra düşük katma değerli ürünler için endüstriyel olarak ilgili kimyasallar sağlayabilmektedir. Gerçekten de, hem ekonomik hem de sürdürülebilirlik açısından tatmin edici çıktılarla enerjide biyokütle kullanımının kapsamını hâlâ sınırlayan önemli ve çok çeşitli zorluklar vardır. Biyokütle genel olarak, biyokimyasal ve termokimyasal yöntemler kullanılarak katı, sıvı veya gaz halindeki yakıtlara dönüştürülebilen tek yenilenebilir enerji kaynağıdır.

Alternatif enerji kaynağı arayışı artık bir seçenek değil, dünya üzerindeki yaşamı sürdürmek için bir zorunluluktur. Dolayısıyla, fosil yakıt tüketiminin sebep olduğu hasara acil bir çözüm sunmak için yenilenebilir enerji kaynakları ile ilgili araştırmalar devam etmelidir. Özellikle de biyokütle enerjisi veya biyoenerji konusundaki araştırmalar en umut verici olanıdır (Prade vd. 2011). Ülkenin kalkınması için yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanılmasının birçok avantajları olmakla birlikte, bu kaynakları kullanma ve sürdürmedeki verimliliğin birçok engeli ve zorluğu söz konusudur. Örneğin, yenilenebilir enerji kaynaklarından üretilen elektriği kullanmak çok uygun değildir, çünkü elektriğin iletimi, dağıtımı ve kullanımı sırasında ortalama %30 kayıp gözlenmiştir. Türkiye’de yenilenebilir enerji kooperatifleri (YEK) son yıllarda oldukça ilgi görmekte olup, 2020 yılında toplam kooperatif sayısı 46’dır. Artan çevre bilinci ve enerji talebi ile YEK’ler, kooperatifler aracılığıyla örnek bir girişim modeli oluşturarak bölge halkını yerel ve yenilenebilir enerji kaynaklarını kullanmaya teşvik etmeyi amaçlamaktadır. Kooperatif sayısındaki artış, büyük ölçüde Türkiye’nin enerji politikasından ve Yenilenebilir Enerji Yasası’nın düzenlenmesinden kaynaklanmıştır (Özgül 2020).

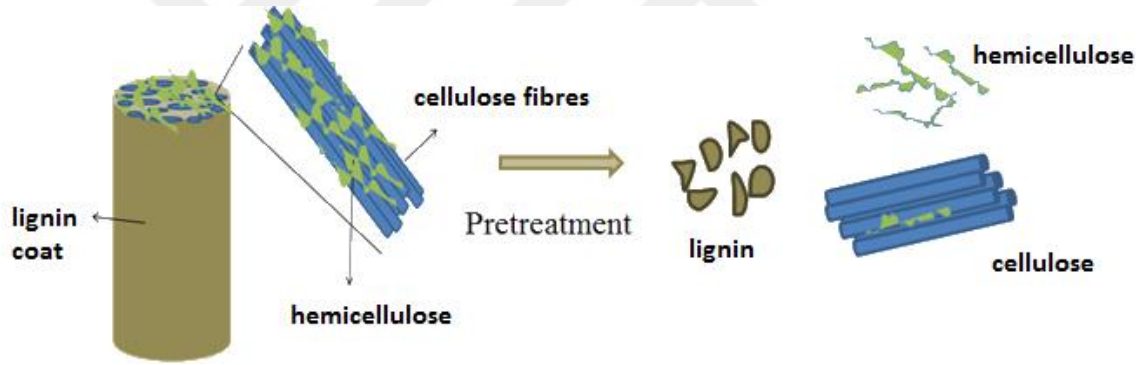
2.3. Biyokütle

Yenilenebilir enerji, çevre ve enerji kaynaklarının güvenliği konusundaki endişelere cevap vermede artan bir öneme sahiptir. Biyokütle, yakıt ve tüketim malları gereksiniminin çoğunu karşılamada temel bir bileşen olan tek yenilenebilir sabit karbon

kaynağı sağlamada benzersizdir. Odun ve yıllık mahsuller ile tarım ve ormancılık kalıntıları, mevcut başlıca yenilenebilir enerji kaynaklarından bazılarıdır. Kentsel katı atıklar (MSW) ve ticari ve endüstriyel atıkların biyolojik olarak parçalanabilen bileşenleri de önemli biyoenerji kaynaklarıdır, ancak özellikle, MSW dönüştürmeden önce kapsamlı işlem gerektirebilirler. Biyokütle, dünya çapında hem gelişmiş hem de gelişmekte olan ekonomiler için modern toplumun enerji ihtiyaçlarına katkıda bulunma potansiyeli en yüksek yenilenebilir enerji kaynağı olarak kabul edilmektedir. Ayrıca, kısa rotasyon ormancılığına ve diğer enerji bitkilerine dayalı biyokütleden elde edilen enerji Kyoto Protokolü'nün sera gazı emisyonlarını azaltma ve iklim değişikliği ile ilgili sorunları hafifletme hedeflerine önemli ölçüde katkıda bulunabilir.

2.3.1. Biyokütle bileşenleri

Selüloz, hemiselüloz ve lignin biyokütlenin üç ana bileşenidir (Şekil 2.1). Genel olarak selüloz, hemiselüloz ve lignin içerikleri biyokütlenin tipine bağlı olarak sırasıyla %40-60, %15-30 ve %10-25'e ulaşabilmektedir (Zhao vd. 2017). Selüloz, bitkilerde hemiselülozun eşlik ettiği polisakkaritlerin önemli bir parçasıdır (Browning 1967). Selüloz, birbirine bağlanan D-glukopiranoz birimlerinin bir glukan polimeridir.



Şekil 2.1. Biyokütlenin ana bileşenleri: selüloz, hemiselüloz ve lignin (Celignis Analytical 2022)

Selüloz, β -(1-4)-glukosidik bağlar (Dussan vd. 2014) ve dünyanın en bol bulunan organik kimyasalları olarak sınıflandırılabilir (Rowell vd. 2005). Hemiselüloz, selüloza kıyasla daha düşük polimerizasyon derecesine (DP) sahip polisakarit polimerlerinden oluşan ahşap fraksiyonlarının bir parçasıdır. Hemiselüloz esas olarak şekerler D-ksilopiranoz, D-glukopiranoz, D-galaktopiranoz, L-arabinofuranoz, D-mannopiranoz, Dglukopiranozillüronik asit ve D-galaktopiranosiluronik asit ile az miktarda şeker içermektedir (Rowell vd. 2005). Az miktarda pektin, nişasta ve protein içeren yumuşak ağaçta veya sert ağaçta başka eser miktarda polisakkarit vardır (Rowell vd. 2005). Lignin, üç fenilpropanoid monomer, koniferil, sinapil ve p-kumaril alkollerin enzim aracılı hidrojen giderici polimerizasyonundan gelen amorf, polifenolik malzemeler olarak tanımlanamaktadır (Lin ve Dence 2012). Odunsu olmayan lif kaynaklarında lignin içeriği

%11 ile %27 arasında değişmektedir (Bagby vd. 1971). Normal bir yumuşak ağaç için lignin içeriği %24 ile %33 arasında değişmektedir (Sarkanen ve Ludwig 1971).

Biyodegradasyon sürecinde, selülitik mikroorganizmalar öbakterilere ve mantarlara aittir. Bazı çalışmalarda, anaerobik protozoa ve balçık küfleri de selülozu parçalayabilmektedir. Selülitik mikroorganizmalar, selülozik atıklarda selülitik olmayan türler ile sinerjik ilişkiler kurabilmektedir. Her iki popülasyon arasındaki etkileşimler, aerobik koşullar altında karbondioksit ve su ve anaerobik koşullar altında karbondioksit, metan ve su salarak selülozun tamamen bozulmasına yol açmaktadır (Leschine 1995). Hemiselüloz, monomerik şekerlere ve asetik aside biyolojik olarak parçalanmaktadır. Hemiselüloz sıklıkla belirli bir substrat üzerindeki etkilerine göre sınıflandırılmaktadır. Xylan, hemiselülozda bulunan ana karbondihidratıdır. Tam bozunması, çeşitli hidrolitik enzimlerin işbirliğine dayalı etkisini gerektirmektedir (Leschine 1995). Ligninin yapısal karmaşıklığı, yüksek moleküler ağırlığı ve çözünmezliği, bozunmasını çok zorlaştırmaktadır. Hücre dışı, oksidatif ve spesifik olmayan enzimler, oldukça kararsız ürünleri serbest bırakabilmektedir. Bu ürünler ayrıca lignin depolimerizasyonunun ilk adımlarını katalize eden birçok farklı oksidatif reaksiyona girmektedir. Ligninin bu spesifik olmayan oksidasyonu “enzimatik yanma” olarak adlandırılmaktadır. Beyaz çürükçül mantarlar, odundan lignini en verimli şekilde parçalayan mikroorganizmalardır. Bunlardan *Phanerochaete chrysosporium* en ünlüsüdür (Kirk ve Farrel 1987).

Ansari vd. (2019) selüloz, ksilan (hemiselüloz) ve ligninin ince filmleri, çalışma sıcaklığının genel ürün dağılımı ve bireysel biyoyağ bileşenlerinin verimi üzerindeki etkisini araştırmak için reaksiyon kontrollü çalışma şartları altında piroliz edilmiştir. Selülozik biyoyağ bileşikler, çalışma sıcaklığındaki bir artışla diğer furanlar, hafif oksijenatlar ve yoğunlaşmayan gazlar oluşturmak için daha fazla ayrışmaya tabi tutulmuştur. Selüloz termal bozunmasının, glikozidik bağ bölünmesi ile başlatıldığından şüphelenilmiş, ardından susuz şekerler, furanlar ve piranlar vermek üzere dehidrasyon reaksiyonları yapılmıştır. Çalışma sıcaklığındaki artışla, selüloz türevi susuz şekerler/furanlar/piranlar (ve/veya bunların ara ürünleri) arasında halka açılması ve parçalanması, retro Diels-Alder, dehidrasyon, dekarbonilasyon ve deoksijenasyon reaksiyonları daha kolay hale gelmiştir. 300°C’ye kadar, Xylan’dan türetilen biyoyağ bileşiklerinin 3, 4-altrosan ve 2(3H) furanon, 5-metil’e dönüştürüldüğünden şüphelenilmiştir. Daha da yüksek sıcaklıkta, furfural ve 3,4-altrosan, hafif oksijenatlara ve yoğunlaşmayan gazlara dönüştürülmüştür. Böylece, ksilan başlangıçta artan piroliz sıcaklığı ile depolimerizasyon, yeniden düzenleme ve dehidrasyon reaksiyonlarına maruz kalmıştır. Lignin ince film piroliz biyoyağı, 350°C’de metoksifenoller ve fenolik aldehytler/ketonlar açısından zengin kalmıştır. Ayrıca, çalışma sıcaklığındaki artışla birlikte 2-metil-4-vinilifenol, vanilin, aposinin, öjenol/izoöjenol görünüşte düşük moleküler ağırlıklı fenollere dönüştürülmüştür. Çalışmada geliştirilen tüm biyopolimerlerin reaksiyon haritaları, pirolizin genel iç kimyasını yakalamak için faydalıdır ve selüloz, hemiselüloz (veya ksilan) ve ligninin piroliz reaksiyonlarını

araştıran kuantum mekanik hesaplamaları tasarlamak için bir girdi olarak hizmet etmektedir. Üç ana biyokütle bileşeninin piroliz reaksiyonlarını anlamak, ayrıntılı kinetik modeller oluşturmaya ve istenen biyoyağ verimini ve bileşimini elde etmek için çalışma şartlarını optimize etmeye yardımcı olmaktadır (Ansari vd. 2019).

2.3.2. Biyokütle kaynakları

Biyokütle, çok geniş alanlarda ortaya çıkan ve dolayısıyla toplama ve taşımada önemli lojistik problemlerin yanı sıra yüksek maliyetleri olan geniş arazi alanları gerektiren yaygın bir kaynaktır. Tipik olarak, kuzey Avrupa'da 10 kuru t ha⁻¹ y⁻¹ odunsu biyokütleden oluşan sürdürülebilir bir mahsul üretilebilir ve güney Avrupa'da enerji mahsulleri için belki 15 veya belki de 20 kuru t ha⁻¹ y⁻¹'e yükselir. Böylece 1 km² veya 100 ha'lık bir alan, düşük dönüştürme verimlerinde 150 kW veya yüksek dönüştürme verimliliklerinde 300 kW'lık bir güç çıkışı için yeterli 1000 kuru t y⁻¹ üretecektir. Bu sebeple, Avrupa'nın herhangi bir yerinde yaklaşık 30-40 MW'den çok daha büyük yerli biyokütle üretimine dayalı elektrik üretim santrallerini görselleştirmek zordur ve bunlar bile yaklaşık 100 km²'lik bir ekili alan gerektirecektir.

Hemen hemen tüm biyokütle formları ile ilgili bir başka komplikasyon da mevsimsellikleridir: ormancılık ve baltalık mahsuller sadece kış aylarında hasat edilebilir ve enerji mahsulleri ve tarımsal kalıntılar daha da mevsimseldir ve tipik olarak yılda sadece birkaç ay büyür. Bu soruna bir çözüm, çok yakıtlı bir sistemdir ve bir dizi farklı yakıtı karışık veya ayrı ayrı işleyebilecek süreçlerin geliştirilmesi için artan çabalar devam etmektedir (Christou vd. 2004). Mevcut görüş, bu tesislerin bile boyut olarak sınırlı olduğu ve 5-15 MW'lık tipik tesis büyüklüğü, kısa vadede piyasaya hakim olması muhtemeldir. Ancak, geniş endüstriyel operasyonların yönetilen ormanlara yakın konumlandığı yerlerde, yerel sanayiye ısı sağlamak için büyük ölçekli biyoenerji kombine ısı ve güç (CHP) tesisleri kurmak ve işlem kalıntılarını yakmak teknik olarak mümkün ve ekonomik olarak çekicidir. Biyokütle ve tarımsal atıklar, ortaya çıkışları açısından çok benzerdir; çoğu Avrupa endüstrisi, bireysel olarak karşılaştırılabilir miktarlarda malzeme üretir, ancak genel bölgesel ve ulusal toplamalar önemli olabilmektedir (Bridgwater 2006).

2.4. Biyokütle Dönüşüm Teknolojileri

Biyokütle, farklı işlemler kullanılarak çeşitli enerji biçimlerine veya faydalı kimyasallara dönüştürülebilir. Dönüştürme işleminin seçimini etkileyen çeşitli faktörler: biyokütle besleme stoğunun türü, miktarı ve özellikleri, istenen enerji biçimi veya son kullanım gereksinimleri, çevre standartları, politika, ekonomik şartlar ve projeye özgü faktörler (McKendy 2002). Çoğu durumda, uygun süreç rotasını belirleyen, enerjinin gerekli olduğu form ve mevcut olan hammaddelerdir. Biyoenerji, biyokütle besleme stoklarından elde edilen enerjiyi tanımlamak için kullanılan terimdir. Biyokütleyi faydalı bir enerji kaynağına dönüştürmek için bir dizi aşama (hasat, kurutma, depolama, nakliye, işleme vb.) gereklidir. Biyokütlenin enerjiye dönüştürülmesi üç ana proses teknolojisi

kullanılarak gerçekleştirilir: biyokimyasal, termokimyasal ve fizikokimyasal teknolojiler. Biyokimyasal dönüşüm iki ana proses seçeneğini kapsar: anaerobik çürütme (AD) (esas olarak metan ve karbon dioksit karışımı olan biyogaz üretimi) ve fermantasyon (etanol üretimi). Termokimyasal dönüşümde dört ana işlem seçeneği yakma, piroliz, gazlaştırma ve sıvılaştırma. Fizikokimyasal dönüşüm, esas olarak, yağı çıkarmak için yağlı tohumların ezildiği ekstraksiyondan (esterleştirme) oluşur.

Yakma gibi bazı işlemler için dönüştürme işlemi, istenen enerji son ürününü doğrudan serbest bırakır. Diğer işlemler için (fermantasyon gibi) dönüşüm, daha sonra enerji sağlamak üzere dönüştürülen bir ara vektör (bu durumda bir sıvı) ile sonuçlanır. Bazı öncüler için, örneğin uçak motorlarında, uygun standartları karşılamak ve hasarı önlemek için yakıtın önemli ölçüde yükseltilmesi gerekebilir. Bu son dönüşüm adımları genellikle biyokütleden türetilen ara ürünün özelliklerine uyarlanmış kazanlar, motorlar ve türbinlerdedir. Bu son dönüştürme adımının verimliliği ve performansının genellikle farklı vektörler için değişiklik gösterdiğini ve örneğin piroliz yağının fosil kaynaklı akaryakıt ile aynı yanma verimine ulaşacağını veya sentez gazı yanmasından kaynaklanan hava kaynaklı emisyonların doğal gaz yanması ile aynı olacağını varsayamayacağını belirtmek önemlidir (Adams vd. 2018).

2.4.1. Fiziksel dönüşüm

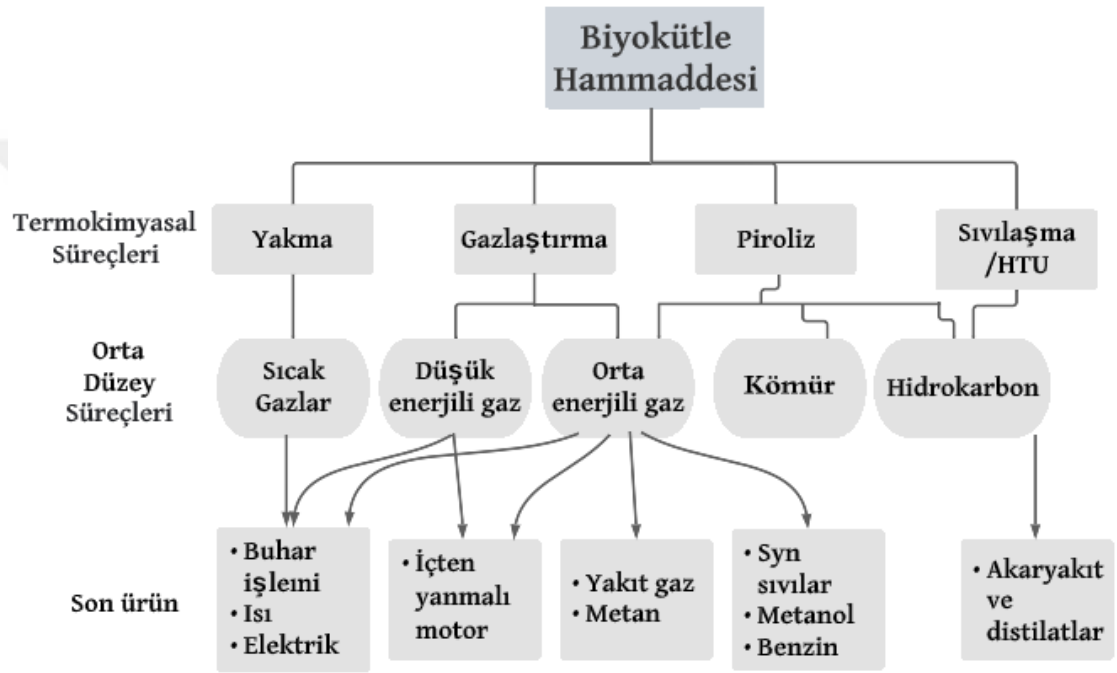
Mekanik ekstraksiyon olarak da adlandırılan fizikokimyasal dönüşüm, kolza ve keten tohumu gibi çeşitli biyokütle bitkilerinin tohumlarından yağ üretmek için kullanılan mekanik (fiziksel) bir dönüşüm işlemidir (Gıda ve Tarım Örgütü 2004). Bu işlem, yağ daha yaygın olarak biyodizel olarak bilinen yağ asidi metil esterine dönüştüren, esterleşme olarak bilinen daha ileri bir aşamaya geçebilen bir sıvı yakıt sağlamaktadır. İşlem sadece yağ değil, aynı zamanda hayvan yemi için uygun olan artık bir katı veya “kek” üretmektedir. Bu teknoloji, Avrupa’da başta kolza olmak üzere mahsullerden elde edilen bitkisel yağlar kullanılarak geniş bir ölçekte kullanılmaktadır, ancak atık yağlar da kullanılmaktadır. Biyodizelin ana kullanımı sıvı taşıma yakıtıdır; en yaygın olarak petrolden elde edilen dizel ile karıştırılmaktadır (Mckendry 2002).

2.4.2. Biyokimyasal dönüşüm

Biyokimyasal (biyolojik) dönüşüm süreçleri hem anaerobik sindirim (AD) hem de fermantasyonu içermektedir. AD, organik maddeyi gazlı ürünlere dönüştürmek için bakterileri kullanır ve dünya çapında makul ekonomi ve bol uygulamalar sunmaktadır. Hammaddeyi fermente ederek, içerdiği şekeri etanole dönüştürmek için mayalar kullanılmaktadır. Bu, daha sonra damıtılması gereken ve dolayısıyla daha düşük bir genel işlem performansı ve yüksek tesis maliyetinden muzdarip olan seyreltilmiş bir alkol üretmektedir. Her iki prosesin teknolojisi iyi bilinmekte ve küresel olarak çeşitli hammaddelere, ortamlara ve amaçlara uyarlanmaktadır (Deublein vd 2011).

2.4.3. Termokimyasal dönüşüm

Biyokütlenin termokimyasal dönüşümü, yakma, piroliz, gazlaştırma ve sıvılaştırma yoluyla gerçekleştirilmektedir (Patel vd. 2016). Piroliz, oksijensiz ortamda ve atmosferik basınçta yüksek sıcaklık altında katı, sıvı ve gaz ürünler oluşturmak için kimyasal reaksiyonlar içerdiğinden, tüm termokimyasal işlemlerin ön aşamasıdır. Daha yüksek değerli enerjiye (ulaşım yakıtları, elektrik, vb.) yükseltilebilen gaz veya sıvı ara ürünler üreten teknolojiler özellikle değerlidir. Ana süreçler, ara enerji taşıyıcıları ve termokimyasal dönüşümden kaynaklanan nihai enerji ürünleri Şekil 2.2’de gösterilmektedir.



Şekil 2.2. Ana süreçler, ara enerji taşıyıcıları ve biyokütlenin termokimyasal dönüşümünden elde edilen nihai enerji ürünleri

Genel olarak, termokimyasal yöntemler biyokimyasal/biyolojik yöntemlerden daha yüksek verimliliğe ve daha hızlı reaksiyon sürelerine sahiptir (biyokimyasal işlemler için birkaç gün, hafta veya daha uzun süreye kıyasla termokimyasal işlemler için birkaç saniye veya dakika) ve organik bileşiklerin tamamını dönüştürme yeteneği, örneğin biyokütlerdeki lignin tipik olarak fermente edilemez olarak kabul edilmekte ve sonuç olarak biyolojik yaklaşımlar ile tamamen ayrışmamakta, oysa termokimyasal yaklaşımlar ile ayrışabilmektedir. Biyokütle içinde depolanan enerji, yakma/birlikte ateşleme yoluyla doğrudan ısı olarak serbest bırakılabilmekte veya piroliz yoluyla katı (biochar veya odun kömürü), sıvı (biyoyağ) veya gaz (sentez gazı) yakıtlara dönüştürülebilmektedir.

2.5. Piroliz Çeşitleri

Günümüzde biyokütleden enerji elde etmede sıklıkla kullanılan üç yöntem: yakma (ekzotermik), gazlaştırma (ekzotermik) ve piroliz (endotermik) (Frassoladi vd. 2006). Yakma, biyokütlenin tamamen oksitlenip ısıya dönüştürülebildiği yakıtın oksidasyonudur. Ancak bu işlemin verimliliği sadece %10 civarındadır ve bu kullanım şekli önemli bir kirlilik kaynağıdır (Pei-dong vd. 2007; Thornley vd. 2009). Gazlaştırma, katı yakıtı gazlı bir yakıtı dönüştüren kısmen oksitleyici bir işlemdir. Piroliz ise hem yakma hem de gazlaştırma işlemlerinin ilk aşamasıdır (Jahirul vd. 2012). Bu sebeple, piroliz sadece bağımsız bir dönüştürme teknolojisi değil, aynı zamanda başlangıçtaki katı yakıtın oksitleyici bir madde olmaksızın gazlara ve sıvılara termal bozunmasından oluşan gazlaştırma ve yakmanın da bir parçasıdır (Gronil vd. 2002). Organik maddenin piroliz süreci çok karmaşıktır ve organik malzeme reaktif olmayan bir atmosferde ısıtıldığında hem eşzamanlı hem de ardışık reaksiyonlardan oluşmaktadır. Bu süreçte; biyokütlerdeki organik bileşenlerin termal ayrışması 350-550°C’de başlamakta ve hava/oksijen yokluğunda 700-800°C’ye kadar çıkmaktadır (Fisher vd. 2002). Biyokütlerdeki uzun karbon, hidrojen ve oksijen bileşikler zincirleri, piroliz şartları altında gazlar, yoğunlaşabilir buharlar (katranlar ve yağlar) ve biochar şeklinde daha küçük moleküllere parçalamaktadır. Bu bileşenlerin her birinin bozunma hızı ve kapsamı, piroliz sıcaklığına bağlıdır. Çalışma şartlarına bağlı olarak, piroliz üç ana kategoride sınıflandırılabilir: yavaş (geleneksel), orta ve hızlı piroliz. Bunlar biyokütle partikül boyutu, proses sıcaklığı, ısıtma hızı, katı kalma süresi, vb. açısından farklılık göstermektedir.

2.5.1. Yavaş piroliz

Yavaş piroliz, düşük sıcaklıklarda ve düşük ısıtma hızlarında biochar (odun kömürü) üretimini artırmak için binlerce yıldır kullanılmaktadır. Bu süreçte, buhar kalma süresi çok yüksektir (5 dakika ila 30 dakika) ve buhar fazındaki bileşenler birbirleriyle reaksiyona girmeye devam etmekte, bu da biochar ve diğer sıvıların oluşumuna sebep olmaktadır (Bridgwater vd. 2008). Bununla birlikte, yavaş piroliz, iyi kalitede biyoyağ üretimi için uygun olma ihtimalini ortadan kaldıran bazı teknolojik sınırlamalara sahiptir. Yavaş piroliz işleminde birincil ürünün çatlaması, yüksek kalma süresi sebebiyle olmakta, bu da biyoyağ verimini ve kalitesini olumsuz etkileyebilmektedir. Ayrıca, uzun kalma süresi ve düşük ısı transferi, ekstra enerji girişini gerektirmektedir (Demirbaş 2006; Tippayawong vd. 2008).

2.5.2. Orta piroliz

Orta piroliz, genellikle oksijensiz ortamda, atmosfer basıncında, 500-600°C sıcaklıkta, 300-1000 °C dak⁻¹ ısıtma hızında ve 0.1 dakika ila 10 dakika arasında alıkonma süresinde gerçekleştirilir. Bu tür piroliz, yüksek miktarda biochar ve düşük miktarda biyoyağ üreten yavaş pirolize ve düşük miktarda biochar ve düşük miktarda biyoyağ üreten hızlı pirolize kıyasla dengeli miktarda biochar ve biyoyağ elde etmek için kullanılmaktadır. Orta piroliz şartlarında üretilen biochar, reaktif katranların olmaması

sebebiyle tarımsal kullanım ve enerji üretimi için uygundur (Hornung vd. 2011). Aynı sebeple, oluşan bioyağ doğrudan kazanlarda ve motorlarda kullanılabilir (Mahmood vd. 2013, Tripathi vd. 2016). Ürün dağılımı genellikle %40-60'ı biyoyağ, %20-30'u gazlar ve %15-25'i biochar olarak değişmekte ve tüm piroliz çeşitleri gibi orta pirolizde de ürün dağılımı farklı parametrelere bağlıdır (Kebelmann vd. 2013).

2.5.3. Hızlı piroliz

Günümüzde pirolize olan ilginin çoğu, biochar yerine sıvı üretimini en üst düzeye çıkaran hızlı pirolize odaklanmaktadır. Yavaş pirolizden daha hızlı ısıtma hızları ve daha yüksek sıcaklıklar içerir ve endotermiktir (ısı salmaz). Hızlı piroliz için ideal şartlar, hızlı ısıtma hızlarını (saniyede $> 400^{\circ}\text{F}$) ve genellikle 1000°F 'yi aşan sıcaklıkları içermektedir. Kısa kalma süresi sebebiyle, biyokütle hızlı pirolizinden elde edilen ana ürünler, yoğunlaşabilen etilen açısından zengin gazlardır. Biochar ve tar (katran) yerine biyoyağ ve alkoller üretilmektedir.

2.5.3.1. Hızlı pirolizi etkileyen parametreler

Hızlı piroliz ürün verimlerini ve özelliklerini etkileyen birçok parametre vardır. Hammadde bileşimi, hızlı piroliz sürecini etkileyen ana parametrelerden biridir. Biyokütle su, selüloz, hemiselüloz, lignin, organik ekstraktifler ve inorganik maddelerden oluşmaktadır. Tüm bu bileşenlerin türleri ve oranı, hızlı piroliz işlemi ile ürün verimi ve özelliklerini etkilemektedir. Suyu buharlaştırmak için ek ısı ve tekrar sıvı ürüne yoğunlaştırmak için ek soğutma yükü gerektiğinden, biyokütlenin su içeriği hızlı piroliz işlemini etkilemektedir. Yüksek su içeriğine sahip biyokütle pirolize tabi tutulursa, biyoyağ yüksek su içeriğine sahip olmakta, bu da biyoyağın ısı değerini, viskozitesini, pH'ını ve yoğunluğunu etkilemektedir. Yüksek su içeriği sebebiyle viskozite düşürülüp pH yükseltirse de, ısı değeri ve yoğunluğu (özellikle enerji yoğunluğu) azalmaktadır. Bu sebeple hızlı piroliz için, biyokütle su içeriğinin ağırlıkça %10'un altında olması gerekmektedir. Biyokütlenin makropolimer bileşenleri arasında, hemiselüloz ayrıştırılması en kolay olanıdır ve onu selüloz takip etmektedir. Hemiselüloz $220-350^{\circ}\text{C}$ ve selüloz ise $315-400^{\circ}\text{C}$ 'de ayrışmaktadır (Blanco ve Chejne 2016; Stefanidis vd. 2014; Yang vd. 2007). Bununla birlikte lignin, en kararlı bileşen olduğundan ve $300-550^{\circ}\text{C}$ ana bozunma sıcaklık aralığında (Williams ve Besler 1996) yüksek katı kalıntı ile $160-900^{\circ}\text{C}$ arasında geniş bir sıcaklık aralığında meydana geldiğinden (Blanco ve Chejne 2016; Yang vd. 2007) ayrışması en zor olandır. Bu sebeple, selüloz ve hemiselüloz esas olarak biyoyağ verimine, lignin ise daha çok biochar verimine katkıda bulunmaktadır (Akhtar ve Amin 2012). Hemiselülozun hızlı pirolizi, ana ürünler olarak su, metanol, formik, asetik, propiyonik asitler, hidroksil-1-propanon, hidroksil-1-butanon, 2-metilfuran, 2-furfuraldehit, dianhidroksilopiranoz ve anhidroksilopiranoz oluşturmaktadır (Gable ve Brown 2016). Selüloz, ana piroliz ürünü olarak levoglukozanı üretmektedir (Pattiya 2018; Stefanidis vd. 2014). Ayrıştırılması en zor olmasına rağmen, ligninin hızlı pirolizi, ağırlıkça %27.6 organik sıvı ve %45 biyoyağ verimi vermektedir (Zhou vd. 2016).

Selüloz ve hemiselüloz ile karşılaştırıldığında lignin, biyoyağ özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir. Besleme stoğundaki lignin içeriği ile biyoyağın suda çözünmeyen fraksiyonu (pirolitik lignin) arasında açık ve pozitif bir ilişki olduğu ifade edilmiştir (Pattiya 2018). Pirolitik ligninin biyoyağın yüksek viskozitesinden, yüksek ortalama moleküler ağırlığından ve düşük stabilitesinden sorumlu olduğu tahmin edilmektedir. Daha yüksek oranda lignin içeren biyokütle, biyoyağın ortalama moleküler ağırlığını ve viskozitesini artırabilmektedir (Fahmi vd. 2008).

Ekstraktifler ve inorganikler gibi diğer bileşenler, piroliz ürünlerinin verimini ve kimyasal bileşimini büyük ölçüde etkileyebilmektedir. Yağlar, mumlar, proteinler, terpenler, zamlar, reçineler, basit şekerler, nişastalar, fenolikler, uçucu yağlar, pektinler, müsilajlar, glikozitler, saponinler, yağ asitleri, steroller ve flavonoid gibi biyokütledeki ekstraktifler, çözücüler tarafından ekstrakte edilebilen yapısal olmayan bileşenlerdir. Bu bileşenlerin biyoyağ verimi ve levoglukozan oluşumu üzerinde önemli bir inhibitör etkisi vardır. Ayrıca, biyokütledeki inorganik veya mineral maddeler yanma sonrasında küle dönüşmektedir. İnorganik türler, biyokütle ayrışmasını ve biochar oluşum reaksiyonlarını katalize ederek sıvı verimlerinin azalmasına ve biochar, yoğunlaşmayan gazlar ve reaksiyon suyu oluşumuna sebep olmaktadır. Milyonda birkaç parça sodyum tuzu gibi küçük miktarlardaki inorganik maddeler, biochar oluşumunu büyük ölçüde hızlandırabilmektedir (Fahmi vd. 2008; Pattiya 2018).

Hammadde ön işlemi, piroliz işlemini ve ürünleri etkileyebilmektedir. Ön işlemin amacı, piroliz ürünlerini iyileştirmek için biyokütle bileşenlerini değiştirmek veya uzaklaştırmaktır. Ön arıtma fiziksel, kimyasal, termal ve biyolojik olarak gerçekleştirilebilmektedir (Radlein ve Quignard 2013).

Hızlı piroliz işleminde sıcaklık, reaksiyon sıcaklığı veya reaktör sıcaklığı olabilmektedir. Birincisi, biyokütle parçacıklarının pirolize olduğu ve ölçülmesinin zor olduğu sıcaklıktır. Reaktör sıcaklığı, reaktör duvarından ısı transfer ortamına ve biyokütle parçacıklarına olan ısı kaybı veya sıcaklık gradyanı sebebiyle reaksiyon sıcaklığından daha yüksektir. Reaktör sıcaklığının artırılması, reaksiyonun sıcaklığını artıracaktır. Bu sebeple, sıcaklığın nerede ölçüldüğünü tanımlamak önemlidir. Genel olarak, artan sıcaklık, daha yüksek gaz verimine ve daha düşük biochar verimine yol açacaktır. Genel gaz verimi sıcaklık ile artmasına rağmen, artan sıcaklıkların sonuçta CO₂ yerine CO ve CH₄ üreten piroliz buharının ikincil kırılmasını artırabileceği bilindiğinden, tek tek gazların verimleri eşit olarak artmamaktadır (Yang vd. 2010). Biyoyağ verimi, organik ve sulu fazların toplamı olduğundan, sıcaklığın biyoyağ verimi üzerindeki etkisi daha karmaşıktır. Bu sebeple, organik ve sulu faz verimlerini ayrı ayrı düşünmek daha kolaydır. 400-600°C'lik piroliz sıcaklık aralığında, organik faz verimi, hammaddeye bağlı olarak belirli bir sıcaklıkta maksimuma ulaşma eğilimindedir (500°C, odun besleme stoğu için tipik bir maksimum sıcaklıktır). Bunun altındaki veya üzerindeki sıcaklıklar daha düşük organik faz verimi vermektedir. Sıcaklığın sulu faz verimi üzerindeki etkisi nispeten düşüktür, ancak verimin artan sıcaklık ile marjinal olarak arttığı görülmektedir.

Sıcaklığın biyoyağ kimyasal özellikleri üzerindeki etkisi, 1988’de Elliott tarafından rapor edilmiştir (Elliot 1998). Kısa kalma süreli işleme için kimyasal bileşim ile çalışma sıcaklığı arasında doğrudan bir ilişki olduğu sonucuna varmıştır. Sıcaklık arttıkça oksijen içeriği ve hidrojen/karbon oranı azalmaktadır. Ek olarak, mutajenik ve tümör başlatıcı aktivite ile ölçüldüğü üzere piroliz yağlarının biyolojik aktivitesinin piroliz sıcaklığı ile ilişkili olduğunu da bildirmiştir. Aktivite sadece yüksek seviyelerde polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH) içeren yüksek sıcaklıktaki ($> 750^{\circ}\text{C}$) katranlarda görülür. Benzer bir sonuç 1996’da Horne ve Williams tarafından da bulunmuştur. Artan piroliz sıcaklığı (400°C ’den 550°C ’ye), karışık odun atıklarının hızlı pirolizinden üretilen biyoyağların PAH konsantrasyonunda bir artışa yol açmıştır. Ancak, genel olarak tüm biyoyağlardaki PAH konsantrasyonları düşmüştür (< 120 ppm) (Horne ve Williams 1996).

Buhar alıkonma süresi, piroliz buharının yoğunlaşmadan önce sıcak piroliz reaksiyonu ortamında kaldığı süre olarak ölçülmektedir. Hızlı pirolizin temel özelliklerinden birinin tipik olarak < 2 sn’lik kısa buhar alıkonma süresi olduğu daha önce belirtilmiştir. Bunun amacı, organik verimlerin azalmasına ve kalıcı gaz ve biochar veriminin artmasına sebep olabilecek termal parçalama, yeniden yoğunlaşma, yeniden polimerizasyon ve biochar oluşumu gibi ikincil reaksiyonları azaltmaktır. Bütün tatlı sorgum ve tatlı sorgum küspesini piroliz ederken, buhar alıkonma süresinin ~ 0.2 ’den ~ 1.0 sn’ye yükseltilmesi, organik verimlerde bir azalmaya ve biochar ve gaz verimlerinde bir artışa yol açmıştır (Piskorz vd. 1998).

Hızlı pirolizde taşıyıcı gaz olarak genellikle azot gibi oksidatif olmayan gaz kullanılmaktadır. Ancak, taşıyıcı gaz olarak H_2 , CO_2 , CO , CH_4 ve su buharı gibi diğer gazlar da kullanılabilir. Zhang vd. (2011) akışkan yataklı bir reaktörde biyokütle pirolizi sırasında N_2 , CO_2 , CO , CH_4 ve H_2 gibi taşıyıcı gazların etkilerini incelemiş ve CH_4 gazının %59 ile en yüksek ve CO_2 gazının ise en düşük biyoyağ verimi verdiğini bulmuşlardır (Zhang vd. 2011). Bioyağın GC-MS analizine göre, CO ve CO_2 taşıyıcı gaz olarak uygulandığında bioyağlarda %50 daha az metoksi içeren bileşikler ve daha fazla monofonksiyonel fenoller bulunmuştur. CO ve H_2 taşıyıcı gaz olarak kullanıldığında ise, biyoyağların ısı değerleri ~ 24 MJ kg^{-1} gibi en yüksek değere ulaşabilmektedir. CO_2 atmosferi altında biyokütle pirolizinden elde edilen biochar, N_2 atmosferi altında üretilen biochara kıyasla artan yüzey alanına ve farklı kimyasal bileşime sahiptir.

Oluşan biocharı reaksiyon ortamından uzaklaştırma da hızlı piroliz sürecini etkileyen parametrelerden biridir. Hızlı piroliz işleminde, biochar normalde bir siklon veya bir dizi siklon ile ayrılmaktadır. Piroliz sırasında oluşan biochar, biyoyağ verimini azaltabilen ve yoğunlaşmayan gazların verimini artırabilen bir buhar parçalama katalizörü görevi gördüğünden, oluşan biocharın mümkün olan en kısa sürede reaktör bölgesinden ayrılması tavsiye edilmektedir. Genel olarak, siklonlar ile biochar ayırmanın verimliliği %100 değildir. Sonuç olarak, bazı biocharlar kaçınılmaz olarak siklonlardan taşınır ve biyoyağda asılı mikron altı partiküller olarak son bulmaktadır, böylece biyoyağ katı içeriğini ve viskozitesini arttırmaktadır. Biyoyağlarda yüksek konsantrasyonlarda mikron

altı biochar parçacıklarının bulunması, yanma sırasında kül ve alkali metallerin potansiyel salınımı sebebiyle buhar kazanlarında, dizel motorlarda ve türbin operasyonlarında yanma için sorun oluşturmaktadır. Ek olarak, soğuk oda depolaması sırasında biyoyağdaki alkali metal yüklü mikron altı biochar parçacıklarının aglomerasyonu, uzun süreli depolanması, taşınması ve kullanımı için sorunlara sebep olabilmektedir (Pattiya 2018). Biocharın varlığı, biyoyağ viskozitesinde artışa yol açan reaksiyonları katalize ederek biyoyağın stabilitesini de kötüleştirebilmektedir. Piroliz sırasında verimsiz biochar ayırma, biyoyağın yapısını bozabileceğinden, oluşan biocharı reaksiyon ortamından uzaklaştırma sisteminin geliştirilmesi faydalı olacaktır ki, bu örneğin, sıcak buhar filtrasyon tekniği uygulanarak gerçekleştirilebilir (Pattiya 2018).

2.5.3.2. Katalitik hızlı piroliz

Katalizörün hızlı pirolizde uygulanması, biyoyağ kalitesinin veya kimyasal bileşiminin kontrolünde büyük bir öneme sahiptir. Herhangi bir katalizör olmadan hızlı pirolizden elde edilen biyoyağ, yüzlerce farklı yüksek oksijenli kimyasal bileşiği içerebilmektedir. Katalizör, çeşitli sebeplerle ve işleminde farklı konumlarda uygulanabilir. Katalizör uygulamasının avantajları; daha düşük piroliz sıcaklıkları, daha yüksek kimyasal ve fiziksel stabilite, yüksek hedef bileşen verimleri ve rafineri akışlarıyla ürünlerin daha iyi karışabilirliği. Katalitik pirolizde, katalizör partikülleri, inert ısı taşıyıcı (genellikle kum) ile birlikte reaktöre karıştırılır. Katalizör ve piroliz ürünleri arasında anında bir etkileşim meydana gelmektedir (Venderbosch ve Prins 2010).

2.6. Piroliz Ürünlerinin Dağılımı

Piroliz ve gazlaştırma, biyokütle ve atıklardan enerji geri kazanmak için termokimyasal dönüşüm yollarıdır. Piroliz, yalnızca bağımsız bir dönüştürme teknolojisi değil, aynı zamanda katı buharlaştırma (piroliz) ve biochar dönüştürme (yanma ve gazlaştırma) olmak üzere iki ana aşamaya ayrılabilen gazlaştırma sürecinin bir parçasıdır. Belirli bir biyokütle verildiğinde, biochar ve uçucu piroliz ürünlerinin verimleri arasındaki oran sıcaklığa, basınca ve ısıtma hızına bağlıdır. İkinci aşamadaki biochar reaktivitesi, oluşum şartlarına (esas olarak sıcaklık ve ısıtma hızı) ve inorganik içeriğin miktarına ve bileşimine bağlıdır. Ek olarak, biyokütlenin türü (kimyasal bileşimi ve fiziksel özellikleri) hem biyokütlenin buharlaşmasını hem de biochar dönüşümünü büyük ölçüde etkilemektedir. Devolatilizasyon aşamasının dönüşüm süreçlerinde oynadığı kilit rol göz önüne alındığında, ürün dağılımını ve gaz ve bazen sıvı bileşimini belirlemek için çok sayıda çalışma yapılmıştır. Tek (büyük) partiküller/numuneler ve paketlenmiş yataklarla ilgili olarak akışkan yataklı reaktörler veya diğer cihazlar ile gerçekleştirilen flaş piroliz ve geleneksel piroliz için ağaçtan (kavak, kayın, meşe, akçaağaç, vb.) ürün dağıtımı hakkında kapsamlı bilgi mevcuttur. Bazı tarımsal kalıntıların pirolizi de farklı deney şartları altında incelenmiştir (Bilbao vd. 1993; Figueiredo vd. 1989). Piroliz ürünlerinin (biochar, toplam sıvılar ve toplam gazlar) dağılımının belirlenmesinde sıcaklık ve ısıtma hızının önemli proses parametreleri olduğu gösterilmiştir. En düşük

sıcaklıklarda (800°C) hafif gazların üretimi tercih edilmektedir. Niteliksel olarak, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ürün verimlerindeki bu genel eğilimler, hem yavaş hem de hızlı ısıtma hızları için aynıdır. Ana ürünlerin verimlerinde ısıtma hızının etkisi, piroliz sıcaklığına bağlıdır. Yaklaşık 450-550°C'ye kadar ısıtmada (yani, uçucuların ikincil reaksiyonları aktif hale gelmeden önce), yavaş ısıtma hızları, hızlı ısıtma hızlarından daha fazla biochar ve daha az biyoyağ vermektedir. Görünüşe göre, bu düşük sıcaklıklarda, katı yakıtın ısıtma hızı, toplam gaz verimi üzerinde çok az etki göstermektedir. Sıcaklık 450-550°C'nin üzerine çıktıkça, önemli değişkenliğe rağmen biochar verimindeki değişimler küçüktür, yavaş ısıtma hızları da daha yüksek biochar verimi ile ilişkilidir. Bununla birlikte, gaz verimi ile ısıtma hızı arasında pozitif bir ilişki söz konusudur. Isıtma hızının toplam sıvı verimi üzerindeki etkisi, en yüksek sıcaklıklarda (> 800°C) daha az önem kazanmaktadır (Neves vd. 2011).

2.7. TermoGravimetrik Analiz

Bir maddenin belli bir sıcaklık programı altında özelliklerinde meydana gelen değişikliklerin incelenmesi ve tepkimede absorplanan veya açığa çıkan ısının ölçülmesi için kullanılan yöntemlerin tümüne termal analiz (TA) yöntemleri denir (Apaydın 2007). Zamana veya sıcaklığa bağlı olarak bir maddenin kütlesinde meydana gelen değişimin analizi TermoGravimetrik Analiz (TGA) olarak adlandırılmaktadır. TGA, karbon içeren maddelerin ısı davranışlarının belirlenmesinde kullanılan en önemli tekniklerden biridir. Materyallerin ısı davranışı örneğin ağırlık kaybının zamanın veya sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülmesi ile tahmin edilir. TGA değişik atmosferlerde termokimyasal dönüşümler esnasında yarı kantitatif olarak ısı bozunma süreçlerinin anlaşılmasını sağlar. Biyokütlenin ısı davranışına kimyasal bileşim, ısıtma hızı, atmosfer, sıcaklık ve inorganik madde içeriği etkilidir. TGA biyokütle için uçucuların uzaklaşması (devolatilizasyon) ve kinetik parametrelerin bulunması amacıyla da kullanılmaktadır (Mansaray ve Ghaly 1998, Uzun 2005).

2.8. Cevap Yüzey Yöntemi (CYY)

1951 yılında Box ve Wilson tarafından geliştirilen bu yöntemin amacı, kimyasal reaksiyonları optimize etmektir. Denemelerin tasarımı, elde edilen veriler kullanılarak cevaplar (bağımlı değişkenler) üzerine faktörlerin (bağımsız değişkenler) etkisinin belirlenmesi ve bu etkilerin matematiksel modeller ile ifade edilmesi ve faktörlerin optimizasyonu aşamalarını içermektedir (Özdikicierler vd. 2016). CYY optimizasyon tekniğinin uygulanmasındaki aşamalar:

- Tarama çalışmaları ile sistem üzerindeki önemli etkilerin bağımsız değişkenlerinin seçilmesi ve çalışmanın amacına ve araştırmacının deneyimine göre deneysel bölgenin tanımlanması
- Deneysel tasarımın seçilmesi ve seçilen deneysel matrise göre deneylerin yapılması

- Deneyden elde edilen verilerin bir polinom fonksiyonunun uyumu yoluyla matematiksel ve istatistiksel işlenmesi
- Modelin uygunluğunun değerlendirilmesi
- Optimal bölgeye doğru bir yer değiştirme yapmanın gerekli ve mümkün olup olmadığını doğrulama
- Her incelenen değişken için optimum değerlerin elde edilmesi (Bezerra vd. 2008).

2.9. Literatür Taraması

Dünyadaki sanayileşmiş ülkelerin hedefi, fosil yakıtları daha verimli kullanmak ve yenilenebilir enerji kaynakları ile değiştirmektir. Bu durum, bir enerji kaynağı olma potansiyeli en yüksek olan enerji ürünlerini test etmeye yönelik bilimsel araştırmaları cazip hale getirmiştir (Prade vd. 2011). Bu bağlamda pirina, enerji potansiyeli çok yüksek olan bir biyokütle olarak kabul edilmektedir. Hafif asidik pH ve yüksek miktarda organik maddeye (selüloz, hemiselüloz, lignin) sahiptir. Pirinanın avantajlarından biri, piroliz işlemi ile biochar, biyoyağ ve çeşitli gaz karışımlarına dönüştürülebilmesidir. Kalan biochar, doğrudan yanma ve gazlaştırma için yakıt olarak (Guizani vd. 2016), katalizör hazırlama için bir destek materyali olarak değerlendirilebilir (Ghouma vd. 2015) veya biyosorbent üretimi için aktive edilebilmektedir (Kang vd. 2005)

Caputo vd. (2003), Ramachandran vd. (2007), Arvanitoyannis ve Kassaveti (2008) ve Abu Tayeh vd. (2014), katı zeytin atıklarının termokimyasal özelliklerini ve performansını incelemiştir. Fokaides ve Polycarpou (2013) LHV değeri 15.58-19.81 MJ kg⁻¹ olan katı zeytin atıklarının önemli miktarda enerji içerdiğini belirtmişlerdir. Christoforou vd. (2014), ham maddenin elementel analizi tarafından sağlanan sonuçları kullanarak katı zeytin kalıntılarının enerji içeriğini tahmin etmek için Monte Carlo parametrik modellemeyi kullanmıştır. 19.815-24.455 MJ kg⁻¹ aralığındaki brüt kalorifik değerler tahmin edilmiştir. Ortalama kalorifik değer 21.645 MJ kg⁻¹ olarak bulunmuştur. Al-Mallahi vd. (2016) zeytin değirmeni atıklarının yağdaki yüksek organik içerik oranı sebebiyle yüksek teorik metan gazı üretim potansiyeline sahip olduğunu bildirmiştir. Zeytin değirmeni katı atıklarının enerjiye dönüştürülmesi iki ana teknolojik yol kullanılarak yapılır: termokimyasal ve biyokimyasal/biyolojik (Mckendry 2002a, Fokaides ve Polycarpou 2013). Dönüştürme sürecinin seçimi, hammaddenin türü, bulunabilirliği ve istenen enerji biçimi gibi çeşitli faktörlerden büyük ölçüde etkilenir. Biyokimyasal/biyolojik yöntemler kullanılarak, anaerobik çürütme yoluyla biyogaz üretimi, Weiland (2010) tarafından biyoenerji üretimi için en enerji verimli ve çevreye yararlı teknolojilerden biri olarak değerlendirilmiştir. Seneca (2007), diğer yakıtların (çam ağacı ve tohum kabukları) yanı sıra zeytin kabuklarının termokimyasal dönüşüm işleminin (yakma, piroliz ve gazlaştırma) kinetiğini araştırmıştır. Pirina en reaktif yakıt

olarak bulunmuştur. Bu davranış esas olarak ham maddenin yüksek mineral bileşik içeriği ile bağlantılıdır.

Özveren ve Özdoğan (2013), kütle spektrometrisi ile birleştirilmiş termogravimetrik analiz (TGA-MS) kullanarak zeytinyağı pirinasının yavaş piroliz kinetiğini analiz etmiştir. Belirlenen başlıca piroliz ürünleri H_2 , CH_4 , CO ve CO_2 'dir. TGA sonuçlarına göre, ardışık iki aşamada pirina bozunması gözlenmiştir. bu adımlar, hemiselülozik ve selülozik bileşenlerin birincil pirolizine ve ardından ligninin bozunmasına karşılık gelmektedir. Zeytin çekirdeklerinin pirolizi Zabaniotou vd. (2000) ve Blanco Lopez vd. (2002) tarafından yapılan çalışmalarda incelenmiştir. Piroliz sıcaklığının, alıkonma süresinin ve hammadde nem içeriğinin piroliz ürünlerinin verimi ve bileşimi üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Zabaniotou vd. (2000), toplam gaz üretiminin artan sıcaklık ile arttığını bulmuşlardır. CO , CO_2 ve CH_4 , gazın ana bileşenleri olarak bulunmuştur. Sıvı içeriği $450-550^\circ C$ 'de maksimum ağırlıkça %35'e ulaşmış ve %35'lik bir char verimi de elde edilmiştir. Blanco Lopez vd. (2002), piroliz sıcaklığındaki artış, lignin ayrışma reaksiyonlarından kaynaklanabilecek daha yüksek bir sıvı fraksiyona (esas olarak sulu fraksiyonda) yol açmıştır. Zeytin kalıntılarının çeşitli sıcaklıklarda ($400-700^\circ C$), taşıyıcı gaz akış hızlarında ($50, 100$ ve $200 \text{ cm}^3 \text{ dak}^{-1}$) ve buhar hızlarında ($0.6, 1.3$ ve 2.7 cm sn^{-1}) sabit yataklı bir reaktörde pirolizi de Pütün vd. (2005) tarafından yapılan çalışmalarda gerçekleştirilmiştir. $500^\circ C$ 'de daha yüksek sıvı ürünler elde edilmiş ve deney sırasında azot ve buhar şartlarında statik atmosfere kıyasla sıvı ürün veriminde önemli bir artış gözlenmiştir.

Zanzi vd. (2002), zeytin atığı ve buğday samanının yüksek sıcaklıkta ($800-1000^\circ C$) hızlı pirolizini gerçekleştirmişlerdir. Zeytin atıklarında artan lignin içeriğinin buğday samanı örneklerine göre daha yüksek biochar verimi ile sonuçlandığı görülmüştür. Çağlar ve Demirbaş (2002), zeytin kabuklarının katalitik piroliz yoluyla hidrojen zengin gaz ürünlere dönüşümünü incelemiştir. Piroliz sıcaklığının artmasıyla hidrojen zengin gaz ürünlerin veriminin arttığı gözlenmiştir. $ZnCl_2$ katalizörü kullanılarak hidrojen zengin gazlı ürün, biochar ve sıvıların veriminde artış gözlenirken, pirolitik gaz verimi daha düşük olmuştur. Toru (2015) oksijen yakıt birlikte yakma sistemini kullanarak enerji potansiyellerini belirlemek için farklı kömür ve pirina karışımları (%5, 10, 25, 50) kullanmıştır. Bu süreçte yakıt, hava yerine birincil oksitleyici olarak saf oksijen kullanılarak yakılmıştır. Afşin Elbistan linyit kömürü ve pirina biyokütlesi, farklı oranlarda oksijen ve azot karışımları kullanılarak farklı sıcaklıklarda ayrı ayrı yakılmıştır. Optimum şartları ayrı ayrı belirlendikten sonra, linyit ve biyokütle, karışım olarak davranışlarını gözlemek için farklı oranlarda karıştırılmıştır. Deneyde pirina numuneleri önce laboratuvarında kurutulmuş, ardından $250 \mu m$ altında öğütülmüştür. Afşin Elbistan linyit kömürünün içerdiği karbonun tamamının yandığı oksijen yakma şartları $450^\circ C$ ve %30 O_2 olarak belirlenmiştir. Pirina numunesinin ise $450^\circ C$ ve %25 O_2 olarak belirlenmiştir. Pirina numunesinin kömür numunesine ilavesi ile hazırlanan karışımlar $450^\circ C$ ve %30 O_2 atmosferinde yakılması ile ilave edilen pirina yüzdesine bağımlı olmaksızın karbon içeriklerinin tamamının yandığı belirlenmiştir. $450^\circ C$ ve %30 O_2 'de

karbonunun tamamı yanan Afşin Elbistan linyit kömürüne %10 pirina ilavesi ile oksijen miktarında %5 azalma sağlanarak karbonunun tamamının yanması sağlanmıştır (Toru vd. 2015).



3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

3.1.1. Pirina

Bu çalışmada kullanılan pirina Antalya'daki ZemZem zeytinyağı fabrikasından temin edilmiştir. ZemZem zeytinyağı fabrikası, Çizelge 3.1'de görüldüğü gibi 1000 kg zeytin başına yaklaşık 247.4 kg yağ, 735 kg pirina ve 200-300 L atıksu ile sonuçlanan iki aşamalı bir ekstraksiyon işlemi kullanmaktadır.

Fabrikadan alınan ve nem içeriği yüksek olan pirina Akdeniz Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Binası'nın çatısındaki bir levha üzerine serilerek ve ara sıra el ile mekanik karıştırılarak tamamen kuruyuncaya kadar açık havada bekletilmiştir (Şekil 3.1). Kurutulan pirina Akdeniz Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü Laboratuvarı'nda bulunan değirmende öğütülmüştür. Öğütme işleminden sonra istenen biyokütle partikül boyutlarını elde etmek için pirina, farklı açıklıklara sahip elekler kullanılarak elenmiştir (Şekil 3.2). 212-180 µm partikül boyutlu pirina, ön ve bileşen analizi için kullanılmıştır. Elementel, TGA ve FTIR analizleri için partikül boyutu < 100 µm olan pirina kullanılmıştır. Hızlı piroliz deneyleri için üç farklı biyokütle partikül boyutu kullanılmıştır. 1700-1500 µm arasındaki partikül boyutu 1.5 mm, 1000-800 arasındaki partikül boyutu 1.0 mm ve 500-425 µm arasındaki partikül boyutu 0.5 mm olarak kabul edilmiştir. Bütün pirina numuneleri farklı analizler ve hızlı piroliz deneyleri yapılincaya kadar hava sızdırmaz kaplarda muhafaza edilmiştir.

Çizelge 3.1. Zeytinyağı fabrikalarının çalışma mekanizmaları ve yaklaşık girdi-çıkış analizi (Khdaïr vd. 2019, Caputo vd. 2003, Obied vd. 2005)

Zeytinyağı Fabrikası Tipi	Giriş	Miktar	Çıktı	Miktar
Geleneksel	zeytin yıkama suyu	1000 kg 100-200 L	zeytinyağı pirina atıksu	230.4 kg 500 kg 650 L
3 Aşamalı	zeytin yıkama suyu ilave sıcak su	1000 kg 100-120 L 700-1000 L	zeytinyağı pirina atıksu	256.4 kg 581.16 kg 1200 L
2 Aşamalı	zeytin yıkama suyu	1000 kg 100-120 L	zeytinyağı pirina atıksu	247.4 kg 735 kg 200-300 L



Şekil 3.1. Prinanın açık havada kurutulması



Şekil 3.2. Öğütme ve eleme sonrası elde edilen pirina numuneleri $> 1700 \mu\text{m}$ partikül büyüklüğü (1) $1500-1700 \mu\text{m}$ (2) $1000-1500 \mu\text{m}$ (3) $800-1000 \mu\text{m}$ (4) $500-800 \mu\text{m}$ (5) $425-500 \mu\text{m}$ (6) $212-425 \mu\text{m}$ (7) $180-212 \mu\text{m}$ (8) $< 180 \mu\text{m}$ (9)

3.1.2. Kömür

Bu çalışmada kullanılan Soma Linyit Kömürü Maden Tetkik Arama Enstitüsü tarafından temin edilmiştir. Yaş olarak temin edilen kömür Akdeniz Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü Laboratuvarı'nda doğal olarak kurutulduktan sonra (Şekil 3.3), değirmende öğütülmüş ve istenilen biyokütle parçacık boyutunu elde etmek amacıyla elek sallama cihazı kullanılarak elenmiştir. $212-180 \mu\text{m}$ arasındaki parçacık boyutu ön ve bileşenler analizi için kullanılırken, $< 100 \mu\text{m}$ parçacık boyutu elementel ve TGA/FTIR analizleri için kullanılmıştır. Kömür doğal yöntemler ile

kurutulup, ufalanıp, elendikten sonra; analizler ve deneyler yapılncaya kadar hava sızdırmaz kaplarda muhafaza edilmiştir.



Şekil 3.3. Kurutulmuş kömür

3.1.3. Katalizör

Bu çalışmada katalitik hızlı pirolizde kullanılan katalizörler Nanography firması tarafından sağlanmıştır. Katalizör olarak zeolit socony mobil-5 (ZSM-5), alüminyum oksit (Al_2O_3), sodyum karbonat (Na_2CO_3) ve potasyum karbonat (K_2CO_3) gibi dört farklı katalizör kullanılmıştır. Al_2O_3 , Na_2CO_3 ve K_2CO_3 katalizörleri toz halinde, ZSM-5 katalizörü ise granül halde temin edilmiştir. İstenilen katalizör partikül boyutunu elde etmek için, öncelikle toz halindeki katalizörler Akdeniz Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Makine Mühendisliği Bölümü Laboratuvarı'ndaki Hidrolik Presleme Makinesi kullanılarak preslenmiştir. Presleme işlemi sırasında, peletler elde etmek için yaklaşık 30 g toz katalizör 50 mm iç çaplı dairesel bir silindire yerleştirildikten sonra 200-220 bar basınç altında yaklaşık 1.5 dakika boyunca bekletilmiştir. Presleme işlemi sonucunda elde edilen peletlerin ve ZSM-5 granüllerinin bir el aleti ile kesilmesi veya kırılması ile 1-2 mm'lik istenen katalizör partikül boyutu elde edilmiştir. Her katalitik hızlı piroliz deneyi için 5 g katalizör kullanılmıştır.

3.2. Metot

3.2.1. Biyokütle ve kömürün karakterizasyonu

Pirina ve kömürün ön analizleri Akdeniz Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü Laboratuvarı'nda ASTM standartlarına göre yapılmıştır. Elementel analizler İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Laboratuvarı'nda Element Analizör cihazı olan CHNS-932 LECO kullanılarak yapılmıştır. Pirina ve kömür numunelerindeki C, H, N ve S yüzdeleri eş zamanlı olarak belirlendikten sonra, bu veriler kullanılarak O yüzdesi hesaplanmıştır. Pirinanın bileşenler analizi Çevre Mühendisliği Bölümü Laboratuvarı'nda yapılarak numuneler içerisindeki selüloz, hemiselüloz, lignin, ekstraktifler ve kül içerikleri belirlenmiştir.

3.2.2. Termogravimetrik Analiz (TGA)/Fourier Transform Infrared Rezonans (FTIR) analizi

Pirina, kömür ve bu ikisinin belirli oranlardaki karışımlarının piroliz işlemleri sırasındaki ısı davranışları ve oluşan gaz ürünlerin dağılımına ilişkin testler Orta Doğu Teknik Üniversitesi (ODTÜ) Merkezi Laboratuvarı'nda yer alan Termal Analiz Laboratuvarı'ndaki Perkin Elmer Pyris STA 600 TGA & Spectrum 1 FTIR Spectrometre Cihazlarının entegre edilmiş hali olan TGA/FTIR sisteminde (Şekil 3.4) gerçekleştirilmiştir. 20 ile 30 mg arasında değişen numuneler, 100 mL dak⁻¹'lık bir taşıyıcı gaz (azot gazı) akış hızında ve oda sıcaklığından 950°C'ye (kütle kaybı sabitleninceye) kadar farklı ısıtma hızlarında (10, 20, 30, 40 °C dak⁻¹) ısıtılmıştır. TGA/FTIR analizinde, TGA sırasında çıkan gazlar transfer hattı kullanılarak FTIR cihazına (Şekil 3.4) yönlendirilmekte ve çıkan gazların neler olduğu FTIR spektrumları ile belirlenmektedir. Numuneler oda sıcaklığından 950°C'ye kadar sıcaklıklarda IR absorpsiyonu, dalga boyu aralığı 4000–450 cm⁻¹ olarak test edilmiştir. Oluşan gaz ürünlerin cinsi ve miktarı literatürdeki dalga boyu (wavenumber) değerleri kullanılarak belirlenmiştir (Yüzbaşı vd. 2011, Lin vd. 2017, Jiawei vd. 2019). Gaz türlerine özel tespit edilen dalga boyları bu çalışma özelinde değerlendirilerek gazlar tespit edilmiş ve absorban değerleri incelenerek konsantrasyonları hakkında değerlendirme yapılmıştır.



Şekil 3.4. TGA/FTIR entegre analiz cihazı (ODTÜ Merlab)

3.2.3. Kinetik modelleme

Bu çalışmada, TGA verileri Flynn-Wall-Ozawa (FWO) (Ozawa 1965, Flynn 1966) ve Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) (Kissinger 1957, Akahira ve Sunose 1971) tarafından geliştirilen FWO ve KAS kinetik modelleri kullanarak aktivasyon enerjisi (E_a) değerleri tahmin edilmiştir. FWO modelin eşitliği:

$$\ln \beta = \ln \frac{AE_a}{Rg(\alpha)} - 5,331 - 1,052 \frac{E_a}{RT} \quad (3.1)$$

eşitlikte β ($^{\circ}\text{C}$ dak^{-1}) ısıtma hızı, T ($^{\circ}\text{C}$) sıcaklık, R evrensel gaz sabiti ve $g(\alpha)$ reaksiyon mekanizmasının simgesidir. α 'nın belirli bir değerinde 1 olarak kabul edilmektedir. Farklı ısıtma hızlarında gerçekleştirilen bir dizi deney için $1/T$ 'ye karşı $\ln(\beta)$ 'nin grafiğinin eğiminden $(-1.052E_a/R)$ E_a hesaplanmaktadır. KAS modelin eşitliği:

$$\ln \frac{\beta}{T^2} = \ln \left(\frac{AR}{E_a g(\alpha)} \right) - \frac{E_a}{RT} \quad (3.2)$$

Farklı ısıtma hızlarında gerçekleştirilen bir dizi deney için $1/T$ 'ye karşı $\ln(\beta/T^2)$ 'nin grafiğinin eğiminden E_a hesaplanır.

3.2.4. Cevap Yüzey Yöntemi (CYY)

Deneyisel modeller oluşturmak için istatistiksel tasarım ve sayısal optimizasyon tekniklerinin bir kombinasyonu olan CYY, bilinen faktörlerin ölçülen tepkileri üzerindeki etkilerini değerlendirmek için kullanılmaktadır. Bu bağlamda CYY, piroliz ürünlerinin optimizasyonunda, özellikle biyoyağ üretiminde kullanılmaktadır. CYY, cevapların analizi için deneyisel bir tasarıma dayalı olarak optimize edilmiş durumu belirleyebilir. Merkezi Kompozit Tasarımı (MKT) ve Box-Behnken Tasarımı (BBT), CYY'de uygulanan yöntemlerden bazıları olup, MKT en çok bilinenidir. MKT, bilinen faktörlerin etkilerini belirlemek için minimum sayıda deney uygular. Sürecin cevabı ile bağımsız değişkenler arasındaki ilişki aşağıdaki eşitlikte görüldüğü gibi ikinci dereceden bir modele uymaktadır.

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^n \beta_i x_i + \sum_{i=1}^n \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^n \sum_{j>1}^n \beta_{ij} x_i x_j \quad (3.3)$$

Bu çalışmada, pirinanın parçacık boyutu, piroliz sıcaklığı ve taşıyıcı gaz akış hızı gibi parametreler optimizasyon çalışmasında bağımsız değişkenler, biyoyağ verimi ise bağımlı değişken olarak kullanılmıştır. Her bir parametrenin minimum ve maksimum değerleri Çizelge 3.2'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.2. Bağımsız değişkenlerin seçilen düzeyleri

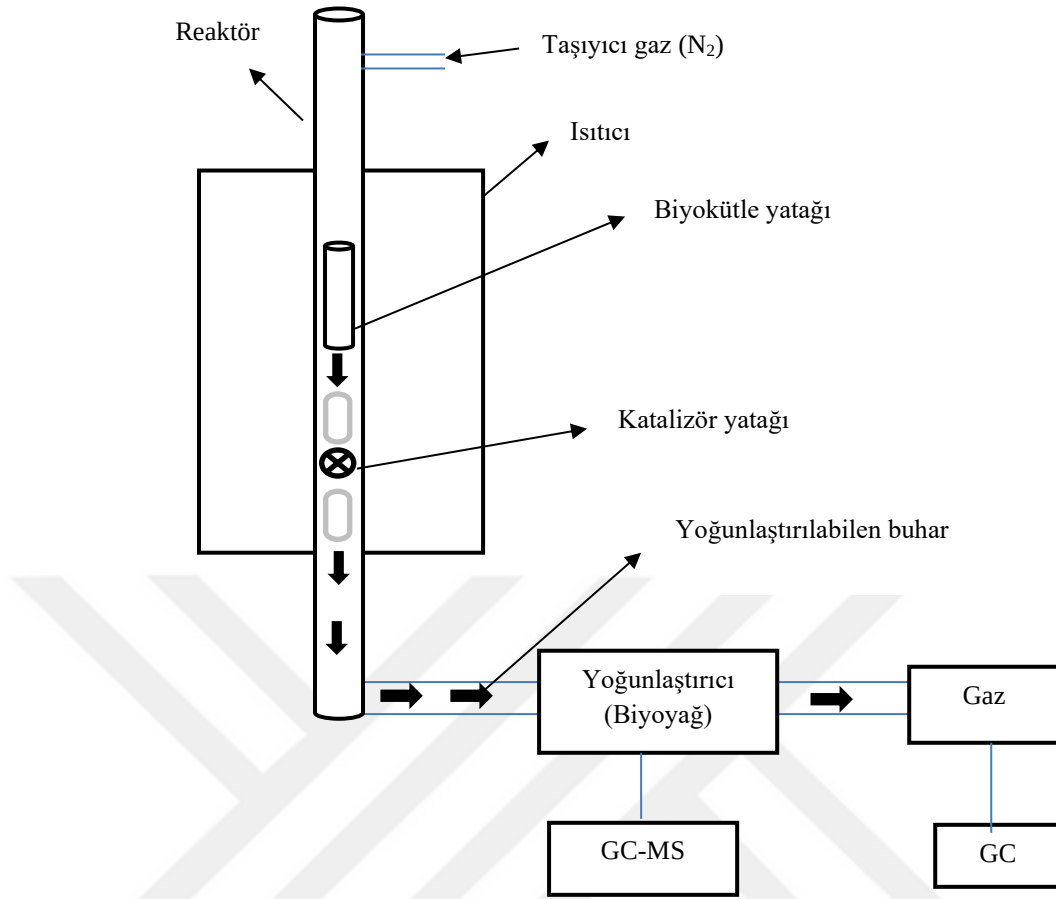
Bağımsız Değişken	Minimum	Maksimum
Pirina Parçacık Boyutu (mm)	0.5	1.5
Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	300	600
Taşıyıcı Gaz Akış Hızı (mL dak^{-1})	100	400

Hızlı piroliz deneylerinin tasarımı ve istatistiksel analizi için Design Expert® yazılımı kullanılmıştır. Üç bağımsız değişken için 30 deney yapılmış ve sonuçların doğruluğunu kontrol etmek için her deney iki kez tekrarlanmıştır.

3.2.5. Hızlı piroliz ve katalitik hızlı piroliz deneyleri

Bu çalışmadaki hızlı piroliz deneyleri Akdeniz Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü Laboratuvarı'nda bulunan ve özel tasarlanmış olan serbest-düşme-tüp-reaktörlü hızlı piroliz deney sisteminde (Şekil 3.5) gerçekleştirilmiştir. Sistem besleme sistemi, fırın, reaktör ve yoğunlaştırma sistemi gibi unsurlardan oluşmaktadır. Besleme sistemi 50 cm uzunluğunda ve 2.5 cm iç çapında paslanmaz çelikten yapılmıştır. Fırın iki-bölmeden (split-furnace) oluşmakta, her iki bölme de 40 cm uzunluğunda olup, üst bölme biyokütle yatağı, alt bölme ise katalizör yatağı olarak kullanılmaktadır. Reaktör 120 cm uzunluğunda ve 2.5 cm çapında kuvars camdan yapılmış olup, 1200°C'ye kadar dayanıklıdır. Reaktörde oluşan piroliz buharını yoğunlaştırmak için kullanılan yoğunlaştırma sistemi sıvı azot-aseton karışımından elde edilen ve (-20)-(-30°C) sıcaklığa sahip bir sıvıyı içeren metal bir kap ve bu kap içerisinde yer alan ve piroliz buharını yoğunlaştıran camdan yapılmış bir aparattan oluşmaktadır. Ayrıca, sistem reaktörün sıcaklığını ölçen iki adet ısı-çift (thermocouple), taşıyıcı gaz akış miktarını ölçen bir kütle akış ölçeri (mass flow controller) ve taşıyıcı gazı 150°C'ye kadar ısıtan bir ön ısıtma sistemine sahiptir.

Deneye başlamadan önce 15 gr biyokütle numunesi, seramik yünlü boş reaktör ve boş yoğunlaştırma kabı sisteme bağlanmadan önce tartılır. Bu ağırlıklar, reaksiyon öncesi reaktör ağırlığı için ROR ve reaksiyon öncesi yoğunlaştırıcı ağırlığı için ROY olarak tanımlanır. Deney öncesinde reaktör ortamındaki oksijeni uzaklaştırmak için 5 ila 6 dakika süre ile azot gazı akışı için ilgili vana açılır (150°C'ye kadar ısıtılmıştır). Reaktör sıcaklığı belirlenen seviyeye ulaşır ve besleme sisteminin altındaki valf açılır ve biyokütle numunesinin besleme sisteminden reaktöre düşmesi sağlanır. Toplam reaksiyon süresi, her deney için 5 dakikadır. Reaksiyon biter bitmez, oluşan bioyağı içeren yoğunlaştırıcı ve reaktör tartılır. Bu ağırlıklar, reaksiyondan sonra reaktör ağırlığı için RSR ve reaksiyondan sonra yoğunlaştırıcı ağırlığı için RSY olarak tanımlanır. Geri kazanılan biyoyağ, seterelize edilmiş sızdırmaz bir tüpe konur ve herhangi bir reaksiyon olmaması için hemen buzdolabında saklanır.



Şekil 3.5. Hızlı piroliz deney sistemi

Bu çalışmanın katalitik hızlı piroliz deneylerinde, sıcaklık dışında önceden optimize edilmiş piroliz proses parametre değerleri (1.5 mm ve 200 mL dak^{-1}) kullanılmıştır. Daha önceki çalışmalara dayanarak, katalizörlerin seçilen optimum sıcaklık olan 490°C 'den çok daha yüksek sıcaklıklarda çalıştığı belirlenmiştir. Zeyu vd. (2019), ZrO_2 ve CeO_2 bileşik modifikasyonu ile bir Al_2O_3 katalizörü kullanılarak katalitik piroliz performansı araştırılmıştır. Al_2O_3 ve $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ için prostele kullanılan optimum sıcaklık 500°C idi. Mante vd. (2017) pilot ölçekli loblolly çamı katalitik hızlı pirolizi çalışmasında Al_2O_3 kullanmışlardır. Ortalama piroliz sıcaklığı 520°C idi ve toplam 1130 kg loblolly çam, 38 kg sa^{-1} ortalama besleme hızında $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ile reaksiyona girmiştir. Shaolong vd. (2014), biyokütlenin exsitu katalitik hızlı pirolizi ve insitu catalyst hızlı pirolizi üzerine yaptıkları çalışmada ZSM-5 bazlı katalizörler kullanmışlar. Optimize edilmiş piroliz sıcaklığı $500\text{-}550^\circ\text{C}$ arasında değişmiş ve bu sıcaklığın katalizör performansları için optimum olmayabileceği sonucuna varılmıştır. Bu çalışmada, katalitik hızlı piroliz için 425 , 500 , 575 , 650 ve 725°C sıcaklıklar uygulanmıştır (Çizelge 3.3). Her deneyde 5 gr katalizör ve 15 gr biyokütle numunesi kullanılmıştır. Biyoyağ, biochar ve çeşitli gazlardan oluşan gaz ürünlerin verimleri aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Biochar (\%)} = \frac{RSR-RÖR}{15} \times 100 \quad (3.4)$$

$$\text{Biyoyağ (\%)} = \frac{RSY-RÖY}{15} \times 100 \quad (3.5)$$

$$\text{Gaz (\%)} = 100 - (\text{Biochar} + \text{Biyoyağ}) \quad (3.6)$$

Çizelge 3.3. Farklı katalizörlerin pirinadan elde edilen biyoyağ kalitesine etkilerinin araştırıldığı deney planı

Deney No	Katalizör	Sıcaklık (°C)	Partikül Boyutu (mm)	Taşıyıcı Gaz Debisi (mL dak ⁻¹)
1	Al ₂ O ₃	425	1.5	200
2		500		
3		575		
4		650		
5		725		
6	Na ₂ CO ₃	425		
7		500		
8		575		
9		650		
10		725		
11	K ₂ CO ₃	425		
12		500		
13		575		
14		650		
15		725		
16	ZSM-5	425		
17		500		
18		575		
19		650		
20		725		

3.2.6. Biyoyağ karakterizasyonu

Elementel Analiz: Elementel analiz ile biyokütle ve biyoyağ numunelerinin karbon (C), hidrojen (H), azot (N) ve sülfür (S) içerikleri belirlendikten sonra, farktan oksijen (O) içeriği belirlenmiştir. Elementel analiz sonuçlarından H/C ve O/C molar oranları ile üst ısı değerleri (ÜİD) hesaplanmıştır.

GC-MS Analizi: Biyoyağın yapısı veya bileşenleri (asitler, alkoller, şekerler, aldehidler, ketonlar, vb. ile bunların alt bileşikleri) GC-MS (Gas Chromotography-Mass Spectroscopy) cihazı ile belirlenmiştir. GC-MS analizi İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi Laboratuvarı'nda Perkin Elmer Clarus 600/680 analizörü kullanılarak yapılmıştır. 40°C'de GC-MS cihazı 30 dakikaya ayarlanır. Daha sonra sıcaklık, 10 °C dak⁻¹ ısıtma hızında 300°C'ye yükseltilir. Deney için Elite 5 MS kolonları (0.250 µm çap ve 30 m uzunluk) kullanılmıştır. Biyoyağ, diklorometan (DCM HPLC derecesi) ile seyreltilmiş ve ardından kolona 1.0 µL enjekte edilmiştir. Taşıyıcı gaz olarak helyum 0.6 mL dak⁻¹ akış hızına ayarlanmıştır. NIST MS kütüphanesi referans alınarak, bileşenlerin farklı alıkonma süreleri MS Spektroskopisi ile tespit ve analiz edilmiştir.



4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Biyokütle ve Kömürün Karakterizasyonu

Pirina ve kömürün karakterizasyonu Çizelge 4.1’de görülmektedir. Kömürün %5.31’ine kıyasla %4.23’lük bir nem içeriğine sahip olan pirinanın, düşük nem içeriği ile enerji kullanımında ısı dönüşümü için uygun bir hammadde olduğu görülmektedir. %8.5 nem içeriğine sahip olan buğday samanı (Ren vd. 2009), %4.59 mikroalg (Ahmad vd. 2011), %7.9 mısır (Ren vd. 2009) ve %18.76 çam talaşı (Ronsee vd. 2013) gibi diğer yaygın enerji bitkileri ile karşılaştırıldığında, pirinanın en düşük nem içeriğine sahip olduğu görülmektedir (Çizelge 4.2). Yanma sonrası kalıntı olan biyokütle külü doğal olarak alkalidir. Biyokütle küllerinin alkali doğası, kirlenme ve cüruf oluşumuna yol açan füzyon noktalarını düşürme eğilimindedir (van Eijk vd. 2012). %51.26 kül içeriğine sahip kömüre kıyasla düşük kül içeriğine sahip (%3.13) pirinanın kül içeriği buğday samanınıninkine (%3.4) benzerdir (Ren vd. 2009). %79.71 uçucu madde içeriğine sahip pirina; buğday samanı %75, çam iğneleri %78.54, pirinç samanı %61 (Ren vd. 2009) ve çam talaşı %80.2 (Ronsee vd. 2013) gibi çoğu enerji bitkisine benzemektedir. Birçok biyokütle türü için doğal olarak yüksek olan uçucu madde içeriği, biyokütlenin tutuşmasını kolaylaştırır. Biyokütleden elde edilen uçucu madde, yüksek oksijen içeriği sebebiyle düşük alt ısı değere (LHV) sahiptir (Caillat vd. 2013).

Elementel analiz sonuçlarına göre pirina %59.43 karbon, %8.97 hidrojen ve %29.83 oksijen içeriği ile 27.68 MJ kg⁻¹ üst ısı değerine (HHV) sahiptir. Ön ve elementel analiz sonuçları biyoyakıtın HHV ve LHV değerlerini ve dolayısıyla ürettiği enerji miktarını doğrudan etkilemektedir. Biyoyakıttaki nem biyoyakıtın HHV’sini azaltırken, hidrojen içeriğinin artmasıyla LHV artmaktadır. Biyoyakıtın LHV’si oksijen içeriğine bağlı olarak, oksijenin içeriğinin artmasıyla azalmaktadır. Yanma sırasında su oluşumu sebebiyle hidrojen içeriği arttıkça LHV de artmaktadır. Biyoyakıtın LHV’si, su tarafından emilen SO_x gazlarına sebep olduğu için kükürt içeriğine de bağlıdır (Demirbaş 2007). Pirinanın kükürt içeriği %0.10 olup, kömüre kıyasla (%0.79) düşüktür. Pirinanın azot içeriği (%1.67) nispeten düşük olup, çoğu enerji bitkisine benzemektedir (Çizelge 4.1). Düşük kükürt ve azot içeriği, yanmadan kaynaklanan daha düşük zararlı emisyonları göstermektedir. Biyoyakıtın verimli ve temiz kullanımı için bu analizler gereklidir.

Bileşen analizi sonuçlarına göre pirina %27.94 selüloz, %29.84 hemiselüloz ve %33.87 lignin içeriğine sahiptir. Genel olarak, bitki bazlı biyokütleler karbonhidratlar, selüloz (%40-43), hemiselüloz (%28-35) ve lignin (%22-29) polimerlerinden oluşmaktadır (Xu vd. 2012). Çoğu bitki bazlı biyokütleler enerji kaynağı açısından pirinaya benzer hemiselüloz, biraz daha düşük selüloz ve biraz daha yüksek lignin içeriklerine sahiptir. Lignin, yakıt olarak kullanıldığında, selüloza kıyasla yanarken daha fazla enerji üretmektedir. Ligninin yanma işlemi sırasında yaklaşık 26.6 kJ g⁻¹ ısı üretilmektedir. Lignin (polimerlerden oluşan tamamen doğal maddeler) içindeki reaktif gruplar sebebiyle yüksek miktarda enerjiye sahiptir. Lignin, yanma sürecinden elde edilen

biyokütlenin bir türevi olduğundan, karbon dioksit salınımı olmaz veya eser miktarda olur (Qin 2009).

Çizelge 4.1. Hammaddelerin özellikleri

Analiz	Pirina	Kömür
<i>Ön Analiz</i>		
Nem (%)	4.23	5.31
Uçucu Madde (%)	79.71	26.93
Sabit Karbon (%)	12.92	16.50
Kül (%)	3.13	51.26
<i>Elementel Analiz</i>		
C (%)	59.43	30.33
H (%)	8.97	3.16
O (%)	29.83	65.23
N (%)	1.67	0.49
S (%)	0.10	0.79
H/C	0.15	0.10
O/C	0.50	2.15
HHV (MJ kg ⁻¹)	27.68	3.13
<i>Bileşen Analizi</i>		
Selüloz (%)	27.94	
Hemiselüloz (%)	29.84	
Holyselüloz (%)	57.78	
Lignin (%)	33.87	
Ekstraktifler (%)	37.61	

C: Karbon, H: Hidrojen, O: Oksijen (100 - (toplam C, H, N ve %S farkı ile hesaplanmıştır), N: Azot, S: Kükürt ve HHV: Üst ısı değeri.

Çizelge 4.2. Farklı biyokütlelerin analiz sonuçları (Sharma vd. 2019).

Biomass	C	H	O	N	S	H/C	O/C	MC [wt%]	Volatile [wt%]	HHV [MJ/kg]	Ash [wt%]	Analysis method of HHV	Temp. (°C)	Reference
Wheat straw	58.4	6.0	38.20	0.1	nd	1.46	0.258	nd	75.00	nd	nd	calorimeter	750	Ren et al., 2009
Almond shell	47.63	5.71	44.48	nd	nd	1.44	0.700	7.90	24.00	nd	1.16	calculation	750	Braz et al., 2014
Corn	43.04	6.42	49.27	1.03	nd	1.76	0.858	7.8	28.54	nd	8.06	calorimeter	nd	Ren et al., 2009
Corn cob (fruits part)	42.90	6.41	49.23	0.70	nd	1.79	0.860	6.44	nd	nd	2.3	Oxygen bomb calorimeter	923	Yank et al., 2007
hardwood	55.3	6.6	51.29	0.4	nd	1.56	0.934	nd	85.58	19.9	0.6	calorimeter	950	Singh et al., 2016
Cottonseed	48.28	5.69	38.77	1.33	nd	1.36	0.588	nd	nd	18.3	5.8	calorimeter	700	Özbay et al., 2001, Demirbaş, 2001
Pine sawdust	44.80	6.56	48.49	0.05	0.1	1.08	0.14	18.76	80.2	17.13	nd	oxygen bomb calorimeter	nd	Ronsee et al., 2013
Groundnut shell	48.27	5.70	39.40	0.80	nd	1.42	0.612	nd	54.58	nd	nd	calorimeter	nd	Perez et al., 2002
Hazelnut shell	49.94	5.65	42.81	0.27	nd	1.36	0.643	5.73	nd	2.21	5.73	calculation	600	Yang et al., 2009
Microalgae	50.00	7.11	30.70	7.25	0.54	0.14	0.614	4.59	nd	21.10	7.30	calorimeter	450	Ahmad et al., 2011
Peanut shell	46.59	6.00	53.65	2.06	nd	1.55	0.703	7.98	nd	16.52	12.80	calculation	650	Safi et al., 2004
Rapeseed plant	57.29	6.63	34.08	1.03	nd	1.96	0.265	nd	nd	nd	nd	Nd	nd	Karaosmanoğlu et al., 1999
Pine needles	45.81	5.38	46.11	0.98	nd	1.41	0.755	nd	78.54	nd	nd	Nd	900	Ren et al., 2009
Rice straw	45.14	5.85	46.69	0.62	nd	1.56	0.793	8.19	61.00	15.39	12.80	oxygen bomb calorimeter	750	Ren et al., 2009
Sunflower shell	47.40	5.80	41.40	1.40	nd	1.47	0.655	7.1	nd	20.25	4.7	calorimeter	850	Demirbaş, 2006
Jute stick	47.18	8.36	44.1	nd	nd	1.96	0.085	nd	74.58	nd	nd	calorimeter	1000	Islam et al., 2005
Wheat straw	47.33	2.55	48.12	0.79	nd	0.63	0.748	8.5	75.00	18.25	3.4	calorimeter	800	Ren et al., 2009

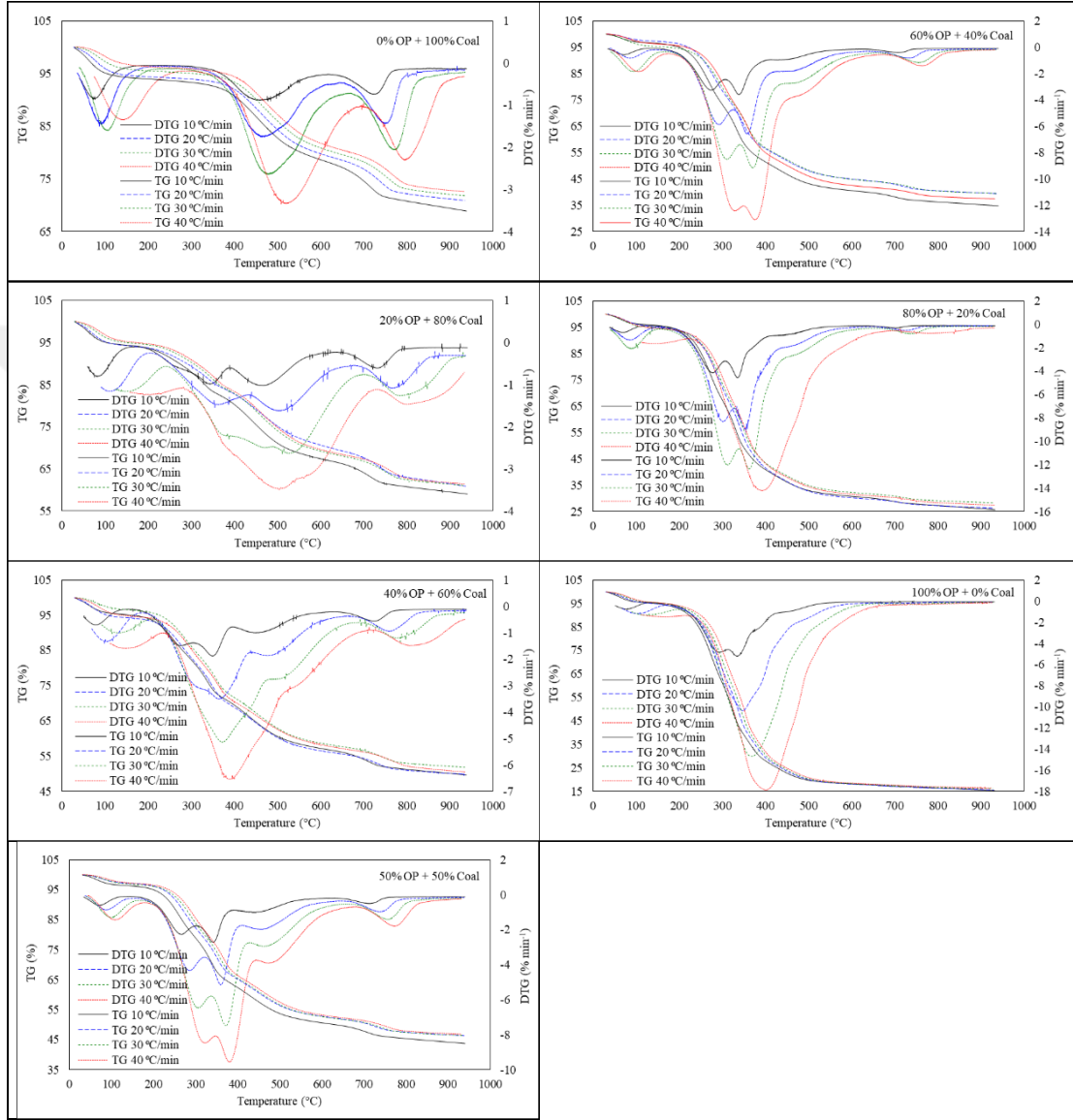
nd – belirlenmemiş; C,H,O,N ve S hepsi yüzde olarak; HHV yüksek ısı değeri ; MC Nem içeriği

4.2. Biyokütle, Kömür ve Karışımların Termogravimetrik Analizi

Termal davranış, TG ve DTG eğrileri analiz edilerek incelenebilmektedir. TG termogravimetrisinde sıcaklık artışı numune ağırlığının kademeli olarak azalmasına sebep olmaktadır. DTG olarak bilinen termogravimetrisinin türevi, ağırlık kaybı oranıdır. Bu tezin yöntem bölümünde bahsedildiği gibi, pirinanın 10, 20, 30 ve 40 °C dak⁻¹ ısıtma hızlarındaki pirolizi sonrasında TG ve DTG eğrileri oluşturulmuştur. TG eğrileri, numune kütle bozulmasının üç aşamasını temsil eden üç bölüme ayrılabilir. İlk aşamada, su ve kolayca ayrılabilen uçucu bileşenler biyokütleden elimine edilmektedir. İkinci aşamada, uçucu bileşenler biyokütleden elimine edilmektedir. Bu aşamada piroliz/yanma işlemi gerçekleşmektedir. Üçüncü aşamada ise, lignin gibi kolayca parçalanmayan bileşenler biyokütleden uzaklaştırılmaktadır. Bu aşamanın sonunda char oluşumu gözlenebilmektedir. TG eğrilerinin görünürlüğünü doğrulamak veya kolaylaştırmak için DTG eğrileri de analiz edilmek üzere tasarlanmıştır.

Şekil 4.1 ve Çizelge 4.3 pirina, kömür ve bunların karışımlarının farklı ısıtma hızlarındaki pirolizinin TG ve DTG eğrileri ile TGA deneylerinin sonuçlarını vermektedir. Elde edilen TGA eğrileri sıcaklığa göre üç bölgeye ayrılabilir. İlk bölge, hafif bileşenlerin buharlaşmasıdır. Şekil 4.1’de görüldüğü gibi, 290°C’nin altındaki sıcaklıklarda karışım oranının hafif bileşenlerinin çoğu buharlaşmaktadır. 40 °C dak⁻¹’lık aynı ısıtma hızında, en yüksek kütle kaybı, karışım 2’nin (2 numaralı karışımın) (%20 OP + %80 Kömür) %8.23’ünde gerçekleşmektedir. En düşük kütle kaybı, karışım 4’ün %3.35’inde kaydedilmiştir. Karışım 2 daha fazla nem ve uçucu madde içeriğine sahiptir, çünkü TGA eğrisi (285°C’ye kadar) daha düşüktür. Bu aşamadaki toplam en düşük kütle kaybı, karışım 5’te %2.90 olarak tespit edilmiştir. Pirinanın DTG eğrisi, 200 ve 400°C arasında, karışım 4, 5 ve 6’nın iki tepe noktası (iki ağırlık kaybı) olduğunu göstermektedir. Ağırlık türevi, en büyük tepe noktası 300 ve 400°C arasında meydana gelmiştir. İlk tepe noktası esas olarak daha az kararlı makro bileşen olan hemiselülozun pirolizinden kaynaklanmaktadır. İkinci pik, selülozun pirolizine karşılık gelmektedir. Ağırlık kaybı hızı eğrilerinin genel şekli, ısıtma hızı 10’dan 30 °C dak⁻¹’ya değiştirildiğinde değişmemektedir. Genel olarak, inert atmosfer altında termal bozunma sırasında DTG eğrisinin şekli, büyük ölçüde makro bileşen (selüloz, hemiselüloz, lignin) yüzdesine ve minerallere bağlıdır (Seo vd. 2010). Isıtma hızının artırılması, karışım 6’da gözlenebilen tepe sıcaklığında hafif bir kaymaya sebep olmaktadır. Bu fenomen termogravimetride iyi bilinmektedir. Artan ısıtma hızı ile daha yüksek bozunma sıcaklıklarına doğru bir tepe kayması gözlenir. Aynı davranış, literatürde hurma kalıntıları (El may vd. 2012) ve Arundo Donax (Jeguirim vd. 2009) ve talaş (Seo vd. 2010) gibi diğer biyokütle hammaddeleri için de rapor edilmiştir. Ayrışma eğrilerinin kayması, partikül içinde sıcaklık gradyanlarına sebep olan ısı ve kütle transferi sınırlamalarının bir sonucudur. Isıtma hızının artması, numune içinde iyi bir sıcaklık stabilizasyonuna izin vermez. İkinci aşamada en yüksek kütle kaybı ısıtma hızına bağlı olarak %75.10-76.34 arasında değişen saf pirinada (karışım 7) olmuştur. En düşük kütle kaybı ise %15.87-16.69 arasında değişen saf kömürde (karışım 1) görülmektedir. Bu sonuçlar pirinanın

beklenen piroliz davranışı ile uyumludur. Biochar oluşumu ile karakterize edilen 3. aşamada ise, en düşük kalıntı miktarı, maksimum 929°C ve 226°C sıcaklıklarda biocharın sırasıyla %15.35 ile %16.36'sı arasında değişen saf pirinadır. Bu aşamada pirinadaki kütle kaybına ligninin bozunması sebep olmaktadır. Saf kömürden oluşan biochar, maksimum 934°C sıcaklıkta %72.57'ye kadar çıkmaktadır.



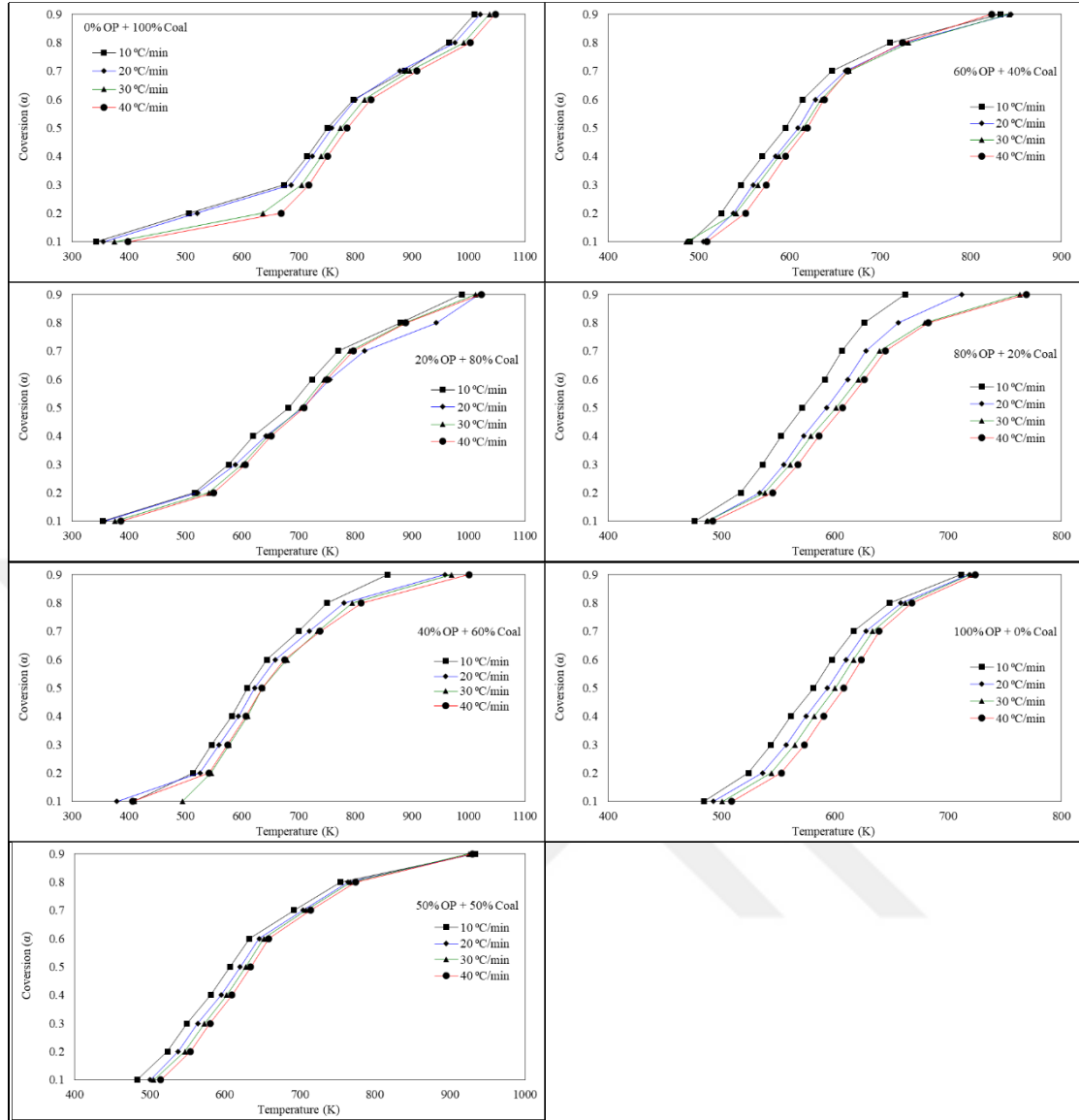
Şekil 4.1. Pirina, kömür ve bunların karışımlarının farklı ısıtma hızlarındaki pirolizinin TG ve DTG eğrileri

Çizelge 4.3. Pirina, kömür ve bunların karışımlarının farklı ısıtma hızlarındaki pirolizi sırasında farklı bozunma aşamalarında kütle kayıpları ile ilişkili karakteristik sıcaklıklar

N	Karışım	B	T _{dak}	ML-I	T ₁	ML-II	T ₂	ML-III	T ₃	T _{max}	FR
		°C dak ⁻¹	°C	(%)	°C	(%)	°C	(%)	°C	°C	(%)
1	0% OP + 100% Kömür	10	30	6.33	250	15.87	630	6.59	770	939	68.86
		20	30	5.87	260	15.60	650	6.49	810	936	70.89
		30	30	4.80	270	16.08	670	6.65	850	937	71.78
		40	30	4.08	290	16.69	700	6.42	900	934	72.57
2	20% OP + 80% Kömür	10	30	5.83	170	27.45	630	5.90	795	941	59.02
		20	30	6.50	210	25.24	685	6.10	855	937	60.88
		30	30	6.90	250	26.30	700	5.44	900	935	61.05
		40	30	8.23	285	25.48	730	4.82	930	934	61.44
3	40% OP + 60% Kömür	10	30	5.14	170	38.31	630	5.07	780	940	52.81
		20	30	6.34	195	38.47	670	4.63	840	938	49.79
		30	30	4.52	215	38.48	685	4.70	870	935	51.85
		40	30	7.59	245	36.75	720	5.06	920	935	50.44
4	50% OP + 50% Kömür	10	30	3.88	160	45.89	620	4.32	760	940	43.73
		20	30	3.19	175	44.94	650	4.11	780	938	46.33
		30	30	3.57	185	44.93	665	4.17	810	934	46.37
		40	30	3.35	195	45.07	690	4.18	850	932	46.84
5	60% OP + 40% Kömür	10	30	3.58	150	56.07	610	3.55	750	941	34.73
		20	30	2.90	160	52.92	645	3.52	780	936	39.39
		30	30	5.14	180	50.97	660	3.58	805	935	39.41
		40	30	4.29	190	54.45	680	3.17	820	932	37.38
6	80% OP + 20% Kömür	10	30	4.24	140	65.17	610	2.64	740	941	35.67
		20	30	5.03	160	65.26	640	2.33	775	936	30.41
		30	30	5.56	165	62.85	650	2.46	795	931	28.28
		40	30	8.01	230	61.46	680	2.94	900	931	27.36
7	100% OP + 0% Kömür	10	30	4.96	140	76.34	550	1.91	740	932	15.35
		20	30	5.83	175	76.00	590	1.61	765	929	15.54
		30	30	6.32	200	75.61	620	1.37	790	928	16.03
		40	30	7.04	220	75.10	670	1.21	850	926	16.36

OP: Pirina, β : Isıtma hızı; ML: I, II ve III ayrışma aşamalarında kütle kayıpları; FR: nihai kalıntılar.

TG analizinin sonuçları, Şekil 4.2 ve Çizelge 4.4'te kütle dönüşüm oranı (α), sıcaklık ve ısıtma hızı arasındaki ilişkiler açısından incelenmiştir. Sıcaklık ve α 'nın orantılı olduğu görülebilir. Sıcaklığın artması, biyokütlenin dönüşümünü gösteren α 'nın artmasına sebep olmaktadır. Dönüşümün çoğu 600-700°C arasında gerçekleşmektedir. Karışımda pirinanın oranı arttığında, en yüksek dönüşüm oranı daha düşük sıcaklığa doğru kaymaktadır.



Şekil 4.2. Farklı ısıtma hızlarında pirina, kömür ve karışımlarının pirolizi için kütle dönüşüm derecesi ile sıcaklık arasındaki ilişki

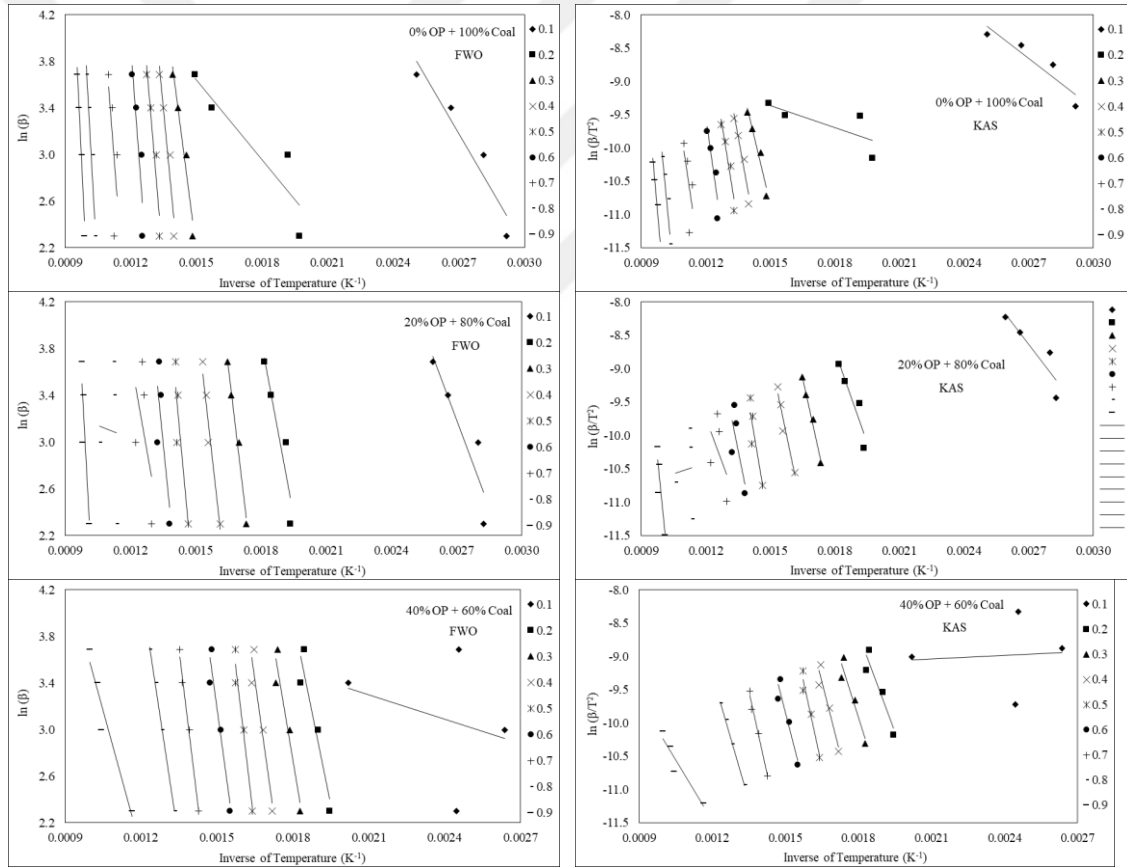
Çizelge 4.4. Piroliz sırasında kütle kaybı, kütle kaybı oranı ve kömürün deneysel ve hesaplanmış değerleri arasındaki sapma

Karışım	B °C dak ⁻¹	Deneysel			Hesaplanan			Sapma		
		(dw/dt) _{max}	ML (%)	FR(%)	(dw/dt) _{cal}	ML _{cal}	(dw/dt) _{max}	ML (%)	FR(%)	Char
20% OP + 80% Kömür	10	1.01	33.35	59.02	1.73	33.62	58.16	-0.418	-0.008	0.015
	20	1.60	31.34	60.88	3.45	33.19	59.82	-0.536	-0.056	0.018
	30	2.61	31.74	61.05	5.02	33.58	60.63	-0.480	-0.055	0.007
	40	3.46	30.30	61.44	6.22	33.75	61.33	-0.444	-0.102	0.002
40% OP + 60% Kömür	10	1.82	43.38	52.81	2.59	44.78	47.46	-0.297	-0.031	0.113
	20	3.48	43.10	49.79	5.16	44.30	48.75	-0.326	-0.027	0.021
	30	5.11	43.18	51.85	7.42	44.43	49.48	-0.311	-0.028	0.048
	40	6.52	41.81	50.44	9.12	44.39	50.09	-0.285	-0.058	0.007
50% OP + 50% Kömür	10	2.68	50.21	43.73	3.02	50.36	42.11	-0.111	-0.003	0.039
	20	5.11	49.05	46.33	6.02	49.85	43.22	-0.151	-0.016	0.072
	30	7.38	49.10	46.37	8.62	49.86	43.91	-0.143	-0.015	0.056
	40	9.49	49.25	46.84	10.57	49.71	44.47	-0.102	-0.009	0.053
60% OP + 40% Kömür	10	3.55	59.62	34.73	3.44	55.93	36.75	0.031	0.066	-0.055
	20	6.47	56.44	39.39	6.88	55.40	37.68	-0.059	0.019	0.045
	30	9.04	54.55	39.41	9.81	55.28	38.33	-0.079	-0.013	0.028
	40	13.01	57.62	37.38	12.01	55.03	38.84	0.083	0.047	-0.038
80% OP + 20% Kömür	10	4.47	67.81	35.67	4.30	67.09	26.05	0.041	0.011	0.369
	20	8.94	67.59	30.41	8.59	66.51	26.61	0.040	0.016	0.143
	30	12.23	65.31	28.28	12.21	66.13	27.18	0.001	-0.012	0.040
	40	14.18	64.40	27.36	14.91	65.67	27.60	-0.049	-0.019	-0.009

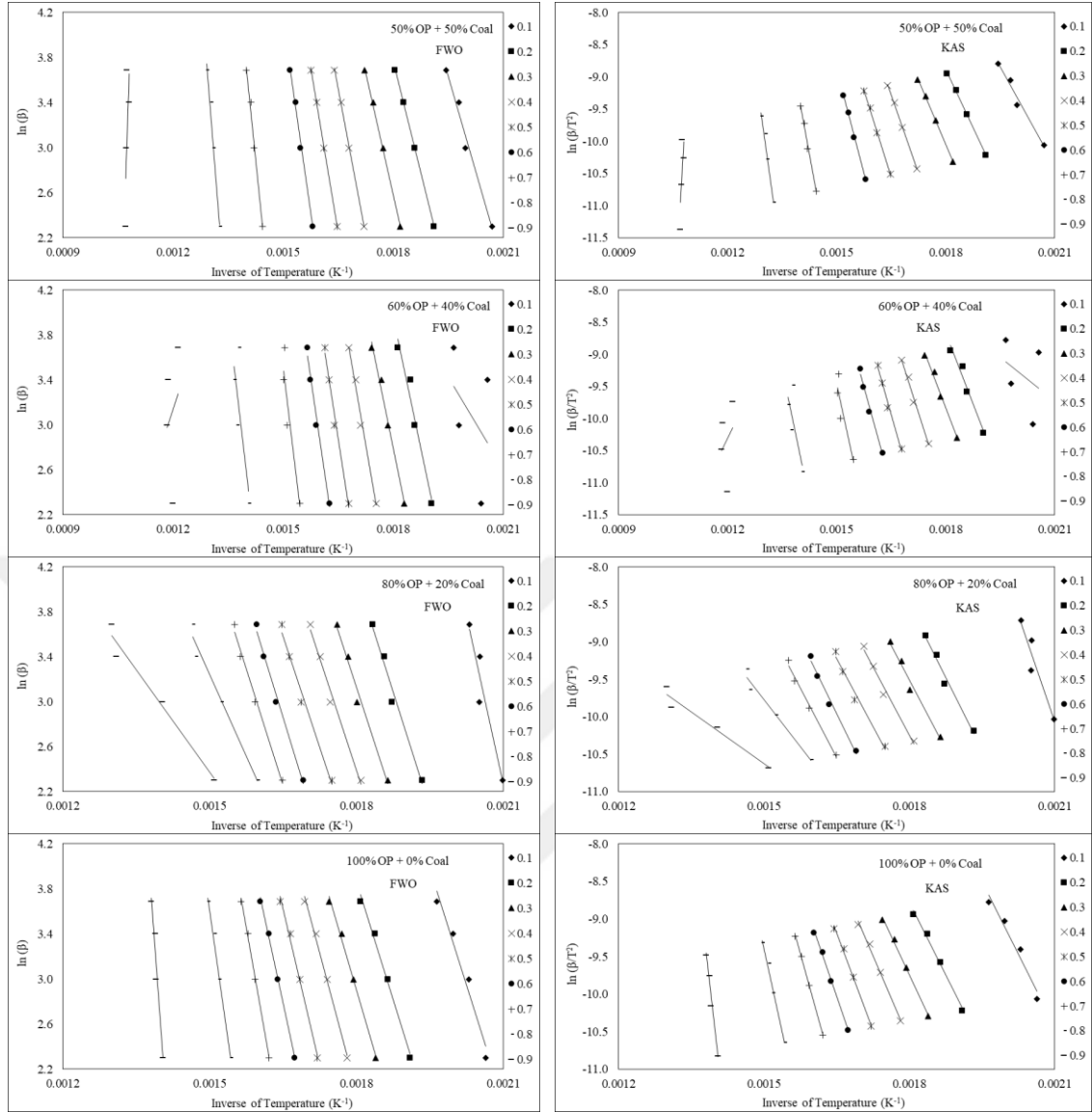
OP: Pirina, β : Isıtma hızı, (dw/dt)_{max}: Maksimum kütle kaybı oranı, ML: Kütle kaybı, FR: Kalıntı oranı, (dw/dt)_{cal}: Hesaplanan kütle kaybı oranı, ML_{cal}: Hesaplanan kütle kaybı

4.3. Kinetik Modelleme

Şekil 4.3'te gösterilen grafiklerde, FWO ve KAS modelleri için $\ln(\beta)$ ve $\ln(\beta/T^2)$ sıcaklık tersinin ($1/T$) bir fonksiyonu olarak ifade edilmektedir. Bu grafiklerden elde edilen doğrular, E_a 'yı α ve β 'nin bir fonksiyonu olarak hesaplamak için kullanılır. E_a değerleri α ile değişmekte ve genellikle α arttıkça E_a azalmaktadır. Pirina, kömür ve bunların karışımlarının kinetik modelleme sonuçları incelendiğinde, E_a ve α arasındaki ilişki hemen hemen aynıdır (Şekil 4.4). Biyokütle bileşenlerinin ayrışması sırasındaki karmaşık reaksiyonlar, E_a 'nın varyasyonu ile gösterilir (Chong vd. 2019). Pirina, kömür ve bunların karışımlarının pirolizi için FWO modeli ile tahmin edilen ortalama E_a değerleri karışım 1, 2, 3, 4, 5, 6 ve 7 için sırasıyla 161.730, 115.96, 100.08, 194.13, 145.30, 103.44 ve 185.10 kJ mol^{-1} olarak bulunurken; KAS modeli ile karışım 1, 2, 3, 4, 5, 6 ve 7 için sırasıyla 157.46, 112.34, 94.86, 196.34, 145.56, 98.99, 98.99 ve 184.80 kJ mol^{-1} olarak bulunmuştur (Çizelge 4.5).



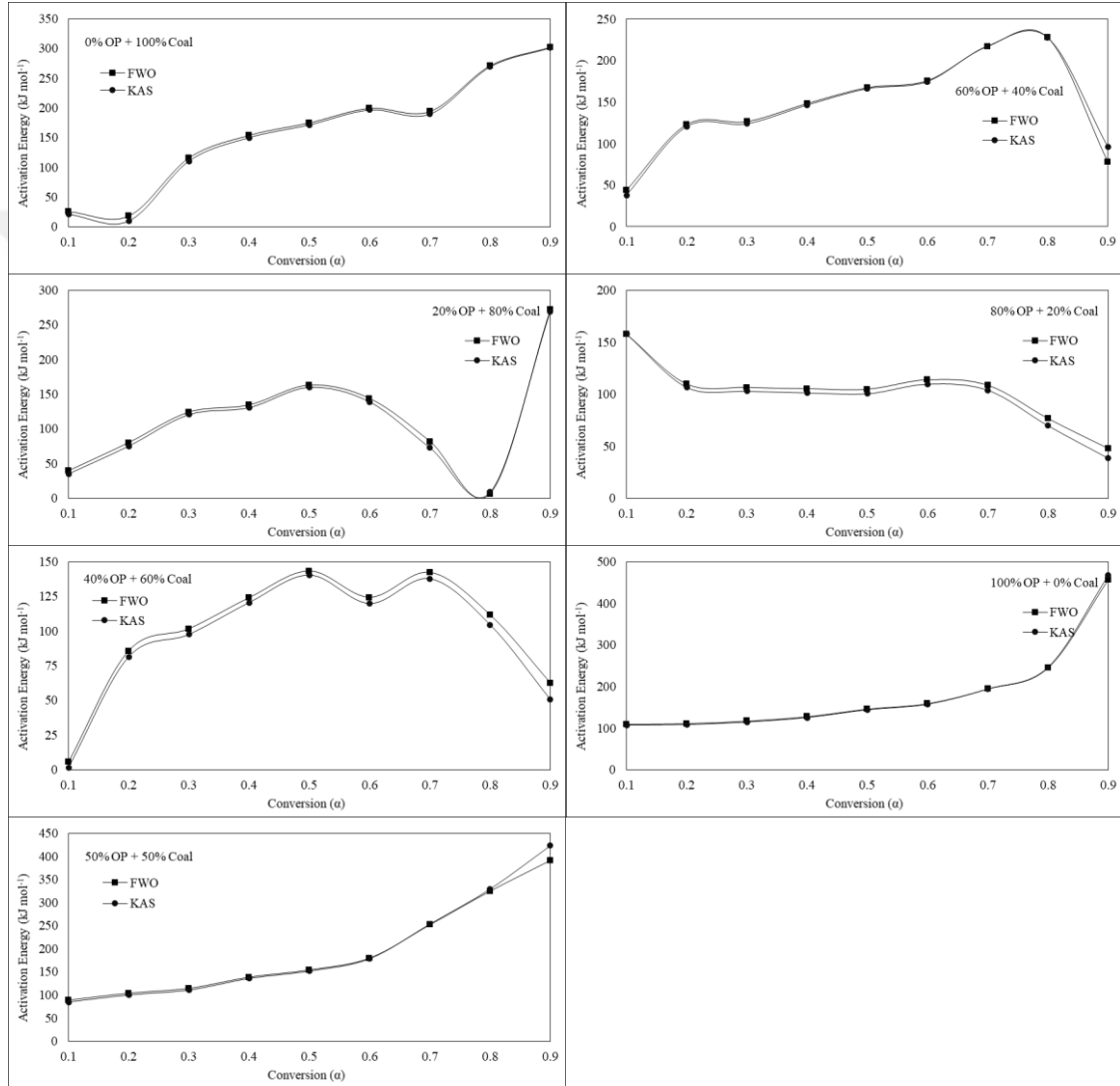
Şekil 4.3. FWO ve KAS yöntemlerini kullanarak pirina, kömür ve bunların karışımlarının farklı kütle dönüşüm derecelerindeki (α) pirolizinin aktivasyon enerjisini (E_a) tahmin etmek için doğrusal uyum grafikleri.



Şekil 4.3'un devamı

FWO ve KAS izodönüşüm modelleri, kinetik parametreleri tahmin etmek için daha önce açıklandığı gibi, dört farklı deneysel veri kümesine (10, 20, 30 ve 40 °C dak⁻¹) uygulanmış ve sonuçlar Şekil 4.4'te sunulmuştur. Teorik olarak, E_a her dönüşüm oranında sabit ise, mükemmel bir doğru elde edilecektir. Farklı dönüşüm seviyelerinde elde edilen E_a değerleri, farklı makro bileşenlerin bozulmasına bağlanabilir. 0.45-0.50 gibi düşük dönüşüm seviyelerinde, 140-150 kJ mol⁻¹ arasındaki E_a değerleri hemiselüloz bozunmasına bağlanabilir. 160-170 kJ mol⁻¹ arasında değişen daha yüksek E_a , 0.60 ve 0.65'lik dönüşüm seviyeleri için elde edilir ve hemiselüloz ile selüloz bozunması arasındaki örtüşmeye bağlanabilir. E_a , 0.70-0.75 dönüşüm seviyelerinde 200 kJ mol⁻¹'e yükselir ve selüloz ayrışmasına bağlanabilir. Daha sonra, E_a bu dönüşüm seviyelerinin üzerine düşer, bu da daha yüksek sıcaklıklarda selüloz ve ligninin örtüşen dönüşümü ile açıklanabilir. 0.8 dönüşüm seviyesinin üzerinde E_a artışı ve düşük korelasyon katsayıları

elde edilmektedir. Bu, biochar oluşumu ve yeniden düzenleme sürecinin karmaşıklığını gösterir. FWO ve KAS modelleri ile elde edilen değerler literatürde bulunan değerler ile uyumludur. Aslında, selüloz zirvesini temsil eden paralel reaksiyon şemasındaki biyokütle için ana bileşen, genellikle $190\text{--}250\text{ kJ mol}^{-1}$ aralığında E_a 'ya sahiptir. Ayrıca, literatür genellikle hemiselüloz sözde bileşeni için selülozdan daha düşük bir E_a değeri bildirir, ancak yine de yüksektir ($150\text{--}200\text{ kJ mol}^{-1}$). Lignin sözde bileşeninin değeri genellikle oldukça düşüktür ($< 100\text{ kJ mol}^{-1}$), ancak daha yüksek değerler de rapor edilmiştir.



Şekil 4.4. Pirina, kömür ve bunların karışımlarının pirolizinde FWO ve KAS modelleri ile tahmin edilen aksitavasyon enerjisi (E_a) ile kütle dönüşüm oranı (α) arasındaki ilişki

Çizelge 4.5. Pirina, kömür ve bunların karışımlarının pirolizi için FWO ve KAS modelleri ile tahmin edilen farklı kütle dönüşüm derecelerindeki aktivasyon enerjisi (E_a) değerleri

Model			FWO			KAS		
N	Karışım	α	y =	E_a , kJ mol ⁻¹	R ²	y =	E_a , kJ mol ⁻¹	R ²
1	0% OP + 100% Kömür	0.1	-3214.1x + 11.856	25.400	0.92	-2475x - 1.9717	20.58	0.87
		0.2	-2276.2x + 7.0545	17.990	0.84	-1117.8x - 7.6836	9.29	0.56
		0.3	-14664x + 24.170	115.890	0.95	-13272x + 9.0786	110.34	0.94
		0.4	-19487x + 29.701	154.010	0.94	-18021x + 14.507	149.83	0.93
		0.5	-22146x + 31.954	175.020	0.92	-20610x + 16.666	171.35	0.91
		0.6	-25250x + 34.263	199.550	0.84	-23626x + 18.864	196.42	0.82
		0.7	-24564x + 30.604	194.130	0.43	-22777x + 15.013	189.36	0.40
		0.8	-34316x + 37.968	271.200	0.94	-32347x + 22.183	268.93	0.94
		0.9	-38265x + 40.281	302.410	0.95	-36207x + 24.408	301.02	0.95
		Mean		161.730	0.86		157.46	0.81
2	20% OP + 80% Kömür	0.1	-4967.9x + 16.603	39.26	0.85	-4229.8x + 2.7802	35.17	0.81
		0.2	-10105x + 22.082	79.86	0.88	-9039.1x + 7.524	75.15	0.86
		0.3	-15676x + 29.533	123.89	0.99	-14493x + 14.768	120.50	0.99
		0.4	-16981x + 29.645	134.20	0.95	-15712x + 14.739	130.63	0.94
		0.5	-20617x + 32.514	162.93	0.81	-19227x + 17.426	159.85	0.79
		0.6	-18174x + 27.545	143.63	0.58	-16697x + 12.336	138.82	0.54
		0.7	-10349x + 16.147	81.79	0.27	-8764.2x + 0.796	72.87	0.21
		0.8	-778.44x + 3.9624	6.15	0.00	1048.1x - 11.673	8.71	0.00
		0.9	-34411x + 37.134	271.95	0.77	-32402x + 21.309	269.39	0.75
		Mean		115.96	0.68		112.34	0.65

Çizelge 4.5.'in devamı

Model		FWO				KAS		
N	Karışım	α	y =	Ea, kJ mol ⁻¹	R ²	y =	Ea, kJ mol ⁻¹	R ²
3	40% OP + 60% Kömür	0.1	-691.94x + 4.7506	5.47	0.09	180.77x - 9.4177	1.50	0.01
		0.2	-10846x + 23.495	85.72	0.89	-9786.5x + 8.9491	81.36	0.87
		0.3	-12854x + 25.869	101.58	0.92	-11729x + 11.205	97.52	0.90
		0.4	-15686x + 29.318	123.96	0.91	-14494x + 14.536	120.50	0.89
		0.5	-18123x + 32.056	143.23	0.95	-16876x + 17.186	140.31	0.95
		0.6	-15730x + 26.772	124.31	0.91	-14406x + 11.781	119.77	0.89
		0.7	-18001x + 28.012	142.26	0.99	-16563x + 12.857	137.71	0.99
		0.8	-14126x + 21.134	111.64	1.00	-12569x + 5.819	104.50	1.00
		0.9	-7920x + 11.489	62.59	0.93	-6080.1x - 4.1638	50.55	0.89
		Mean		100.08	0.84		94.86	0.82
4	50% OP + 50% Kömür	0.1	-11192x + 25.447	88.45	0.98	-10197x + 11.026	84.77	0.98
		0.2	-13112x + 27.359	103.63	1.00	-12036x + 12.782	100.07	1.00
		0.3	-14431x + 28.561	114.05	1.00	-13302x + 13.889	110.59	1.00
		0.4	-17522x + 32.443	138.47	1.00	-16332x + 17.666	135.78	1.00
		0.5	-19499x + 34.427	154.10	1.00	-18259x + 19.567	151.80	1.00
		0.6	-22754x + 38.257	179.83	1.00	-21464x + 23.318	178.45	1.00
		0.7	-31877x + 48.340	251.93	0.99	-30472x + 33.230	253.34	0.99
		0.8	-41133x + 56.875	325.08	0.98	-39606x + 41.599	329.28	0.98
		0.9	95591x - 99.656	391.63	0.45	97449x - 115.330	423.00	0.46
		Mean		194.13	0.93		196.34	0.93

Çizelge 4.5.'in devamı

Model		FWO				KAS		
N	Karışım	α	y =	Ea, kJ mol ⁻¹	R ²	y =	Ea, kJ mol ⁻¹	R ²
5	60% OP + 40% Kömür	0.1	-5548x + 14.249	43.85	0.17	-4553x - 0.1707	37.85	0.12
		0.2	-15553x + 31.958	122.92	0.96	-14477x + 17.383	120.37	0.95
		0.3	-16006x + 31.608	126.50	0.99	-14887x + 16.953	123.77	0.98
		0.4	-18760x + 35.180	148.26	0.98	-17595x + 20.447	146.29	0.98
		0.5	-21183x + 37.827	167.41	0.99	-19969x + 23.010	166.03	0.99
		0.6	-22255x + 38.462	175.88	0.99	-21003x + 23.583	174.62	0.99
		0.7	-27457x + 44.721	217.00	0.86	-26146x + 29.749	217.38	0.85
		0.8	-28822x + 42.916	227.78	0.64	-27381x + 27.756	227.65	0.62
		0.9	9886.4x - 8.7323	78.13	0.05	11554x - 24.185	96.06	0.07
		Mean		145.30	0.74		145.56	0.73
6	80% OP + 20% Kömür	0.1	-19949x + 44.155	157.66	0.91	-18981x + 29.792	157.81	0.90
		0.2	-13887x + 29.126	109.75	0.98	-12827x + 14.579	106.65	0.98
		0.3	-13485x + 27.402	106.57	0.98	-12383x + 12.779	102.96	0.98
		0.4	-13326x + 26.377	105.31	0.98	-12190x + 11.692	101.35	0.98
		0.5	-13262x + 25.469	104.81	0.98	-12086x + 10.715	100.49	0.98
		0.6	-14413x + 26.640	113.90	0.99	-13197x + 11.820	109.72	0.99
		0.7	-13738x + 24.928	108.57	0.99	-12488x + 10.053	103.83	0.99
		0.8	-9690.1x + 17.773	76.58	0.98	-8382.9x + 2.8068	69.70	0.97
		0.9	-6051.3x + 11.453	47.82	0.97	-4623x - 3.6933	38.44	0.96
		Mean		103.44	0.97		98.99	0.97

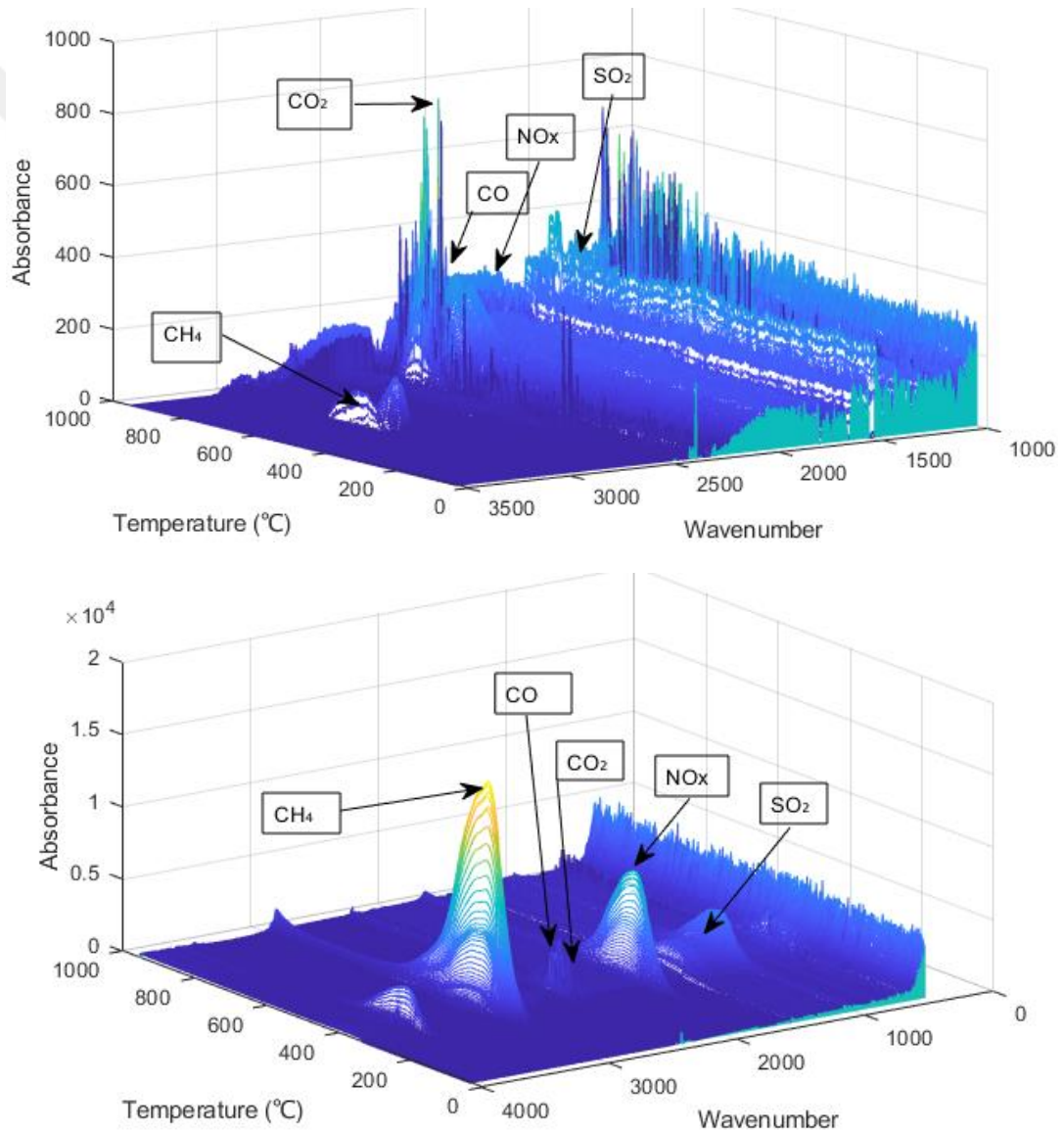
Çizelge 4.5.'in devamı

Model			FWO			KAS		
N	Karışım	α	y =	Ea, kJ mol ⁻¹	R ²	y =	Ea, kJ mol ⁻¹	R ²
7	100% OP + 0% Kömür	0.1	-13867x + 31.016	109.59	0.97	-12874x + 16.600	107.03	0.96
		0.2	-14073x + 29.201	111.22	0.99	-12998x + 14.626	108.06	0.99
		0.3	-14834x + 29.599	117.24	0.99	-13718x + 14.949	114.05	0.99
		0.4	-16181x + 31.144	127.88	1.00	-15030x + 16.435	124.96	0.99
		0.5	-18485x + 34.126	146.08	0.99	-17296x + 19.352	143.80	0.99
		0.6	-20112x + 35.962	158.94	1.00	-18891x + 21.135	157.06	1.00
		0.7	-24585x + 42.166	194.29	1.00	-23329x + 27.282	193.96	1.00
		0.8	-30974x + 50.076	244.79	0.99	-29658x + 35.098	246.58	0.99
		0.9	-57688x + 83.361	455.91	0.96	-56252x + 68.210	467.68	0.96
		Mean		185.10	0.99		184.80	0.99

OP: Pirina, FWO: Flynn-Wall-Ozawa modeli, KAS: Kissinger-Akahira-Sunose modeli, α : Kütle dönüşüm derecesi, Ea: Aktivasyon enerjisi, R²: Belirleme katsayısı.

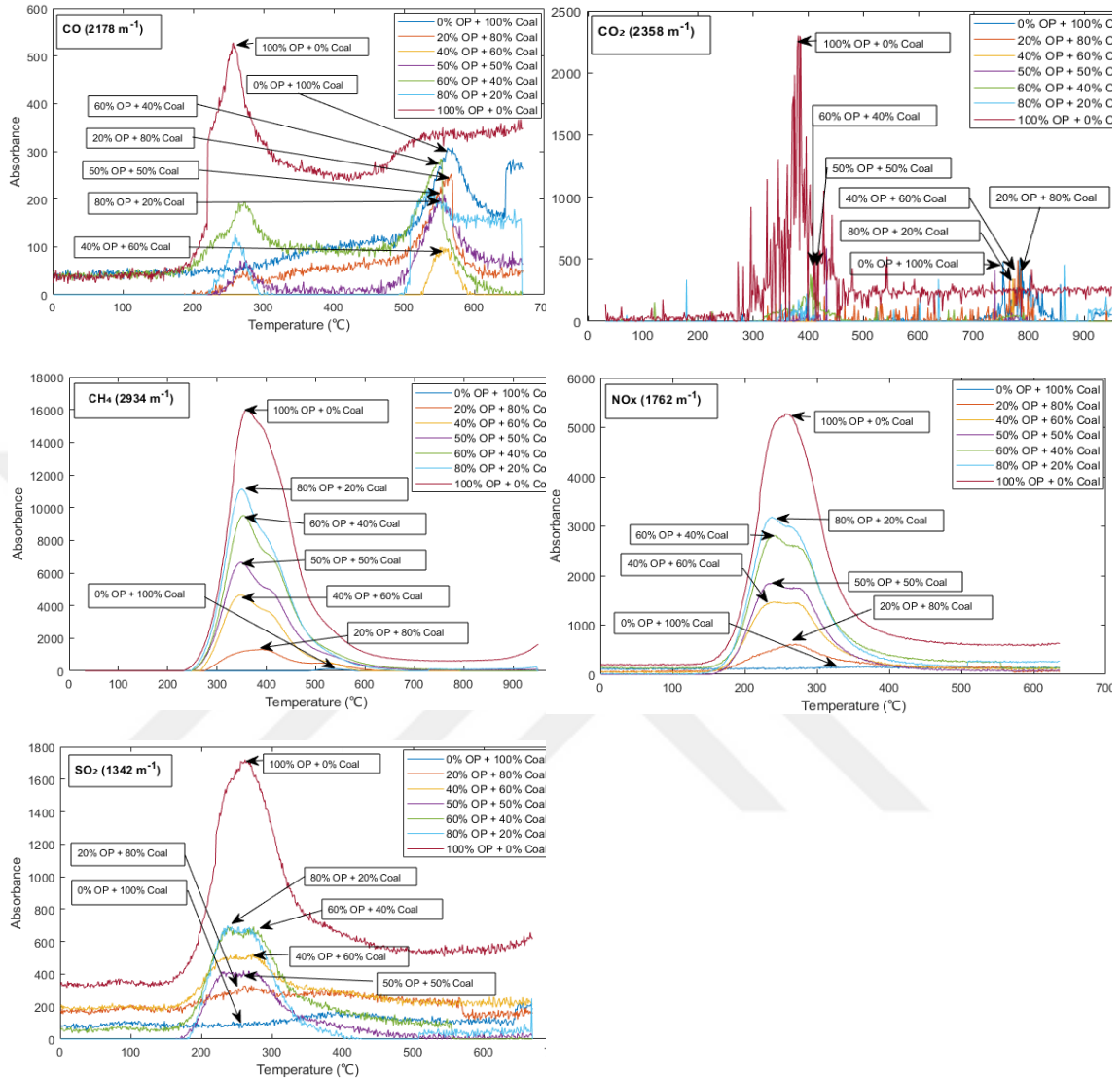
4.4. Biyokütle, Kömür ve Karışımların FTIR Analizi

TGA ile entegre edilmiş FTIR spektrometresi, gerçek zamanlı olarak biyoyakıtların termal dönüşümünden salınan gaz halindeki ürünlerin türü ve miktarı hakkında bilgi verir. 30 °C dak⁻¹ ısıtma hızında 3. kızılötesi spektrum piroliz ürünleri: metan (CH₄), karbon monoksit (CO), karbon dioksit (CO₂), azot oksitler (NO_x) ve kükürt dioksit (SO₂). Bu gazlar, hem kömürün hem de pirinanın piroliz işlemi yoluyla yayılır. Bu gazlar, pirinanın pirolizinde, kömürün pirolizine kıyasla genel olarak daha yüksek (10 kat daha yüksek) bir konsantrasyon göstermiştir. Bu, pirinanın kömüre göre CH₄, CO, CO₂ ve NO_x yüksek absorptans değerleri ile Şekil 4.5'te görülmektedir. Beer-Lambert yasası, kimyasal bir çözeltinin konsantrasyonunun, ışığın absorpsiyonu ile doğru orantılı olduğunu belirtir.



Şekil 4.5. Kömür (üstte) ve prina (altta) için 30 °C dak⁻¹lık bir ısıtma hızında piroliz ürünlerinin 3-boyutlu kızılötesi spektrumu.

Şekil 4.6’da gösterilen piroliz ürünlerinin emisyon profili, TGA sırasında aynı ısıtma hızında elde edilen DTG’ye çok benzemektedir.



Şekil 4.6. Pirina, kömür ve bunların karışımlarının pirolizinde sıcaklığın bir fonksiyonu olarak farklı gazların FTIR spektrumu

Kütle kayıp oranı eğrisi ile CO ve CO₂ eğrilerinin benzer örüntülere sahip olduğu görülmektedir. Bu, bu iki gazın tüm piroliz bozunma sıcaklık aralığı boyunca yayıldığını gösterir. Özellikle, 200-400°C arasında, CO ve CO₂ pikleri, DTG eğrilerinde gözlenen iki pik ile çakışmaktadır. 200-300°C arasında meydana gelen ilk emisyon, hemiselüloz bozunması ile ilişkilendirilmekte ve NO_x ile SO₂ zirveleri bu sıcaklık aralığında meydana gelmektedir. 300-400°C arasında meydana gelen ikinci emisyon, selülozun termal bozunması ile ilgilidir (Orfao vd. 1999, Blanco vd. 2002). Biraz daha yüksek sıcaklıklarda meydana gelen CH₄ emisyonu lignin bozunmasından ve ayrıca yüksek sıcaklıklarda hafif uçucular yaymaya devam eden kömür ayrışmasından kaynaklanabilir. Ghouma ve arkadaşları tarafından yapılan bir araştırma, pirina pirolizi sırasında izlenen gazların,

pirinanın başlangıç kütlelerinin yaklaşık %20'sini temsil ettiğini göstermiştir. İlk pirinanın yaklaşık %50'si katran, diğer kalıcı gazlar ve su gibi diğer ürünlere dönüştürülmüştür (Ghouma vd. 2016). Ayrıca, elde edilen miktarlar bu çalışmada bulunanlardan biraz daha yüksektir. Nouma ve arkadaşlarının yürütmüş olduğu çalışma (Ghouma vd. 2016) ile bu çalışma arasında temel bir fark vardır. Tunus'ta zeytinyağı üç aşamalı zeytinyağı çıkarma yöntemi ile üretilirken, Türkiye'de iki aşamalı yöntem ile üretilmektedir. Ayrıca, Ghouma vd. (2016) yaptıkları çalışmada zeytin pirina tortusu yağı çıkarmak için heksan ile muamele edilmiştir. Bu, piroliz sırasında daha düşük karbonik bileşiklerin emisyonunu ifade etmektedir.

4.5. Cevap Yüzey Yöntemi

4.5.1. Pirina hızlı piroliz parametrelerinin optimizasyonu

Hammadde partikül boyutu, sıcaklık ve taşıyıcı gaz akış hızı gibi bağımsız değişkenler ile pirinanın biyoyağ verimi olan proses yanıtı arasındaki ilişkiler regresyon modelleri ile analiz edilerek elde edilmiştir (Şekil 4.7). Herhangi bir modelin uygunluğu, Fischer test değeri (F-değeri) ve olasılık değeri (p-değeri) olmak üzere iki parametre değeri ile ifade edilmektedir. F-değeri yüksek ise modelin güvenilirliği yüksek, p değeri düşük ise modelin öneminin yüksek olduğu ifade edilmektedir (Gupta vd. 2019).

102.08'lik F-değeri, modelin anlamlı olduğunu göstermektedir (Çizelge 4.6). Gürültü sebebiyle bir modelin F-değerinin bu kadar büyük olma ihtimali yalnızca %0.01'dir. 0.0500'den küçük p-değerleri, model terimlerinin anlamlı olduğunu göstermektedir. Bu durumda A, B, AB, AC, BC, A² ve B² önemli model terimleridir. 0.1000'den büyük değerler, model terimlerinin önemli olmadığını göstermektedir. Çok sayıda önemsiz model terimi varsa (hierarchy desteklemek için gerekli olanlar hariç), bir model indirgemesi modeli iyileştirebilmektedir. 0.9284 olan R², 0.9691 olarak ayarlanmış R² ile makul bir uyum içindedir. Yeterli Hassasiyet, sinyal-gürültü oranını ölçmekte ve 4'ten büyük olması arzu edilmektedir. Model 26.566'lık Yeterli Hassasiyet oranı ile yeterli bir sinyale işaret etmektedir. Bu model, tasarım alanında gezinmek için kullanılabilir. Optimum parametreler, en yüksek biyoyağ verimine göre seçilmektedir (Çizelge 4.7). Kodlanmış faktörler açısından son eşitlik aşağıdaki gibidir:

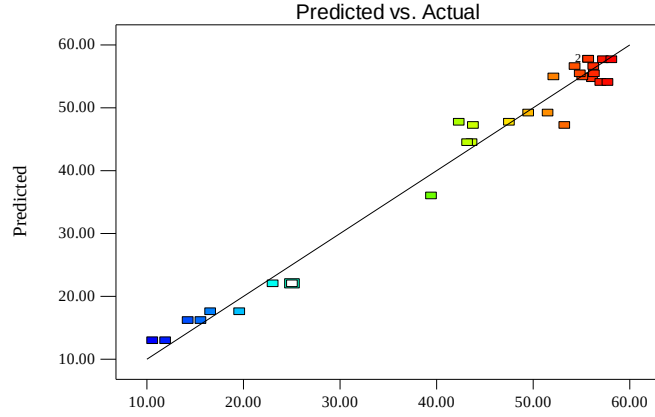
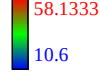
$$\text{Biyoyağ} = +54.04 + 2.14 * A + 13.52 * B + 0.14 * C + 1.84 * A * B + 2.61 * A * C - 1.77 * B * C - 4.24 * A^2 - 19.85 * B^2 + 0.74 * C^2$$

Gerçek faktörler açısından son eşitlik aşağıdaki gibidir:

$$\begin{aligned} \text{Biyoyağ} = & -173.73687 + 18.44502 * \text{Partikül Boyutu} + 0.87944 * \text{Sıcaklık} - 0.014854 * \\ & \text{Gaz Debisi} + 0.024479 * \text{Partikül Boyutu} * \text{Sıcaklık} + 0.034852 * \text{Partikül Boyutu} * \text{Gaz} \\ & \text{Debisi} - 7.87122\text{E-}005 * \text{Sıcaklık} * \text{Gaz Debisi} - 16.94286 * \text{Partikül Boyutu}^2 - \\ & 8.82332\text{E-}004 * \text{Sıcaklık}^2 + 3.27300\text{E-}005 * \text{Gaz Debisi}^2 \end{aligned}$$

Design-Expert® Software
Biyoyag

Color points by value of
Biyoyag:



Şekil 4.7. Ölçülen ve tahmin edilen biyoyag arasındaki ilişki

Çizelge 4.6. CYY varyans analizi için ANOVA

Kaynak	Kare Toplam	df	Kare Ortalama	F Değeri	P değeri Prob > F	Notlar
Model	7830.84	9	870.09	102.08	< 0.0001	Önemli
A-Partikül Boyutu	68.39	1	68.39	8.02	0.0103	
B-Sıcaklık	2830.53	1	2830.53	332.09	< 0.0001	
C-Gaz Debisi	0.36	1	0.36	0.042	0.8395	
AB	48.67	1	48.67	5.71	0.0268	Önemli
AC	104.31	1	104.31	12.24	0.0023	
BC	45.61	1	45.61	5.35	0.0315	
A ²	55.25	1	55.25	6.48	0.0192	
B ²	1540,95	1	1540.95	180.79	< 0.0001	
C ²	1.80	1	1.80	0.21	0.6511	önemli değil
Kalıntı	170.47	20	8.52			
Uygunsuzluk	93.67	6	15.61	2.85	0.0501	
Saf Hata	76.79	14	5.49			
Kor Toplam	8001.31	29				
Std. Dev.	2.92		R ²			0.9787
Ortalama	42.60		Adj R ²			0.9691
CV%	6.85		Pred R ²			0.9284
PRESS	572.83		Adeq Hassasiyeti			26.566

Çizelge 4.7. Optimizasyon sonuçlarına göre en uygun şartlar

Biokütle	Partikül Boyutu (mm)	Sıcaklık (°C)	Gaz Debisi (mL dak ⁻¹)	Biyoyağ	
				(g)	(%)
Pirina	1.5	490	400	8.72	58.13

4.5.2. Hızlı piroliz parametrelerinin biyoyağ verimi üzerine etkileri

Parçacık boyutunun biyoyağ verimine etkisi: Pirolizi etkileyen bir parametre olarak partikül boyutunun rolü literatürde iyi bilinmektedir. Bu çalışmada partikül boyutu ne kadar büyükse biyoyağ verimi de o kadar yüksek bulunmuştur. Biyokütlenin hızlı pirolizinden %40-75 arasında biyoyağ verimi elde edilebileceği bildirilmiştir (Demirbaş vd. 2007). Bu çalışmada 1.5 mm partikül boyutunda, 490°C sıcaklıkta ve 400 mL dak⁻¹ taşıyıcı gaz akış hızında %58.13 (8.72 g) maksimum biyoyağ verimi elde edilmiştir. Bu sonuçlar literatür ile uyumludur. Abnisa ve arkadaşları tarafından 2011 yılında piroliz işlemi için biyokütle olarak hurma kabuğu kullanılarak yapılan bir araştırmaya göre, 1.5 mm partikül boyutunda da %45.70'lik optimum biyoyağ verimi elde edilmiştir (Abnisa vd. 2011).

Şekil 4.8'de görüldüğü gibi, 1.0 mm partikül boyutunda biyoyağ verimi sıcaklık değerinden oldukça etkilenmiştir. En yüksek biyoyağ verimi 450-575°C sıcaklık aralığında %58 civarında olmuştur. 1.0 mm partikül boyutunda, biyoyağ verimindeki düşüş, yüksek ölçüde sıcaklıktaki düşüşten ve daha az derecede de taşıyıcı gaz akış hızından etkilenmiştir. Bu, pirina piroliz işleminde partikül boyutu ile reaksiyon sıcaklığı arasında önemli bir etkileşim olduğunu göstermektedir. Bu ifade, Millet biyokütlesi kullanılarak Laouge ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmadaki etkiye benzer bulunduğu literatür ile tutarlıdır (Laouge vd. 2021).

Taşıyıcı gaz debisinin biyoyağ verimine etkisi: Literatürde belirtildiği gibi, piroliz işleminde taşıyıcı gaz oranı çok önemli bir rol oynamaktadır. Ancak taşıyıcı gazın kendisi inert olduğundan, biyokütle ile reaksiyona girmez. Piroliz işlemindeki azot gazı, ikincil reaksiyonları önleyerek piroliz buharını reaksiyon ortamından uzaklaştırır (Hossain vd. 2013). Taşıyıcı gaz akış hızı ve partikül boyutu (AC) ile taşıyıcı gaz akış hızı ve sıcaklık (BC) arasındaki etkileşim sırasıyla 0.0023 ve 0.0315 p-değerine sahip olup, model için önemli bulunmuştur (p-değeri < 0.0500) (Çizelge 4.6).

Şekil 4.8'de, herhangi bir sabit sıcaklıkta, taşıyıcı gaz akış hızının biyoyağ verimini biraz etkilediği görülmektedir. Bu etki, daha yüksek sabit sıcaklıkta, daha düşük sabit sıcaklıklardan daha önemli görünmektedir. Şekil 4.10'da, maksimum biyoyağ verimi için optimum olan 450°C'lik sabit bir sıcaklıkta, taşıyıcı gaz akış hızının etkisi önemli görünmektedir. 0.5-1.0 mm arasında değişen partikül boyutu için taşıyıcı gaz akış

hızı arttıkça biyoyağ verimi düşüyor gibi görünmektedir. Bu arada, 1.0-1.5 mm arasında değişen partikül boyutu için taşıyıcı gaz akış hızı arttıkça biyoyağ verimi de artmaktadır.

Sıcaklığın biyoyağ verimine etkisi: Modelimize göre, F-değerinin 332.09 ve p-değerinin < 0.0001 olması piroliz işlemi sırasında pirinadan biyoyağ üretiminde reaksiyon sıcaklığını en önemli ve belirleyici bir parametre haline getirmektedir.

Şekil 4.8’de 250 mL dak⁻¹’lık bir taşıyıcı gaz hızında partikül boyutu ve reaksiyon sıcaklığının bir fonksiyonu olarak biyoyağ veriminin değişimini göstermektedir. Biyoyağ verimi sıcaklık değerlerinden oldukça etkilenmiştir. Sabit partikül boyutunda ve taşıyıcı gaz akış hızında biyoyağ verimi, bir sınıra ulaşana kadar sıcaklık değeri ile artmıştır. Daha yüksek sıcaklıklarda ise, biyoyağ verimi kademeli olarak azalmaya başlamıştır. Sıcaklık eşiğini takiben ikincil reaksiyonlar meydana gelir ve piroliz gazı üretimi tercih edilir (Açıkalın vd. 2012). Bu çalışmada optimum reaksiyon sıcaklığı 450°C olarak sabitlenmiştir. Sıcaklık ve partikül boyutu (AB) ile taşıyıcı gaz akış hızı ve sıcaklık (BC) arasındaki etkileşim sırasıyla 0.0268 ve 0.0315’lik bir p-değerine sahip olup, model için önemli bulunmuştur (p-değeri < 0.0500) (Çizelge 4.6). Şekil 4.7’de, maksimum biyoyağ verimi için optimum olan 450°C’lik sabit bir sıcaklıkta, partikül boyutu ve taşıyıcı gaz akış hızının biyoyağ verimi üzerinde hafif bir etkisi olduğu görülmektedir.

Design-Expert® Software

Factor Coding: Actual

Biyoyag

58.1333

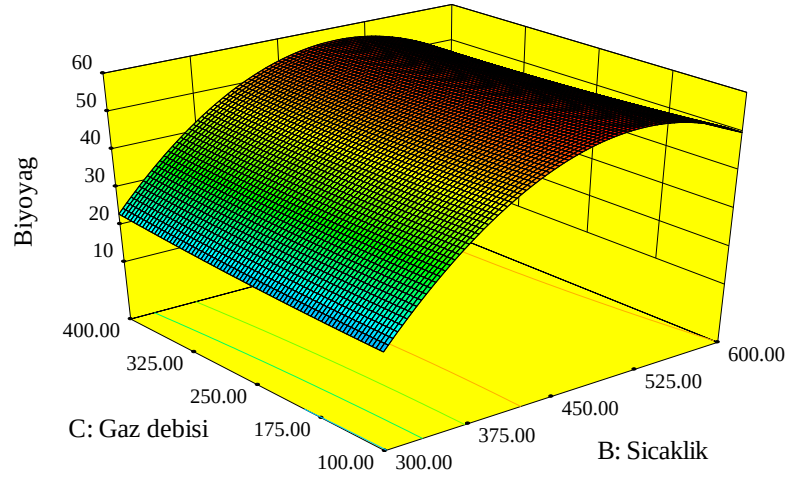
10.6

X1 = B: Sıcaklık

X2 = C: Gaz debisi

Actual Factor

A: Partikül Boyutu = 1.00



Design-Expert® Software

Factor Coding: Actual

Biyoyag

58.1333

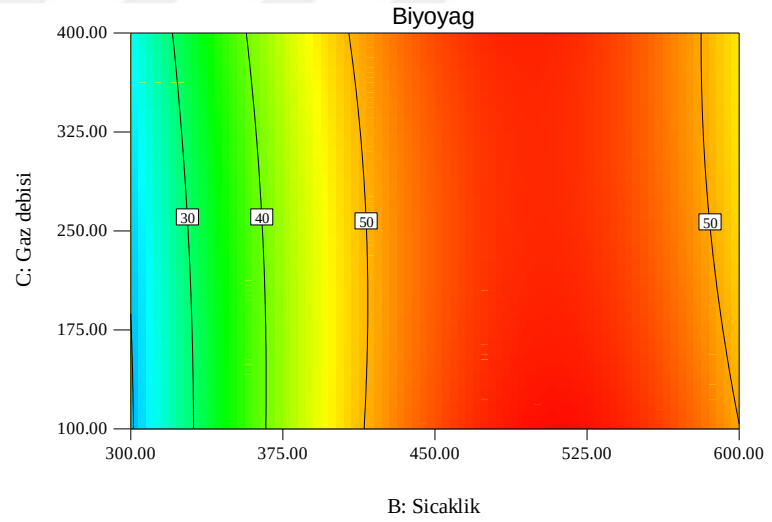
10.6

X1 = B: Sıcaklık

X2 = C: Gaz debisi

Actual Factor

A: Partikül Boyutu = 1.00



Şekil 4.8. 1.0 mm partikül boyutunda reaksiyon sıcaklığı ve taşıyıcı gaz hızının bir fonksiyonu olarak biyoyag verimi

Design-Expert® Software

Factor Coding: Actual

Biyoyag

58.1333

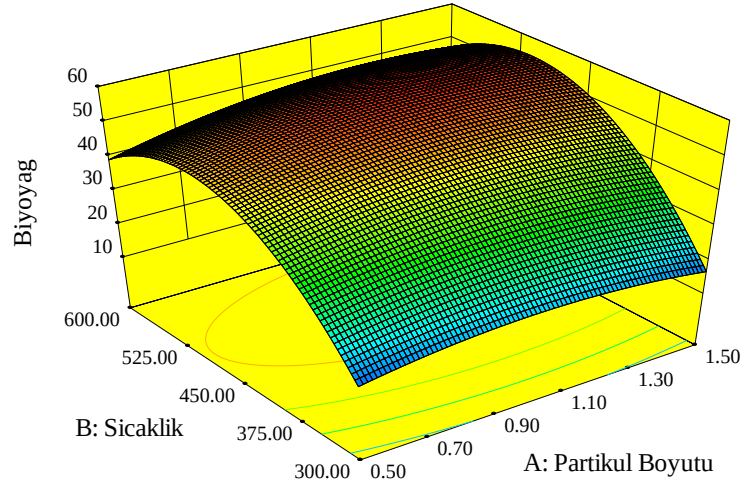
10.6

X1 = A: Partikül Boyutu

X2 = B: Sıcaklık

Actual Factor

C: Gaz debisi = 250.00



Design-Expert® Software

Factor Coding: Actual

Biyoyag

58.1333

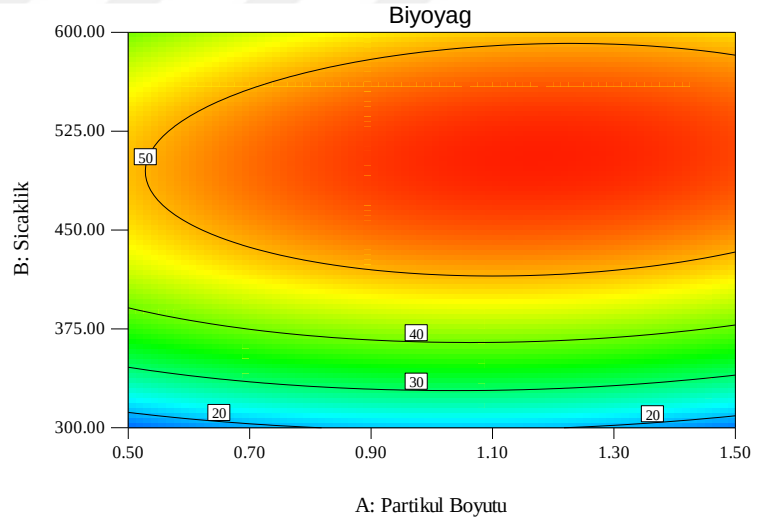
10.6

X1 = A: Partikül Boyutu

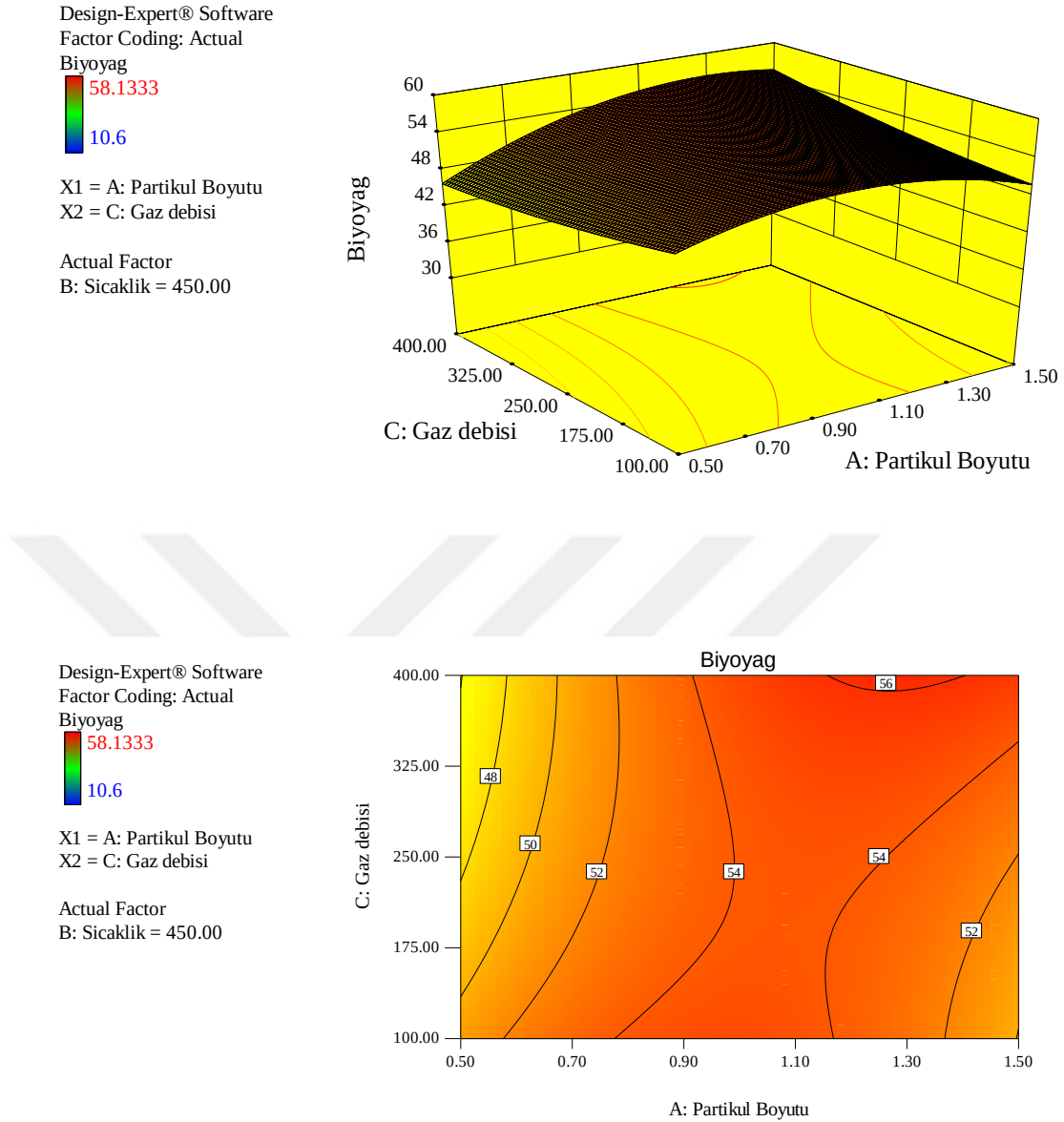
X2 = B: Sıcaklık

Actual Factor

C: Gaz debisi = 250.00



Şekil 4.9. 250 mL dak⁻¹ taşıyıcı gaz hızında reaksiyon sıcaklığı ve partikül boyutunun bir fonksiyonu olarak biyoyağ verimi



Şekil 4.10. 450°C reaksiyon sıcaklığında partikül boyutu ve taşıyıcı gaz hızının bir fonksiyonu olarak biyoyağ verimi

4.6.Katalitik hızlı piroliz

Çizelge 4.8’de görüldüğü gibi, katalitik hızlı piroliz deneyleri K1-K20 arasında numaralandırılmıştır. K1, K2, K3, K4 ve K5, sırasıyla 425, 500, 575, 650 ve 725°C reaksiyon sıcaklığında Al_2O_3 katalizörü kullanılarak yapılan katalitik hızlı piroliz deneyleridir. K6-K10 arasındaki deneyler ise sırasıyla 425, 500, 575, 650 ve 725°C reaksiyon sıcaklığında Na_2CO_3 katalizörü kullanılarak gerçekleştirilen katalitik hızlı piroliz deneyleridir. Aynı durum, K_2CO_3 ’ü katalizör olarak kullanan K11-K15 ve ZSM-5’i katalizör olarak kullanan K16-K20 için de geçerlidir. Katalitik hızlı piroliz ürünleri biyoyağ, biochar ve çeşitli gazlardır. Katalitik hızlı piroliz ürünlerinin verimleri, g ve

yüzde (%) olarak Çizelge 4.8’de listelenmiştir. Katalitik hızlı piroliz deneyleri sırasında partikül boyutu 1.5 mm’de ve taşıyıcı gaz akış hızı ise 200 mL dak⁻¹’da sabitlenmiştir.

Al₂O₃ katalizör olarak kullanıldığında, reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak 3.66 g (%24.4) ile 7.61g (%50.73) arasında değişen bir biyoyağ verimi elde edilmiştir. Biyoyağ verimi, reaksiyon sıcaklığı 500°C’de (K2 deneyi) maksimuma ulaşana kadar artıyor gibi görünmektedir. Daha yüksek sıcaklıklarda biyoyağ verimi azalmaya başlamakta ve gaz oluşumunu destekleyerek biyogaz 725°C’de 8.83 g’a (%58.87) ulaşmaktadır. Daha düşük sıcaklıklarda biochar oluşumu tercih edilmelidir. Genel olarak, 1.5 mm partikül boyutunda, 200 mL dak⁻¹ taşıyıcı gaz akış hızında ve 500°C reaksiyon sıcaklığında katalizör olarak Al₂O₃’ün kullanıldığı K2 deneyi, optimum şartlarda katalizör olmadan yürütülen hızlı piroliz deneyi dahil tüm deneyler (K1 ila K20) arasında en yüksek biyoyağ verimine sahiptir. K2 biyoyağ verimi 7.61g (%50.73)’dır.

Çizelge 4.8. Pirina katalitik hızlı piroliz ve ürünleri sırasında deneysel tasarım ve ölçümler

Deney	Katalizör	Parametler			Ürünler (g)			Ürünler (%)		
		PB (mm)	TGAH (mL dak ⁻¹)	Sıcaklık (°C)	Biochar	Biyoyağ	Gaz	Biochar	Biyoyağ	Gaz
K1	Al ₂ O ₃	1.5	200	425	6.06	5.91	3.03	40.40	39.40	20.20
K2				500	3.32	7.61	4.07	22.13	50.73	27.13
K3				575	2.53	6.26	6.21	16.87	41.73	41.40
K4				650	2.87	5.07	7.06	19.13	33.80	47.07
K5				725	2.51	3.66	8.83	16.73	24.40	58.87
K6	K ₂ CO ₃	1.5	200	425	7.48	4.49	3.03	49.87	29.93	20.20
K7				500	3.14	6.99	4.87	20.93	46.60	32.47
K8				575	2.74	6.32	5.94	18.27	42.13	39.60
K9				650	2.93	4.66	7.41	19.53	31.07	49.40
K10				725	2.56	3.61	8.83	17.07	24.07	58.87
K11	Na ₂ CO ₃	1.5	200	425	8.07	3.00	3.93	53.80	20.00	26.20
K12				500	3.29	6.79	4.92	21.93	45.27	32.80
K13				575	2.94	5.59	6.47	19.60	37.27	43.13
K14				650	2.67	4.65	7.68	17.80	31.00	51.20
K15				725	2.63	3.25	9.12	17.53	21.67	60.80
K16	ZSM-5	1.5	200	425	7.54	5.07	2.39	50.27	33.80	15.93
K17				500	3.88	7.17	3.95	25.87	47.80	26.33
K18				575	3.23	6.94	4.83	21.53	46.27	32.20
K19				650	2.56	5.70	6.74	17.07	38.00	44.93
K20				725	2.38	5.41	7.21	15.87	36.07	48.07

PB: Partikül boyutu, TGAH: Taşıyıcı gaz akış hızı.

K₂CO₃’ün katalizör olarak kullanılması, reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak 3.00g (%20) ile 7.61g (%45.27) arasında değişen bir biyoyağ verimi ile sonuçlanmıştır. Al₂O₃

ile daha önce gözlenen aynı fenomen, katalizör olarak K_2CO_3 kullanılarak yapılan deneyler sırasında da gözlenebilir. Biyoyağ veriminin, reaksiyon sıcaklığı ile $500^\circ C$ 'de maksimuma ulaşana kadar arttığı ve daha sonra gaz oluşumunu destekleyen daha yüksek sıcaklıklarda kademeli olarak azaldığı görülmektedir. Daha düşük sıcaklıkta biochar oluşumu tercih edilmelidir. K_2CO_3 kullanılarak yapılan katalitik hızlı piroliz deneylerinde, diğer tüm katalizörlere kıyasla $725^\circ C$ 'de 9.12 g (%60.80) ile en yüksek gaz verimi sağlanmıştır. Ayrıca, $425^\circ C$ 'de 8.07g (%53.80) ile en fazla biochar verimi gözlenmiştir. Hem Al_2O_3 hem de K_2CO_3 için, $500^\circ C$ 'deki biyoyağ verimi, $425^\circ C$ 'deki biyoyağ veriminin iki katından fazladır. Bu, katalizörsüz hızlı piroliz optimum reaksiyon sıcaklığının katalitik hızlı piroliz deneyleri için ideal olmadığını, ayrıca, katalitik hızlı piroliz işlemi sırasında katalizörlerin daha yüksek reaksiyon sıcaklıklarında daha iyi performans gösterdiğini doğrulamaktadır.

Na_2CO_3 'ün katalizör olarak kullanılması, reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak 3.61 g (%24.07) ile 6.99 g (%46.60) arasında değişen bir biyoyağ verimi ile sonuçlanmıştır. Na_2CO_3 için optimum reaksiyon sıcaklığı da $500^\circ C$ idi. Biyoyağ verimi daha yüksek sıcaklıklarda azalmıştır. Bu çalışmada katalitik hızlı piroliz deneyleri sırasında kullanılan dört katalizör arasında Na_2CO_3 , Al_2O_3 'ten sonra $500^\circ C$ 'de biyoyağ üretimi için kullanılacak en iyi üçüncü katalizör olup, onu dördüncü sırada K_2CO_3 izlemektedir.

ZSM-5'in katalizör olarak kullanılması, reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak 5.07 g (%33.80) ile 7.17g (%47.80) arasında değişen bir biyoyağ verimiyle sonuçlanmıştır. ZSM-5 için optimum reaksiyon sıcaklığı da $500^\circ C$ idi. Reaksiyon sıcaklığının bir fonksiyonu olarak biyoyağ veriminin değişimi, bu çalışmanın katalitik hızlı pirolizi sırasında kullanılan diğer katalizörler ile karşılaştırıldığında çok önemli görünmüyor. Dört katalizör arasında ZSM-5, biyoyağ üretimi için kullanılacak en iyi ikinci katalizördür. Literatürde bulunan benzer katalizörlerde olduğu gibi, dört katalizörün tümü için optimum reaksiyon sıcaklığı $500^\circ C$ olmuştur.

4.6.1. Biyoyağ Karakterizasyonu

Hızlı piroliz ve katalitik hızlı piroliz deneyleri sonucu elde edilen biyoyağın özelliklerini belirlemek amacıyla elemental ve GC-MS analizleri yapılmıştır. Hızlı piroliz için sadece optimum parametre değerlerine (1.5 mm partikül boyutu, 400 mL dak^{-1} taşıyıcı gaz akış hızı ve $425^\circ C$ reaksiyon sıcaklığı) sahip deney seçilmiştir. Katalitik hızlı pirolizde biyoyağ analizi için K1-K20 arasında numaralandırılmış deneyler seçilmiştir. Elementel analizde biyoyağın karbon, hidrojen, azot, kükürt ve oksijen içeriği belirlenmiş ve sonuçlar Çizelge 4.9'da gösterilmiştir. GC-MS analiz ile biyoyağın içerisindeki temel kimyasal bileşenler belirlenmiş ve sonuçlar Şekil 4.11'de görülmektedir.

Hızlı piroliz ve katalitik hızlı piroliz deneyleri sonrasında elde edilen biyoyağ numunelerinin elementel analizini incelerken, oksijen içeriği, en yüksek HHV'ye olumsuz etkisi sebebiyle dikkate alınması gereken en önemli faktörlerden biridir. Pirininin katalizörsüz hızlı piroliz deneyi sonucu elde edilen biyoyağın oksijen içeriği,

ortalamanın çok altında (%14.85) bulunmuştur. Biyoyağın oksijen içeriği genellikle %35-40 arasındadır. Biyoyağın içerisinde 300'den fazla bileşik bulunmakta ve bu bileşikler piroliz hammaddelerinin yanı sıra piroliz şartlarına bağlı olarak değişmektedir (Chen 2015). Enerji araştırmalarında amaç, ulaşım yakıtı olarak kullanılmaya uygun, düşük veya sıfır oksijen içeriğine sahip yüksek kaliteli bir biyoyağ üretmektir. Oksijenin varlığı, biyoyağ ve hidrokarbon yakıt arasındaki temel farktır (Khlewee 2017).

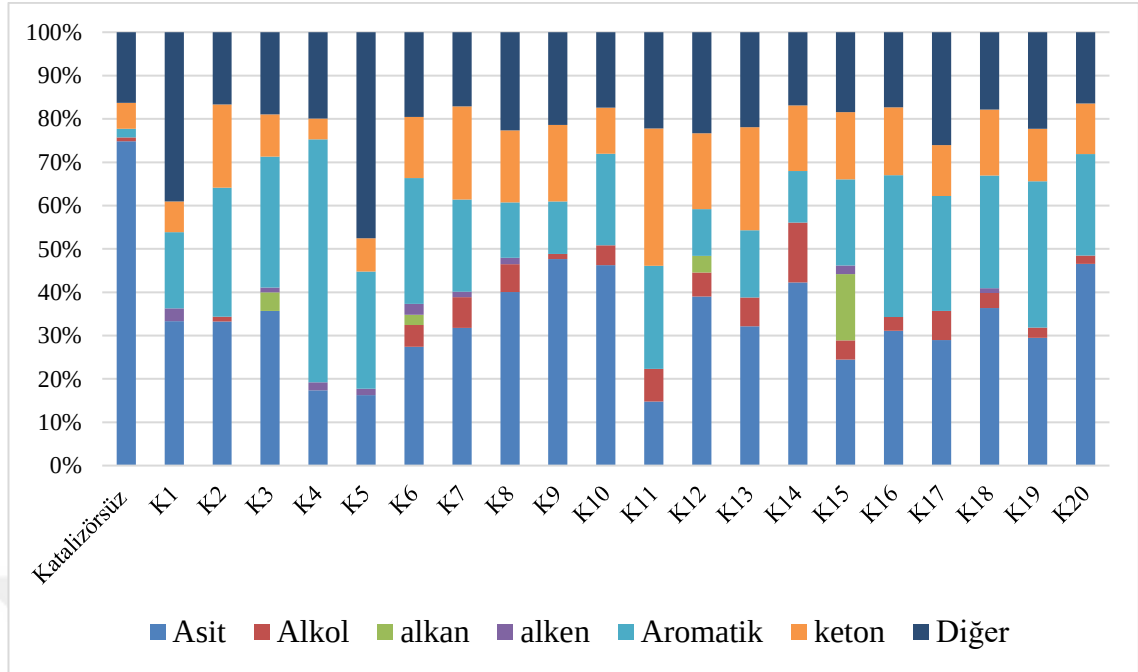
Çizelge 4.9. Biyoyağ numunelerinin elementel analizi

Numune Kodu	%C	%H	%N	%S	%O
Katalizörsüz	73.55	10.51	1.015	0.071	14.85
K1	75.83	10.66	0.853	0.123	12.53
K2	76.70	10.40	1.117	0.000	11.78
K3	79.57	9.49	1.341	0.146	9.46
K4	77.90	10.32	1.666	0.333	9.78
K5	82.56	8.14	2.911	0.652	5.73
K6	72.53	9.82	2.613	0.486	14.55
K7	78.88	11.03	1.364	0.151	8.58
K8	79.72	9.97	1.934	0.179	8.19
K9	79.26	9.21	2.135	0.314	9.08
K10	79.07	8.40	2.814	0.479	9.24
K12	80.12	10.45	1.355	0.309	7.77
K13	81.01	10.15	1.668	0.355	6.82
K14	77.00	9.96	2.209	0.281	10.55
K15	80.12	7.98	2.811	0.633	8.46
K16	73.34	10.28	1.071	0.251	15.06
K17	73.28	10.58	1.147	0.000	14.99
K18	75.82	10.28	1.184	0.167	12.55
K19	76.49	9.03	1.559	0.133	12.79
K20	75.02	9.48	1.692	0.076	13.73

Bu çalışmada, katalizör kullanımının amacı biyoyağdaki oksijen içeriğini azaltmaktır. K16 ve K17 deneyleri dışında kullanılan hemen hemen tüm katalizörler, farklı katalitik hızlı piroliz şartlarında daha düşük oksijen içeriği oluşturmuşlardır. Dört katalizör arasında Al_2O_3 , %12.53 ile %5.73 arasında değişen en düşük biyoyağ oksijen içeriğine sahipken, ZSM-5, %15.06 ile %12.55 arasında değişen en yüksek biyoyağ oksijen içeriğine sahiptir. Katalitik hızlı piroliz reaksiyon sıcaklığı ile biyoyağ oksijen içeriği arasındaki ilişki, tüm katalizörler için aynı görünmemektedir. Al_2O_3 en düşük oksijen içeriğine %5.73 katalitik hızlı piroliz reaksiyonu sıcaklığı olan $725^{\circ}C$ 'de ulaşmıştır. Bu arada, K_2CO_3 , Na_2CO_3 ve ZSM-5, en düşük biyoyağ oksijen içeriğine (sırasıyla %8.19, %6.82 ve %12.55) $575^{\circ}C$ 'lik katalitik hızlı piroliz reaksiyon sıcaklığında ulaşmıştır. Genel olarak, biyoyağın hidrojen içeriği ortalama %9.77'dir.

Al_2O_3 'ün katalizör olarak kullanıldığı K5 deneyi sırasında biyoyağ en yüksek karbon, azot ve kükürt içeriğine sırasıyla %82.56, 2.91 ve 0.65 ve en düşük oksijen içeriğine (%5.73) sahiptir. Katalitik hızlı piroliz sırasında biyoyağdaki karbon, azot ve kükürt içeriğinin hızlı pirolizden (katalizörsüz) elde edilen biyoyakıta göre biraz arttığı gözlenmiştir. Başlangıçta, pirinadaki azot ve kükürt içeriği düşüktür. Biyokütledeki düşük azot ve kükürt içeriği, yanma sırasında kısmi NO_x ve SO_x oluşumunu engellemektedir (Loh 2017, Johnsson vd. 2019). Pirina biyoyağındaki azot ve kükürt içeriği de düşük olarak kabul edilebilir. Ancak, literatürde farklı biyokütle kullanılarak daha düşük azot ve kükürt içeriği elde edilmiştir. Karıştırılmalı yataklı bir piroliz reaktörü kullanılarak kauçuk ağacı talaşı, palmye ağacı gövdesi ve palmye yaprağının pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürünlerde sırasıyla %0.12-0.24 ve $< 0.01\%$ arasında değişen azot ve kükürt içeriği elde edilmiştir (Shrivastava vd. 2021). Millet ve Sida'nın katalitik hızlı pirolizi sırasıyla %0.27 ila %1.27 ve %0.04-0.09 arasında değişen azot ve kükürt biyoyağ içeriği üretmiştir (Laouge vd. 2021).

Şekil 4.11'deki GC-MS sonuçlarından, pirina biyoyağının oldukça karmaşık olduğu ve çeşitli organik bileşiklerden oluştuğu gözlenebilir. Bulunan ana kimyasal bileşikler asitler, ketonlar, alkanlar, aromatikler, alkoller ve diğerleridir (aminler, aldehytler). Bu bileşiklerin yüzdeleri, katalizöre ve katalitik hızlı piroliz işlemi sırasında kullanılan reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak değişmektedir. Katalizörsüz deney referans olarak kullanılmıştır. Katalizör kullanılmadan pirinadan elde edilen piroliz yağı çoğunlukla asitler ve az miktarda alkol, aromatikler ve ketonlar içermiştir. Al_2O_3 , K_2CO_3 , Na_2CO_3 ve ZSM-5 katalizörünün kullanılması, biyoyağ kimyasal bileşiklerinin türü ve dağılımı üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Biyoyağ içeriğinde bulunan çok sayıdaki kimyasal bileşik sebebiyle, bu çalışmada sadece pik alanları $\geq 0.9\%$ olan kimyasallar değerlendirilmelerde dikkate alınmıştır.



Şekil 4.11. Optimum şartlarda pirina hızlı piroliz (katalizörsüz) ve katalitik hızlı piroliz deneylerinden elde edilen biyoyağ numunelerinin GC-MS analiz sonuçları

Katalizörün asit üretimine etkisi: Asitler, yüksek korozyon etkisi sebebiyle biyoyağda istenmeyen ürünler olarak kabul edilmektedir (Saraçoğlu vd. 2017). Biyoyağ numunelerindeki ana karboksilik asitler; asetik, propanoik, bütanoik, pentanoik, heksanoik ve oktanoik asitlerdir. Asetik asit, ksiloz birimindeki asetil gruplarının uzaklaştırılmasından (Lv vd. 2010) veya alkol karbonilasyonu yoluyla (Rasrendra vd. 2010) asetil ortaya çıkarmaktadır. Pirina hızlı pirolizinden elde edilen biyoyağ numunelerinin karboksilik asit içerikleri katalizör uygulaması ile azalmıştır. Kontrol numunesinin asit içeriği %75'i aşmıştır. Al_2O_3 , K_2CO_3 , Na_2CO_3 ve ZSM-5 katalizörleri kullanılarak $425^\circ C$ reaksiyon sıcaklığında asit içerikleri sırasıyla %33.35, %27.43, %14.82 ve %31.14 olarak bulunmuştur. Karboksilik asitler arasında oktadec-9-enoik asit %35.26 ile kontrol örneğinde en yüksek konsantrasyona sahiptir. Pentadekanoik, heksadekanoik ve stearik asitler gibi diğer asitler de bulunmuştur. Ancak, biyoyağ numunelerinde katalitik piroliz sırasında en fazla propanoik, bütanoik ve pentanoik asitler ile birlikte asetik asit bulunmuştur.

Katalizörün keton üretimine etkisi: Keton, esas olarak, iki atom grubunu birbirine bağlayan karbonil fonksiyonel grubuyla ayırt edilmektedir (Jerry 2013). Güçlü bir oksitleyici kullanarak, ikincil bir alkolün oksidasyonu ile ketonlar elde edilmektedir. Esas olarak hidrokarbonların havadaki oksijen ile oksidasyonu sonucu sentezlenirler (sikloheksandan sikloheksanon elde edilmesi gibi). Pirina kontrol deneyinden (katalizörsüz) elde edilen biyoyağ numunesinin keton içeriği %5.94 olarak bulunmuştur. Hızlı piroliz sırasında katalizörler kullanıldığında keton içeriği artmıştır. Ketonlar arasında bütanonen ve aseton (propanon) biyoyağda en fazla bulunanlardır. Aseton,

plastik üretimi de dahil olmak üzere çeşitli endüstrilerde rol oynayan en basit keton bileşenidir. En yüksek keton içeriği K11 deneyi sırasında %31.72 ile katalizör olarak Na_2CO_3 kullanıldığında elde edilmiştir. En düşük keton içeriği ise, kontrol deneyi keton içeriğinin altında olan %4.77 ile katalizör olarak Al_2O_3 kullanıldığında gözlenmiştir.

Katalizörün aromatik üretime etkisi: Ligninden, fenoller ve fenolik türevler gibi oksijenli aromatik bileşikler, piroliz sıvı ürününe devolatize edilir (Kabir vd. 2017, Mushtaq vd. 2015). Piroliz sıvı ürünüde aromatik ve oksijenli bileşiklerin varlığı, selüloz ve hemiselülozdan biyokütle biyopolimer artıklarından kaynaklanmaktadır. Lignin son derece sert ve güçlü bir yapıya sahip olup, çoğunlukla aromatik halkalardan oluşur. Ligninden elde edilen biyoyağ bu sebeple aromatik bileşikler açısından zengindir (Shrivastava vd. 2021). Kontrol prina örneğinin aromatik içeriği %4'ü geçmemiştir. Bu kimyasal bileşiklerin konsantrasyonu, katalizörlerin kullanılmasıyla önemli ölçüde artmıştır. Al_2O_3 'ün katalizör olarak kullanıldığı hızlı piroliz sırasında biyoyağdaki aromatik içerik en yüksek değerine (%56.13) ulaşmıştır. Na_2CO_3 katalizör olarak kullanıldığında düşük aromatik içerik gözlenebilmektedir.

Katalizörün alkol üretime etkisi: Alkoller, biyokütlenin hızlı pirolizinden kaynaklanan yakıt ve katma değerli kimyasalların üretiminde oldukça arzu edilir (Iliopoulou vd. 2012). Kontrol örneğindeki alkol içeriği %1 civarında bulunmuştur. Hızlı piroliz sırasında K_2CO_3 , Na_2CO_3 ve ZSM-5 katalizörleri kullanıldığında, alkol konsantrasyonu önemli ölçüde artmıştır. Al_2O_3 için aynı şeyi söylemek mümkün değildir. En yüksek alkol içeriği katalizör olarak Na_2CO_3 'ün kullanıldığı K14 deneyinde %13.83 olarak bulunmuştur. Etanol, K14 biyoyağ numunesinde en yüksek konsantrasyona sahip olup, bunu furfuril alkol ve butanol izlemiştir.

Aminler/amidler, aldehitler, eterler ve esterler diğer bileşikler olarak kabul edilir. Tüm biyoyağ örneklerinde düşük konsantrasyonlarda bulunmuştur.

3. SONUÇLAR

Bu çalışmada, pirinanın termal dönüşüm yoluyla biyoenerjiye dönüştürülme potansiyelinin yüksek olduğunu göstermiştir. Pirinanın ön analizi, kömüre ve diğer enerji hammaddelerine kıyasla %4.23'lük düşük nem içeriği, %3.13'lük düşük kül içeriği ve %79.71'lik yüksek uçucu madde içeriği bu durumu kanıtlamaktadır. Bileşen analizine göre pirinanın selüloz, hemiselüloz ve lignin içerikleri sırasıyla %27.94, 29.84 ve 33.87'dir. Pirina, bitki bazlı biyokütle enerji kaynaklarının çoğuna kıyasla benzer hemiselüloz içeriğine, biraz daha düşük selüloz içeriğine ve biraz daha yüksek lignin içeriğine sahiptir. Elementel analiz, pirinanın %59.43 karbon, %8.97 hidrojen, %29.83 oksijen ve 27.68 MJ kg⁻¹'lik HHV değerine sahip olduğunu ortaya koymuştur. Pirinanın düşük azot ve kükürt içeriği, yanmadan kaynaklanan zararlı emisyon riskinin daha düşük olduğunu göstermektedir.

Termal analizde pirinanın içeriğindeki selüloz ve hemiselülozun pirolizi hızlı bir şekilde meydana gelmiş ve hemiselülozun ağırlık kaybı esas olarak 290°C'nin altında selülozunki ise 290-400°C'de gerçekleşmiştir. Ligninin ayrışması daha zor olduğundan, ağırlık kaybı daha geniş bir sıcaklık aralığında (160-941°C) meydana gelmiş ve ardından biochar oluşumu gerçekleşmiştir. En düşük kalıntı miktarı saf pirinada gözlenmiştir. Saf pirinanın biocharı maksimum 932°C ve 926°C sıcaklıklarda sırasıyla %15.35 ile %16.36 arasında değişmiştir. Bu sonuçlar pirinanın beklenen piroliz davranışı ile uyumludur.

Pirina, kömür ve bunların karışımlarının FTIR analizi, pirina piroliz gazı ürünleri (CH₄, CO, CO₂, NO_x ve SO₂) konsantrasyonlarının, kömürünkünden 10 kat daha yüksek olduğunu göstermiştir. CO ve CO₂'nin emisyon profili, kütle kaybı oranı eğrisine çok benzer, bu da bu iki gazın tüm piroliz bozunma sıcaklık aralığı boyunca yayıldığını göstermektedir. İlk emisyon 200-300°C arasında meydana gelmiş ve bu emisyon hemiselülozun bozunmasına bağlanmıştır. NO_x ve SO₂'nin tepe noktaları bu sıcaklık aralığında meydana gelmektedir. İkinci emisyon 300-400°C arasında meydana gelmiş ve bu emisyon selülozun termal bozunmasıyla ilişkilendirilmiştir. CH₄ emisyonu biraz daha yüksek sıcaklıklarda meydana gelmiş ve bu emisyonun ligninin bozunmasından ve ayrıca yüksek sıcaklıklarda hafif uçucular yayan biocharın ayrışmasından kaynaklandığı değerlendirilmektedir.

Proses parametrelerinin modellenmesi ve optimizasyonu, merkezi kompozit tasarım (MKT) ile cevap yüzey yöntemi (CYY) kullanılarak elde edilmiştir. modelin R²'si 0.9787'ye eşittir ve modelin anlamlı olduğunu göstermektedir. 1.5 mm partikül boyutunda, 490°C sıcaklıkta ve 400 mL dak⁻¹ taşıyıcı gaz akış hızında %58.13 (8.72 g) maksimum pirina biyoyağ verimi elde edilmiştir. Pirinanın piroliz prosesinde partikül boyutu ile reaksiyon sıcaklığı arasında önemli bir etkileşim gözlenmiştir. Taşıyıcı gaz akış hızı, biyoyağ verimini biraz etkilemiştir. Etki, daha yüksek sıcaklıklarda, düşük sıcaklıklardan daha önemli olmaktadır. Modele göre reaksiyon sıcaklığının F-değeri

332.09 ve p-değeri < 0.0001 olması onu hızlı piroliz işlemi sırasında pirinadan biyoyağ üretiminde en önemli ve belirleyici parametre haline getirmektedir.

Katalitik hızlı piroliz sırasında, dört katalizör (Al_2O_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 ve ZSM-5) için optimum reaksiyon sıcaklığı 500°C olmuştur. Kullanılan çeşitli katalizörler arasında Al_2O_3 7.61 g (%50.73) ile en yüksek biyoyağ verimi ve %12.53 ile % 5.73 arasında değişen en düşük biyoyağ oksijen içeriği ile pirinanın katalitik hızlı pirolizi için en umut verici seçenek olarak görünmektedir. Alüminyum oksit (Al_2O_3) düşük maliyet, hazırlama kolaylığı ve katalizör geri dönüşümü gibi diğer avantajları da en iyi katalizörü seçerken bir faktör olarak düşünülmelidir.

GC-MS analizi, katalizör kullanılmadan pirinadan elde edilen biyoyağın çoğunlukla asitler ve az miktarda alkol, aromatikler ve ketonlar içerdiğini ortaya çıkarmıştır. Al_2O_3 , K_2CO_3 , Na_2CO_3 ve ZSM-5 katalizörlerinin kullanılması, biyoyağ kimyasal bileşiklerinin türü ve dağılımı üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Pirinanın hızlı pirolizinden elde edilen biyoyağ numunelerinin karboksilik asit içerikleri katalizör uygulaması ile önemli ölçüde azalmıştır. Biyoyağdaki aromatik içerik, katalizörler kullanılarak önemli ölçüde artmış ve Al_2O_3 için en yüksek değerine (%56.13) ulaşmıştır. Na_2CO_3 katalizör olarak kullanıldığında düşük aromatik içerik gözlenmiştir. Biyoyağdaki keton ve alkol içeriği de katalizör olarak K_2CO_3 , Na_2CO_3 ve ZSM-5 kullanılarak arttırılmıştır.

Bu sonuçların ardından pirina, diğer enerji bitkileri ile rekabet eden değerli ve bol bir enerji kaynağı olarak değerlendirilebilir. Pirinanın hızlı pirolizinde kullanılan katalizörlerden elde edilen katma değer, katalizörler daha yüksek reaksiyon sıcaklığında çalıştıkları ve işlemin maliyetini arttırdıkları için enerji ve ekonomik açıdan değerlendirilmelidir. Katalizör kullanımının sonucu, enerji ve ekonomik dezavantajlarından daha ağır basmaktadır. Pirinanın enerji potansiyeli, diğer biyo-endüstriyel yan ürünler ile (sera atıkları gibi) bir karışım bağlamında da incelenmelidir.

4. KAYNAKLAR

- ABD Enerji Bilgi İdaresi 2019. World Energy Outlook 2019 with projections to 2050. U.S. Energy Information Administration, Office of Energy Analysis, U.S. Department of Energy, Washington, DC 20585.
- Abnisa, F., Wan Daud, W. M. A., Sahu, J. N. 2011. Optimization and characterization studies on bio-oil production from palm shell by pyrolysis using response surface methodology. *Biomass and Bioenergy*, 35(8), 3604-3616.
- Abu Tayeh, H., Najami, N., Dosoretz, C., Tafesh, A., Azaizeh, H. 2014. Potential of bioethanol production from olive mill solid wastes. *Bioresource Technology*. 152, 24–30.
- Açıklın, K., Karaca F., Bolat, E. 2012. Pyrolysis of pistachio shell: Effects of pyrolysis conditions and analysis of products, *Fuel* 95,169-177.
- Adams, P., Bridgwater, T., Lea-Langton, A., Ross, A., Watson, I., 2018. Biomass Conversion Technologies. *Greenh. Gas Balanc. Bioenergy Syst.* 107–139. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101036-5.00008-2>
- Ahmed F. Ramesh C. 2011, Handbook of renewable energy technology; Copyright © 2011 by World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.
- Akahira T., Sunose T. 1971. Joint convention of four electrical institutes. Research Report, Chiba Institute of Technology, 16: 22–31.
- Akhtar, J., Saidina Amin, N. 2012. A review on operating parameters for optimum liquid oil yield in biomass pyrolysis. *Renewable Sustainable Energy Rev.* 16, 5101–5109. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2012.05.033>
- Al-Mallahi, J., Furuichi, T., Ishii, K. 2016. Appropriate conditions for applying NaOHpretreated two-phase olive milling waste for co-digestion with food waste to enhance biogas production. *Waste Management*. 48, 430–439. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2015.10.009>.
- Anonim 1 : Türkiye Rüzgar Enerjisi İstatistik Raporu, Ocak 2020 <https://tureb.com.tr/yayinlar/turkiye-ruzgar-enerjisi-istatistik-raporlari/5>. [Son erişim tarihi: 01.05.2021].
- Anonymous 2: British Petroleum 2020. BP Statistical Review of World Energy <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2020-full-report.pdf> [Son erişim tarihi: 01.03.2022].
- Anonymous 3: Celignis analytical file online. <https://www.celignis.com/chemistry.php> [Son erişim tarihi: 01.03.2022].
- Anonymous 4: Gıda ve Tarım Örgütü, 2004. FAO statistics division, <http://www.faostats.fao.org>. [Son erişim tarihi: 01.05.2022].

- Anonymous 5: Uluslararası zeytin merkezi 2019 <https://www.internationaloliveoil.org/> [Son erişim tarihi: 01.05.2021].
- Anonymous 6: Musaique FM 2020 <https://www.mosaiquefm.net/> [Son erişim tarihi: 30.12.2021].
- Apaydın-Varol, E. 2007. Farklı biyokütlelere değişik ısı işlemler uygulanması ve elde edilen ürün özelliklerinin belirlenmesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir.
- Arvanitoyiannis, I.S., Kassaveti, A., 2008. Olive oil waste management: treatment methods and potential uses of treated waste. In: Arvanitoyiannis, I.S. (Ed.), Waste Management for the Food Industries. Elsevier, New York, pp. 453–568.
- Bagby, M.O., Nelson, G.H., Helman, E.G., Clark, T.F., 1971. Determination of lignin in non-wood plant fiber sources. Tappi 54, 1876–1878.
- Bentsen, N. S., Lamers, P., Lalonde, C., Wellisch, M., Dale, V. H., Bonner, I., Jacobson J., Stupak, I., Gan, J., Girouard, P. 2016. Mobilization of agricultural residues for bioenergy and higher value bio-products: Resources, barriers, and sustainability. IEA Bioenergy.
- Bezerra, M. A., Santelli, R. E., Oliveira, E. P., Villar, L. S., & Escalera, L. A. (2008). Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. Talanta.
- Bilbao, R., Millera, A., Murillo, M.B., 1993. Temperature Profiles and Weight Loss in the Thermal Decomposition of Large Spherical Wood Particles. Ind. Eng. Chem. Res. 32, 1811–1817. <https://doi.org/10.1021/IE00021A003>
- Blanco López, M.C, Blanco, C.G, Martínez-Alonso, A., Tascón, J.M.D., 2002. Composition of gases released during olive stones pyrolysis, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Volume 65, Issue 2, Pages 313-322, ISSN 0165-2370, [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(02\)00008-6](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(02)00008-6).
- Blanco, A., Chejne, F., 2016. Modeling and simulation of biomass fast pyrolysis in a fluidized bed reactor. J. Anal. Appl. Pyrolysis 118, 105–114. <https://doi.org/10.1016/J.JAAP.2016.01.003>
- Bridgwater, A. V., Czernik, S., Piskorz, J., 2008. An Overview of Fast Pyrolysis. Prog. Thermochem. Biomass Convers. 977–997. <https://doi.org/10.1002/9780470694954.CH80>
- Bridgwater, T., 2006. Biomass for energy. J. Sci. Food Agric. 86, 1755–1768. <https://doi.org/10.1002/JSFA.2605>
- Browning, B. L. 1967. Viscosity and molecular weight. Methods of wood chemistry, Vol. 2. B. L. Browning ed., Interscience Publishers, New York, Ch. 25, 519-557.
- Çağlar, A., Demirbaş, A. 2002. Hydrogen rich gas mixture from olive husk via pyrolysis. Energy Conversion Management 43, 109–117.

- Caillat, S., Vakkilainen, E. 2013. Chapter 9 Large-scale biomass combustion plants: an overview. *Biomass Combustion Science, Technology and Engineering*. Woodhead Publishing Series in Energy, Cambridge, pp. 189-224.
- Calmunger, M., Wärner, H., Chai, G., Johansson, S. & Moverare, J. 2019. High Temperature Properties of Austenitic Stainless Steels for Future Power Plant Applications. In: Paper presented at EUROMAT19, Stockholm 2-5 September 2019.
- Caputo, A.C., Scacchia, F., Pelagagge, P.M., 2003. Disposal of by-products in olive oil industry: waste-to-energy solutions. *Applied Thermal Engineering*. 23, 197–214.
- Chen, G.B., Li, Y.H., Chen, G.L., Wu, W.T. 2016. Effects of catalysts on pyrolysis of castor meal. *Energy* 119 (2017) 1-9.
- Chong C.T., G. R. Mong, Jo-Han Ng, W. W F Chong, F. N. Ani, S.S. Lam, H. C. Ong., 2019. Pyrolysis characteristics and kinetic studies of horse manure using thermogravimetric analysis, *Energy conversion and Management* 180.1260-1267.
- Christoforou, E.A., Fokaides, P.A., Kyriakides, I., 2014. Monte Carlo parametric modeling for predicting biomass calorific value. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 118,1789–1796.
- Christou, M., Fernanadez, J., Gosse, J., Venturi, J., Bridgwater, A., Scheurlen, K. 2004. Bioenergy chains from Perennial Crops in South Europe, in 13th Biomass for Energy Conference. Paris.
- Dave, P. N., and Joshi, A.K. 2010. Plasma pyrolysis and gasification of plastics waste - A review. *J. Sci. Ind. Res.* 69: 177–179.
- Demirbaş A. 2007, Biofuels from agricultural residues, *Energy Sources Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects* 30(2),101-109.
- Demirbaş, A.H., 2006. Yields and Heating Values of Liquids and Chars from Spruce Trunkbark Pyrolysis. <http://dx.doi.org/10.1080/009083190523208> 27, 1367–1373.
- Deublein, D., Steinhauser, A., 2011. Biogas from Waste and Renewable Resources: An Introduction. Wiley, Weinheim. 450 Pages.
- Dussan K.J., Silva D.D.V., Moraes E.J.C., Arruda P.V., Felipe M.G.A. 2014. Dilute-acid hydrolysis of cellulose to glucose from sugarcane bagasse, *Chemical Engineering Transactions*, 38, 433-438 DOI: 10.3303/CET1438073
- Elkhalifa, S., Al-Ansari, T., Mackey, H. R., & McKay, G. (2019). Food waste to biochars through pyrolysis: A review. *Resources, Conservation and Recycling*, 144, 310-320.
- Elliott, D.C. 1988. Relation of reaction time and temperature to chemical composition of pyrolysis oils. *ACS Symposium Series*. Ser. 55–65. <https://doi.org/10.1021/BK-1988-0376.CH006>

- Fahmi, R., Bridgwater, A. V., Donnison, I., Yates, N., Jones, J.M. 2008. The effect of lignin and inorganic species in biomass on pyrolysis oil yields, quality, and stability. *Fuel* 87, 1230–1240. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2007.07.026>
- Figueiredo, J.L., Valenzuela, C., Bernalte, A., Encinar, J.M. 1989. Pyrolysis of holm-oak wood: influence of temperature and particle size. *Fuel* 68, 1012–1016. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(89\)90067-7](https://doi.org/10.1016/0016-2361(89)90067-7)
- Fisher, T., Hajaligol, M., Waymack, B., Kellogg, D. 2002. Pyrolysis behavior and kinetics of biomass derived materials. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 62, 331–349. [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(01\)00129-2](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(01)00129-2)
- Flynn, J.H., Wall, L.A. 1966. A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 4, 323–328.
- Fokaides, P.A., Polycarpou, P. 2013. Exploitation of olive solid waste for energy purposes. In: Poullikkas, A. (Ed.), *Renewable Energy, Economies, Emerging Technologies, and Global Practices*. Nova Science Publishers Inc, New York, pp. 163–178.
- Frassoldati, A., Migliavacca, G., Crippa, T., Velata, F., Faravelli, T., Ranzi, E. 2006. Detailed Kinetic Modeling of Thermal Degradation of Biomasses, in: *Proceeding of the 29th Meeting on Combustion*. Napoli.
- Gable, P., Brown, R.C. 2016. Effect of biomass heating time on bio-oil yields in a free fall fast pyrolysis reactor. *Fuel* 166, 361–366. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2015.10.073>
- Ghouma, I., Jeguirim, M., Dorge, S., Limousy, L., Matei Ghimbeu, C., Ouederni, A. 2015. Activated carbon prepared by physical activation of olive stones for the removal of NO₂ at ambient temperature. *Comptes. Rendus. Chim.* 18(1), 63–74.
- Gönül, Ö., Duman, A.C., Deveci, K., Güler, Ö. 2021. An assessment of wind energy status, incentive mechanisms and market in Turkey, *Engineering Science and Technology*, an International Journal, Volume 24, Issue 6, Pages 1383-1395, ISSN 2215-0986, <https://doi.org/10.1016/j.jestch.2021.03.016>.
- Grønli, M.G., Várhegyi, G., Di Blasi, C. 2002. Thermogravimetric analysis and devolatilization kinetics of wood. *Ind. Eng. Chem. Res.* 41, 4201–4208. <https://doi.org/10.1021/IE0201157>
- Guizani, C., Haddad, K., Jeguirim, M., Colin, B., Limousy, L. 2016. Combustion characteristics and kinetics of torrefied olive pomace. *Energy* 107, 453–463.
- Gumartini T. 2009. Asia-Pacific Region: Current Status, Trends and Future Setting, *APFSOS WP*. APFSOS II/WP:2009;26
- Gupta, G. K., Mondal, M. K. 2019. Bio-energy generation from sagwan sawdust via pyrolysis: Product distributions, characterizations and optimization using response surface methodology, *Energy*, 170, 423–437.

- Horne, P.A., Williams, P.T. 1996. Influence of temperature on the products from the flash pyrolysis of biomass. *Fuel* 75, 1051–1059. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(96\)00081-6](https://doi.org/10.1016/0016-2361(96)00081-6)
- Hornung, A., Apfelbacher, A., Sagi, S. 2011. Intermediate pyrolysis: A sustainable biomass-to-energy concept – Biothermal valorisation of biomass (BtVB) process. *Journal of Scientific & Industrial Research*. 70.
- Hossain, A. K., Davies, P. A. 2013. Pyrolysis liquids and gases as alternative fuels in internal combustion engines - A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 21, 165-189.
- Huang J, Zheng B, Hong Z, Ouyang P, Li Y, Wu A and Li H. 2021. A comprehensive study on the dynamic change of thermal behavior during lignocellulose pyrolysis catalyzed by plant-rich metallic elements. *Front. Plant Sci.* 12:665470. doi: 10.3389/fpls.2021.665470
- Iliopoulou, E.F., Stefanidis, S.D., Kalogiannis, K.G., Delimitis, A., Lappas, A.A., Triantafyllidis, K.S., 2012, Catalytic upgrading of biomass pyrolysis vapors using transition metal-modified ZSM-5 zeolite, *applied Catalysis B: Environmental*, 127, 281-290.
- Jahirul, M.I., Rasul, M.G., Chowdhury, A.A., Ashwath, N. 2012. Biofuels production through biomass pyrolysis - a technological review. *Energies*, Vol. 5, Pages 4952-5001 5, 4952–5001. <https://doi.org/10.3390/EN5124952>
- Jeguirim M, Bikai J, Elmay Y, Limousy L, Njeugna E. 2014. Thermal characterization and pyrolysis kinetics of tropical biomass feedstocks for energy recovery. *Energy for Sustainable Development*. 23:188-193. DOI: 10.1016/j.esd.2014.09.009
- Jeguirim, M., Tschamber, V. and Brilhac, J.F. 2009. Kinetics and mechanism of the oxidation of carbon by NO₂ in the presence of water vapor. *Int. J. Chem. Kinet.*, 41: 236-244. <https://doi.org/10.1002/kin.20395>
- Jerry M., 2013, advanced organic chemistry, reaction mechanisms and structure, book, Wiley 7th edition. ISBN 978-0470462591.
- Kabir, G., Hameed B.H. 2017. Recent progress on catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass to high-grade bio-oil and bio-chemical, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 70, 945-967.
- Kalmikov, A. 2017. Wind Power Fundamentals. 10.1016/B978-0-12-809451-8.00002-3.
- Kang, B.S., Jung, S.H., Kim, J.S. 2008. Production of bio-oil from rice straw and bamboo sawdust under various reaction conditions in a fast pyrolysis plant equipped with a fluidized bed and a char separation system, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 82, 240-247.
- Kaunda, C.S.; Kimambo, C.Z.; Nielsen, T.K. 2012. Hydropower in the context of sustainable energy supply: a review of technologies and challenges. *International Scholarly Research Notices*, <https://doi.org/10.5402/2012/730631>.

- Kebelmann K, Hornung A, Karsten U, Griffiths G. 2013. Intermediate pyrolysis and product identification by TGA and Py-GC/MS of green microalgae and their extracted protein and lipid components. *Biomass and Bioenergy*, 49 (0), 38-48.
- Khdair, A., Fathy. 2020. Enhanced strength and ductility of Al-SiC nanocomposites synthesized by accumulative roll bonding, *Journal of Materials Research and Technology*, Volume 9, Issue 1, Pages 478-489, ISSN 2238-7854.
- Khlewee, M.M., 2017. Production of bio-oil with different oxygen content and characterization of catalytic upgrading to transportation fuel. Electronic Theses and Dissertations. 2816.
- Kirk, T.K., Farrel, R.L. 1987. Enzymatic combustion: The microbial degradation of lignin. *Annual review of microbiology*. 41, 465–505.
- Kissinger, H.E. 1957. Reaction kinetics in differential thermal analysis, *Anal. Chem.* 29, 1702-1706.
- Laougé, B.Z., Çiggin, A.S., Merdun, H. 2020. Optimization and characterization of bio-oil from fast pyrolysis of Pearl Millet and Sida cordifolia by using response surface methodology, *Fuel*, 274.
- Laougé, B.Z., Merdun, H. 2020. Kinetic analysis of Pearl Millet (*Penisetum glaucum* (L.) R. Br.) under pyrolysis and combustion to investigate its bioenergy potential, *Fuel*, 267, 117172.
- Laougé, B.Z., Merdun, H. 2020. Pyrolysis and combustion kinetics of Sida cordifolia L. using thermogravimetric analysis, *Bioresource Technology*, 299, 122602.
- Leschine, Susan. 1995. Cellulose Degradation in Anaerobic Environments. *Annual review of microbiology*. 49. 399-426. 10.1146/annurev.mi.49.100195.002151.
- Lin Y., Liao Y., Yu Z., Fang S., Lin Y., Fan Y., Peng X., Ma X. 2016. Co-pyrolysis kinetics of sewage sludge and oil shale thermal decomposition using TGA-FTIR analysis, *Energy Conversion and Management*, 118, 345-352.
- Lin, S.Y., Dence, C.W. 2012. Methods in Lignin Chemistry. *Springer Science & Business Media*.
- Loh, S.K. 2017. The Potential of the Malaysian Oil Palm Biomass as a Renewable Energy Source. *Energy Conversion and Management*, 141, 285-298.
- Lv, G.J., Wu, S.B., Lou, R. 2010. Characteristics of corn stalk hemicellulose pyrolysis in a tubular reactor, *BioResources*, 5, 2051-2062.
- Mahmood, A.S.N., Brammer, J.G., Hornung, A., Steele, A., Poulston, S. 2013. The intermediate pyrolysis and catalytic steam reforming of Brewers spent grain, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Volume 103, Pages 328-342, ISSN 0165-2370.
- Mansaray, K.G., Ghaly, A.E. 1998. Thermal degradation of rice husk in nitrogen atmosphere, *Bioresource Technology*, 65, 13-20.

- McKendry, P. 2002. Energy production from biomass (part 2): conversion technologies. *Bioresource Technology*, 83, 47–54. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(01\)00119-5](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00119-5)
- Mohammed, I.Y., Abakr, Y.A., Kazi, F.K., Yusup, S., Alshareef, I., Chin, S. A. 2015. Comprehensive characterization of napier grass as a feedstock for thermochemical conversion. *Energies* 8(5), 3403–3417
- Mushtaq, F., Tuan Amran, T. A., Ramli, M., Farid, N.A. 2015. Optimization and characterization of bio-oil produced by microwave assisted pyrolysis of oil palmshell waste biomass with microwave absorber. *Bioresource Technology* <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2015.02.055>
- Neves, D., Thunman, H., Matos, A., Tarelho, L., Gómez-Barea, A. 2011. Characterization and prediction of biomass pyrolysis products. *Prog. Energy Combust. Sci.* 37, 611–630.
- Obied, H. K., Allen, M. S., Bedgood, D. R., Prenzler, P. D., Robards, K., & Stockmann, R. 2005. Bioactivity and analysis of biophenols recovered from olive mill waste. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53(4), 823-837.
- Orfao J, Antunes FJA and Figueiredo JL. 1999. Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials-three independent reactions model. *Fuel* 78: 349–358.
- Ozawa, T. 1965. A new method of analyzing thermogravimetric data. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 38, 1881-1886.
- Özdikicierler, O., Eren, I., Göksungur, M., F. Yemişcioğlu, & Gumuskesen, A. 2016. Optimizasyon ve Modelleme Süreçlerinde Cevap Yüzey Metodu Yaklaşımı.
- Özgül, S., Koçar, G., Eryaşar, A. 2020. The progress, challenges, and opportunities of renewable energy cooperatives in Turkey. *Energy for Sustainable Development*. 59. 107-119. [10.1016/j.esd.2020.09.005](https://doi.org/10.1016/j.esd.2020.09.005).
- Özveren, U., Özdoğan, Z.S. 2013. Investigation of the slow pyrolysis kinetics of olive oil pomace using thermo-gravimetric analysis coupled with mass spectrometry. *Biomass Bioenergy* 58, 168–179.
- Parascanu, M.M., Puig Gamero, M., Sánchez, P., Soreanu, G., Valverde, J.L., Sanchez-Silva, L. 2018. Life cycle assessment of olive pomace valorization through pyrolysis. *Renew. Energy*. 122, 589–601, <http://dx.doi.org/10.1016/J.RENENE.2018.02.027>.
- Patel, M., Zhang, X., Kumar, A. 2016. Techno-economic and life cycle assessment on lignocellulosic biomass thermochemical conversion technologies: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 53, 1486–1499. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2015.09.070>
- Pattiya, A. 2018. Fast pyrolysis. *Direct Thermochemical Liquefaction for Energy Applications*. 3–28. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101029-7.00001-1>

- Pei-dong, Z., Guomei, J., Gang, W. 2007. Contribution to emission reduction of CO₂ and SO₂ by household biogas construction in rural China. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 11, 1903–1912. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2005.11.009>
- Piskorz, J., Majerski, P., Radlein, D., Scott, D.S., Bridgwater, A. V. 1998. Fast pyrolysis of sweet sorghum and sweet sorghum bagasse. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 46, 15–29. [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(98\)00067-9](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(98)00067-9)
- Prade, T., Svensson, S. E., Andersson, A., & Mattsson, J. E. 2011. Biomass and energy yield of industrial hemp for biogas and solid fuel. *Biomass & Bioenergy*, 3040–3049.
- Pütün, A.E., Uzun, B.B., Apaydın, E., Pütün, E. 2005. Bio-oil from olive oil industry wastes: pyrolysis of olive residue under different conditions. *Fuel Process. Technol.* 87, 25–32.
- Qiang, L., Wen-Zhi, L., & Xi-Feng, Z. 2009. Overview of fuel properties of biomass fast pyrolysis oils. *Energy Conversion and Management*, 1376–1383.
- Queneau, Y., Han, B. 2021. Biomass: Renewable carbon resource for chemical and energy industry, *The Innovation*, doi: <https://doi.org/10.1016/j.xinn.2021.100184>.
- Radlein, D., Quignard, A. 2013. A short historical review of fast pyrolysis of biomass. *Oil Gas Sci. Technol. – Rev. D'ifp Energies Nouv.* 68, 765–783. <https://doi.org/10.2516/OGST/2013162>
- Ramachandran, S., Singh, S.K., Larroche, C., Soccol, C.R., Pandey, A. 2007. Oil cakes and their biotechnological applications – a review. *Bioresour. Technol.* 98, 2000–2009.
- Rasrendra, C.B., Makertihartha, I.G.B.N., Adisasmito, S., Heeres, H.J. 2010. Green chemicals from D-glucose: systematic studies on catalytic effects of inorganic salts on the chemo-selectivity and yield in aqueous solutions, *Topics in Catalysis*, 53, 1241–1247.
- Ren, X.Y., Cao, J.P., Zhao, X.Y., Yang, Z., Wang, Y.J., Chen, Q., Zhao, M., Wei, X.Y. 2019. Catalytic conversion of lignite pyrolysis volatiles to light aromatics over ZSM-5: SiO₂/Al₂O₃ ratio effects and mechanism insights, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 139, 22–30.
- Ronsse, F., Hecke, S., Dickinson, D., Prins, W. 2013. Production and characterization of slow pyrolysis biochar: Influence of feedstock type and pyrolysis conditions. *GCB Bioenergy*. 5. 104–115. [10.1111/gcbb.12018](https://doi.org/10.1111/gcbb.12018).
- Rowell, R.M., Pettersen, R., Han, J.S., Rowwel, J.S., Tshabalala, M.A. 2005. Chapter 3: Cell wall chemistry. In: Rowell RM (ed) *Handbook of wood chemistry and wood composites*. CRC Press, Boca Raton, pp 35–74. ISBN: 9780849315886.
- Rybach. L. 2003. Geothermal energy: sustainability and the environment. *Geothermics* 32.4–6, pp. 463–470.
- Saraçoğlu, E., Burcu, B., Apaydın-Varol, E. 2017. Upgrading of fast pyrolysis

- bio-oil over Fe modified ZSM-5 catalyst to enhance the formation of phenolic compounds, *International Journal of Hydrogen Energy*, 42, 21476-21486.
- Sarkanen, K.V. and Ludwig, C.H. 1971. Lignins, Occurrence, Formation, Structure and Reactions. Wiley-Interscience, New York.
- Seneca, O. 2007. Kinetics of pyrolysis, combustion, and gasification of three biomass fuels. *Fuel Process. Technol.* 88, 87–97.
- Seo, M.W., Kim, S., Lee, S., Lee, J. 2010. Pyrolysis characteristics of coal and RDF blends in non-isothermal and isothermal conditions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 88. 160-167. 10.1016/j.jaap.2010.03.010.
- Shaolong, W., Yong, W. 2014. A review on ex situ catalytic fast pyrolysis of biomass. *Front. Chem. Sci. Eng.*, 8(3): 280–294 <https://doi.org/10.1007/s11705-014-1436-8>
- Shrivastava, P., Kumar, A., Tekasakul, P., Lam, S.S., Palamanit, A. 2021. Comparative Investigation of Yield and Quality of Bio-Oil and Biochar from Pyrolysis of Woody and Non-Woody Biomasses. *Energies*, 14, 1092.
- Solangi, K., Islam, M., Saidur, R., Rahim, N., and Fayaz, H. 2011. A review on global solar energy policy. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 15, 2149–2163. doi: 10.1016/j.rser.2011.01.007
- Stefanidis, S.D., Kalogiannis, K.G., Iliopoulou, E.F., Michailof, C.M., Pilavachi, P.A., Lappas, A.A. 2014. A study of lignocellulosic biomass pyrolysis via the pyrolysis of cellulose, hemicellulose, and lignin. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 105, 143–150.
- Thornley, P., Upham, P., Huang, Y., Rezvani, S., Brammer, J., Rogers, J. 2009. Integrated assessment of bioelectricity technology options. *Energy Policy* 37, 890–903. <https://doi.org/10.1016/J.ENPOL.2008.10.032>
- Tippayawong, N., Kinorn, J., Thavornun, S. 2008. Yields and gaseous composition from slow pyrolysis of refuse-derived fuels. *Energy Sources, Part A*, 30:1572–1580, 2008 <http://dx.doi.org/10.1080/15567030701258550> 30, 1572–1580.
- Toru, W., Sasaki, Y., Kato, H., Ikuhara, Y., Okubo, T. 2005. Investigation of the surface structure of zeolite A, *Physical chemistry chemical physics: PCCP* 73416–3418.
- Tripathi, M., Sahu, J.N., Ganesan, P. 2016. Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 55, 467-481.
- Uzun, B. 2005. Pirinanin iki kademeli pirolizi ve ürünlerinin karakterizasyonu, Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir.
- Van Eijk, R.J. 2012. Options for increased utilization of ash from biomass combustion and co-firing. *Kema* 32: 1–40.
- Venderbosch, R., Prins, W. 2010. Fast pyrolysis technology development. *Biofuels Bioproducts and Biorefining*. Volume4, Issue2, Pages 178-208.

- Volpe, M., D'Anna, C., Messineo, S., Volpe, R., Messineo, A. 2014. Sustainable production of bio-combustibles from pyrolysis of agro-industrial wastes. *Sustainability* 6, 7866–7882.
- Weiland, P. 2010. Biogas production: current state and perspectives. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 85, 849–860.
- Xiu, S. N., Shahbazi, A. 2012. Bio-oil production and upgrading research: A review. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 16(7), 4406–4414.
- Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D.H., Zheng, C. 2007. Characteristics of hemicellulose, cellulose, and lignin pyrolysis. *Fuel* 86, 1781–1788. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2006.12.013>
- Yang, X., Zeng, Y., Ma, F., Zhang, X., Yu, H. 2010. Effect of bio-pretreatment on thermogravimetric and chemical characteristics of corn stover by different white-rot fungi. *Bioresource Technology*. 101, 5475–5479. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2010.01.129>
- Yüzbaşı N. S., Selçuk N. 2011, Air, and oxy-fuel combustion characteristics of biomass/lignite blends in TGA/FTIR, *Fuel Processing Technology*, 92, 1101–1108.
- Zabaniotou, A., Kalogiannis, G., Kappas, E., Karabelas, A. 2000. Olive residues (cuttings and kernels) rapid pyrolysis product yields and kinetics. *Biomass Bioenergy* 18, 411–420.
- Zanzi, R., Sjöström, K., Björnbom, E. 2002. Rapid pyrolysis of agricultural residues at high temperature. *Biomass Bioenergy* 23, 357–366.
- Zeyu Wang, Z. Wang, Y. Zeng, R.; Srinivasan, R. Ahrentzen, S. 2018. Random Forest based hourly building energy prediction. *Energy Build.* 171, 11–25.
- Zhang, H., Xiao, R., Wang, D., He, G., Shao, S., Zhang, J., Zhong, Z. 2011. Biomass fast pyrolysis in a fluidized bed reactor under N₂, CO₂, CO, CH₄ and H₂ atmospheres. *Bioresource Technology* 102, 4258–4264. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.12.075>
- Zhao, C., Liu, B., Piao, S., Wang, X., Lobell, D., Huang, Y., Huang, M., Yao, Y., Bassu, S., Ciais, P., Durand, J.L., Elliott, J., Ewert, F., Janssens I., Li, T., Lin, E., Liu, Q., Martre, P., Müller, C., Asseng, S. 2017. Temperature increase reduces global yields of major crops in four independent estimates. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 114. 201701762. 10.1073/pnas.1701762114.
- Zhou, G., Jensen, P.A., Le, D.M., Knudsen, N.O., Jensen, A.D. 2016. Direct upgrading of fast pyrolysis lignin vapor over the HZSM-5 catalyst. *Green Chem.* 18, 1965–1975. <https://doi.org/10.1039/C5GC01976A>

ÖZGEÇMİŞ

BALKIS YAHYAOUİ

ÖĞRENİM BİLGİLERİ

Yüksek Lisans 2019-2022	Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Antalya
Lisans 2011-2017	Ulusal Uygulamalı Bilimler ve Teknoloji Enstitüsü (INSAT) Fen Fakültesi, Biyoendüstriyel Mühendisliği Bölümü, Tunis