

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**ATEŞ DİKENİ (*PYRANCANTHA COCCİNEA*) BİTKİSİ MEYVESİNDEN
BİYO KÖMÜR ÜRETİMİ**

Büşra ŞEFLEK

Yüksek Lisans Tezi

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

OCAK, 2022

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

ATEŞ DİKENİ (*PYRANCANTHA COCCİNEA*) BİTKİSİ MEYVESİNDEN
BIYO KÖMÜR ÜRETİMİ

Tez Yazarı
Büşra ŞEFLEK

Danışman
Prof. Dr. Dursun PEHLİVAN

OCAK, 2022
ELAZIĞ

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Başlığı:	Ateş Dikenî (<i>Pyracantha coccinea</i>) Bitkisi Meyvesinden Biyo Kömür Üretimi
Yazarı:	Büşra ŞEFLEK
İlk Teslim Tarihi:	22.12.2021
Savunma Tarihi:	24.01.2022

TEZ ONAYI

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

Danışman:	Prof. Dr. Dursun PEHLİVAN Fırat Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi	İmza Onayladım
Başkan:	Prof. Dr. Hüseyin KARACA İnönü Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi	Onayladım
Üye:	Prof. Dr. Soner ALTUNDOĞAN Fırat Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi	Onayladım

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

İmza

Prof. Dr. Kürşat Esat ALYAMAÇ
Enstitü Müdürü

BEYAN

Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım “Ateş Dikeni (*Pyranantha coccinea*) Bitkisi Meyvesinden Biyo Kömür Üretimi” yüksek lisans tezimin içindeki bütün bilgilerin doğru olduğunu, bilgilerin üretilmesi ve sunulmasında bilimsel etik kurallarına uygun davrandığımı, kullandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi, maddi ve manevi desteği olan tüm kurum/kuruluş ve kişileri belirttiğimi, burada sunduğum veri ve bilgileri unvan almak amacıyla daha önce hiçbir şekilde kullanmadığımı beyan ederim.

24.01.2022

Büşra ŞEFLEK



ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez çalışmasının her aşamasında tüm konuda yardımını esirgemeyen, değerli zamanını ayıran bilgi ve tecrübeleriyle farklı bir bakış açısı kazandıran saygı değer danışman hocam Prof. Dr. Dursun PEHLİVAN' a teşekkür ve minnetimi belirtmek istiyorum.

Deney çalışmalarımın her aşamasında bana yol gösteren, bilgisini benimle paylaşan ve değerli zamanını bana her zaman ayıran desteğini hep üzerimde hissettiğim kıymetli hocam Doç. Dr. Melek YILGIN' a teşekkürlerimi sunarım. Tez çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen kapısını bizlere sürekli açık tutan Doç. Dr. Neslihan DURANAY' a, Dr. Arş. Gör. Ercan AYDOĞMUŞ' a, Dr. Öğr. Üyesi Şeyda TAŞAR' a ve Dr. Arş. Gör. Fatih KAYA' ya ayrıca teşekkür ederim.

Çalışmalarımın yakından ilgilenip, sürekli destek veren sevgili arkadaşım Tuğçe Kurt'a teşekkür ederim.

Yaşamım boyunca bana maddi ve manevi her türlü desteği veren, sevgi ve ilgilerini esirgemeyen anneme, babama ve kardeşime teşekkürü borç bilir, sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Bu tezimi, yakın zamanda kaybettiğim teyzeme ithaf ediyorum.

Büşra ŞEFLEK

ELAZIĞ, 2022

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	iv
İÇİNDEKİLER	v
ÖZET	vii
ABSTRACT	viii
ŞEKİLLER LİSTESİ	ix
TABLolar LİSTESİ	x
EKLER	xi
KISALTMALAR	xii
1. Giriş	1
2. Biyokütle	4
2.1. Biyokütlenin Kimyasal Yapısı	4
2.1.1. Lignoselülozik maddeler	5
2.1.2. Selüloz	6
2.1.3. Hemiselüloz	7
2.1.4. Lignin	7
2.2. Biyokütle Kaynakları	9
2.2.1. Bitkisel kaynaklar	9
2.2.2. Hayvansal kaynaklar	9
2.2.3. Şehrsel ve endüstriyel kaynaklar	9
2.3. Biyokütlenin Önemi	10
2.4. Türkiye'nin Biyokütle Potansiyeli	10
2.5. Dünya'nın Biyokütle Potansiyeli	12
3. Biyokütle DÖNÜŞÜM TEKNOLOJİLERİ	13
3.1. Fiziksel Prosesler	13
3.1.1. Kurutma	13
3.1.2. Öğütme	14
3.1.3. Briketleme	14
3.2. Biyokimyasal Prosesler	14
3.3. Isıl Dönüşüm Prosesleri	16
3.3.1. Yanma	16
3.3.2. Gazlaştırma	16
3.3.3. Sıvılaştırma	17
3.3.4. Piroliz	17
3.4. Torrefaksiyon	19

3.4.1. Torrefaksiyon İşleminin Aşamaları	21
3.5. Biyokütle Pirolizine Etki Eden Faktörler	22
3.6. Biyokütle Piroliz Ürünleri.....	24
3.6.1. Katı Ürün.....	24
3.6.2. Gaz Ürünler	25
3.6.3. Sıvı Ürünler	25
4. ATEŞ DİKENİ.....	26
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	28
5.1. Materyal ve Yöntem.....	28
5.1.1. Örneklerin hazırlanması	28
5.1.2. Hammaddenin Kısa Analizleri	29
5.1.3. Elementsel Analiz.....	31
5.1.4. Fourier Transform Infrared (FTIR) Spektrumu	31
5.1.5. TGA Analizi	32
5.1.6. Isıl Değer Tayini.....	32
5.1.7. Örneklerin Kimyasal Bileşiminin ve Ekstrakte Edilebilir Materyal Miktarının Bulunması.....	33
5.2. Deneylerin Yapılışı	35
5.2.1. Deney Düzenegi	35
5.2.2. Deneylerin yapılışı	37
5.2.3. Deneylerde kullanılan ateş dikeni meyvelerinin ortalama tane büyüklüğünün bulunması.....	38
6. DENEY SONUÇLARI VE YORUM	39
6.1. Deneylerde Kullanılan Havada Kurutulmuş Ateş Dikeni Meyvesinin Özellikleri	39
6.1.1. Ateş Dikeni Meyvesinin FTIR Spektrumu	40
6.1.2. Ateş Dikeni Meyvesinin Bileşim Analizi Sonuçları.....	41
6.1.3. Ateş Dikeni Meyvesinin TGA sonuçları	41
6.2. Ateş Dikeni Meyvesinin Torrefaksiyon Sonuçları.....	43
6.2.1. Torrefiye Ateş Dikeni Meyvelerinin Kısa Analizi	44
6.2.2. Torrefiye Ateş Dikeni Meyvelerinin FTIR Analizi	47
6.2.3.Elementsel analiz sonuçları	48
6.2.4. Ateş Dikeni Meyvelerinin Ortalama Tane Büyüklüğünün Hesaplanması.....	51
7. SONUÇLAR	54
KAYNAKLAR.....	55
EKLER	60
ÖZGEÇMİŞ	

ÖZET

Ateş Dikeni (*Pyranantha coccinea*) Bitkisi Meyvesinden Biyo Kömür Üretimi

Büşra ŞEFLEK

Yüksek Lisans Tezi

FIRAT ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Ocak 2022, Sayfa xii+64

Günümüzde tüm dünyada enerji üretiminin yenilenebilir kaynaklardan sağlanması için yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Küresel ölçüdeki biyokütle kaynakları en önemli yenilenebilir enerji alternatiflerinden biridir. Bu çalışmada bir süs bitkisi olarak çok yaygın bulunan ve yüksek meyve verimi ile dikkat çeken ateş dikeni bitkisi meyvesinden biyo-yakıt üretiminin araştırılması amaçlandı. Biyo-yakıt üretiminde torrefaksiyon işlemi uygulandı. Elden edilen ürünlerin verimleri ve özellikleri incelendi. Bu amaçla ateş dikeni meyvesine üç farklı sıcaklık (220, 250, 280°C) ve farklı sürelerde (0, 10, 30, 60, 90, 120 dakika) sabit yatak reaktörde torrefaksiyon işlemi uygulandı. Elde edilen katı, sıvı ve gaz ürünlerin verimlerine sıcaklık ve işlem süresinin etkisi araştırıldı. Ham meyvelerin ve torrefaksiyona uğramış meyvelerin karakterizasyonu amacıyla tane büyüklük analizi, kısa ve kesin analizler, bileşim analizi, Fourier Transform Infrared Spektrofotometre (FTIR) analizi ile ısıl bozunma davranışını ortaya koymak amacıyla Termal Gravimetrik Analizler (TGA) yapıldı.

Sıcaklık arttıkça katı ürün veriminin azaldığı; buna paralel olarak sıvı ürünün veriminin arttığı; 60 dakika işlem süresi sonunda katı ve sıvı ürün veriminde önemli ölçüde bir değişiklik olmamıştır. Yapılan kısa analiz sonucunda sabit karbon oranının torrefaksiyon şiddetiyle arttığı görüldü. Uçucu madde miktarı torrefaksiyon sıcaklığıyla azalırken kül miktarı artmaktadır. Analiz sonuçlarına göre, ateş dikeni meyvesinin %64,89'unun şeker gibi çözünebilir kimyasal yapılardan oluştuğu görüldü. Ateş dikeni meyvesinin bileşiminde şekerlerden sonra en fazla selüloz bulunduğu ve çok az miktarlarda hemiselülozlardan oluştuğu görüldü. Elde edilen biyokömürün üst ısı değerinin torrefaksiyon sıcaklığıyla arttığı görüldü. Torrefaksiyon işleminin enerji veriminin en yüksek olduğu torrefaksiyon sıcaklığının 220°C olduğu belirlendi. Torrefaksiyon sıcaklığı arttıkça ateş dikeni meyvelerinin küçüldüğü görüldü.

Anahtar Kelimeler: Biyokütle, Ateş dikeni, Meyve, Biyokömür, Torrefaksiyon

ABSTRACT

Biochar Production from Firethorn Plant (*Pyracantha coccinea*) Fruits

Büşra ŞEFLEK

Master's Thesis

FIRAT UNIVERSITY
Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemical Engineering
January 2022, Page xii+64

Today, intensive studies are carried out to provide energy production from renewable sources all over the world. Biomass resources on a global scale are one of the most important renewable energy alternatives. In this study, it was aimed to investigate the biofuel production from the fruit of the fire thorn plant, which is very common as an ornamental plant and attracts attention with its high fruit yield. Torrefaction process was applied in biofuel production. The yields and properties of the torrefied products were examined. For this purpose, torrefaction process was applied to fire thorn fruit in a fixed bed reactor at three different temperatures (220, 250, 280°C) and different times (0, 10, 30, 60, 90, 120 minutes). The effects of temperature and processing time on the yields of solid, liquid and gaseous products were investigated. Particles size analysis, proximate and ultimate analyzes, compositional analysis Thermal Gravimetric Analysis (TGA) to reveal the thermal degradation behaviour, and Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FTIR) analysis were performed for the characterization of raw fruits and torrefied fruits.

As the temperature increases, the solid product yield decreases. In parallel with this, liquid product yields increase. It was determined that there was not much difference in the yield of solid and liquid products at the end of the 60-minute treatment period. As a result of the proximate analysis, it was observed that fixed carbon ratio increased with the severity of torrefaction. While the amount of volatile matter decreases with the torrefaction temperature, the amount of ash increases. As a result of the compositional analysis, it was seen that %64.89 of the fire thorn fruit consisted of soluble chemical structures such as mostly sugar. It was seen that the fire thorn fruits contain mostly cellulose after sugars and very little hemicelluloses. It was observed that gross calorific value of the obtained biochar increased with the torrefaction temperature. It was observed that the torrefaction temperature with the highest energy efficiency of the torrefaction process was 220°C and fire thorn fruits have shrinkaged as the torrefaction temperature increased.

Keywords: Biomass, Firethorn, Fruit, Biochar, Torrefaction

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1.	Bitki hücrelerinde selüloz, hemiselülozlar ve ligninin düzenlenişi.....	6
Şekil 2.2.	Selülozun moleküler yapısı.....	6
Şekil 2.3.	Hemiselülozları oluşturan monosakkaritler	7
Şekil 2.4.	Ligninin moleküler yapısı	8
Şekil 2.5.	Türkiye’de illere göre biyokütle potansiyeli dağılımı	11
Şekil 3.1.	Biyokütleyle uygulanan dönüşüm süreçleri	13
Şekil 3.2.	Biyokütleden fiziksel süreçler ile biyoyakıt üretimi	14
Şekil 3.3.	Biyokimyasal süreçler ve ürünler	15
Şekil 3.4.	Biyokütleyle uygulanan termokimyasal süreçler ve elde edilen ürünler.....	16
Şekil 3.5.	Odunun enerji yoğunluğunun torrefaksiyon şiddeti ile değişimi	20
Şekil 3.6.	Torrefaksiyon işleminin aşamaları	22
Şekil 4.1.	Ateş Dikeni Meyvesi.....	26
Şekil 5.1.	Ateş Dikeni meyvesinin laboratuvar ortamında kurutulması	28
Şekil 5.2.	Nem tayin cihazı	29
Şekil 5.3.	Uçucu madde tayininden sonra örneğin görünüşü	30
Şekil 5.4.	Ateş dikenii meyvelerinin kül tayini sonrası kroze içerisindeki görünüşü.....	31
Şekil 5.5.	FTIR cihazı	32
Şekil 5.6.	Ateş dikenii meyvesinin kimyasal bileşiminin analizinde uygulanan işlemlerin akım şeması ..	35
Şekil 5.7.	Deney düzeneği.....	36
Şekil 5.8.	Deney düzeneği akım şeması.....	36
Şekil 6.1.	Ateş dikenii meyvesi et (düz çizgi) ve çekirdek (kesikli nokta) kısmı FTIR spektrumu	40
Şekil 6.2.	Ateş dikenii meyvesinin çekirdeğinin TGA ve DTG eğrileri	42
Şekil 6.3.	Ateş dikenii meyvesinin et kısmının TGA ve DTG eğrileri.....	42
Şekil 6.4.	Ateş dikenii meyvesinin torrefaksiyonunda çeşitli sıcaklıklarda ürün verimlerinin zamanla değişimi	44
Şekil 6.5.	60 dakikalık torrefaksiyon sonrası kısa analiz sonuçlarının sıcaklıkla değişimi	45
Şekil 6.6.	60 dakikalık torrefaksiyon sonrası ateş dikenii meyvesinin üst ve alt ısı değerinin sıcaklıkla değişimi	46
Şekil 6.7.	220, 250 ve 280°C sıcaklıklarda 60 dakika torrefaksiyon olmuş Ateş dikenii meyvesinin FTIR spektrumu.....	47
Şekil 6.8.	60 dakikalık torrefaksiyon sonrası elementel analiz sonuçlarının sıcaklıkla değişimi	49
Şekil 6.9.	Katı yakıtlar için Van Krevelen Diyagramı	50
Şekil 6.10.	Deneylerde kullanılan ateş dikenii meyvesi tanelerinin kümülatif ve diferansiyel miktar kesri dağılımı eğrileri.....	51
Şekil 6.11.	220°C’de 30 dakika torrefaksiyon edilmiş ateş dikenii meyvesi tanelerinin kümülatif ve diferansiyel miktar kesri dağılımı eğrileri.....	51
Şekil 6.12.	250°C’de 30 dakika torrefaksiyon edilmiş ateş dikenii meyvesi tanelerinin kümülatif ve diferansiyel miktar kesri dağılımı eğrileri.....	52
Şekil 6.13.	280°C’de 30 dakika torrefaksiyon edilmiş ateş dikenii meyvesi tanelerinin kümülatif ve diferansiyel miktar kesri dağılımı eğrileri.....	52
Şekil 6.14.	Ortalama tane büyüklüğün torrefaksiyon sıcaklığıyla değişimi	53

TABLÖLAR LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2.1.	Bazı biyokütlelerin bileşimleri.....	5
Tablo 2.2.	Lignosellülozik biyokütle bileşenlerinin özellikleri.....	8
Tablo 2.3.	Dünya'nın yenilenebilir enerji potansiyeli.....	12
Tablo 3.1.	Termal ön işlem yöntemlerinin özellikleri.....	20
Tablo 6.1.	Havada kurutulmuş ateş diken meyvesinin kısa analiz sonuçları	39
Tablo 6.2.	Havada kurutulmuş ateş diken meyvesinin kesin analiz sonuçları	39
Tablo 6.3.	Ateş diken meyvesinin bileşimi	41
Tablo 6.4.	Ateş diken meyvesinin sıcaklık ve süreye göre katı, sıvı ve gaz ürün verimi	43
Tablo 6.5.	60 dakika süreyle torrefaksiyon ateş diken meyvesinin kısa analiz sonuçlarının torrefaksiyon sıcaklığı ile değişimi	45
Tablo 6.6.	Çeşitli yakıtların alt ve üst ısı değerleri.....	46
Tablo 6.7.	Bazı biyokütle türleri için uygulanan torrefaksiyon işlemi ile yapılan çalışmalar	46
Tablo 6.8.	220, 250 ve 280°C sıcaklıklarda 60 dakika torrefaksiyon olmuş ateş diken meyvesinin elementel analiz sonuçları	48
Tablo 6.9.	60 dakika torrefaksiyon işlemi ile ilgili yapılan çalışmalar	50

EKLER

Sayfa

EK-1.	Ham ve torrefiye ateş diken meyvelerinin ortalama tane büyüklüğünün bulunması için uygulanan Mathcad işlemleri	60
--------------	--	----



KISALTMALAR

TEP	: Ton eşdeğer petrol
BEPA	: Biyokütle Enerjisi Potansiyeli Atlası
ETKB	: Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı
PAH	: Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar
FTIR	: Fourier Transform Infrared
TGA	: Termal Gravimetrik Analiz
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz



1. GİRİŞ

Geleneksel fosil yakıt piyasalarında belirsizliğin artması, biyokütleden alternatif yakıtların üretimine olan ilgiyi arttırmıştır. Biyokütlelerden üretilen yenilenebilir enerji, fosil yakıtlara olan bağımlılığı azaltır ve atmosfere yeni karbondioksit salınımını azaltır [1]. Biyokütle terimi orman, tarımsal ve bunlar dışında çok çeşitli katı atıkları kapsamaktadır. Biyokütlelerin yapısındaki selüloz, hemiselülozlar ve lignin gibi biyopolimerler bulunmaktadır. Bu maddeler yüksek enerjili kimyasal yapılardır. Fosil yakıtlar çevresel problemlere sebep olurken biyokütle bu problemlere sebep olmaz. Biyokütle atıklarında kükürt ve azotun az miktarda bulunmasından dolayı daha az çevre kirliliğine neden olmakta ve sağlık riski yaratmaktadır. Bundan dolayı enerji kazanımı ve çevrenin korunması açısından avantajlıdır. Biyokütle enerji kaynakları, genellikle homojen olmayan bir yapıdadır. Yapısında yüksek su ve oksijen bulundurulur. Düşük yoğunlukludur ve ısı değerleri düşüktür. Biyokütle enerji kaynaklarının bu genel özellikleri üretilen yakıtın kalitesini olumsuz etkilemektedir. Bu olumsuzluğu ortadan kaldırmak için çok çeşitli fiziksel işlemlerden (kırama, öğütme, nem giderme, süzme, özütleme ve sıkıştırma) ve biyokimyasal ve termokimyasal yöntemlerden yararlanılmaktadır [2]. Bu proseslerden yararlanılarak yakıt kalitesi yüksek, mevcut yakıtlara eşdeğer özelliklerde ve daha kullanışlı katı, sıvı ve gaz yakıtlar (kolay taşınabilir, depolanabilir ve kullanılabilir) veya kimya endüstrisi için değerli ürünler elde edilebilir [3,4]. Biyokütleye uygulanacak dönüşüm prosesinin seçimini etkileyen faktörler; biyokütle kaynağının çeşidi, özellikleri, enerjinin kullanım şekli, çevresel ve ekonomik koşullar ile özel tasarım faktörleridir [3].

Biyokütle yakma, sıvılaştırma, gazlaştırma ve piroliz yöntemleri ile ticari değeri olan katı, sıvı ve gaz ürünlere dönüştürülmektedir. Bu ürünler enerji üretiminde ve değişik endüstrilerde kullanılabilir [3]. Termokimyasal teknolojilerde iki temel yaklaşım vardır. Birincisi, biyokütlenin gazlaştırılmasıdır. Bu yöntem ekonomik olmayan bir hidrokarbon dönüşümüne sebep olmaktadır. İkinci yaklaşımda ise yüksek sıcaklık pirolizi, yüksek basınç sıvılaştırılması, ultra piroliz ve süper kritik gaz ekstraksiyonu gibi yöntemlerle biyokütle sıvılaştırılmaktadır. Proses koşulları, üretilen kömür ve gaza ek olarak yüksek enerjiye sahip biyo-yag üretmek için en uygun hale getirilmesi gerektiğinden, piroliz gitgide artan bir ilgi görmektedir. Piroliz bu dönüşüm için önemli bir yere sahiptir, çünkü oksijensiz ortamda biyokütleden doğrudan ticari açıdan önemli katı, sıvı ve gaz ürünler elde edilir [2]. Piroliz, yanma ve gazlaştırma işlemlerinde önemli bir adımdır. Bu yüzden, piroliz kinetiğinin tam olarak anlaşılması, endüstriyel biyokütle dönüşüm uygulamalarının yapılabilmesi, tasarımı ve ölçeklendirilmesi dahil olmak üzere maddelerin değerlendirilmesi için hayati öneme sahiptir [5,6]. Sıcaklık, ısıtma hızı, tane büyüklüğü ve termal bozunmanın gerçekleştiği ortam ürünler üzerinde en büyük etkiye sahip olan işlem parametreleridir. Piroliz işlemi sonucu üretilen yağın enerji yoğunluğu yüksek olduğundan doğrudan yakılabilir. Özel

kimyasalların geri kazanımı için rafine edilebilmektedir. Sıvı ürün üretimi, kullanımının, depolanmasının ve taşınmasının daha kolay olması açısından avantajlara sahiptir [7,8,9,10]. Piroliz sırasında, biyokütle oksijen yokluğunda veya sınırlı bir oksijen kaynağında ısıtılır [11]. Piroliz flaş, hızlı ve yavaş olmak üzere üç türe ayrılır. Bunlar sıcaklığa, kalma süresine ve ısıtma hızına bağlı olarak değişmektedir. Yavaş pirolizde, ısıtma hızı aralığı 1–100°C/dk iken, hızlı piroliz işlemleri için 1000°C/dk'dan daha yüksek ısıtma hızları gerekir [12, 13, 14]. Flaş pirolizde, biyokütle kalış süresi 0,5 s'den az olan 10³–10⁴°C/s'lik ısıtma kullanılır [15, 16]. Ana piroliz ürünleri biyokömür (char), sıvı hidrokarbonlar ve gazdır. Kömür katı bir yakıt veya aktif karbon olarak kullanılabilir. Ayrıca gaz halindeki ürün, enerji üretimi için kullanılabilir. Sıvı ürün, biyoyağ veya piroliz yağı olarak bilinen biyokütle piroliz ürünüdür. Biyoyağ, iki fazdan oluşur. Bunlardan biri daha düşük molekül ağırlığına sahip oksijenli organik bileşikler içeren sulu bir fazdır. Diğer ise organik bileşikler (çoğunlukla aromatikler) içeren sulu olmayan bir fazdır. Biyoyağ doğrudan yakıt olarak veya yüksek değerli kimyasalların kaynağı olarak kullanılabilirdiğinden farklı bir piroliz ürünüdür. Termokimyasal yöntemlerden biri de torrefaksiyondur. Lignoselülozik yapıları kullanılabilir değerli ürünlere dönüştürmede bu yöntemle olan ilgi son zamanlarda geniş ölçüde artmıştır.

Bitkisel biyokütle, esas olarak selüloz, hemiselüloz, lignin ve az miktarda ekstrakte edilebilir maddeler ile nem ve minerallerden oluşur [17]. Lignoselülozik biyokütlenin termal bozunması sırasında katı, gaz ve sıvı ürünler oluşmaktadır. Biyokütlenin doğrudan bozunması veya birincil reaksiyonları ile uçucu bileşenler ortaya çıkar. Uçucu bileşenlerin ikincil reaksiyonu sonucu gaz ve sıvı ürünler oluşmaktadır. Biyokütlenin yapısını oluşturan selüloz ve hemiselülozlar polisakkarit polimerleri olarak bilinmektedir. Her ikisinin bozunma mekanizmaları birbiriyle benzerlik gösterir. Bu bileşenlerden hemiselüloz zayıf bir kristal yapısına sahiptir. Bu yüzden ilk olarak hemiselülozlar bozunmaya başlamaktadır. Lignin ise üç fenilpropan yapısının rastgele karşılıklı bağlanmasıyla oluşmuş bir polimerik yapıdır. Diğerlerine göre daha aromatik karakterde olduğu için daha karardır. Biyokütle yapısında, kuru temel üzerinden, %88'den %99,9'a kadar birçok organik bileşeni içermektedir. Odunun yapısında kuru temel üzerinden %1'den %10'un üstündeki değerlere kadar ekstrakte edilebilir maddeler bulunur. Hem sert hem de yumuşak odunların %40-45'i selülozdur. Yumuşak odunlar %20'ye varan oranlarda, sert odunlar ise %15-35 arasında hemiselüloz bulundurlar. Buna karşılık yumuşak odunlar %23-33, sert odunlar ise %16-25 arasında lignin içerir [18].

Türkiye zengin bir tarımsal biyokütle potansiyeline sahiptir ve çok çeşitli kültürel tarımsal artıkların ortaya çıktığı bir ülkedir. Ülkemizde biyokütle kaynağı olarak değerlendirilebilecek atıklara örnek olarak çeşitli odunlar, yağlı tohum üretim artıkları, karbonhidrat ürünlerinin bitkisel (pancar, buğday, mısır, patates) artıkları, elyaflı ürünlerin bitkisel artıkları (kenef, kenevir, keten), besicilik atıkları ile belediye atıkları ve endüstriyel atıklar verilebilir. Bitkisel artıklar (dal, sap,

saman, kök, kabuk v.b), hayvansal atıklar ile şehirsel ve endüstriyel atıklar biyokütle kaynağı olarak değerlendirilebilecek atıklardır.

Ateş dikenini, Çin ve Japonya'da bol miktarda bulunan Rosaceae familyasına ait bir Asya ateş dikenini türüdür. Çin'in güney ve kuzeybatı kesimlerinde yaprak dökmeyen çalı veya süs bitkisi olarak yaygın olarak kullanılmaktadır. Eylül ayından Şubat'a kadar küçük kırmızı veya turuncu meyveler üretir. Meyvesi, gıda kıtlığı dönemlerinde yerel halk tarafından un haline getirildikten sonra geleneksel öğün olarak tüketilmiştir. Yüksek nişasta ve protein içeriğine sahiptir. Ayrıca sağlık açısından birçok fayda sağlamaktadır. Yakın zamanda yapılan bir çalışmada, taze ateş dikenini meyvelerinden elde edilen sıcak etanolik özütlerin önemli antibakteriyel etkiye sahip olduğu bildirilmiştir [19].

Ülkemizde yaygın şekilde bir peyzaj bitkisi olarak kullanılan ateş dikenini bitkisi, çiçeklerinin ve sonrasında da meyvelerinin neredeyse tüm bitkiyi kuşatan bolluğu ile dikkat çekmektedir. Henüz bitkisel besin desteği olarak kullanılması dışında bir değerlendirilme alanı olmadığı görülen meyvelerine yıllık olarak yenilenen bir biyokütle olmasından dolayı, biyoyakıt üretimi yoluyla değerlendirilebilecek bir hammadde gözü ile bakılabilir. Bundan dolayı sunulan çalışmada, ateş dikenini meyvesine ılıman koşullarda yürütülen bir piroliz uygulaması olan torrefaksiyon işlemi uygulanıp katı, sıvı ve gaz ürünlere dönüştürülerek değerinin yükseltilmesi amaçlanmıştır. Bir lignoselülozik biyokütle olarak seçilen ateş dikeninden elde edilen ürünlerin verimleri ve özellikleri üzerine işlem koşullarının etkisi araştırılmıştır.

2. BİYOKÜTLE

Biyokütle, genel olarak canlı organizmalardan üretilen maddelere denir [20, 21]. Biyokütle bitkilerin ve genel olarak tüm canlı organizmaların kökeni olarak bilinir ve güneş enerjisini kimyasal enerji biçiminde depolayabilen tüm organik maddelerdir [22]. Dünya nüfusunun gitgide artması, kentleşme ve sanayileşme ile birlikte enerji ihtiyacı da sürekli artmaktadır. Çevreyi kirletmeden ve sürdürülebilir bir şekilde bu enerji ihtiyacını karşılayacak olan kaynakların en önemlisi biyokütlelerdir. Biyokütle kaynaklarının hayatımızın hemen hemen her alanında karşımıza çıktığını söyleyebiliriz. Örneğin odun, ayçiçeği ve soya gibi yağlı tohum bitkileri, buğday samanı, fındikkabuğu, tarımsal atıklar, çay atıkları, zeytin çekirdeği ve posası, atık kâğıtlar, meyve sebze kabuğu gibi evsel organik atıklar, otlar; sap ve kök gibi diğer bitkisel atıklar, yosunlar, denizdeki algler, hayvan dışkıları, gübre ve sanayi atıkları, atık su arıtma tesisi çamurları biyokütle için kaynak oluşturmaktadır. Yeryüzündeki yenilenebilir enerji kaynaklarının önemli bir bölümünü oluşturan biyokütle, enerji üretmek için kullanılan bitkisel, hayvansal ve organik kökenli kentsel atıklardan oluşan canlı ya da cansız biyolojik maddelerden oluşmaktadır [23]. Termokimyasal ve biyokimyasal yöntemler kullanılarak biyokütleden katı, sıvı ve gaz ürünler elde edilebilir.

2.1. Biyokütlenin Kimyasal Yapısı

Biyokütle, elementel yapısı başlıca karbon, hidrojen oksijen ve azot içeren tüm canlı organizmaları oluşturan hidrokarbon maddelere denilmektedir [24]. Bu yapılarından dolayı kendilerine ısı üretiminde kullanılan biyoyakıt kaynağı olarak bakılmaktadır.

Biyoyakıt üretimi genel olarak bitkisel dokuların kimyasal yapılarıyla ilişkili birtakım süreçlerle olmaktadır. Bitkisel dokuları oluşturan kimyasal yapılar çok çeşitlidir. Kaynağı ne olursa olsun tüm çok hücreli bitkisel dokular genel olarak aşağıdaki kimyasal yapılardan oluşur:

- Mono, di ve polisakkaritler olarak bilinen karbonhidratlar, nişastalar, selülozlar ve çeşitli bileşimlere sahip selüloz bileşikler polısakkaritleri temsil etmektedir. Odunun esas bileşeni selülozdur. Selüloz ağırlıkça %50'nin üzerine çıkabilir. Bitkinin büyümesi esnasında selüloz molekülleri düzenli şeritler biçiminde istiflenirler ve sonra odun liflerinin hücre duvarlarını oluşturup daha büyük yapısal ögeler biçiminde düzenlenirler.
- Glikozitler, monosakkaritlerin hidroksillenmiş aromatik veya alifatik bileşiklerle kompleksleri,
- Proteinler her bir yapısı özel dizilişe sahip olan amino asit içeren yüksek molekül ağırlıklı polipeptitler,

- Terpenlerin veya terpenlerin birincil oksidasyon ürünlerinin türevleri olan yağlar, vakslar ve reçineler,
- Ayrıca alkaloitler, pürinler, kitinler, enzimler ve pigmentler vardır ve en önemli pigmentler klorofil ve karotenoidlerdir.

Temel yapıları oduna dayanan odunsu biyoküteller lignoselülozik bir yapıya sahiptir. Çeşitli bitkilerin odunları %40-50 oranında selülozdan, %20-30 hemiselülozlardan, %20-25 ligninden ve %1-5 mineral maddeden oluşur [1]. Odun, bu üç ana bileşene ek olarak, ekstrakte edilebilir maddeler ve az miktarda inorganik mineraller de bulundurur. Bunlar biyokütle içerisinde hücre duvarlarını veya hücre katmanlarını oluşturmayan veya yapısal olmayan bileşenlerdir.

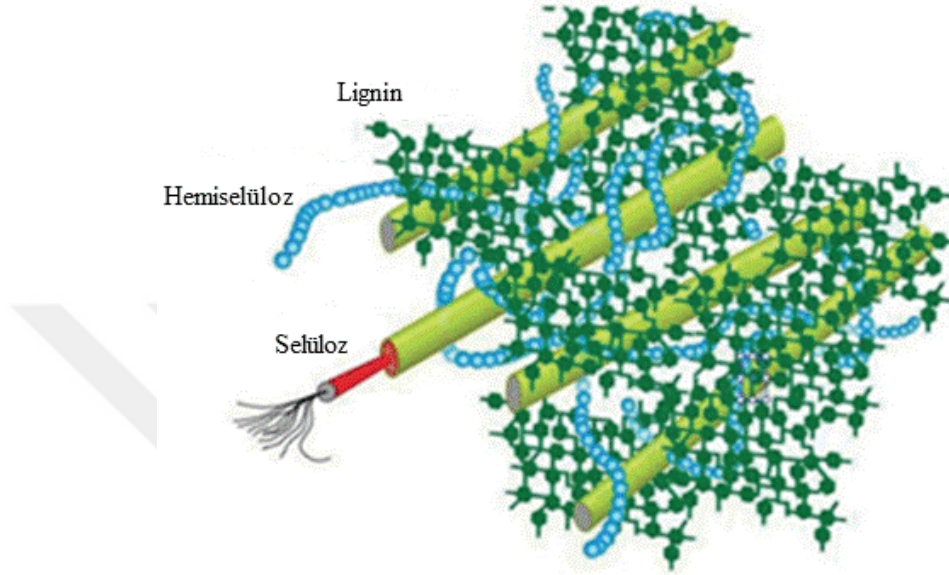
2.1.1. Lignoselülozik maddeler

Biyoyakıt üretiminde en önemli biyoküteller lignoselülozikler olup, bunlar en bol bulunan ve yenilmeyen biyokütellerdir. Çoğunlukla odun, odun yongaları ve saman gibi orman ürünleri ve odunsu tarımsal atıklardan oluşurlar [25, 26]. Odunsu biyoküteller kabaca, yumuşak ve sert odunlar olmak üzere iki sınıfa ayrılırlar [27]. Yumuşak odunlar köknar, çam, sedir, ladin ve selvi gibi yaprak dökmeyen türler dahil olmak üzere kozalaklı ağaçlardan ve tohumlu ağaçlardan kaynaklanmaktadır [28]. Yumuşak odun daha hızlı büyür ve sert odundan daha az yoğundur. Sert odunun hücre yapısı, dar lifli hücrelerle çevrili su ileten büyük gözenekler içeren yumuşak odunlardan daha karmaşık bir yapıya sahiptir [29, 30]. Tarımsal kalıntılara pirinç ve buğday samanı, mısır kapsülü ve koçanı, mısır sapları ve şeker kamışı küspesi örnek verilebilir. Bu tarımsal kalıntılar yılda bir hasat edilen lignoselülozikler olarak bilinir. Tablo 2.1’de bazı biyokütle bileşenleri verilmiştir.

Tablo 2.1. Bazı biyokütellerin bileşimleri [31]

Lignoselülozik materyal	Hemiselüloz (%ağırlık)	Selüloz (%ağırlık)	Lignin (%ağırlık)	Kül (%ağırlık)
Fındık kabuğu	29,90	25,90	42,50	1,30
Yumuşak odun	24,40	45,80	28,00	1,70
Sert odun	31,30	45,20	21,70	2,70
Çay atığı	19,90	30,20	40,00	3,40
Ağaç kabuğu	29,80	24,80	43,80	1,60
Buğday sapı	39,10	28,80	18,60	13,50
Mısır koçanı	32,00	52,00	15,00	1,00
Kurutulmuş mısır	30,70	51,20	14,40	3,70
Tütün sapı	28,20	42,40	27,00	2,40
Tütün lifi	34,40	36,30	12,10	17,20
Zeytin kabuğu	23,60	24,00	48,40	4,00
Ladin ağacı	21,20	50,80	27,50	0,50
Kayın ağacı	31,80	45,80	21,90	0,40

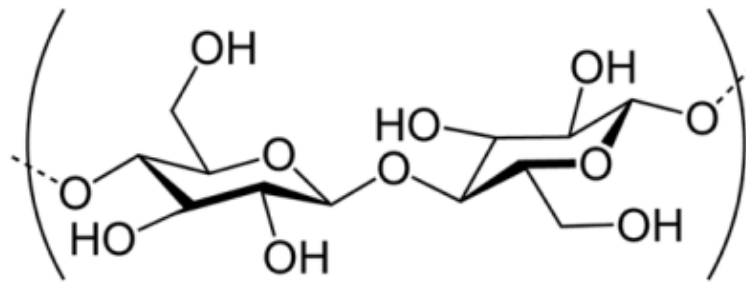
Lignoselülozlar yapılarında az miktarda bulunan su, protein, mineraller, inorganik bileşenler, ekstraktların yanı sıra temel olarak selüloz, hemiselüloz ve ligninden oluşur [32]. Şekil 2.1' de gösterildiği gibi, üç ana bileşen hücre duvarında sırayla iskelet, bağlayıcı malzeme ve sert katılar olarak düzensiz olarak dağılır.



Şekil 2.1. Bitki hücrelerinde selüloz, hemiselülozlar ve ligninin düzenlenişi [33]

2.1.2. Selüloz

Bitkinin sert ve kuvvetli olmasını sağlayan iskelet görevi görür. Selülozun kristal ve camısı yapısı bulunmaktadır. Genel olarak odunların %40-50'sini selüloz oluşturur. Yüksek molekül ağırlığına sahip olan selüloz, düz zincirli bir polimerdir. Selüloz, bitkilerin hücre duvarı yapısında bulunan yapısal polisakkaritlerin en önemlilerindendir. Selülozun genel formülü $(C_6H_{10}O_5)_n$ olarak gösterilmektedir. Selülozun polimerizasyon derecesi onun özelliğini bildirmektedir. Genel formülde belirtilen 'n' polimerizasyon derecesidir. Atomik O/C oranı 0,83, H/C oranı 1,67'dir. Şekil 2.2'de selülozun kimyasal yapısı gösterilmiştir.

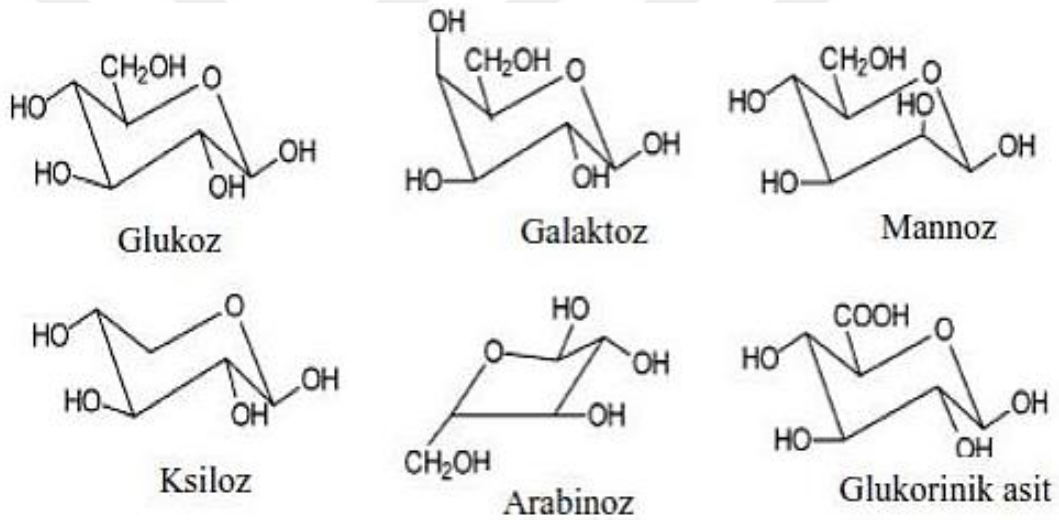


Şekil 2.2. Selülozun moleküler yapısı

2.1.3. Hemiselüloz

Hemiselülozlar, değişik monosakkaritlerin oluşturduğu dallanmış ve karmaşık yapıda bulunan biyopolimerlerdir. Hemiselülozlar, glukoz, galaktoz ve arabinoz gibi farklı monosakkaritlerden oluşur. Hemiselüloz tek ve çok yıllık bitkilerin hücre duvarında selüloz ve ligninle birlikte bulunur. Doğada toplam biyokütlenin %30-35'ini oluşturmaktadır. Ksilan, hemiselülozun başlıca bileşenidir. Kapalı formülü $(C_7H_8O_4)_n$ ve atomik O/C oranı 0,8, H/C oranı 1,6'dır.

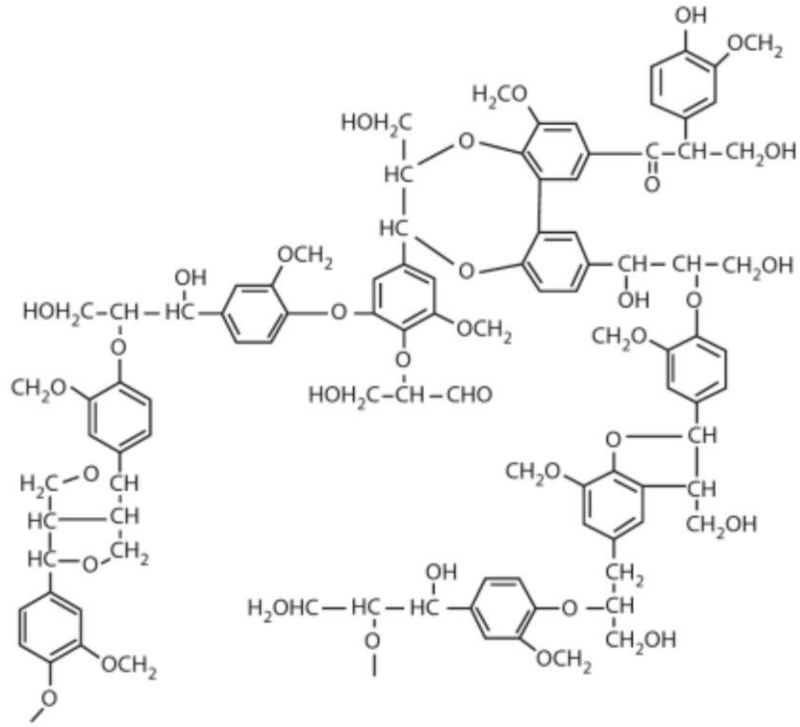
Hemiselülozlar, selüloz gibi kristal bir yapıda değildir. Molekül ağırlıkları selülozdan daha düşüktür. Selüloza göre daha heterojendir. Odunun yapısında bulunan üç ana bileşen içinde hemiselülozlar ısıya en duyarlı olan bileşendir. Hemiselülozların bozunma sıcaklıkları 200-260°C arasındadır. Amorf yapısından dolayı daha az kararlıdır [34]. Hemiselülozun yapısında çeşitli polimerleşme dereceleri ile bulunan bazı monosakkaritler Şekil 2.3'te gösterilmiştir [35, 36].



Şekil 2.3. Hemiselülozları oluşturan monosakkaritler

2.1.4. Lignin

Lignin Ağaca sertlik özelliği kazandırır. biyokütlenin ağırlıkça %18-33'ünü oluşturur. Tüm lignosellülozik yapılarda bulunmaktadır. Üç boyutlu yapıda olup, $[C_9H_{10}O_3(OCH_3)_{0,9-1,7}]_n$ kapalı formülü ile gösterilmektedir. Atomik O/C oranı 0,47-0,36, H/C oranı 1,19-1,53'dür. Lignin bir karbonhidrat değildir. Ancak alifatik zincirlerle bağlanmış benzen halkalarının polimerleşmiş halidir. Hemiselülozlar gibi amorf bir yapıdadır ve selülozdan daha iyi çözünür. Şekil 2.4'te ligninin moleküler yapısı gösterilmiştir.



Şekil 2.4. Ligninin moleküler yapısı

Biyokütlenin termal davranışı, termokimyasalın ön işlemleri olan piroliz ve torrefaksiyonun kontrol edilmesinde önemli bir rol oynar. Torrefaksiyondaki endotermik ve ekzotermik reaksiyonları reaktörün sıcaklık kontrolü etkiler. Bu katı ürünün niteliğini de etkiler. Bu sebeple biyokütlenin ısıl davranışı torrefaksiyon sırasındaki kimyasal özellikleri ile ilgilidir. Biyokütlenin ana unsurları olan hemiselüloz ve ligninin pirolizi ekzotermiktir. Bu yüzden biyokütle bozunmasında yüksek lignin içeriği ekzotermikliği artırır. Selülozun pirolizi ise endotermiktir. Selüloz pirolizinin termal davranışını değiştirmek için ana faktör kömürleşme verimidir. Tablo 2.2’de selüloz, hemiselüloz ve ligninin karakteristik özellikleri gösterilmektedir.

Tablo 2.2. Lignosellülozik biyokütle bileşenlerinin özellikleri

Özellik	Selüloz	Hemiselüloz	Lignin
Uzaydaki yapısı	Düz	Dallanmış	Üç boyutlu
Kapalı Formül	$(C_6H_{10}O_5)_n$	$(C_5H_8O_4)_n$	$[C_9H_{10}O_3(OCH_3)_{0.9-1.7}]_n$
Büyüklüğü (n)	7000-15000	500-3000	Değişken
Bileşenler	Glikoz	Ksiloz, galaktoz	Fenilpropan
Termal davranış	Endotermik	Ekzotermik	Ekzotermik
Atomik (H:C)	1,67	1,60	1,19-1,53
Atomik (O:C)	0,83	0,80	0,47-0,36

2.2. Biyokütle Kaynakları

Biyokütle kullanılarak çeşitli dönüşüm teknikleri yardımıyla farklı ürünler elde edilir. Biyokütle kaynaklarını her yerde bulabiliriz. Hayvansal, bitkisel, şehir ve endüstri atıkları enerji üretiminde kullanılan üç temel kaynaktır.

2.2.1. Bitkisel kaynaklar

Biyokütle potansiyelinin büyük bir bölümünü bitkisel atıklar oluşturmaktadır. Bitkisel kaynaklar odunsu ve odunsu olmayanlar olmak üzere ikiye ayrılır. Ormanlar odunsu kaynakları sağlarken tarım alanları hem odunsu hem de odunsu olmayan kaynakları sağlamaktadır [37]. Bitkisel atıklar bitkinin kök, sap, kabuk ve yapraklarını kapsar. Bazı bitkisel atıklar enerji bitkileri olarak nitelendirilmektedir. Türkiye’de, bitkisel artıklar (pirana, mısır sapı, fındık kabuğu, pamuk çiğiti, ceviz kabuğu ve ayçiçeği küspesi) enerji amacıyla değerlendirilmektedir. Bu bitkiler kuraklığa karşı daha dirençlidir. Diğer bitkilere kıyasla suyu ve karbondioksiti daha çok kullanırlar. Ayrıca kuraklığa karşı daha dirençlidirler. Bu bitkilerden çeşitli yakıtlar ve alkol üretilmektedir. Tarımsal bitki atıkları dünyada her yıl çok fazla oluşmaktadır. Bu atıkların büyük bölümü değerlendirilememektedir.

2.2.2. Hayvansal kaynaklar

Biyokütle potansiyelinin oldukça küçük bir kısmını hayvansal atıklar oluşturmaktadır. Hayvansal atık denildiğinde akla hayvan dışkısı gelir. Hayvansal atığın samanla karıştırılıp kurutulmasıyla tezek elde edilir. Bu sebeple hayvan dışkılarının köylerimizde yakıt olarak kullanımı veya oksijensiz ortamda fermentasyonu ile biyogaz üretimi oldukça yaygındır. Fermentasyon işleminin ardından elde edilen gübrenin işleme tabi tutulmamış dışkılarına kıyasla tarımsal alanda daha verimli olduğu belirtilmiştir [38].

2.2.3. Şehirselle ve endüstriyel kaynaklar

Endüstriden ve evlerden toplanan çöpler veya çöp olarak nitelendirilen her türlü atıklar bu tür kaynaklara örnektir. Çöpler, tüketilen yiyecek, giyecekler, kanalizasyon atıkları şehirselle atıkları içerir. Endüstriyel atıklar ise işletme, paketleme, taşıma, pazarlama işlemleri sonucunda ortaya çıkan seramik, kauçuk, kağıt, metal ve plastik gibi atık maddeleri içerir.

Çöp depolama alanlarında ve su arıtma tesislerinde arıtma çamurları oluşur. Eğer bu arıtma çamurları iyi duruma getirilmez ve biyokimyasal aktiviteleri durdurulmazsa havasız ortam mikro organizmaları tarafından ayrıştırılır. Bu ayrıştırma sonucunda atık çamurda ortaya çıkan metabolizma ürünü gazlar içinde metan da vardır. Oluşan bu gazları toplamak için belirli bir düzene

göre sondaj boruları yerleştirilerek oluşan gazlar toplanarak arıtılır ve gaz jeneratörüne gönderilir. Burada elektrik elde edilmektedir. Bu gazın başka bir uygulama alanı da araçlarda yakıt olarak, doğal gaz sistemlerinde ve saf metana dönüştürülerek kimya endüstrisinde kullanılmasıdır. Bu atıklardan enerji elde etmek için başka bir yol piroliz ve yüksek sıcaklıkta yakmadır. Çöp ve katı atıkların uygun yakma tesislerinde havayla yakılması ile elde edilen enerji ısı enerjisinde veya elektrik üretiminde değerlendirilmektedir [39].

2.3. Biyokütlenin Önemi

Küresel yıllık biyokütle üretiminin 220×10^{12} ton olduğu tahmin edilmektedir. Bu da biyokütlenin dünyada en büyük potansiyele sahip enerji kaynaklarından biri olduğunu gösterir [40]. Biyokütle enerjisinin avantajları aşağıdaki gibi sıralanabilir;

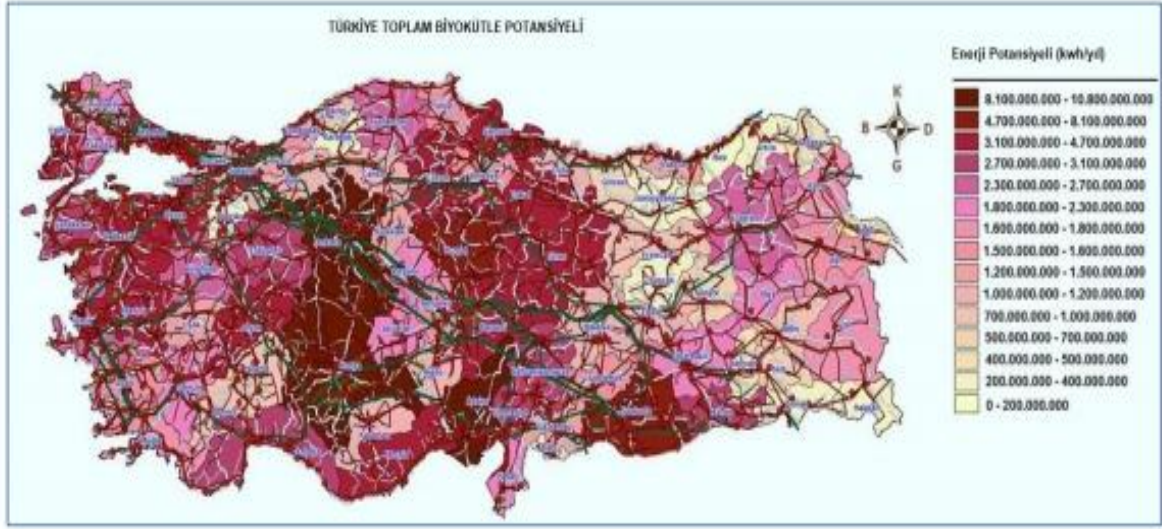
- Hemen her yerde yetiştirilebilmesi,
- Üretim ve çevrim teknolojilerinin iyi bilinmesi,
- Düşük kükürt içerdikleri için kükürt dioksit yayılımını artırmaması ve asit yağmurlarına yol açmaması,
- Biyokütlenin yanmasıyla birlikte kömürden çok daha az seviyede kül çıkması ve bu külün tarlalarda toprağa katkı olarak kullanılabilmesi,
- Atık yakılmasından, özellikle kentlerde, enerji elde edilmesi ve kentsel atıkların bertarafı açısından da önem arz etmesi,
- Sera etkisine olumsuz katkılarının olmaması

Biyokütle enerjisinin avantajları yanında dezavantajları da vardır:

- Biyoyakıtların enerji içerikleri oldukça düşüktür.
- Yanmayı engelleyen, yanma sırasında yüksek enerji kaybettiren ve depolama sırasında çürüme gibi istenmeyen etkilere sebep olan yüksek oranda nem içerirler.
- Düşük yoğunluklu, fazla hacimli oldukları için taşıma, depolama ve yakma sırasında sorunlara neden olurlar.
- Biyokütle genelde heterojen yapıdadır.

2.4. Türkiye'nin Biyokütle Potansiyeli

Ülkemiz, biyokütle malzemesi üretimi yönünden elverişli su, toprak, güneş ve iklim koşullarına sahiptir. Bu yüzden bol miktarda biyokütle enerjisi kaynağı sunabilecek özelliktedir. Bu kaynakların ortaya çıkardığı çeşitli tarım, orman, hayvan ve organik kentsel atıklar dikkate alınarak hazırlanan ülkemizin biyokütle enerjisi potansiyelinin yerel dağılımı Şekil 2.5'te verilmektedir [41].



Şekil 2.5. Türkiye’de illere göre biyokütle potansiyeli dağılımı [41]

Türkiye’de 1990 yılında biyokütlenin yenilenebilir enerji oranı %75’den zamanla sürekli azalmış ve 2018 yılında %15 civarlarına düşmüştür. Klasik biyokütle kullanımı büyük miktarda azalmış ve modern biyokütleyle geçiş de yavaşlamaktadır. Bu da Türkiye’nin biyokütle potansiyelinin çağdaş yöntemlerle gereğinden az değerlendirilmesinden kaynaklanmaktadır. 2018 yılında ülkemizin biyokütle enerji arzı yaklaşık 3,1 milyon TEP olarak gerçekleşmiştir. BEPA ve çeşitli kaynaklara göre Türkiye, 14,6–32 milyon TEP aralığında toplam biyokütle enerji potansiyeline sahiptir. Türkiye, mevcut biyokütle potansiyelinin %78–%90’ını günümüz teknolojisine, kullanım alanlarına ve atık durumuna göre değerlendirmemektedir.

Türkiye’de biyoenerji ve atıklar, 2018 yılında 143.666.000 TEP olan toplam enerji ürünleri arzında 3.104.000 TEP ile yaklaşık %2’lik paya sahip olmuştur. 2018 yılına ait toplam son enerji tüketimi 109.438.000 TEP olarak gerçekleşmiştir. Bu tüketimin 2.548.000 TEP’lik kısmı atıkları ve biyoenerjileri içermiştir. Son sektörlerde mevcut biyokütlenin yaklaşık %82’si kullanılmıştır. Bu tüketimin 834.000 TEP ile %33’ü sanayi, 159.000 TEP ile %6,2’si ulaştırma (karayolları), %61’i ise konutlarda 1.555.000 TEP olarak tüketilmiştir. 465.000 TEP’lik biyokütle enerji ve çevrim sektöründe elektrik ve ısı enerjisi üretimi için kullanılmaktadır [42].

2018 yılında Türkiye’nin elektrik üretimi 303.625 GWh (26 milyon TEP)’dir. Bu üretimin %32’si yenilenebilir enerji kaynaklarından, %68’i de fosil kaynaklardan üretilmiştir. Fakat biyokütlenin yenilenebilir enerjideki payı %2,75, toplam elektrik üretimindeki payı %0,88 olarak önemli ölçüde düşük seviyede kalmıştır.

ETKB Enerji İşleri Genel Müdürlüğü’nün Türkiye elektrik yatırımları 2020 yılı Ocak ayı özet raporuna göre, 2019 yılı Ocak ayı sonu Toplam Türkiye Kurulu Gücü 88.894 MW olurken 2020 yılı Ocak ayı sonunda kurulu güç 91.342 MW değerine ulaşmıştır. Kurulu güç olarak

bakıldığında hidroelektrik santraller dışında yenilenebilir enerji kaynaklarının payı %17,88'dir. Biyokütlenin jeotermal ve atık ısıyla birlikte kullanım oranı % 2,95, biyokütle toplam elektrik üretiminin ise sadece yaklaşık olarak %1'ini oluşturmaktadır [43].

2.5. Dünya'nın Biyokütle Potansiyeli

Dünya genelinde biyokütle üretimi, çoğunluğu yabani bitkileri kapsayan, yıl bazında 220 milyar ton olduğu varsayılmaktadır. Dünyanın yıllık doğal biyokütle yenilemesi ile yaklaşık olarak yılda 4500 EJ değerinde bir enerji kaynağının oluştuğu düşünülmektedir. Bu değer Dünya birincil enerji ihtiyacının yaklaşık olarak 10 katıdır. Fakat bu potansiyelin %2'sinden daha az bir kısmının yakıt olarak kullanıldığını belirtilmektedir.

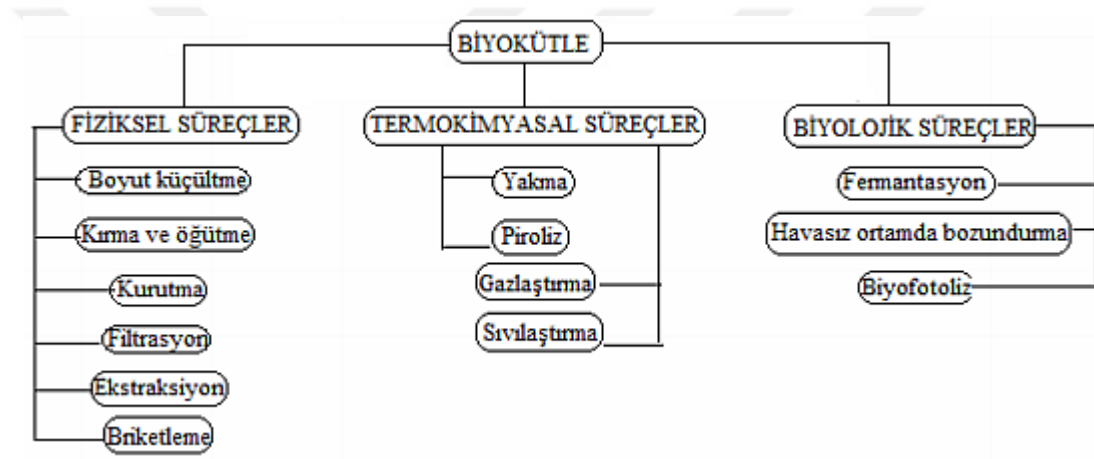
Biyokütle dünya toplam enerji tüketimi, büyük ölçüde yenilenebilir enerji kaynakları tarafından karşılanmaktadır. 2001 yılında, yenilenebilir enerji kaynaklarının enerji kaynağı olarak kullanım dağılımı ise rüzgâr, güneş, jeotermal, hidrolik ve yakılabilir yenilenebilir/katı atıklar şeklindedir. Bunların oranı sırasıyla %0,2, %0,3, %3,2, %16,4 ve %79,9'dur. Buradaki %79,9'luk değeri ise %77,4 katı biyokütle/odun kömürü, %1,2 katı şehirsal atıklar, %0,7 sıvı biyokütle ve %0,5 gaz biyokütlesi kapsamıştır. Dünyadaki yenilenebilir enerji potansiyeli Tablo 2.3'te gösterilmiştir.

Tablo 2.3. Dünya'nın yenilenebilir enerji potansiyeli

Bölge	% Yenilenebilir	% Jeotermal, Güneş, rüzgar, dalga	% Biyoyakıt, yenilenebilir atık
Orta Doğu	0,6	0,2	0,2
Türkiye	10,3	1,9	4,9
Çin	12,4	0,4	9,7
Dünya	12,8	0,7	9,8
Asya	27,1	1,6	24,0
Latin Amerika	30,5	0,5	19,7
Afrika	48,9	0,2	47,4

3. BİYOKÜTLE DÖNÜŞÜM TEKNOLOJİLERİ

Biyokütle çeşitli dönüşüm süreçleri uygulanarak kolay taşınabilir, depolanabilir, yakıt kalitesi yüksek, daha kullanışlı, kimya endüstrisi için değerli ürünler ve mevcut yakıtlara eşdeğer katı, sıvı ve gaz yakıtlar elde edilebilir. Biyokütleden sağlanan yakıtların çeşitliliği, biyokütlenin özelliklerine ve uygulanan dönüşüm süreçlerine göre değişmektedir [4]. Biyokütleden kırma, boyut küçültme, öğütme, süzme, pelletleme, sıkıştırma ve özütme işlemlerinden oluşan fiziksel süreçlerin yanında termokimyasal ve biyokimyasal dönüşüm süreçleriyle çeşitli biyoyakıtlar üretilir [44]. Şekil 3.1’de biyokütle kaynaklarına uygulanan çeşitli dönüşüm süreçleri gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Biyokütleyle uygulanan dönüşüm süreçleri [45]

3.1. Fiziksel Prosesler

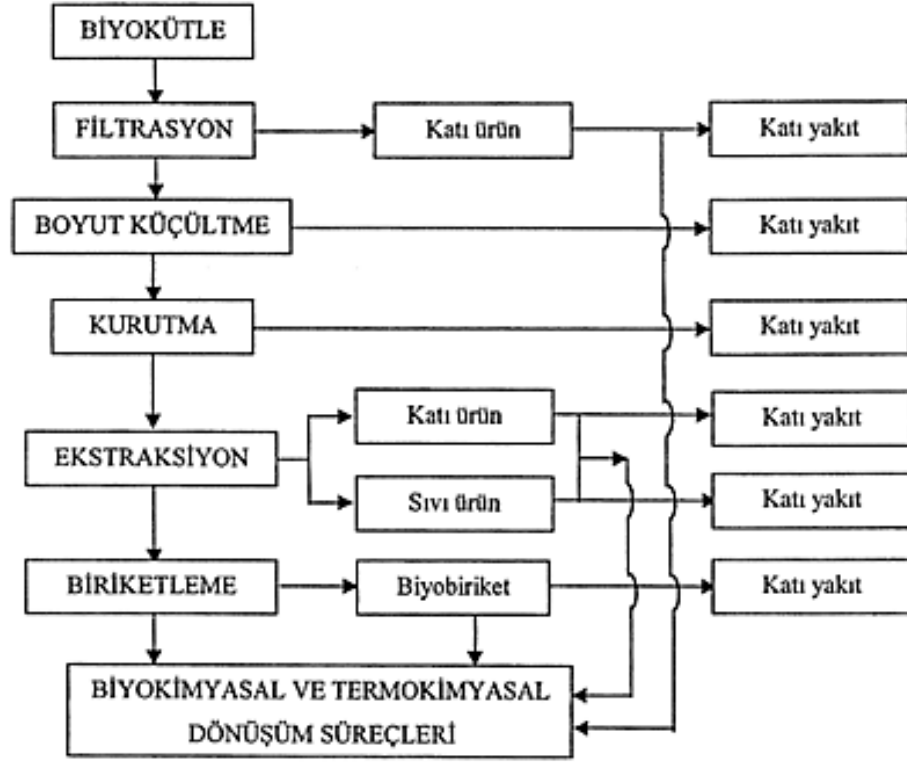
Biyokütle kaynakları genelde düşük ısı değerine ve yoğunluğa sahip, yüksek su ve oksijen içeren homojen olmayan bir yapıdadır. Fiziksel ve dönüşüm süreçleriyle yakıt kalitesini olumsuz etkileyen biyokütlenin bu özellikleri ortadan kaldırılabilmektedir [46]. Şekil 3.2’de biyokütleden fiziksel süreçler ile biyoyakıtlara geçiş özetlenmiştir [47].

3.1.1. Kurutma

Biyokütleden suyun uzaklaştırılması işlemidir. Nem gidermenin öncelikli amacı biyokütlenin bozulmadan uzun süre depolanabilmesidir. Biyokütlenin açık havada kurutulması en ekonomik yöntemdir. Fakat açık havada kurutma yetersiz ise püskürtmeli ve sıcak hava akımı fırınlar gibi farklı kurutucular da kullanılabilir [48].

3.1.2. Öğütme

Kuru biyokütlenin parçacık büyüklüğü, kullanıldığı proses öncesi miller, bıçaklar, bilyeler gibi çeşitli öğütme teknikleri kullanılarak istenilen büyüklüğe ayarlanır.



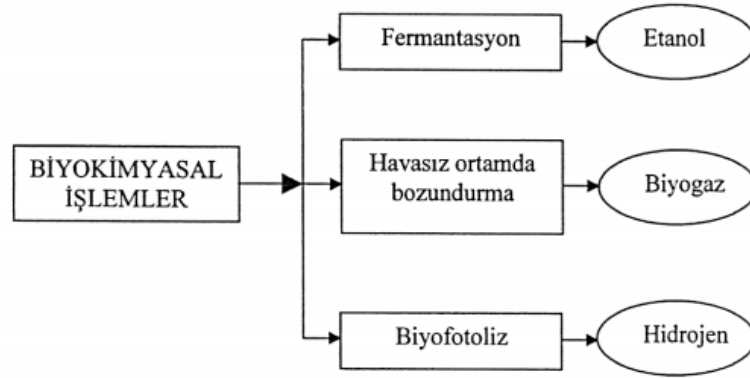
Şekil 3.2. Biyokütleden fiziksel süreçler ile biyoyakıt üretimi [47]

3.1.3. Briketleme

Kelime anlamı sıkıştırma olan briketleme, yakıtın küçük taneciklere dönüştürülmesinde, yapıştırıcı kullanılsın veya kullanılsın, basınç uygulanarak biçimlendirilerek tek çeşit ve boyutta ürün oluşturulmasıdır. Briketleme ile biyokütlenin karakteristik özellikleri iyileşir, hacimsel ısı değeri artar, taşıma ve depolama maliyeti düşer dolayısıyla daha iyi bir yakıt elde edilir [49].

3.2. Biyokimyasal Prosesler

Fermantasyon, havasız ortamda bozundurma ve biyofotoliz olarak ayrılan bu süreçler ve elde edilen ürünler Şekil 3.3’de gösterilmiştir.

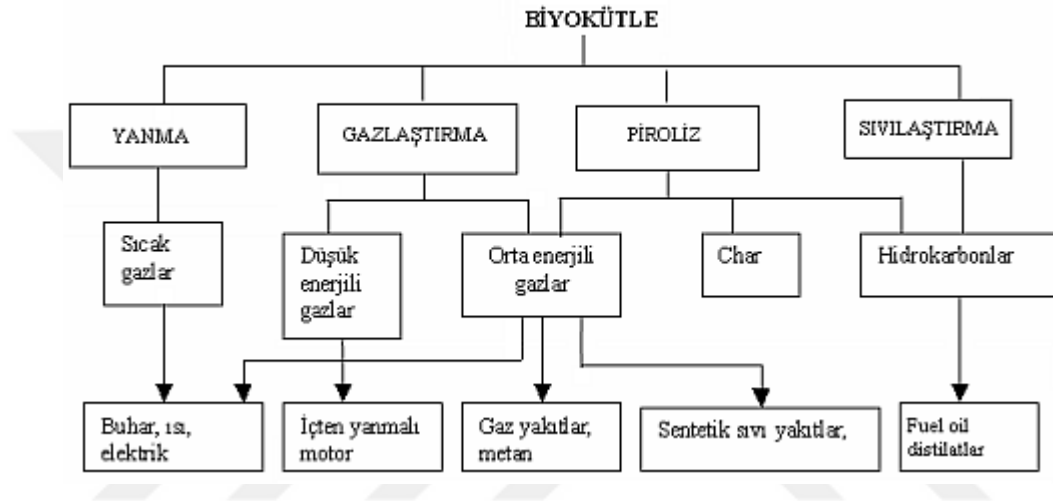


Şekil 3.3. Biyokimyasal süreçler ve ürünler [47]

Fermantasyon, organik maddelerin mikro organizmalar yoluyla diğer maddelere dönüştürme işlemidir. Fermantasyon birçok ülkede genellikle şeker pancarı ve şeker kamışı gibi şekerli, mısır ve buğday gibi nişastalı bitkilerden etanol üretmek için kullanılır. Fermantasyon işlemi sonunda oluşan katı atık, hayvan yemi olarak, kazanlarda yakıt olarak veya gazlaştırma işleminde hammadde olarak kullanılabilir [47]. Fermantasyonla yakıt eldesi, biyokütlenin en fazla değerlendirildiği alanlardan birisidir. Genellikle fermantasyonda doğal yüksek şeker içerikli olan tahıllardaki nişasta gibi kolaylıkla hidroliz olabilen karbondhidratları içerebilen hammaddeler kullanılır. Fermantasyonda kullanılan bitkilerden ilk akla geleni şeker kamışı, şeker pancarı ve ananastır. Mısır, buğday, patates ve manyok (cassava, bir tür sütleğen) gibi nişasta hammaddeleri, nişastaları şekerlere çevirmek için enzimli ya da asitli hidrolize girmeleri gerekir. Ağaç ve ürün kalıntılara gibi selülozik ve lignoselülozik hammaddeler daha güçlü ön işlem gerektirmektedir. Uygun bakteri kullanarak selülozu doğrudan etanol ve asetik aside dönüştürmek mümkündür. Havasız ortamda (anaerobik) bozundurmada biyokütle bakteriler yardımıyla metan, karbondioksit ve su olarak bozundurulmaktadır. Oluşan biyogaz metanca zengin olup, biyokütle içerisindeki sülfürlü bileşikler hidrojen sülfüre ve azotlu bileşikler ise amonyağa mikrobiyolojik olarak dönüşmektedir. Bozundurma işleminde iki tip bakteriden söz edilebilir. Mezofilik bakteriler 30-40°C ve termofilik bakteriler 50-55°C dolayında bir üretim yaparlar. Sıcaklığa bağlı olarak ortalama biyokütlelerin içinde kalış süreleri 12-25 gün arasındadır. Havasız ortamında bozundurma yönteminde çevrim verimi, kullanılan biyokütle kaynağına, sistem büyüklüğüne, pH değerine ve sıcaklığına bağlı olarak %60 ile %70 arasında değişmektedir [50]. Biyofotoliz, bazı mikroskopik alglerden güneş enerjisi yardımıyla hidrojen ve oksijen elde etme işlemidir. Deniz suyu içindeki bu algler bir tür güneş pili gibi çalışarak deniz suyunu fotosentetik olarak ayrıştırmaktadır. Önümüzdeki yirmi yıl içinde hidrojen enerjisi teknolojisini kullanmayı planlayan Japonya'da bu konu üzerinde yoğun araştırma yapılmaktadır [51].

3.3. Isıl Dönüşüm Prosesleri

Biyokütleyle uygulanan ısıl dönüşüm süreçleri dört temel işlemten oluşmaktadır. Bunlar; yanma, gazlaştırma, sıvılaştırma ve pirolizdir. Her bir yöntemde farklı ürün elde edilir. Dönüşüm süreçlerinde ürün kalitesi, ürün bileşimi ve verimi birçok faktörden etkilenir. Bunlar hammadde reaktör tipi, reaktörde kalış zamanı, besleme şekilleri, katalizör kullanımı, temas zamanı, partikül boyutu ve sıcaklıktır [52]. Bu süreçlerden elde edilen ara ve son ürünler Şekil 3.4'te verilmektedir [3].



Şekil 3.4. Biyokütleyle uygulanan termokimyasal süreçler ve elde edilen ürünler [3]

3.3.1. Yanma

Yanma, biyokütleyle uygulanan en geniş termokimyasal yöntemler arasında yer almaktadır. Biyokütle esasen depolanmış bir kimyasal enerji kaynağıdır. Yakma işlemi bu kimyasal enerjiyi ısı, mekanik veya elektrik enerjisine dönüştürmek amacıyla kullanılmaktadır. Biyokütle nem içeriği %50'den fazla olan durumlarda ön kurutma işlemi gerektirdiği için yakma işlemi çok tercih edilmemektedir.

3.3.2. Gazlaştırma

Termokimyasal dönüşüm işlemlerinden biri olan gazlaştırma, yakılabilir gaz karışımı elde etmek amacıyla biyokütlenin 800-900°C'de kısmi oksidasyonu ile gerçekleştirilir. Biyokütle gazlaştırma prosesleri genel olarak düşük ve orta enerji içeren gaz yakıtların üretilmesi amacıyla tasarlanmaktadır.

Gazlaştırmada katı yakıtlar, kül içerikleri dışında tamamen yapısında farklı bileşikler bulunduran gaz ürünlere dönüşebilirler. Katı ve sıvı ürünler bu süreç sonucunda neredeyse hiç

oluşmaz. Yakma teknolojileri arasında en çevreci olan yöntem gazlaştırmadır. Bu teknolojiyle biyokütle tamamen dönüştürülür ve temiz içerikli bir gaz ürün elde edilir. Gazlaştırma işleminin kolayca gerçekleştirilebilmesinin nedeni biyokütlenin yüksek oranda uçucu madde içermesidir. Üretilen düşük ısı değerindeki gaz doğrudan yakılabilir, gaz motorları veya gaz türbinlerinde kullanılabilir.

3.3.3. Sıvılaştırma

Sıvılaştırma işlemi düşük sıcaklıkta, yüksek basınçlı hidrojen ve katalizör kullanarak biyokütleden sıvı hidrokarbon elde etme işlemidir. Fakat yüksek basınç ve hidrojen kullanımı maliyet açısından dezavantajlı olduğu için tercih edilen bir yöntem değildir [3].

Sıvılaştırma ile yüksek verimle sıvı ürün elde edilebilmektedir. Sıvılaştırma işleminde hammaddenin kurutulmasına gerek duyulmadan ürün elde edilir, fiziksel ve kimyasal olarak piroliz yöntemiyle elde edilen sıvı üründen daha kararlıdır. Hidrokarbon üretimi için saflaştırma işlemine ihtiyaç duyulmamaktadır. Sıvılaştırma genellikle yüksek basınçlı hidrojen ortamında yapılmakta ve piroliz işleminden elde edilen sıvı üründen daha az oksijen içermektedir. Yüksek basıncın maliyeti arttırması ve biyokütleyi besleme zorluğu, kullanılan çözücü, katı ve sıvı ürünün ayrılmasında zorluk bu yöntemin olumsuz yönleridir [53, 54].

3.3.4. Piroliz

Oksijensiz ortamda ısıtılarak maddenin termal ayrışması ile farklı enerjili biçimlerine dönüştürülmesinde kullanılan piroliz, termokimyasal dönüşüm teknolojileri arasında son derece önemli bir yere sahiptir [55]. Piroliz, oksijensiz ortamda ve yüksek sıcaklıklarda biyokütlenin sıvı (biyo-yakıt), katı ve gaz ürünlere dönüştürülmesi amacı ile uygulanır. Katı yakıt elde etmek için karbonizasyon olarak bilinen ısıl bozunma işlemi, sıvı ve gaz yakıt üretmede piroliz olarak tanımlanır. Piroliz işlemi genellikle sıvı ürün üretmek için kullanılmaktadır. Piroliz süreci gazlaştırma işleminin ilk adımıdır. Meydana gelen katı ürün (char), organik sıvı, gaz ve su gibi ürünlerin miktarları biyokütlenin bileşimine, piroliz sıcaklığına, ısıtma hızına ve alıkonma süresine bağlı olarak değişmektedir. Düşük sıcaklık ve alıkonma süresi, katı ürünün (char) verimini, yüksek sıcaklık ve alıkonma süreleri ise gaz ürün verimlerini arttırmaktadır. Piroliz gazının kalori değeri normal koşullarda 15 MJ/m^3 civarında olup, CO_2 , CO , H_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 ve az miktarda su buharından oluşmaktadır. Orta derecedeki sıcaklıklar ve kısa piroliz buharı alıkonma süreleri sıvı ürün verimini arttırmaktadır.

Biyokütle pirolizi ile oluşan ürünlerin verim ve özelliğini hammaddenin cinsi ve uygulanan piroliz yöntemleri belirler. Hammaddenin nem içeriği, selüloz-lignin oranı, içerdiği anorganik bileşenler ve parçacık boyutu piroliz veriminde en önemli etkenlerdendir. Bir biyokütle dönüşüm

prosesinin verimliliğini öngörebilmek için, biyokütle bileşimindeki hemiselüloz, selüloz ve lignin miktarlarının belirlenmesi önem taşımaktadır. Bir lignoselülozik yapının yaklaşık kütlece %40-80'i selüloz, %15-30'u hemiselüloz ve %10-25'i lignin içerir. Bu miktarlar deneysel olarak TGA analizi ile kısmen belirlenebilmektedir, ancak bu sonuçlar, çözücü ekstraksiyon metodu ile belirlenen miktarlar ile karşılaştırılarak daha kesin sonuçlar elde edilmelidir. Literatürde karşılaşılan çalışmaların bulgularından bilindiği üzere, odunsu biyokütlelerde, inert atmosfer altında, 300°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda selüloz hızlı bir şekilde bozunmaktadır. Bitkisel yapının üç temel bileşeni arasında hemiselülozlar ısı karşısında en hassas olanıdır. Bu nedenle 200-260°C arasında bozunabilirler [56, 57]. Lignin, selüloz ve hemiselüloza göre daha yüksek sıcaklıkta (280-500°C arasında) bozunmaya uğramaktadır. Bu reaksiyonda char ürün verimi, selülozun pirolizine göre daha fazladır [56, 57].

Piroliz prosesleri biyokütlenin ısıtılma hızına bağlı olarak yavaş piroliz, hızlı piroliz ve aşırı hızlı veya ani piroliz olmak üzere üç gruba ayrılır. Biyokütlenin ulaştığı son sıcaklığa göre ise hafif (torrefaksiyon), orta sıcaklık ve yüksek sıcaklık pirolizi şeklinde sınıflandırılabilir.

Hafif piroliz veya torrefaksiyon

Torrefaksiyon, oksijenin olmadığı ortamda ve 200-300°C sıcaklık aralığında gerçekleştirilen piroliz işlemi olarak bilinmektedir. Örneğin biyokütle kaynağı olarak bilinen odunun pirolizi dört karakteristik bölgeye ayrılmaktadır. Birinci bölge 200°C'a kadar olan sıcaklık bölgesi olup burada CO₂, su, asetik asit ve formik asit açığa çıkar. İkinci bölgenin sıcaklık aralığı ise 200-280°C olup; asetik asit, su buharı, formik asit, glikoz ve bir miktar CO açığa çıkar. Üçüncü bölge 280-500°C arasındadır. Burada yoğun bir ekzotermik reaksiyon başlar. Dördüncü bölge 500°C'in üstünde olup reaksiyonlar bu bölgede yoğun bir şekilde devam eder. Görüldüğü gibi, bu bölgeler içerisinde torrefaksiyon işleminin gerçekleştiği bölge birinci ve ikinci bölgelerdir. Torrefaksiyon bölgesinde sadece bazı uçucu organik maddeler uzaklaştırılır ve reaktif hemiselüloz bileşeni bozunur. Biyokütlenin kuruma işlemi gerçekleşir, karbon içeriği ve ısı değeri artar.

Torrefaksiyon işlemi, gazlaştırma öncesi biyokütlenin enerji yoğunluğunu artırmada önemli bir aşamadır. Odun bileşimindeki selüloz 300- 375°C, hemiselüloz 200-300°C ve lignin 300-500°C aralıklarında bozunmaktadır. Böylece farklı sıcaklıklarda bozunmanın gerçekleştiği fraksiyonlardan farklı yakıtlar elde etmek mümkün olabilecektir. Piroliz konusunda literatürde çok fazla çalışma vardır. Ancak bozunma reaksiyonlarının mekanizma ve kinetiğinin daha iyi anlaşılması için torrefaksiyon hakkında daha fazla çalışma gerekmektedir.

Yavaş piroliz

Odun, turba, maden kömürü gibi organik maddelerin havasız ortamda ve sabit yatak reaktörlerde gerçekleştirilen pirolizidir. Yavaş pirolizin yaklaşık 300°C'de gerçekleştiği sıcaklıklarda biyokütle uzun ısıtma zamanlarıyla katı ve sıvı ürünlere dönüştürülürler.

Hızlı piroliz

Hızlı piroliz ile biyokütle, yüksek sıcaklıkta ve akışkan yatak reaktörlerde hızla gazlaştırılır. Oluşan gaz, reaksiyon sisteminden hızla uzaklaştırılır ve soğutulur. Soğuyan gazın bir kısmı katranımsı bir sıvı vermek üzere yoğunlaşır. Bu sıvı fenolce zengindir. Yavaş ve hızlı terimlerinin tarifi tam yapılmamış olup ısıtma hızı ile süresi hakkında kesin bir bilgi bulunmamaktadır.

Ani (flash) piroliz

Ani(flash) piroliz genellikle çok hızlı ısıtma hızlarında 500°C sıcaklıkta ve çok kısa alıkonma sürelerinde gerçekleşmektedir. Flash piroliz proseslerinde, 400°C'nin altındaki sıcaklıklarda reaksiyon yavaş olarak gerçekleşmekte ve ana ürün olarak gaz ve katı meydana gelmektedir. 400-600°C sıcaklık aralığında ise sıvı ürün maksimum verimle oluşur. Daha yüksek sıcaklıklarda, parçalanmanın hızının artması nedeniyle sıvı ürün verimi düşmekte ve gaz ürün verimi artmaktadır. 650 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda artık ana ürün gaz olmaya başlamaktadır. Flash piroliz işlemi sonucunda elde edilen sıvı ürün, biyokütlenin elementsel bileşimine göre, oksijenli hidrokarbonlardan oluşan bir karışımdır. Ürün bileşimi, reaksiyon süresine ve sıcaklığa bağlı olarak değişmektedir. Sıvı ürün genellikle biyoyakıt katran olarak adlandırılır. Bu katran hidrokarbon yakıtlara dönüştürülerek elde edilen sıvı ürünler, kazanlarda, ocaklarda ve motorlarda yakıt olarak kolayca kullanılabilir [52, 58].

3.4. Torrefaksiyon

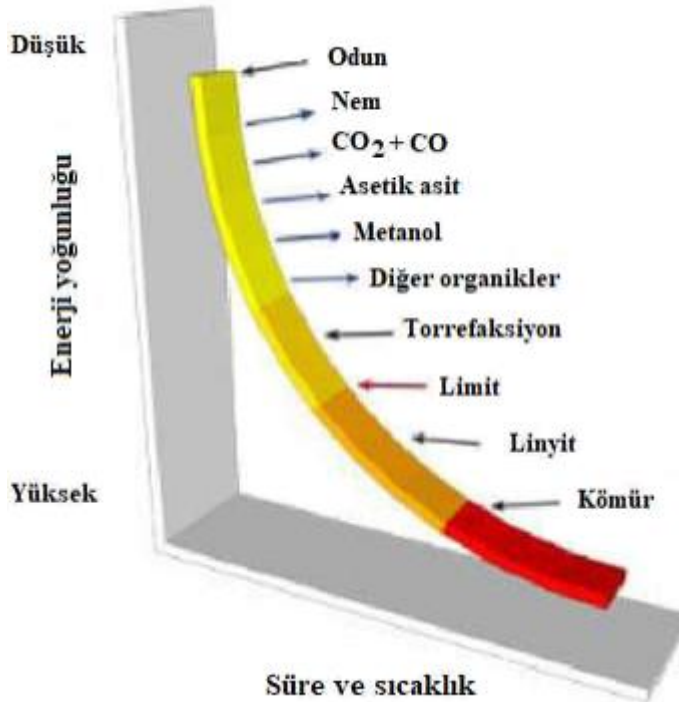
Torrefaksiyon, oksijensiz ortamda hafif piroliz anlamında kullanılmaktadır. Burada esas amaç katı yakıtın veya hammaddenin özelliklerini iyileştirmektir. Reaksiyon koşulları sıcaklık, inert gaz, reaksiyon süresi ve biyokütle kaynakları gibi farklı değişkenlere bağlı olarak çeşitli katı, sıvı ve gaz ürünler elde edilmektedir. İşlem sıcaklığı genellikle 200-300°C arasında yer almaktadır. Torrefaksiyon işleminde ısıtma hızı genellikle 50°C/dk'nın altındadır [59]. Biyokütle torrefaksiyonunun birçok amacı vardır. Bunlar nemi ve hafif organik bileşikleri uzaklaştırmak, uzun polisakarit zincirlerini depolimerize etmek, yüksek enerji yoğunluğuna sahip (Şekil 3.1) öğütülebilirliği kolay hidrofobik bir yakıt üretmektir. Bu işlem sayesinde depolama ve nakliye maliyetleri azaltılabilmektedir. Torrefiye biyoküteller, katı bir yakıt olarak evlerde veya endüstride kullanılabilir.

Torrefaksiyon, katı biyokütle yakıtını iyileştirmek için bir ön işlem yöntemi olarak kabul edilmektedir. Kuru ve ıslak torrefaksiyon olmak üzere iki torrefaksiyon tekniği vardır. Kuru torrefaksiyon, atmosfer basıncında ve 200-300°C [60-62] aralığındaki sıcaklıklarda, inert bir ortamda biyokütlenin ısıl işlemidir. Islak torrefaksiyon, biyokütlenin sulu ortamda veya 180-260°C sıcaklıktaki basınçlı sıcak suda işlenmesi olarak tanımlanabilir [63, 64]. İki tekniğin de kendi artıları ve eksileri vardır. Örneğin, ıslak torrefaksiyon, normalde çok yüksek nem içeriğine sahip

olan tarımsal atıklar ve sucul enerji bitkileri gibi düşük maliyetli biyokütle kaynakları için daha uygundur. Ayrıca ıslak torrefaksiyon biyokütlenin mineral madde içeriğini azaltırken kuru torrefaksiyon azaltmaz. Bununla birlikte, ıslak torrefaksiyon için yüksek basınçlarda çalışabilen daha gelişmiş reaktörler gerektiği için daha yüksek yatırımlar gerektirir. Kuru ve ıslak torrefaksiyon tekniğinin özellikleri Tablo 3.1'de özetlenmiştir [65].

Tablo 3.1. Termal ön işlem yöntemlerinin özellikleri [64]

Termal Ön İşlem Yöntemleri	Özellikleri
Islak Torrefaksiyon	- Sıcaklık aralığı : 200-260°C - Ortam : Sıcak basınçlı su - Basınç aralığı: 1,4-5 MPa - Tipik kalma süresi : 5 dk - Soğutma işlemi: Hızlı şekilde daldırma buz banyosu - Filtrasyon ve buharlaşma süreci gerekir. - Kuru torrefaksiyondan daha yüksek enerji yoğunluğu.
Kuru Torrefaksiyon	- Sıcaklık aralığı : 250-300°C - Ortam : İnert gaz (Azot) - Basınç aralığı: Atmosferik basınç - Tipik kalma süresi : 80 dk - Soğutma işlemi: Azot akışı/su ile soğutma



Şekil 3.5. Odunun enerji yoğunluğunun torrefaksiyon şiddeti ile değişimi [66]

Şekil 3.5’de görüldüğü gibi odunun pirolizi dört karakteristik bölgeye ayrılmaktadır. Birinci bölge 200°C’a kadar olan sıcaklık bölgesi olup burada su, CO₂, formik asit ve asetik asit açığa çıkar. İkinci bölge 200-280°C sıcaklık bölgesi olup; su buharı, formik asit, asetik asit, bir miktar CO ve glikoz açığa çıkar. Üçüncü bölge 280-500°C arasında olup burada yoğun bir ekzotermik reaksiyon başlar. Dördüncü bölge 500°C’nin üstü olup burada reaksiyonlar yoğun bir şekilde devam eder. Bu bölgeler içerisinde torrefaksiyon işleminin gerçekleştiği bölge ikinci bölgedir. Torrefaksiyon bölgesinde sadece bazı uçucu organik maddeler uzaklaştırılır ve reaktif hemiselüloz fraksiyonunun bozunması gerçekleşir. Biyokütle neminin uzaklaşması sonucu karbon içeriği ve kalori değeri artar, kuruma işlemi gerçekleşir.

Torrefaksiyon işleminde, gazlaştırma öncesi biyokütlenin enerji yoğunluğunu artırmada önemli bir aşamadır.

Odunda bulunan hemiselüloz 200-300°C, selüloz 300- 375°C ve lignin 300-500°C arasında bozunmaktadır. Böylece farklı sıcaklıklarda bozulan bileşenlerden farklı ürünler elde edilebilir.

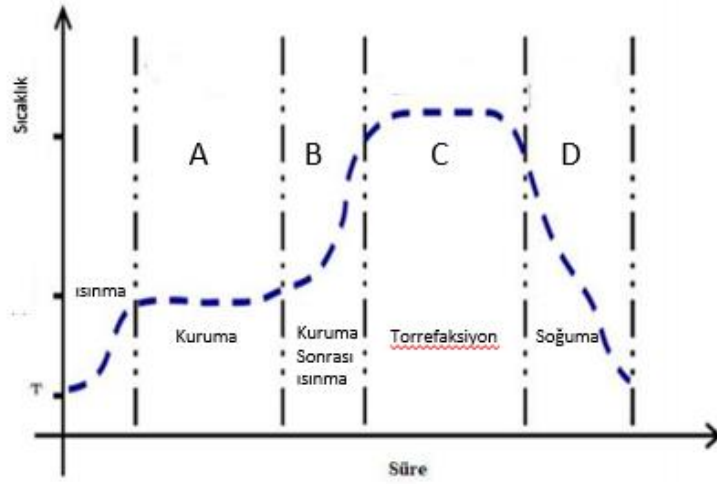
3.4.1. Torrefaksiyon İşleminin Aşamaları

Genel torrefaksiyon işlemi, Bergman ve arkadaşları tarafından önerildiği gibi zamanla sıcaklığının değişimine göre beş aşamaya ayrılır (Şekil 3.6).

Birinci aşamada (A), biyokütle sıcaklığı 100°C civarına ulaşır. Bu aşamada su buharlaşmaya başlayana kadar sıcaklığın yükseldiği ilk ısıtma aşaması olarak bilinmektedir. İlk ısıtma aşamasında, biyokütlenin nem içeriğinin buharlaşması çok yavaş ilerlerken sıcaklığı artmaktadır. İkinci aşama boyunca biyokütle sıcaklığı, bütün serbest su buharlaşana kadar önemli ölçüde değişmez. Bu aşama, ön kuruma aşamasıdır.

Üçüncü aşamada, 100-200°C arasında meydana gelir. Kuruma sonrası ve ara ısınma aşamasına karşılık gelmektedir. Bu aşamada bağlı su fiziksel olarak serbest kalır ve hafif organik fraksiyonlar buharlaştığı için bir miktar kuru madde kaybı da meydana gelir.

Dördüncü aşama biyokütle sıcaklığı 200°C’ye ulaştığında başlar. Bu aşamaya bir kısım termal bozunma reaksiyonlarının gerçekleştiği torrefaksiyon aşaması da denir. Torrefaksiyon reaksiyonunun sıcaklığı, burada maksimum biyokütle sıcaklığı olarak tanımlanır. Torrefaksiyon işleminin sonu sıcaklık maksimum sıcaklığın altına düşerken çok sınırlı bir kütle kaybı meydana gelse de sıcaklığın 200°C’nin altına düştüğü zamandır. Tüm süreç boyunca en büyük kuru madde kaybından sorumlu olan aşama bu aşamadır. Beşinci aşamada, işlem görmüş katının oda sıcaklığına kadar soğutulması gerçekleşir.



Şekil 3.6. Torrefaksiyon işleminin aşamaları [67]

Şekil 3.6’da görülebileceği gibi, kuruma sırasında biyokütle sıcaklığı değişmez. Kuruma işlemi biyokütlenin kullandığı enerjinin torrefaksiyon sırasında kullanılan enerjiden daha yüksek olduğu önemli bir ayrımdır. Kalma süresi olarak bilinen torrefaksiyon süresi genellikle biyokütle sıcaklığının ön görülen torrefaksiyon sıcaklığına ulaştığı andan itibaren ölçülür [67].

3.5. Biyokütle Pirolizine Etki Eden Faktörler

Başta biyokütlenin ulaştığı son sıcaklık olmak üzere, reaksiyon süresi, ısıtma hızı, parçacık boyutu, piroliz ortamı, basınç ve katalizör piroliz verimlerini etkileyen değişkenlerdir.

Piroliz sıcaklığı; uçucu madde miktarı ve bileşimini etkileyen en önemli değişkenlerdir. Katı, sıvı ve gaz ürün miktarları piroliz sıcaklığı ile değişir. Bu ürünlerin kimyasal bileşimleri de bu faktörlere bağlı olarak değişmektedir. Sıcaklığın artmasıyla birlikte sıvı ve katı ürünün H/C ve O/C oranlarının azaldığı belirlenmiştir [68, 69]. Biyokütller genellikle 150°C’ye kadar dayanıklılık gösterip, bu sıcaklığa kadar sadece dehidrasyon ile içeriğindeki nem uzaklaşır. Selülozik yapılar yaklaşık 300°C’de bozunmaya başlar ve 350°C’den sonraki sıcaklıklarda yüksek karbon içeriğine sahip katı ürün oluşmaya başlar. Sıcaklık 450°C olduğunda ise sıvı ürün verimi yükselir. Sıcaklığın 700°C’lere gelmesiyle birlikte gazlaşma tepkimelerinde artış görülür. Böylece katı ürün verimi azalırken gaz ürün verimi artar [70, 71].

Isıtma hızı; pirolizde ürün dağılımını ve kimyasal yapıyı etkileyen önemli bir değişkendir. Örneğin yüksek ısıtma hızlarında gerçekleştirilen pirolizde gaz ürün verimi artar. Düşük ısıtma hızlarında ise katı ürün verimi artış gösterir.

Parçacık boyutu ve nem içeriği; pirolizde birbirini etkileyen parametrelerdir. Piroliz işleminde biyokütlenin fiziksel yapısı, parçacık boyutu vb. parametrelerin bulunması nedeniyle

heterojen bir yapıya sahiptirler. Parçacık boyutu heterojen bir yapıda etkin bir rol oynamaktadır. Hammaddede öğütme ve eleme gibi ön işlemler uygulanarak biyokütle homojen yapıya yaklaştırılabilir. Nem içeriği ön kurutma işlemi ile de istenilen düzeye indirebilir. Ham maddede bulunan nemin uzaklaştırılması için fazla enerji gerekir. Bu yüzden nemin uzaklaşması sırasında gereken enerji, istenilen piroliz sıcaklığına ulaşmayı geciktirir. Isıtma hızı yavaş, parçacık boyutu küçük seçildiği zaman nem temel piroliz reaksiyonları başlamadan önce uzaklaşır. Böylece piroliz reaksiyonlarını etkilemez. İri taneli biyokütlelerin pirolizi söz konusu olduğunda yüzeyde bulunan nem ilk etapta uzaklaşmasına rağmen iç bölgelerde kalan nem piroliz reaksiyonları ile birlikte uzaklaşır ve katı yüzeyinde kırılmalara yol açabilir [72].

Biyokütle pirolizi ortam olarak normal, sürükleyici gaz (N_2 , He, Ar, gibi), hidrojen (hidropiroliz) ve su buharı atmosferinde gerçekleşebilir. Farklı ortamların kullanılması ürünlerin miktar ve kalitesini etkilemektedir [73]. Sürükleyici gaz, piroliz sırasında meydana gelen piroliz buharlarını ısıl parçalanmayla hızlı bir şekilde ikincil reaksiyonlara girmeden uzaklaştırır. Ayrıca sıvı ürün veriminde artış sağlamaktadır.

Pirolizin hidrojen atmosferinde yapılmasına “hidropiroliz” denilmektedir. Hidrojen, uçucu ve bozunan organik maddeyle katı üründen daha hızla reaksiyona girer ve uçucu madde miktarını artırır. Ortamdaki serbest radikalleri kararlı hale getirir. Böylece ikincil reaksiyonların oluşumunu engeller [74]. Su buharı ortamın piroliz ürün dağılımına olumlu etkileri vardır. Su buharı hidrojen bağlarını kırmakta, polimerleşmeyi önlemekte ve uçucu maddelerin katı yüzeyden bırakmasını hızlandırarak sıvı ürün miktarını arttırmaktadır. Su buharının etkisi verim artışının yanı sıra ürün dağılımını polar yapıdan alifatik ve daha az nötr aromatik yapıya kaydırmaktadır [75].

Literatürdeki araştırma sonuçlarına göre, piroliz ürün dağılımına reaksiyon süresinin de etkisi olabileceği saptanmıştır. Dört farklı katı atığın pirolizi, farklı reaksiyon sıcaklıklarında ve sürelerinde Rahman ve arkadaşları tarafından çalışılmıştır. Bu çalışmada maksimum sıvı ürün verimine 600°C piroliz sıcaklığında ulaşılmış ve 35 dakikadan 5 dakikaya indirilen reaksiyon süresinde sıvı ürün verimi %16'dan % 27,6'ya yükseldiği saptanmıştır [76].

Basınç; uçucu madde verimini etkilemektedir. Yüksek basınç parçalanma reaksiyonlarını hızlandırır ve hafif hidrokarbon gazlarının artmasını sağlar. Düşük basınçta ise katran ve hafif yağların verimleri daha yüksek olmaktadır [74].

Katalizörler reaksiyonun hızını etkileyerek reaksiyondan kimyasal değişime uğramadan çıkan maddelerdir. Kimyasal olarak reaksiyon mekanizmasını değiştirirler. Katalizörlerin kullanılması ve geliştirmesi ürün verimini etkilediği için büyük önem taşır. Verim, harcanan ürün başına elde edilen spesifik ürün miktarıdır. Katalizörler, bazı ürünlerin oluşumunu hızlandırırken bazı ürünlerin oluşumunu yavaşlatabilmektedir. Doğal katalizörler ile yüksek verimde kimyasal ürünler elde edilmiş, fakat bu katalizörlerin ortamdaki uzaklaştırılması, ürün verimi ve bileşimini olumsuz yönde etkilemiştir. Bunların yerine zeolit katalizörleri kullanıldığında piroliz buharları

katalitik olarak parçalanıp, benzin ve dizel yakıt kaynama aralığında aromatik ve diğer hidrokarbon ürünleri elde edilmiştir [9].

3.6. Biyokütle Piroliz Ürünleri

Biyokütlenin pirolizi sonucunda elde edilen ürünler, karbon içeriği bakımından zengin olan katı ürün ile piroliz sonucu biyokütleden ayrılan uçucular olmak üzere iki gruba ayrılır. Uçucular, bir kısmı yoğunlaşabilen yani sıvı ürün olarak alınan, yoğunlaşmayan kısmı ise gaz ürün sayılan maddelerdir. Katı, sıvı ve gaz ürünlerin miktarları kullanılan biyokütleyle uygulanan piroliz koşullarına göre farklılık gösterir [70].

Biyokütle bileşimi karışık bir yapıya sahip olduğu için piroliz sonucunda her biyokütleden elde edilen ürünler farklı bileşimler içermektedir. Biyokütle lignin, hemiselüloz ve selülozden oluştuğu bilindiğinden, oluşan ürünlerin sınıflandırılması kolaylaşmaktadır. Selüloz 300- 375°C, hemiselüloz 200-300°C ve lignin 300-500°C aralıklarında bozunmaktadır. Selülozun pirolizi sonucunda katı ürün yanında gaz ve sıvı kimyasal ürünler olarak CO, CO₂, H₂, aldehytler, organik asitler de oluşur. Hemiselüloz polimerik yapıdadır. Bozunması sırasında önce suda çözünebilir parçalara bölünür ve sonra çok kısa zincirlere bölünür. Hemiselülozun pirolizi sırasında selüloz pirolizi ile kıyaslandığında daha fazla gaz ürün ve daha az katran oluşmaktadır. Piroliz sonucu oluşan sıvı üründe formaldehit, asetik asit ve 2-furaldehit en öne çıkan yapılardır. Ligninin ısı bozunması ise 180–500°C arasında gerçekleşir ve lignin katı ürün oluşumunda büyük rol almaktadır. Ligninin pirolizi sırasında oluşan uçucular metanol, fenoller, asetik asit ve aseton gibi bileşikler olup bunların yanında CO, metan ve etan gibi gaz ürünler de elde edilir [77].

Piroliz ile oluşan sıvı ürün kolaylıkla taşınabilir özelliğe sahip olduğu için istenen üründür. Katı ürün hem sıvı ürünle veya suyla karıştırılarak karışım halinde yakıt olarak, hem de doğrudan briket şeklinde kullanılabilir. Gaz ürün ise çeşitli hidrokarbonlardan oluşur ve yüksek ısı değere sahiptir. Sıvı ve katı ürünlerin yığın yoğunlukları ve ısı değerleri yüksektir [78].

3.6.1. Katı Ürün

Biyokütlenin pirolizi ile katı ürün üretimi (kok kömürü) elde etmek için ortalama piroliz sıcaklıkları ve lignin içeriği yüksek hammaddeler tercih edilmelidir. Oksijensiz ortamda pirolizin gerçekleştirilmesi ürün kalitesi açısından önemlidir [70].

Piroliz yöntemi ile kok kömürü ağırlıkça %30'lara varan verimlerde elde edilmektedir. Hızlı pirolizde katı ürün verimi oldukça düşüktür. Katı ürün tek başına yakıt olarak kullanılabildiği gibi sıvı ürünle veya kömür ile karıştırılarak da kullanılabilir. Yakıldıklarında CO gibi zararlı gazların salınımının olmaması ve kül içeriklerinin fosil katı yakıtlara göre düşük olması katı ürünün

avantajları arasında gösterilebilir. Katı ürünler yüksek oranda karbon içerdiği için doğrudan veya bir aktifleşme basamağının ardından aktif karbon olarak kullanılabilir.

3.6.2. Gaz Ürünler

Düşük sıcaklıklarda CO, CO₂, H₂O, daha yüksek sıcaklıklarda ise CO, CO₂, H₂O, H₂, CH₄, C₂H₆, C₃H₈ gibi gazlar açığa çıkmaktadır [79].

Gaz ürünlerin ısı değerleri uygun olduğunda, biyokütle pirolizinde veya biyorafineri ünitesinde yakıt olarak değerlendirilebilirler. Gazlaştırma sürecinde hammaddenin kurutulması işlemlerinde, güç santrallerinde, yakıt hücrelerinde veya gaz yakıtla çalışan motorlarda kullanılabilirler [71, 80].

3.6.3. Sıvı Ürünler

Biyokütlenin pirolizinden elde edilen sıvı ürünler biyo-yag, katran, piroliz yağı, piroliz sıvısı gibi isimlerle adlandırılır. Elde edilen sıvı ürün kullanıma kolaylığı nedeniyle çok tercih edilen bir piroliz ürünüdür. Taşıma ve depolama maliyeti düşüktür. Sıvı ürün elementsel bileşimi açısından biyokütle ile benzerlik gösterir. Sıvı ürünün ısı değeri 25-30 MJ/kg civarlarında olup biyokütlenin ısı değerinden yüksektir. Piroliz sonucu elde edilen sıvı ürün (katran) koyu kahverengi, viskozitesi yüksek, oksijenli bileşikler içeren organik bir sıvıdır. Ayrıca sıvı ürün polisiklik hidrokarbonlar, fenoller, yağ asitleri, karbonik bileşikler gibi karmaşık yapıda organik kimyasallar da içerir. Biyokütledeki ligninin kontrolsüz şekilde bozunmasına sebep olan fenolik bileşikler karmaşık yapıya sahip olmasına neden olmaktadır. Polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH) tam yanma olmaması sonucunda oluşan, iki ile beş aromatik halkanın birleşiminden meydana gelen, insan sağlığı için tehlikeli kanserojen etkilere neden olan bileşiklerdir [12, 89].

Biyokütlenin yüksek oksijen (%40 civarında) içermesi, hammaddede bulunan nem ve bozunma reaksiyonları sonucunda oluşan bir miktar su içermesi, piroliz ile elde edilen sıvı ürününün geleneksel yakıtlar kadar rahat kullanılmasını engellemektedir. Oksijen organik asitler, alkoller, aldehitler, ketonlar ve fenolik bileşikler biçimlerinde bulunur. Ancak sıvı ürünün içeriğinde bulunan oksijenin yükseltgenmesi ve suyun uzaklaştırılması ile geleneksel yakıtlara benzer sıvı ürünler elde edilebilir. Sıvı ürün hidrojen oranının azalması aromatik bileşenlerin miktarını arttıran bir etkidir. Petrol türevi yakıtlarla karşılaştırıldığında, biyokütleden elde edilen piroliz sıvı ürünü düşük oranda kükürt içermesi ayrıca vanadyum ve nikel içermemesi nedeni ile çevre ile barışık bir yakıt olarak öne çıkmaktadır. Ancak yine de sıvı ürünlerin yakıt olarak kullanılması durumunda açığa çıkacak gazlar çevreye zararlı ve kirletici gazlardır [81].

4. ATEŞ DİKENİ

Gülgiller familyasındaki cinsler dağ muşmulası, alıç, gül, elma, yenedünya, armut, erik, ayva ve çilek gibi çeşitli meyveleri içermektedir [82]. Gülgiller familyasından olan ateş dikenini diğer adıyla *Pyracantha coccinea* (Şekil 4.1.), yaz ve kış mevsimlerinde yaprakları yeşil kalan meyvesi parlak kırmızı renkte, çiçekleri küçük beyaz çalılardandır [83].



Şekil 4.1. Ateş Dikeni Meyvesi

Ateş dikenini meyvesi Rosaceae familyasına ait bir bitki olup oldukça sık biçimli, dikenli, her zaman yeşil tenklidir. Boyu 2 m veya uzun olan bir çalıdır. Yaprakları düzgün-ince dişli, tüysüz ve seyrek tüylüdür. Haziran ayında çiçek açan bu bitkinin çiçekleri beyaz, sık, salkımın uç kısmı düz ve 2,5-4,0 cm çapındadır. Meyveleri çoğunlukla parlak kırmızı, nadir olarak portakal rengindedir. Güney Avrupa'nın çalılık ve yol kenarlarında doğal olarak bulunur. Bu ve benzeri türler ile melezleri başka yerlerde çoğu kez süs bitkisi olarak yetiştirilir [84, 85].

İnsanlar tarafından yiyecek olarak pek tüketilmeyen ateş dikenini meyvesi aslında yenilebilir niteliktedir. Kuşlar için çekicidir, bunun dışında peyzaj amacıyla kullanılan meyveden marmelat yapılabilmektedir [86]. Halk arasında "Köpek Elması", "Tavşan Elması" ve "Kuş Elması" gibi isimlerle de bilinmektedir [87].

Bir ateş dikenini türü olan *Pyracantha fortuneana* çoğunlukla Avrupa, Çin ve Vietnam' da dağılım göstermektedir. Meyvesi, geleneksel Çin tıbbında dizanteri tedavisinde kullanılmaktadır. Ateş dikenini meyvesiyle ilgili detaylı bilgi bulunmayıp, bu meyve üzerine çok az sayıda araştırma yapıldığı tespit edilmiştir. Meyvenin A, E, C vitamini, β -karoten, likopen ve malondialdehit

miktarları [88], antiradikal ve fitokimyasal özellikleri[87, 89, 90], antibakteriyal ve antitümör özellikleri [19, 91], flavonoid dağılımı [92, 93] üzerine çalışmalar yapılmıştır.

Meyvenin biyokimyasal bileşiminde, kuru temele göre %1,8 protein, % 59,18 şeker, %3,08 kalsiyum, %1,4 magnezyum, %1,00 sodyum, %1,43 potasyum ve %2,9 Flavonoidler bulunur [94]. Ayrıca 100 gramında 0,38 mg A Vitamini, 0,50 mg B1 Vitamini, 17,7 mg B2 Vitamini, 55 mg C Vitamini, 272 mg E Vitamini bulunur [94]. Enerji değeri 361,58 cal/100g'dır. Meyve suyu, meyve ağırlığının %25'ini oluşturur.

Ateş dikenî meyveleri C vitamini açısından zengindir ve pektin içerir. Bu özelliğinden dolayı marmelat, konserve, sos ve şarap yapımında kullanılabilir. Ayrıca meyve çiğ olarak yenilir [94].

Bu çalışmada biyokütle kaynağı olarak kullanılan ateş dikenî meyvesi hakkında literatürde çok fazla bilgi bulunmamaktadır. Bu biyokütlenin meyvesinin bolluğu ve çevrede yaygın olarak bulunması dikkat çeken özellikleri arasındadır.

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1. Materyal ve Yöntem

Çalışmada, biyokütle kaynağı olarak seçilen ateş dikenini (*Pyracantha Coccinea*) meyvesinin torrefaksiyonuna çeşitli değişkenlerin etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır. Bu değişkenler sıcaklık ve kalma süresi olarak seçilmiştir. Yapılan torrefaksiyon deneyleri sonucunda bu parametrelerin katı, sıvı ve gaz verimine etkisi incelenmiştir. Ayrıca ham ateş dikenini meyvesi ve torrefaksiyon uygulanmış olan ateş dikenini meyvelerinin hem etli kısımlarının hem de çekirdeklerini karakterize etmek üzere kısa analiz (proximate), elementsel analiz (kesin), Termogravimetrik Analiz (TGA) ve Fourier Transform Infrared Spektrofotometre (FTIR) analizleri yapılmıştır.

5.1.1. Örneklerin hazırlanması

Ateş dikenini meyvesi örnekleri Fırat Üniversitesi Mühendislik kampüsü ve Elazığ Hilalkent konutları sitesindeki peyzaj alanlarından bir makas yardımıyla meyvenin bulunduğu dallar toplanarak laboratuvara getirilmiştir. Ateş dikenini meyvesi örnekleri, dallarından ayrılarak şekilde gösterildiği gibi kâğıt üzerine serilmiş ve laboratuvar koşullarında bir hafta süresince kurutulmaya bırakılmıştır. Daha sonra ham ateş dikenini meyvesi örnekleri kilitli poşetlere konularak buzdolabında saklanmıştır. Analizler için örnek olarak kullanılmak üzere havada kurutulmuş örneklerden yeterli bir miktar alınmak suretiyle küçük hazneli yatay bıçaklı bir elektrikli öğütücüyle öğütüldü. Toz haline getirilen örnekler kilitli poşetlere konularak buzdolabında saklandı. Ateş dikenini meyvesinin laboratuvar ortamında kurutulması Şekil 5.1’de gösterilmiştir.



Şekil 5.1. Ateş Dikeni meyvesinin laboratuvar ortamında kurutulması

5.1.2. Hammaddenin Kısa Analizleri

Öğütülmüş ham ateş dikeni meyveleri ve torrefaksiyon uygulanmış ateş dikeni meyvelerinin -50 mesh altındaki örnekleri kısa analiz için kullanılmıştır. Her bir örnekten $1,00 \pm 0,05$ gram tartılarak tüm örnekler için 2 paralel deney yapılmıştır. Bu analizler sonucunda elde edilen verilerin ortalamaları alınmıştır.

Nem tayini

Öğütülmüş ham ateş dikeni meyvesi örneklerinin nem miktarını belirlemek için Mettler LJ16 nem tayin cihazı kullanılmıştır. Nem tayin cihazına konulan $1,00 \pm 0,05$ gram örnekler 105°C 'de sabit tartıma gelene kadar 2 saat beklenmiştir. Şekil 5.2'de nem tayin cihazı gösterilmiştir.



Şekil 5.2. Nem tayin cihazı

Uçucu madde tayini

Öğütülmüş ham ateş dikeni meyvesi bütün olarak, sadece çekirdeği ve sadece et kısmı ayrı ayrı $1,00 \pm 0,05$ g tartılmıştır. Kapaklı porselen krezeler sabit tartıma gelince bu örnekler krezelere konmuş ve $950 \pm 50^{\circ}\text{C}$ 'deki kül fırınında 7 dakika bekletilip çıkarılmıştır. Krezelerin içindeki örneklerin oksitlenmemesi için kapakların açılmadan desikatöre konulmasına dikkat edilmiştir. Desikatörde soğutulan krezelerin kapakları açılarak tartılmıştır. Tayinde 2 paralel deney yapılmış ve ortalaması alınmıştır. Ayrıca bu işlem 220 , 250 ve 280°C sıcaklıklarda 60 dakika torrefiye edilmiş ateş dikeni meyvelerine de uygulanmıştır. Böylece krezelerin başlangıç ağırlığıyla son ağırlığı arasındaki farktan aşağıdaki eşitlik kullanılarak uçucu madde yüzdesi (5.1) nolu eşitlik ile

hesaplanmıştır (ASTM E 897-82). Uçucu madde tayini sonrası örneğin görünümü Şekil 5.3'te gösterilmiştir.

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

Bu eşitlikte:

m = Boş krozenin ağırlığı, g

m_1 = Krozenin örnekle birlikte ağırlığı, g

m_2 = 950°C işlem sonundaki krozenin örnekle birlikte ağırlığı, g



Şekil 5.3. Uçucu madde tayininden sonra örneğin görünüşü

Kül tayini

Uçucu madde tayininden sonra krozelar 725±25°C deki kül fırınına konularak sabit tartıma gelene kadar bekletilmiştir. Böylece aşağıdaki eşitlik yardımıyla kül yüzdesi (5.2) nolu eşitlikte hesaplanmıştır (ASTM D 1102-84). Kül tayini sonrası örneklerin görünümü Şekil 5.4'te gösterilmiştir.

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

Bu eşitlikte:

m = Boş krozenin ağırlığı, g

m_1 = Krozenin örnekle birlikte ağırlığı, g

m_3 = 750°C işlem sonunda krozenin kalan kül ile birlikte ağırlığı, g



Şekil 5.4. Ateş dikenini meyvelerinin kül tayini sonrası kroze içerisindeki görünüşü

Sabit karbon tayini

Sabit karbon yüzdesi aşağıdaki (5.3) nolu eşitlikte farktan hesaplanmıştır.

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

5.1.3. Elementsel Analiz

Ham ateş dikenini meyvesi ve torrefaksiyon uygulanmış ateş dikenini meyvelerinin elementsel analizleri (C, H, N ve S) yapıldı. Analizler İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Merkezi'ndeki LECO (CHNS-932) Elementsel Analiz Cihazı ile yapıldı. Ateş dikenini meyvesinin elementsel oksijen içeriği farktan hesaplanmıştır.

5.1.4. Fourier Transform Infrared (FTIR) Spektrumu

Ateş dikenini meyvesinin kimyasal yapısındaki fonksiyonel gruplarının belirlenmesi amacıyla FTIR spektrumu, Fırat Üniversitesi, Kimya Mühendisliği bölümü laboratuvarında ATI Unicam Mattson 1000 model FTIR spektrofotometresi cihazı kullanılarak yapıldı. Cihazın çalışması, kimyasal bağların spesifik frekans veya dalga boylarında kızılötesi enerjiyi absorblaması prensibine dayanmaktadır. 650 cm^{-1} ile 4000 cm^{-1} aralığında belirlenen absorban değerleri ve literatürde bunlara karşılık gelen fonksiyonel gruplar tespit edilerek, tüm numunelerin fonksiyonel grup dağılımları belirlenmiştir. Analizde kullanılan FTIR cihazı Şekil 5.5'te gösterilmiştir.



Şekil 5.5. FTIR cihazı

5.1.5. TGA Analizi

Ham ateş diken meyvesi ve 220, 250 ve 280°C sıcaklıklarda 60 dakika torrefaksiyon uygulanmış ateş diken meyvesinin termogravimetrik ve diferansiyel termogravimetrik (TGA, DTG) analizleri Erciyes Üniversitesi Teknoloji araştırma ve uygulama merkezinde HITACH marka STA 7300 model TGA cihazı ile gerçekleştirilmiştir. İnert gaz olarak azotun kullanıldığı çalışmada, 25-900°C sıcaklık aralığında 10°C/dk ısıtma hızında çalışılmıştır.

5.1.6. Isıl Değer Tayini

Ham ateş diken meyvesi ve torrefaksiyon işlemi uygulanmış ateş diken meyvesi örneklerinin üst ısı değerini belirlemek için JULIUS PETERS BERLİN adyabatik kalorimetresi kullanıldı. Kapsülün içerisine örnek tel ile birlikte yerleştirildi ve tartıldı. Kapalı sistem içinde ağırlıkları bilinen örneklerin yanması sonucunda açığa çıkan ısının neden olduğu sıcaklık yükselmesi beckmann termometresiyle tespit edildi. Örneklerin ısı değerleri (5.4) nolu eşitlik yardımıyla hesaplandı.

$$\text{Isıl Değer} = (2370,18 \cdot \Delta T - 4713 \times m_{\text{kap}} - 577,3 \times (m_{t0} - m_{td})) / m_{\text{örnek}} \quad (5.4)$$

Bu eşitlikte;

m_{kap} =Kapsül kütlesi, g

m_{t0} =Telin başlangıçtaki kütlesi, g

m_{td} =Telin yanma sonrası kütlesi, g

$m_{\text{örnek}}$ =Örnek kütlesi, g

ΔT = Beckmann termometresindeki sıcaklık yükselmesi, °C

Sıcaklığın 1°C derece yükselmesi için gereken ısı 2370.18 cal, 1 gram kapsülün yanması sonucu açığa çıkan ısı 4713 cal ve telin bir gramına karşılık gelen ısı değeri 577,3 cal'dir. Ayrıca üst ısı değeri ve alt ısı değeri dönüşümü (5.5) ve (5.6) nolu eşitlikler yardımıyla yapılmıştır.

$$\text{Alt ısı değeri (kJ/g)} = \text{Üst ısı değeri (kJ/g)} - 2,395.X_{H_2O} \quad (5.5)$$

$$X_{H_2O} = (g_{nem} + g_H \cdot 9) / g_{kömür} \quad (5.6)$$

Bu eşitlikte örnekteki nemden ileri gelen ve örneğin yanması sırasında oluşan suyun kütle kesri toplamı X_{H_2O} ile gösterilmiştir.

5.1.7. Örneklerin Kimyasal Bileşiminin ve Ekstrakte Edilebilir Materyal Miktarının Bulunması

Kimyasal bileşimin belirlenmesi için yaygın olarak kullanılan klasik yöntem alkali ile lignin ekstraksiyonu sonucu geriye kalan selülozun tayin edilmesidir. Ateş dikenini meyvesinin lignin oranı düşük olduğu için selülozu daha iyi kazanmak amacıyla alternatif bir yöntem uygulanmıştır. Kurutulmuş örnekler, küçük hazneli yatay bıçaklı bir elektrikli öğütücü kullanılarak öğütüldü ve -50 mesh altına elendi. -50 meshin altına elendikten sonra analizlerde kullanılmak üzere kilitli poşetlere konuldu. İlk olarak örneklerin ekstrakte edilebilir materyal miktarını bulmak için Soxhlet ekstraksiyonu uygulandı. Çözücü olarak ilk önce saf su kullanıldı. 1000 ml'lik balon içerisine 250 ml saf su konuldu. Deneye başlamadan önce, süzgeç kâğıdına öğütülmüş ham ateş dikenini meyvesi örneği yaklaşık 8,5 gram tartılıp, zımba yardımıyla kapatılarak Soxhlet ekstraktörünün ekstraksiyon bölmesine konuldu. Ekstraksiyon işlemine haznedeki berrak su gözlemlenene kadar devam edildi. Daha iyi çözünme gerçekleşmesi için kartuş, bir gece ekstraksiyon bölmesinde bekletildi. Daha sonra haznedeki örnek başka bir çözücü olan benzen ve etanol karışımı; (2:1,h/h) 200 ml benzen ve 100 ml etanol kullanılarak ekstraksiyon işlemi tekrar edildi. Bu şekilde, ham ateş dikenini meyvesi örneklerinin bünyesinde bulunan, adi çözücülerde çözünmeyen hidrofilik ve hidrofobik yapıdaki bileşenlerin bünnyeden uzaklaştırılması sağlandı. Bu işlemin sonunda selüloz, hemiselüloz ve ligninden ibaret bir ürün elde edilmiş oldu. Deney sonunda çözelti ayrı olarak buzdolabında saklanırken, ekstraksiyon kartuşu 105°C'lik etüvde 1 saatlik periyotlarla sabit tartıma gelene kadar kurutuldu ve sonra tartıldı. Böylece ham örnekte bulunan ekstrakte edilebilen maddenin yüzdesi hesaplandı.

Selüloz ve Hemiselüloz Miktarının Bulunması

Hazne içerisindeki örnek kurutulduktan sonra, ekstraksiyon düzeneği hazırlandı. Bu örnek 500 ml hacmindeki balon içerisine boşaltılıp üzerine 70 ml dioksan: su (96: 4, h: h) eklendi. Manyetik karıştırıcılı ısıtıcı ile sıcaklığı 85°C dolaylarında tutularak karıştırıldı bu şekilde iki saat ekstrakte edildi.

Ekstraksiyon işlemi tamamlandıktan sonra, katı kalıntı ve süzüntü süzgeç kâğıdı yardımıyla birbirinden ayrıldı. Süzüntü ayrı bir cam balonda toplandı ve S1 olarak adlandırıldı. Katı kalıntı ise ikinci kez tekrarlanacak olan ekstraksiyon işlemi için hazır hale getirildi. Katı kalıntı üzerine tekrar 70 ml dioksan su karışımı (96: 4, h: h) eklendi. 85°C de ve 2 saat boyunca karıştırma devam ettirilerek ekstraksiyon işlemine devam edildi. İşlem sona erdiğinde yine bir süzgeç kâğıdı yardımıyla süzüldü süzüntüler, S1 süzüntü balonu içerisinde birleştirilip katı örnek ayrıldı.

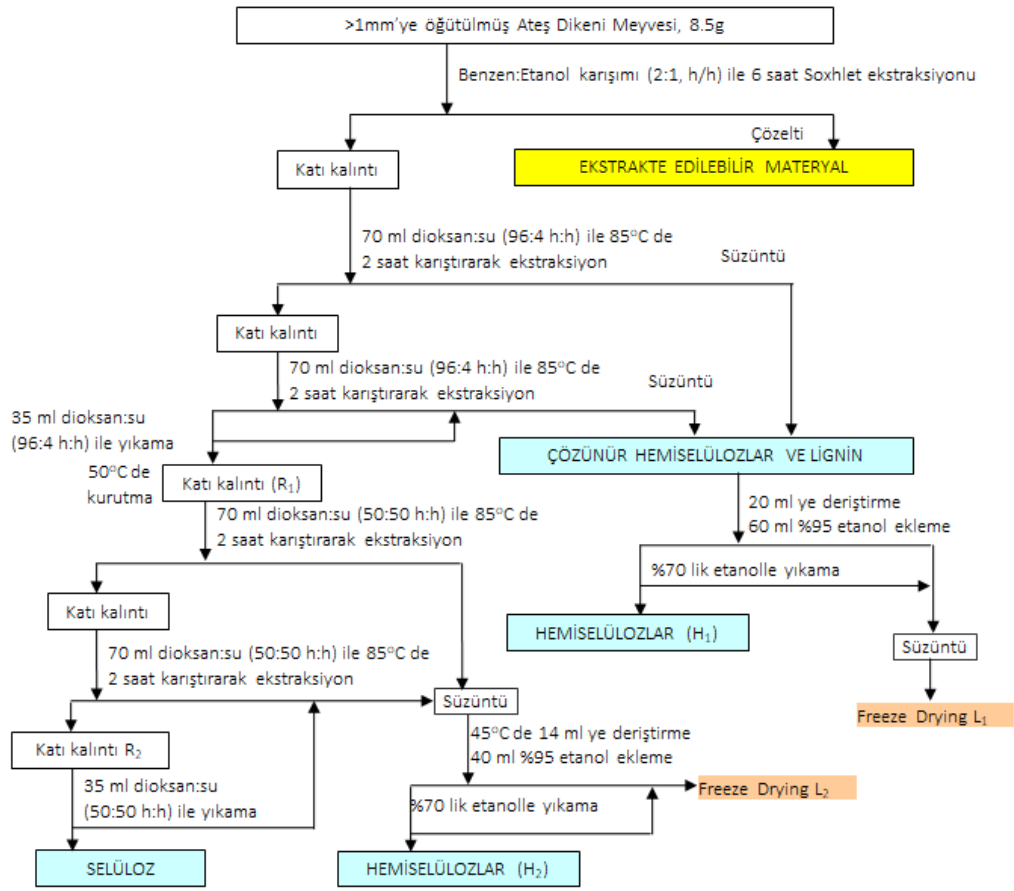
Katı kalıntı son olarak 35 ml dioksan su ile (96: 4, h: h) yıkandı. Yıkama çözeltisi de S1 süzüntü kabının içerisine dâhil edilerek 175 ml süzüntü elde edilmiş oldu. Bu süzüntüler cam bir erlen içerisine alındı. Isıtıcı manyetik karıştırıcı üzerinde 20 ml ye deriştirildi. Böylece dioksan su karışımı da geri kazanıldı. Elde edilen dioksan ve su daha sonraki deneylerde tekrar kullanıldı.

Elde edilen derişik çözeltiye 60 ml % 96'lık etanol eklendi. Oluşan çökelek mavi bant süzgeç kâğıdı yardımıyla süzüldü ve süzgeç kâğıdı üzerinde kalan katı kalıntı hemiselülozların ilk kısmı olarak kaydedildi. Bu hemiselülozlara H1 ismi verildi.

35 ml dioksan ve su ile yıkama işleminin ardından süzüntüden ayrılan katı kalıntı ise 50°C'lik etüvde 1 saat kurutulmaya bırakıldı. Kurutulan bu katı kalıntıya (R1) adı verildi. R1 katı kalıntısı bu şekilde ekstraksiyon işleminin ikinci basamağına hazır hale getirildi.

İkinci kısım ekstraksiyon işlemi için oran 70 ml (50: 50, h: h) dioksan ve su olarak belirlendi. R1 katı kalıntısı ekstraksiyon balonuna konulup içerisine 70 ml çözelti eklenerek ekstraksiyon işlemine başlandı. 85°C de 2 saat ekstraksiyon işlemi sürdürüldü. Ekstraksiyon işleminin ardından yine bir süzgeç kâğıdı yardımıyla katı kalıntı ve süzüntü birbirlerinden ayrıldı. Oluşturulan yeni süzüntü balonuna S2 adı verildi. Süzüntü saklanırken, katı kalıntı tekrar ekstraksiyon balonuna aktarıldı. Aynı oran kullanılarak ikinci kısım ekstraksiyon işlemi tekrarlandı. 85°C, 2 saat ve 70 ml (50: 50, h: h) koşullarına bağlı kalındı. Ekstraksiyon işleminin sonucunda katı kalıntı ayrılıp, oluşan yeni süzüntü de S2 süzüntü balonunda dahil edildi. Bu ekstraksiyon işleminin sonucunda oluşan katı kalıntıya da R2 ismi verildi. R2 son olarak 35 ml dioksan su çözeltisi ile (50: 50, h: h) yıkandı. Yıkama çözeltisi da, aynı S2 süzüntü balonuna eklendi. Sonunda R1 ve R2 katı kalıntıların birleşiminden oluşan bir selüloz katı kütlesi elde edildi.

S2 olarak adlandırılan süzüntüler 14 ml ye deriştirilmek suretiyle ikinci kısım hemiselülozlar olan H2 elde edilmesi amaçlandı. Deriştirme, 45°C de manyetik karıştırıcı kullanılarak gerçekleştirildi. 14 ml'ye deriştirilmiş olan, S2 süzüntüsüne 40 ml %96'lık etanol çözeltisi ilave edildi. Oluşan çökelek mavi bant süzgeç kâğıdı yardımıyla süzüldü ve süzgeç kâğıdı üzerinde kalan katı kalıntı bu kez H2 hemiselülozlarını oluşturdu. Toplam hemiselüloz miktarı bu şekilde iki hemiselüloz süzüntüsü sonucu elde edilen katı kalıntıların toplamından oluşturuldu. H1 ve H2 hemiselülozlarının katı kalıntılarından ayrılan süzüntüleri lignin tayini için kullanılmak üzere saklandı. Örneklerdeki lignin oranı 100'de farktan hesaplandı. Örneklerin kimyasal bileşiminde kullanılan akım şeması Şekil 5.6'da gösterilmiştir.



Şekil 5.6. Ateş dikenii meyvesinin kimyasal bileşiminin analizinde uygulanan işlemlerin akım şeması [95]

5.2. Deneylerin Yapılışı

5.2.1. Deney Düzenegi

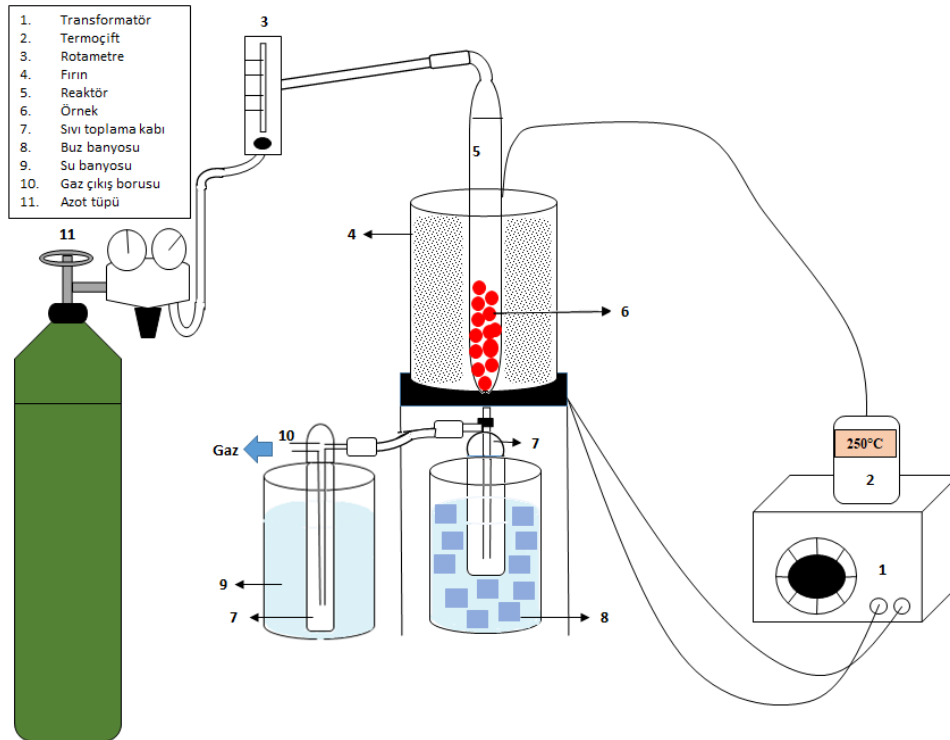
Deneylerde Şekil 5.7’de görülen ve akım şeması Şekil 5.8’de gösterilen deney düzeneği kullanılmıştır. Bu düzende silindirik dikey bir ısıtma kamarası bulunmaktadır. Fırına dikey şekilde yerleştirilen reaktörün üst kısmında 29/32 ölçüsünde rodajlı cam bir adaptör bulunmaktadır. Bu adaptör ile sisteme üstten azot girişi yapılmıştır. Fırının sıcaklık kontrolü, değişik voltaj transformatörü (variak) kullanılarak yapılmıştır. Fırın ile variak arasında bulunan sıcaklık ölçüm cihazı ile çalışılmak istenen sıcaklık belirlenmiştir. Bu amaçla fırın içerisinde ortalama sıcaklığı temsil eden bölgeye bir K tipi termocift yerleştirildi.

Torrefaksiyon sırasında oluşan sıvı ürünü toplayabilmek için rodajlı cam sıvı ürün toplama kabı kullanıldı. Sıvı ürün Şekilde 5.7’de görüldüğü gibi iki tuzaklı bir düzende toplandı. Bu sayede ilk tuzakta yoğunlaşamayan sıvı ürünlerin ikinci tuzakta yoğunlaşması sağlandı. İki sıvı ürün toplama kabı birbirine silikon hortumu ile Şekil 5.7’de görüldüğü gibi bağlandı. Birinci sıvı

ürün toplama kabı, buz banyosu içerisine konuldu. İkinci sıvı ürün toplama kabı ise CO ve CO₂ gibi gazların yoğunlaşan sıvı ürün içerisinde çözünmesini engellemek amacıyla sadece su banyosu içerisine konuldu. Deneylerde kullanılan düzeneği Şekil 5.7’de verilmiştir.



Şekil 5.7. Deney düzeneği



Şekil 5.8. Deney düzeneği akım şeması

5.2.2. Deneylerin yapılışı

Torrefaksiyon deneyleri öncesinde boş reaktör, sıvı ürün toplama kabı ve sıvı ürünün konacağı cam örnek tüpü kapağı ile birlikte tartıldı. Reaktör içerisine 10 gram civarında ateş diken meyvesi örnekleri konuldu. Bu miktar 170-180 adete karşılık gelmektedir. Reaktör tekrar tartıldı. Reaktör, fırın içerisine dikey şekilde yerleştirilip üst kısmın cam adaptörü takıldı. Alt kısmın sıvı ürün toplama kabı ile bağlantısı yapıldı. Sıvı ürün toplama kabı buz banyosuna yerleştirilip bir silikon hortumla ikinci bir sıvı ürün toplama kabı ile birleştirildi. Sistem ısıtılmaya başlanmadan önce içerisinden 200 ml/dk debi ile azot gazı geçirildi. Sonra sistem ısıtılmaya başlandı. Bu sırada sıcaklık sürekli olarak gözlendi. Sistem, 15 dakika içinde istenilen sıcaklığa ulaşıncaya bu sıcaklıkta kalması sağlandı. Kalma süresi kadar bu sıcaklıkta bekletildikten sonra ısıtıcı kapatıldı. Reaktör fırın içerisinden çıkartılıp soğumaya bırakıldı. Soğuma esnasında azot gazı geçişi devam ettirildi. Reaktör sıcaklığı oda sıcaklığına düştükten sonra üst kısmındaki adaptör çıkarıldı ve katı ürün (char) ile birlikte tartıldı. Katı ürün reaktörden çıkarılarak kilitli poşetlere konuldu. Katı ürün (%KÜ) verimi (5.7) nolu eşitlikle hesaplandı. Burada katı ürün deney sonrası reaktörün ağırlığı ile boş reaktörün ağırlığının farkını göstermektedir.

$$\%KÜ = \frac{\text{Katı ürün (g)}}{\text{Reaktöre beslenen toplam hammadde (g)}} * 100 \quad (5.7)$$

Sıvı ürün verimini belirlemek için, buz banyosu içerisindeki sıvı ürün toplama kabı oda koşullarına gelene kadar bekletildi. Tartılıp ağırlığı kaydedildi. Reaktör içerisinde ve bağlantı borularında kalan sıvı ürünü de toplayabilmek için, 1,4 tetrahidrofuran çözücüsü kullanıldı. Bu sayede daha önceden ağırlığı bilinen örnek toplama kabı içerisinde sıvı ürün+çözücü biriktirilmiş oldu. Daha sonra örnek toplama kabı tartıldı ve ağırlığı kaydedildi. Örnek tüpü içerisinde bulunan sıvı ürün+çözücüden 1 ml'lik pipet ile temsili örnek alınıp, boş ağırlığı bilinen alüminyum kap içerisine boşaltıldı. Oda koşullarında bir süre bekletildikten sonra çözücü buharlaştırılarak kalan sıvı ürünün ağırlığı kaydedildi. Yüzde sıvı ürün (%SÜ) verimi (5.8) nolu eşitlikle hesaplandı.

$$\%SÜ = \frac{\text{Sıvı ürün miktarı (g)}}{\text{Reaktöre beslenen toplam hammadde (g)}} * 100 \quad (5.8)$$

Burada sıvı ürün miktarı deney sonrası reaktörde bulunan sıvı ürün miktarı, birinci soğutucudaki sıvı ürün miktarı ve ikinci soğutucudaki sıvı ürün miktarının toplamını göstermektedir. Torrefaksiyon sonucunda reaktör içerisindeki sıvı ürünler Tetrahidrofuran ile ekstrakte edilmek suretiyle uzaklaştırılmış ve teflon kapaklı cam tüplere konularak buzdolabında saklanmıştır. Gaz ürün verimi ise daha önceden hesaplanmış olan katı ve sıvı ürün verim yüzdeleri toplamının 100'den çıkartılması ile bulundu. Torrefaksiyon sırasında sıcaklık ve kalma süresinin ürün verimleri üzerindeki etkisi incelendi.

5.2.3. Deneylerde kullanılan ateş dikeni meyvelerinin ortalama tane büyüklüğünün bulunması

Kurutulmuş ateş dikeni meyvelerinin ayrı ayrı dik iki ölçüm doğrultusundaki feret çapları bir dijital kumpas ile ölçüldükten sonra ağırlıkları tartıldı. Tanelerin büyüklüğüne karşı miktar kesirlerini değişik şekillerde gösteren dağılım toplamı ve dağılım yoğunluğu eğrileri çizilerek ateş dikeni meyvelerinin ortalama tane büyüklüğü hesaplandı (EK-1). Aynı işlemler torrefaksiyon uygulanan ateş dikeni meyveleri için de gerçekleştirildi. Her bir tanenin ortalama feret çapı ve tüm taneler için ortalama çap aşağıdaki (5.9) ve (5.10) nolu eşitliklerden hesaplanmıştır.

$$Feret\ Çapı = \frac{2}{\pi} * (F1 + F2) \quad (5.9)$$

Bu eşitlikte;

F1: Bir tanenin dikey olarak ölçülen feret çapı (mm)

F2: Bir tanenin yatay olarak ölçülen feret çapı (mm)

$$Ortalama\ Çap = \frac{1}{\sum \frac{Kütle\ Kesri}{Feret\ Çapı}} \quad (5.10)$$

Bu eşitlikte kütle kesri bir tanenin kütesinin tanelerin toplam kütesine oranını göstermektedir.

6. DENEY SONUÇLARI VE YORUM

6.1. Deneylerde Kullanılan Havada Kurutulmuş Ateş Dikeni Meyvesinin Özellikleri

Torrefaksiyon deneylerinde kullanılan havada kurutulmuş ateş dikeni meyvesinin bütün halinin, çekirdeğinin ve et kısmının kısa analiz sonuçları Tablo 6.1’de gösterilmektedir.

Tablo 6.1. Havada kurutulmuş ateş dikeni meyvesinin kısa analiz sonuçları

Numune	Nem	Kül	Uçucu Madde	Sabit Karbon*
Bütün	3,14	4,3	81,11	11,45
Çekirdek		3,2	79,42	14,24
Et		4,6	82,67	9,59

Tabloda görüldüğü gibi ateş dikeni meyvesinin çekirdek kısmının sabit karbon oranı et kısmına göre belirgin şekilde yüksektir. Çekirdeğin kül oranı ve uçucu madde oranı et kısmına göre düşüktür. Buna bağlı olarak meyvenin bütün halinin sabit karbon oranı beklendiği gibi bu iki kısmın arasında bir değer almaktadır. Literatürde [96] sert bir odun türü sayılan kavak odununun kül oranı %3,88, uçucu madde ve sabit karbon oranları sırasıyla %75 ve %25 olarak bildirilmektedir. Görüldüğü gibi ateş dikeni meyvesinin uçucu madde oranı lignoselülozik bir biyokütle olan kavak odununa göre belirgin şekilde yüksektir. Buna karşılık sabit karbon oranı büyük ölçüde daha düşüktür. Bu da ateş dikeni meyvesinin bilinen lignoselülozik maddelerden belirgin şekilde farklı olabileceği anlamına gelmektedir.

Havada kurutulmuş ateş dikeni meyvesinin elementsel analiz sonuçları Tablo 6.2’de gösterilmektedir. Yüzde oksijen miktarı farktan hesaplanmıştır.

Tablo 6.2. Havada kurutulmuş ateş dikeni meyvesinin kesin analiz sonuçları

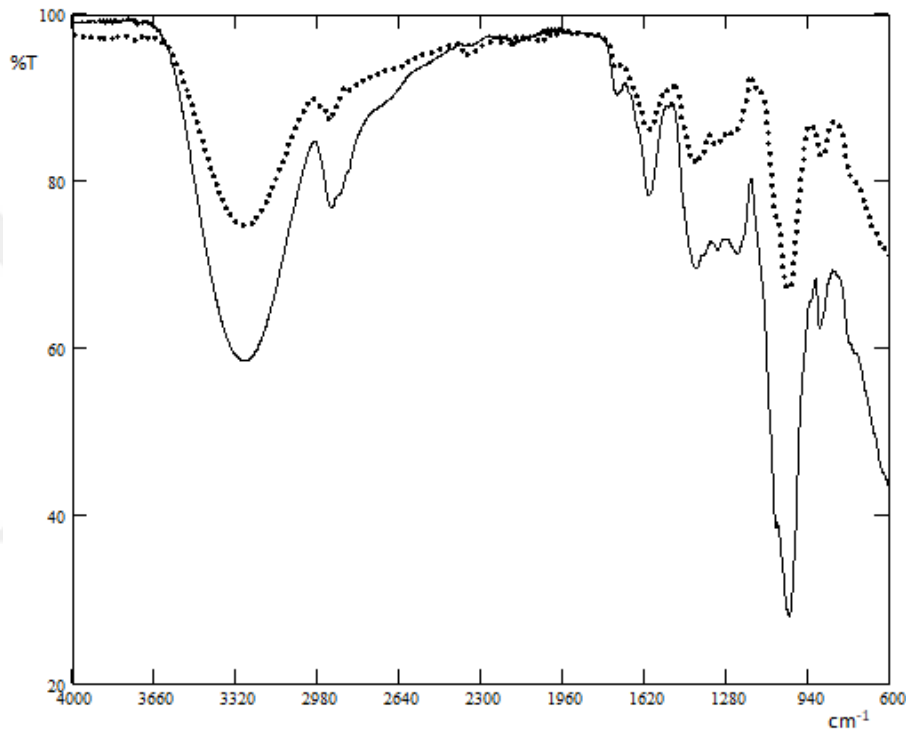
Örnek	%C	%H	%N	%S	%O*
Etli kısım	39,46	6,550	0,425	0,030	53,54
Çekirdek kısım	36,10	4,645	2,003	0,099	57,15
Bütün	38,74	6,027	0,900	0,051	54,28

Tabloda görüldüğü gibi meyvenin etli kısmının C ve H yüzdesi çekirdek kısmından az da olsa yüksektir. Meyvenin çekirdek kısmının elementsel bileşimindeki azot oranı et kısmına göre daha yüksektir. Oksijen oranının %50’nin üstünde olduğu görülmektedir. Kuru odunun elementsel analizi; yaklaşık olarak %49 - 51 C, %5,9 - 6,2 H, %43-45 O, %0,2 - 0,4 N şeklinde olduğu bilinmektedir [18]. Ateş dikeni meyvesi ve kuru odunun elementsel analizi karşılaştırıldığında H

ve N oranlarının yaklaşık benzer olduğu fakat C oranının oduna göre çok daha düşük buna karşılık O oranının belirgin şekilde daha yüksek olduğu görülmektedir.

6.1.1. Ateş Dikeni Meyvesinin FTIR Spektrumu

Ham ateş dikeni meyvesinin et kısmı ve çekirdeğinin fonksiyonel gruplarını belirlemek amacıyla FTIR spektrumu alınmıştır ve sonuçları Şekil 6.1’de gösterilmektedir.



Şekil 6.1. Ateş dikeni meyvesi et (düz çizgi) ve çekirdek (kesikli nokta) kısmı FTIR spektrumu

Ateş dikeni meyvesinin FTIR spektrumunda 3330 cm^{-1} 'deki kuvvetli band O-H gerilme titreşimi olup karbonhidratlar ve polifenollerin varlığını gösterir. Bu bölgedeki bandın şiddeti ham ateş dikeni meyvesinin et kısmında çekirdek kısmına göre daha fazladır. Bundan dolayı çekirdek kısmında yapıda daha az hidroksil grubunun bulunduğu söylenebilir. 2930 cm^{-1} 'deki orta şiddetteki band C-H gerilme titreşimi bandı alifatik yapılara işaret etmektedir. Maksimumu 2340 cm^{-1} olan $2400\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki zayıf bandlar konjuge C=C gerilme ve C≡C gerilme titreşimlerini göstermektedir ve başlıca aromatik yapılara işaret etmektedir. Bu bandların çekirdekte daha güçlü bulunması lignin varlığına işaret edebilir. 1714 cm^{-1} 'deki band HC=O gerilme titreşimi olup yağ asidi esterleri varlığını göstermektedir. 1610 cm^{-1} bandı aromatik C-C veya C=C gerilme modlarını veya C=O amid I gruplarına işaret etmektedir. Maksimumu 1421 cm^{-1} 'de görülen $1500\text{-}1350\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki aromatik halka titreşimleri yine ligninin varlığına işaret etmektedir ve ayrıca -C-O-H

düzlem içi eğilme titreşimlerini göstermektedir. Maksimumu 1323 ve 1241 cm^{-1} olan 1400-1200 cm^{-1} aralığındaki band C-O gerilme veya C-N amid III gruplarına işaret etmektedir. Maksimumu 1010 cm^{-1} olan 1100-1000 cm^{-1} aralığındaki C-O eğilme titreşimi karbonhidrat varlığını göstermektedir. Ayrıca SiO_2 , C-OH ve O-CH₃ gerilmelerini göstermektedir. Maksimumu 892 cm^{-1} olan 950-850 cm^{-1} bandı -C=O eğilme bölgesi inorganik yapıların varlığını göstermektedir.

6.1.2. Ateş Dikeni Meyvesinin Bileşim Analizi Sonuçları

Ateş dikeni meyvesinin su, benzen+etanol ve dioksan+su karışımlarıyla soxhlet ekstraksiyonu sonucu elde edilen kimyasal bileşimi Tablo 6.3'te verilmiştir.

Tablo 6.3. Ateş dikeni meyvesinin bileşimi

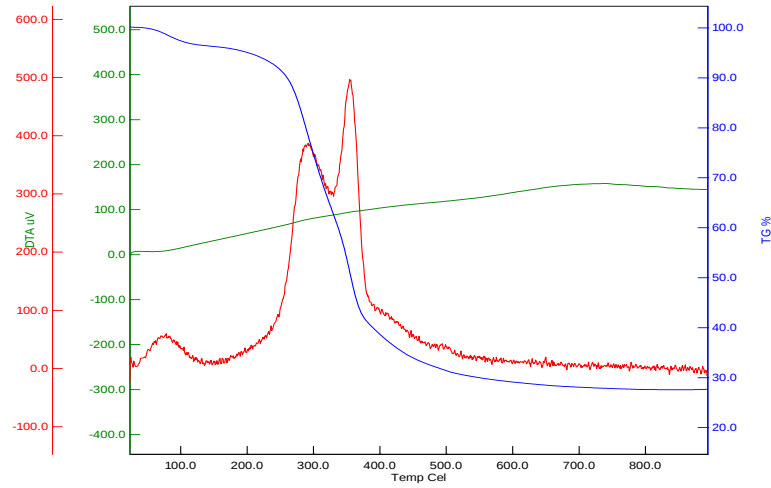
Bileşim Analizi	
Bileşen	Ağırlık ortalaması (%)
Suda çözünenler	61,52
Benzen+etanolde çözünenler	3,37
Selüloz	31,34
Hemiselüloz	0,36
Lignin*	3,41

*Farktan hesaplanmıştır.

Tabloda da görüldüğü gibi ateş dikeni meyvesinin yaklaşık %65'i şeker gibi çözünebilir kimyasal yapılardan oluşmaktadır. Yapıdaki hemiselüloz oranı yok denecek kadar düşüktür. Odunun yapısı yaklaşık olarak %40 - 50 selüloz, %15 - 30 ligninden ve %15 - 25 hemiselülozdan oluşur [18]. Görüldüğü gibi ateş dikeni meyvesinin selüloz, hemiselüloz ve lignin oranları lignoselülozik materyallere göre çok azdır. Bundan dolayı ateş dikeni meyvesi bilinen lignoselülozik materyallerden oldukça farklıdır.

6.1.3. Ateş Dikeni Meyvesinin TGA sonuçları

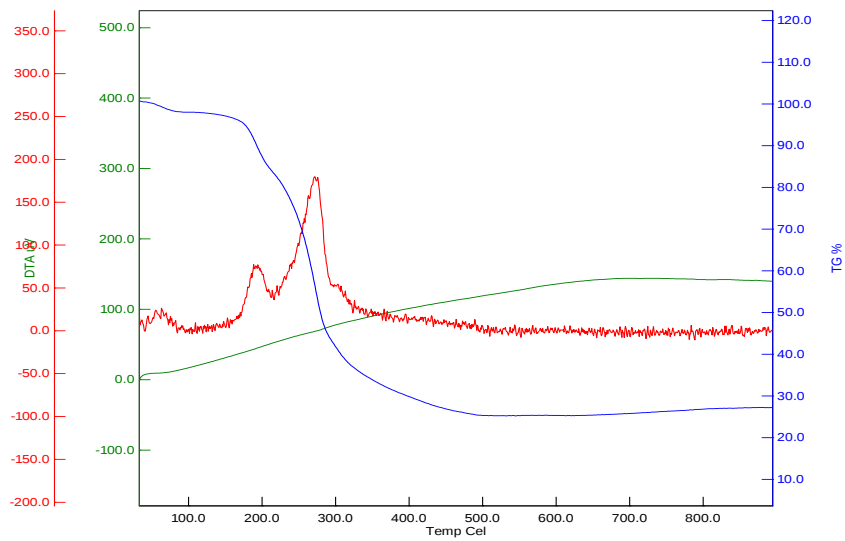
Biyokütledeki selüloz, hemiselüloz ve ligninin ısı kararlılıkları farklı olduğundan parçalanmaları farklı sıcaklık bölgelerinde meydana gelmektedir. Bu nedenle torrefaksiyon süresince biyokütlenin yapısındaki değişimler TGA ve DTG eğrilerinden belirlenebilir. Ham ateş dikeni meyvesinin çekirdek ve et kısmının TGA ve DTG eğrileri Şekil 6.2 ve Şekil 6.3'te gösterilmiştir.



Şekil 6.2. Ateş dikenı meyvesinin çekirdeğinin TGA ve DTG eğrileri

Şekil 6.2'deki eğrilerden görüldüğü gibi ilk belirgin ağırlık kaybı eğrisinde 50-110°C arasındaki bölgedeki kayıp nem kaybı olarak yorumlanabilir. Bundan sonra özellikle 270-360°C arasındaki ağırlık kaybı dikkat çekmektedir. Bilindiği gibi hemiselülozlar 200-260°C'de, selüloz 300-360°C'de ve lignin de 280-500°C'de bozunmaktadır [24, 56, 97]. Bu bölgede başlıca hemiselülozların ve kısmen de selülozun bozunduğu söylenebilir. Ağırlık kaybının görüldüğü diğer bölge ise eğimi daha düşük olan 370-510°C aralığı olduğu görülmektedir. Bu bölgede lignin bozunduğu söylenebilir.

520°C'nin üzerindeki sıcaklıkta ateş dikenı meyvesi bozunmaya devam etmekte ve 900°C'ye ulaştığında geride meyvenin %27,67'si kalmıştır.



Şekil 6.3. Ateş dikenı meyvesinin et kısmının TGA ve DTG eğrileri

Şekil 6.3'ten görüldüğü üzere, 50-160°C arasındaki ilk belirgin ağırlık kaybı nem kaybı olarak yorumlanabilir. Ayrıca 180-210°C arasında yapıdan uzaklaşan bileşiklerin basit şekerler olduğu söylenebilir. 220-280°C arasındaki ağırlık kaybının da yine şekerlerden dolayı ortaya çıktığı söylenebilir. Bu da ateş diken meyvesinin etli kısmında çok az hemiselüloz ve lignin bulunduğu anlamına gelmektedir. Diğer bir ağırlık kaybı bölgesinin de 300-480°C arası olduğu görülmektedir. Burada etli kısımdaki selülozun ve çok az orandaki ligninin bozulduğu söylenebilir.

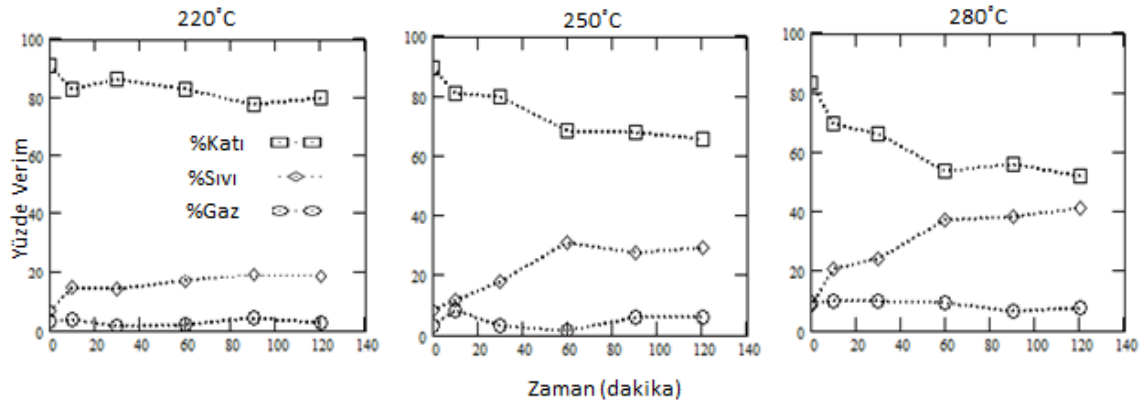
500°C'nin üzerindeki sıcaklıkta ateş diken meyvesi bozunmaya devam etmekte ve 900°C'ye ulaştığında geride meyvenin %27,18'i kalmıştır.

6.2. Ateş Dikeni Meyvesinin Torrefaksiyon Sonuçları

Ateş diken meyvesinin torrefaksiyonunda sıcaklığın ve zamanın etkisini belirlemek için 220, 250 ve 280°C sıcaklıklarda 200 ml/dk azot gazı altında 0, 10, 30, 60, 90 ve 120 dakika yürütülen deneyler sonucu elde edilen ürünlerin verimleri Tablo 6.4'te verilmektedir ayrıca bu değişimler Şekil 6.4'te gösterilmektedir. Ürün verimlerinin bulunmasındaki deneysel hataları ortaya koymak üzere 220°C sıcaklıkta 30 dakika işlem görmüş ateş diken meyvesiyle yapılan 7 deney esas alınmıştır. Bu deneylerin sonuçları katı, sıvı ve gaz ürün verimlerinin yüzde standart sapmasının sırasıyla 0,64, 1,30 ve 1,50 olduğunu göstermiştir.

Tablo 6.4. Ateş diken meyvesinin sıcaklık ve süreye göre katı, sıvı ve gaz ürün verimi

Sıcaklık (°C)	Kalma zamanı (dakika)	% Verim (ağırlıkça)		
		Katı Ürün	Sıvı Ürün	Gaz Ürün
220	0	90,48	6,40	3,12
	10	82,19	14,15	3,66
	30	85,70	13,39	0,91
	60	82,23	16,28	1,49
	90	77,26	18,56	4,18
	120	79,78	18,19	2,03
250	0	89,40	7,68	2,92
	10	80,70	11,19	8,11
	30	79,50	17,60	2,90
	60	68,38	30,69	0,93
	90	67,34	27,10	5,56
	120	65,35	28,71	5,94
280	0	82,83	8,22	8,95
	10	69,46	20,66	9,88
	30	66,10	24,13	9,77
	60	53,60	37,16	9,24
	90	55,69	38,33	5,98
	120	51,43	41,18	7,39



Şekil 6.4. Ateş dikenli meyvesinin torrefaksiyonunda çeşitli sıcaklıklarda ürün verimlerinin zamanla değişimi

Şekil 6.4'te görüldüğü gibi çalışma sıcaklığına ulaşınca kadar ateş dikenli meyvesinde kayda değer kimyasal bozunmaların meydana çıktığı söylenebilir. Zaman ilerledikçe katı ürün veriminin az da olsa azaldığı görülmektedir. İlk 60 dakika boyunca, katı ürün verimi azalırken, sıvı ürün verimi sürekli artmıştır. Gaz ürün verimi katı ve sıvı ürün verimlerine paralel şekilde değişmektedir. 90 ve 120. dakikalarda katı ürün ve sıvı ürün verimlerinin zamanla değişmediği görülmektedir.

250°C de 60. dakikaya kadar katı ürün veriminin sürekli olarak azaldığı buna karşılık sıvı ürün veriminin arttığı görülmektedir. Bu da 60 dk'ya kadar difüzyon etkisinin devam ettiğini sonra bu etkinin kaybolduğu göstermektedir. Gaz ürün verimi de görüldüğü gibi 90. dakikadan sonra bir değişim gözlemlenmemiştir. Katı ürün verimleri 220°C ye göre daha düşüktür buna karşılık sıvı ürün verimi de artmıştır. Gaz ürün verimleri 220°C dekine göre çok farklı değildir.

280°C de ilk 60 dakikada katı ürün verimi azalmakta sonra fazla değişmemektedir. Buna karşın sıvı ürün verimi düşük de olsa artmaktadır. Gaz ürün veriminde ise çok az bir düşüş gözlenmiştir. 280°C'de bozunma çabuk gerçekleşiyor bunu da gaz verimi göstermektedir.

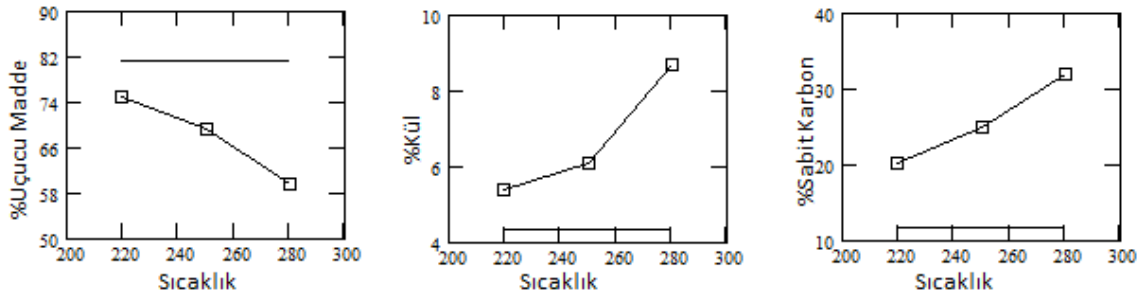
6.2.1. Torrefiye Ateş Dikenli Meyvelerinin Kısa Analizi

Üç sıcaklıkta 60 dakika torrefaksiyon uygulanmış ateş dikenli meyvesi örneklerinin kısa analizi sonuçları Tablo 6.5'te ve bu sonuçların sıcaklıkla değişimi Şekil 6.5'te gösterilmektedir.

Tablo 6.5. 60 dakika süreyle torrefiye ateş diken meyvesinin kısa analiz sonuçlarının torrefaksiyon sıcaklığı ile değişimi

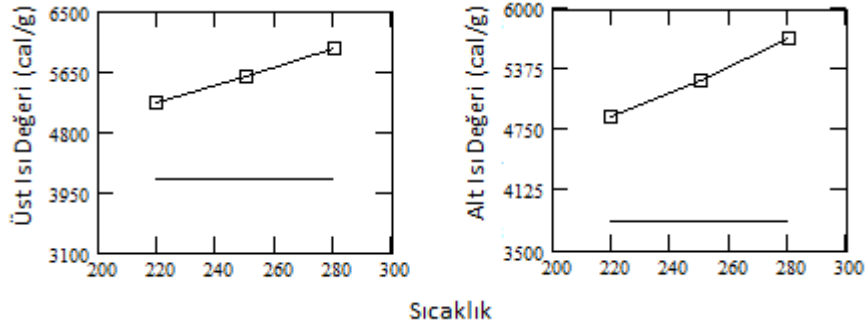
Örnek	Katı Ürün Verimi	Uçucu Madde	Kül	Sabit Karbon*	Üst Isı Değeri (cal/g)	Alt Isı Değeri (cal/g)	Enerji Verimi
Ham	100	81,11	4,30	11,45	4112	3783	100
220°C'de torrefiye	82,23	74,76	5,34	19,90	5205	4872	105
250°C'de torrefiye	68,38	69,16	6,05	24,79	5552	5257	95,02
280°C'de torrefiye	53,60	59,50	8,67	31,83	5961	5680	80,48

Tablo 6.5'ten görüldüğü gibi uçucu madde oranı torrefaksiyon sıcaklığıyla azalmaktadır. Kül ve sabit karbon oranının da bu azalmaya paralel olarak arttığı görülmektedir. Kül oranının sıcaklıkla artmasının nedeni mineral maddelerin değişime uğramadan torrefiye üründe kalmış olmasıdır.



Şekil 6.5. 60 dakikalık torrefaksiyon sonrası kısa analiz sonuçlarının sıcaklıkla değişimi

Şekil 6.5'teki grafikte görülen düz çizgi ham ateş diken meyvesinin ilgili grafikteki yerini göstermektedir. Buna göre uçucu madde oranının torrefaksiyon şiddetiyle azaldığı, kül ve sabit karbon oranının arttığı görülmektedir. Ham ateş diken meyvesinin uçucu madde oranı torrefiye ürünlere göre yüksektir. Buna karşılık olarak ham ateş diken meyvesinin kül ve sabit karbon oranı torrefiye ürünlere göre oldukça düşüktür. Torrefaksiyon sonucu nem ve uçucu bileşenlerin bir kısmının yapıdan uzaklaştığı söylenebilir. Torrefaksiyon şiddeti arttıkça kül ve sabit karbon oranı artmıştır. Kül oranının artmasının sebebi ateş diken meyvesinin torrefaksiyonu sonucu miktarının azalmasından dolayı olduğu belirgindir. Bu da torrefaksiyon sırasında ateş dikenin meyvesindeki minerallerin fazla bir değişime uğramadığını göstermektedir. Sabit karbon oranının artmasının sebebi ise uçucu madde miktarının azalmasından dolayıdır. Üst ısı değerlerinin sıcaklıkla değişimi Şekil 6.6'da gösterilmiştir.



Şekil 6.6. 60 dakikalık torrefaksiyon sonrası ateş dikenı meyvesinin üst ve alt ısı değerinin sıcaklıkla değışimi

Torrefaksiyondan elde edilen biyokömürün ısı değerin torrefaksiyon sıcaklığıyla arttığı görülmektedir. Şekil 6.6'daki grafikteki düz çizgi ham ateş dikenı meyvesinin ısı değeri karşılık gelmektedir. Torrefiye edilmiş ateş dikenı meyvesinin enerji veriminin sıcaklıkla azaldığı görülmektedir. Torrefiye ateş dikenı meyvelerinden en yüksek enerji verimine sahip olana 220°C'de torrefiye olan üründür. Tablo 6.6'da çeşitli yakıtların alt ve üst ısı değeri verilmektedir [98].

Tablo 6.6. Çeşitli yakıtların alt ve üst ısı değeri [98]

Yakıt	Üst Isı Değeri (cal/g)	Alt Isı Değeri (cal/g)
Odun	4750	4400
Turba	5600	5300
Linyit	6800	6550
Esmer Kömür	7000	6700
Antrasit	8460	8400

Tablo 6.6'da görüldüğü üzere, ham ateş dikenı meyvesinin ısı değeri bu yakıtların ısı değerlerinden düşüktür. Ancak torrefiye ateş dikenı meyvelerinin ısı değeri bu yakıtlardan turba'ya yakın olduğu görülmektedir. Ayrıca torrefiye edilmiş bazı biyokütlelerin ısı değeri ve enerji verimleri Tablo 6.7'de gösterilmektedir [99, 100].

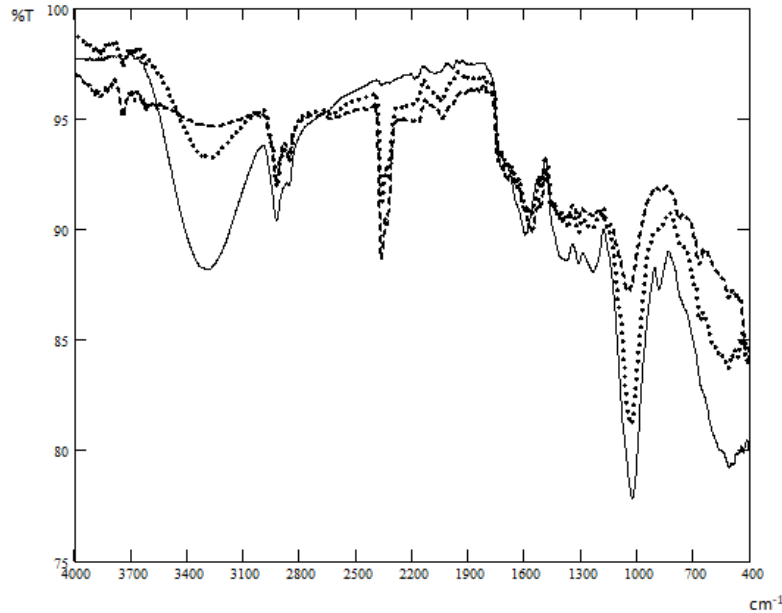
Tablo 6.7. Bazı biyokütle türleri için uygulanan torrefaksiyon işlemi ile yapılan çalışmalar [99, 100]

Biyokütle	Zaman(dk)	Sıcaklık(°C)	Üst Isı Değeri (cal/g)	Enerji Verimi
Çam odunu	60	250	4428	94.37
	60	280	4976	93.90
Çekirdek kabuğu	60	220	4509	73.80
Antep Fıstık kabuğu	60	250	3911	81.02

Tablo 6.7’den görüleceği üzere, 220°C sıcaklıkta 60 dakika torrefiye olmuş çekirdek kabuğu ile aynı şartlarda torrefiye olmuş ateş dikeni meyvesinin üst ısı değeri ve enerji verimi karşılaştırıldığında torrefiye ateş dikeni meyvesinin bu sıcaklıkta enerji verimi ve üst ısı değerinin daha yüksek olduğu görülmektedir. 250°C sıcaklıkta 60 dakika torrefiye olmuş biyokütle örneklerinden çamın enerji verimi aynı şartlardaki ateş dikeni meyvesi örneği ile hemen hemen aynıdır. Buna karşın çamın üst ısı değeri daha düşüktür. Aynı şartlarda olan bir diğer örnek ise fıstık kabuğudur. Fıstık kabuğunun enerji verimi ve üst ısı değeri ateş dikeni meyvesinden oldukça düşük olduğu görülmektedir. 280°C sıcaklıkta 60 dakika torrefiye olmuş çam örneğinin enerji veriminin aynı şartlarda ateş dikeni meyvesine yakın, buna karşın üst ısı değerinin çok düşük olduğu görülmektedir. Bu veriler karşılaştırıldığında torrefiye olmuş ateş dikeni meyvesinin üst ısı değerleri diğer biyokütle örneklerinin ısı değerlerinden yüksektir. Enerji verimi yönünden ateş dikeni meyvesine en yakın olan biyokütle örneğinin çam olduğu görülmektedir.

6.2.2. Torrefiye Ateş Dikeni Meyvelerinin FTIR Analizi

220, 250 ve 280°C sıcaklıklarda 60 dakika torrefiye olmuş ateş dikeni meyvesinin fonksiyonel gruplarını belirlemek amacıyla FTIR spektrumu alınmış ve sonuçları Şekil 6.7’de gösterilmektedir.



Şekil 6.7. 220, 250 ve 280°C sıcaklıklarda 60 dakika torrefiye olmuş Ateş dikeni meyvesinin FTIR spektrumu

Şekil 6.7’deki düz çizgi 220°C sıcaklıkta torrefiye olmuş ateş dikeni meyvelerinin, noktalar şeklindeki çizgi 250°C sıcaklıkta torrefiye olmuş ateş dikeni meyvelerinin ve kesikli çizgi 280°C

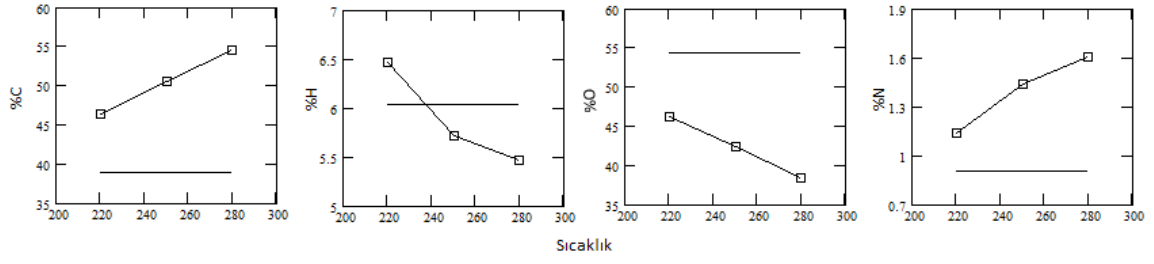
sıcaklıkta torrefiye olmuş ateş dikeni meyvelerine ait FTIR spektrumlarıdır. Maksimumu 3870 ve 3750 cm^{-1} olan 3900-3600 cm^{-1} aralığındaki zayıf iki band aromatik C-H gerilme titreşimine işaret etmektedir. Bu aralıkta görülen band 220°C sıcaklıkta torrefiye edilmiş meyvenin FTIR spektrumunda görülmemektedir. Ayrıca bu band 280°C’de torrefiye edilmiş meyvenin spektrumunda daha güçlüdür. 3400-3100 cm^{-1} aralığında maksimumu 3310 cm^{-1} olan kuvvetli band O-H gerilme titreşimi bandıdır. Bu band 220°C’de çok güçlü olmakla birlikte, torrefaksiyon sıcaklığı arttıkça zayıflama görülmektedir. Bundan dolayı torrefaksiyon şiddeti arttıkça daha fazla hidroksil grubunun yapıdan uzaklaştığı söylenebilir. 2933 cm^{-1} ’deki bandın şiddeti torrefaksiyon sıcaklığıyla artmıştır. Bu band alifatik C-H ve CH_2 gerilme titreşimlerine işaret etmektedir. Bu bölgede 280°C’de torrefiye edilmiş meyvenin bandı diğerlerinden daha kuvvetlidir. Maksimumu 2354 cm^{-1} olan 2400-2300 cm^{-1} aralığındaki band $\text{C}=\text{N}$, $\text{C}\equiv\text{C}$ ve $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ gerilme titreşimlerini göstermektedir. Sıcaklık arttıkça birden fazla kimyasal bağla birbirine bağlanmış C atomlarının arttığına işaret etmektedir. 250 ve 280°C’de torrefiye edilmiş meyvenin bu bölgedeki bandlarının daha güçlü olması bunu doğrulamaktadır. Maksimumu 2048 cm^{-1} olan 2100-2000 cm^{-1} aralığındaki band konjuge $\text{C}=\text{C}$ gerilme titreşimlerini göstermektedir. Burada 220°C’de torrefiye edilmiş meyvenin bandın daha zayıf olduğunu söylemek mümkündür. 1750-1520 cm^{-1} aralığında maksimumu 1607 cm^{-1} olan band aromatik C-C, $\text{C}=\text{C}$ iskelet eğilme modları olup $\text{C}=\text{O}$ amid I varlığına da işaret etmektedir. Maksimumu 1244 cm^{-1} ve 1033 cm^{-1} olan 1250-950 cm^{-1} ’deki kuvvetli band C-O eğilme titreşimi olup karbonhidratlara işaret etmektedir. Üç sıcaklıkta da şiddetli olan bu bandlar için torrefaksiyon sonucu geride hala karbonhidrat yapılarının büyük ölçüde kaldığı söylenebilir.

6.2.3.Elementsel analiz sonuçları

60 dakika süreyle torrefaksiyon uygulanmış ateş dikeni meyvesi örneklerinin elementsel analiz sonuçları Tablo 6.8’de verilmektedir. Bu değişimler aynı zamanda Şekil 6.8’de de gösterilmektedir. Bu şekillerdeki düz çizgiler ham ateş dikeni meyvesinin grafikteki yerini belirtmek için konulmuştur.

Tablo 6.8. 220, 250 ve 280°C sıcaklıklarda 60 dakika torrefiye olmuş ateş dikeni meyvesinin elementsel analiz sonuçları

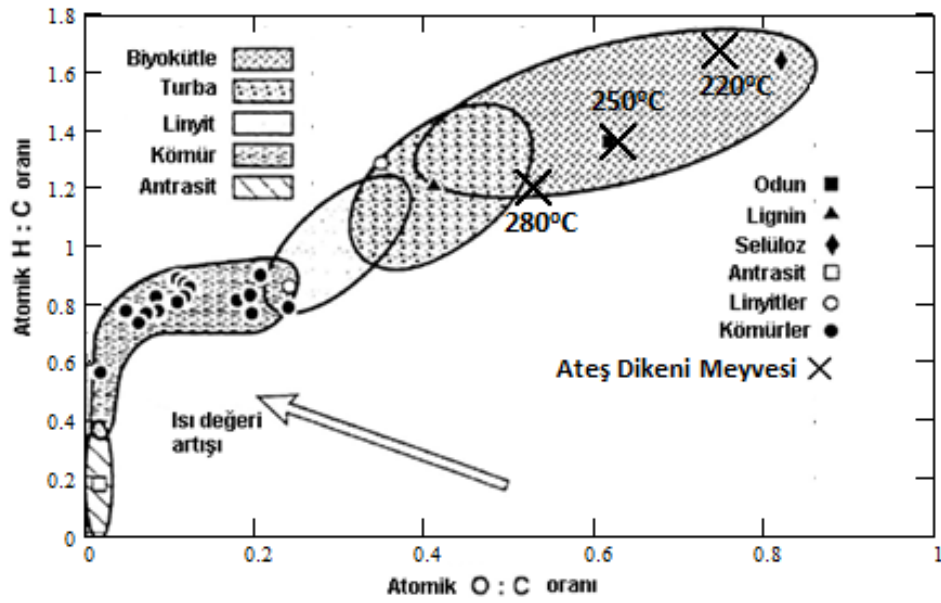
Örnek	%C	%H	%N	%S	%O*	(H/C) _{atomik}	(O/C) _{atomik}
Ham	38,74	6,027	0,900	0,051	54,282	1,87	1,05
220°C’de torrefiye	46,24	6,456	1,134	0,089	46,081	1,68	0,75
250°C’de torrefiye	50,41	5,710	1,434	0,237	42,209	1,36	0,63
280°C’de torrefiye	54,45	5,452	1,602	0,134	38,362	1,20	0,53



Şekil 6.8. 60 dakikalık torrefaksiyon sonrası elementsel analiz sonuçlarının sıcaklıkla değişimi

Şekil 6.8’de görüldüğü gibi havada kurutulmuş ateş dikeni meyvesinin C ve N oranının torrefiye ürünlerden daha az olduğu ve O oranının yüksek olduğu görülmektedir. Torrefiye edilmiş ateş dikeni meyvesinin C ve N oranı sıcaklıkla artarken O ve H oranı azalmaktadır. C oranının yükselmesinin nedeni termal parçalanma sırasında yapıdan daha fazla O ve H bulunduran bulutların uzaklaşmasıdır. Torrefaksiyon sıcaklığı arttıkça H ve O oranlarındaki azalma bunu doğrulamaktadır. Torrefiye ateş dikeni meyvesinin N oranının sıcaklıkla belirgin bir şekilde artması azotlu bileşiklerin termal bozunmadan çok fazla etkilenmediğini göstermektedir.

Fosil yakıtlar ile biyokütleden elde edilen yakıtlar karşılaştırılırken, Şekil 6.9’da verilen biyokütlelerin ve çeşitli yakıtların $(O/C)_{atomik}$ oranına karşı $(H/C)_{atomik}$ oranlarının nasıl değiştiğini gösteren Van Krevelen diyagramları yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu diyagrama göre oranlar azaldıkça yakıtın enerji içeriği artmaktadır [101]. Bu da enerji içeriğinin karbon oranına bağlı olduğu anlamına gelmektedir [3]. Ham ve 60 dakika torrefaksiyon uygulanmış ateş dikeni meyvelerinin Tablo 6.8’de gösterilen $(H/C)_{atomik}$ ve $(O/C)_{atomik}$ oranları Van Krevelen diyagramına yansıtıldığında Şekil 6.9’da ham ateş dikeni meyvesinin $(H/C)_{atomik}$ ve $(O/C)_{atomik}$ oranının torrefiye olmuş örneklerle göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Torrefaksiyon şiddeti arttıkça bu oranlar azalmaktadır. Bunun sebebi torrefaksiyon sonrası biyokütlenin yapısından hidrojen, oksijen, uçucular ve nem ayrılırken karbon oranının artmasıdır. Bu da biyokütlenin karbonize olduğunu göstermektedir.



Şekil 6.9. Katı yakıtlar için Van Krevelen Diyagramı [101]

Torrefiye olmuş ateş dikeni meyvesinin Van-Krevelen diyagramındaki konumu, yapıda selülozun bulunduğunu ifade etmektedir. Torrefaksiyon şiddeti arttıkça O/C oranının azalması nedeniyle enerji içeriğinin arttığı görülmektedir. Bu yüzden ateş dikeni meyvesinin 280°C sıcaklıkta torrefiye olması sonucunda elde edilen katı ürünün Van Krevelen diyagramında turbanın bulunduğu bölgeye yaklaştığı söylenebilir. Ayrıca bazı biyokütleler için uygulanan torrefaksiyon işlemi sonucu elde edilen biyokömürlerin $(O/C)_{atomik}$ ile $(H/C)_{atomik}$ oranları Tablo 6.9’da gösterilmektedir [99, 100].

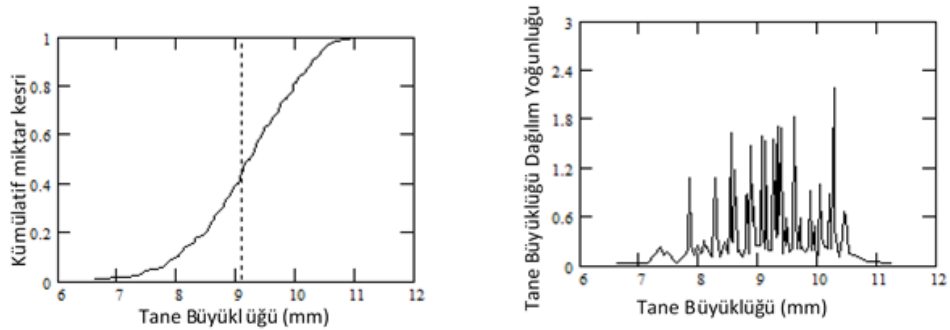
Tablo 6.9. 60 dakika torrefaksiyon işlemi ile ilgili yapılan çalışmalar

Biyokütle	Sıcaklık(°C)	Atomik	
		$(O/C)_{atomik}$	$(H/C)_{atomik}$
Pirinç Kabuğu	250	0,522	1,156
Bambu	220	0,668	1,442
	250	0,570	1,255
	280	0,464	1,047

Tablo 6.9’den görüldüğü gibi 220, 250 ve 280°C sıcaklıkta torrefiye edilen bambunun atomik O/C ve H/C oranı aynı şartlarda torrefiye edilen ateş dikeni meyvesine göre daha düşüktür. 250°C sıcaklıkta torrefiye olmuş pirinç kabuğu örneğinin ve bambu örneğinin O/C oranı ile H/C oranlarının aynı şartlardaki ateş dikeni meyvesi için elde edilen oranlara yakın olduğu görülmektedir.

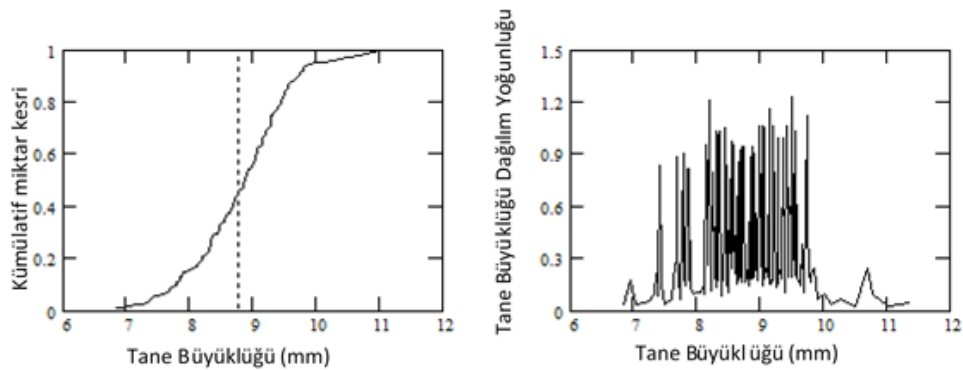
6.2.4. Ateş Dikeni Meyvelerinin Ortalama Tane Büyüklüğünün Hesaplanması

Ham ateş dikeni meyvesi tanelerinin dağılım toplamı ve dağılım yoğunluğu eğrileri Şekil 6.10'da gösterilmektedir. Bu şekillerden örnek olarak kullanılan ateş dikenlerinin ortalama tane büyüklüğünün 9.11 mm olduğu hesaplanmıştır. Ateş dikeni meyvesinin tane büyüklüğünün torrefaksiyon üzerine etkisinin hesaplanması için 220, 250 ve 280°C sıcaklıklarda 30 dakikada torrefiye edilmiş taneler kullanılmıştır. Bu taneler için çizilmiş dağılım toplamı ve dağılım yoğunluğu eğrileri ise Şekil 6.11, Şekil 6.12, Şekil 6.13'te gösterilmiş ve tane büyüklükleri 220, 250 ve 280°C sıcaklıklarda sırasıyla 8,77, 8,58, 8,33 mm olarak hesaplanmıştır. Ortalama tane büyüklüğünün nasıl hesaplandığı Ek-1'de verilmektedir.



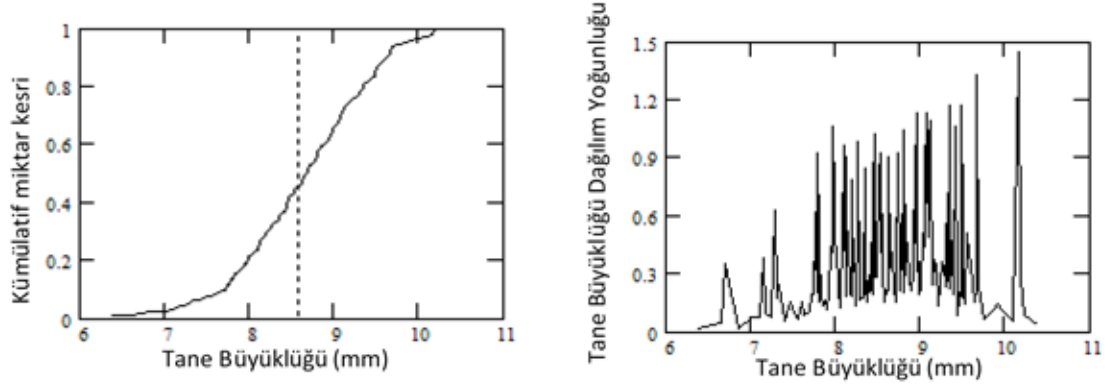
Şekil 6.10. Deneylerde kullanılan ateş dikeni meyvesi tanelerinin kümülatif ve diferansiyel miktar kesri dağılımı eğrileri

Ham ateş dikeni meyvelerinin tane büyüklüğü, dağılım yoğunluğu grafiğinden de görüldüğü gibi 6,5 ve 11,5 mm arasındadır. Kümülatif miktar kesri grafiğinde görülen kesikli çizgi deneylerde kullanılan tanelerin ortalama büyüklüğüne karşılık gelmektedir. Ayrıca tane büyüklüğü dağılım yoğunluğu grafiğinde çizgilerin yoğunlaştığı bölge de bu ortalama büyüklüğüne işaret etmektedir.



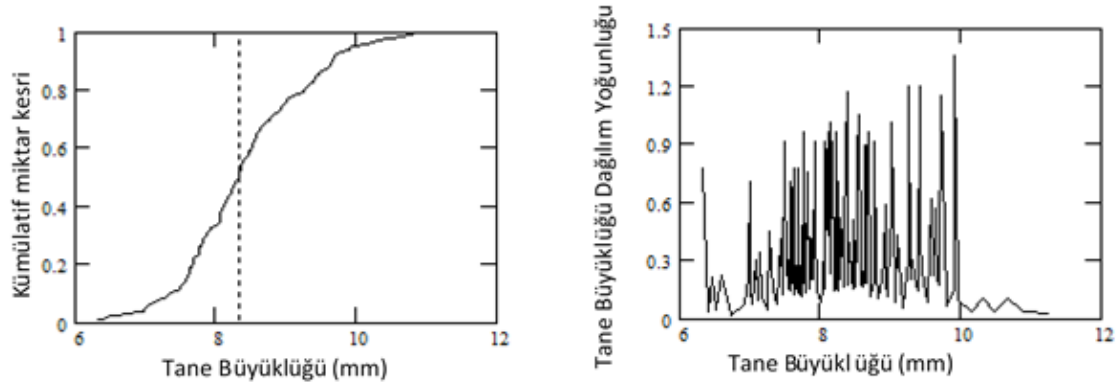
Şekil 6.11. 220°C'de 30 dakika torrefiye edilmiş ateş dikeni meyvesi tanelerinin kümülatif ve diferansiyel miktar kesri dağılımı eğrileri

220°C sıcaklıkta 30 dakika boyunca torrefiye edilmiş tanelerin tane büyüklüğü grafikten de görüldüğü gibi 7 ve 11 mm arasındadır. Ortalama tane büyüklüğü ham ateş dikeni meyvesine göre daha düşüktür. Bu ateş dikeni meyvelerinin da torrefaksiyon sırasında yapıdan bazı uçucu maddelerin uçucu maddelerin uzaklaşmasıyla büzüldüğünü göstermektedir.



Şekil 6.12. 250°C'de 30 dakika torrefiye edilmiş ateş dikeni meyvesi tanelerinin kümülatif ve diferansiyel miktar kesri dağılımı eğrileri

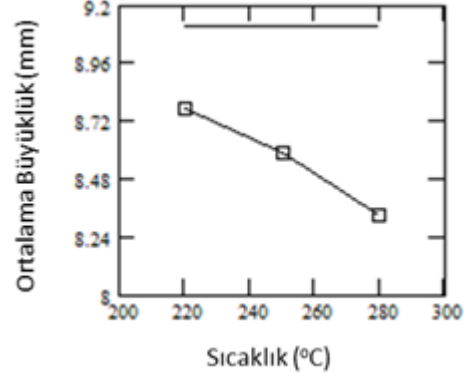
250°C sıcaklıkta 30 dakika sonunda örneklerin tane büyüklüğü yaklaşık 6,5 ve 10 mm arasındadır. Torrefaksiyon sıcaklığı arttıkça ateş dikeni meyvelerinin ham örneklere ve 220°C sıcaklıkta torrefiye olmuş örneklerle göre daha fazla büzüldüğünü göstermektedir.



Şekil 6.13. 280°C'de 30 dakika torrefiye edilmiş ateş dikeni meyvesi tanelerinin kümülatif ve diferansiyel miktar kesri dağılımı eğrileri

Torrefaksiyon sıcaklığı arttıkça ateş dikeni meyvelerinin ortalama tane büyüklüğünde belirgin bir azalma görülmektedir. Bu azalma Şekil 6.14'te açık bir şekilde görülmektedir. 280°C sıcaklıkta 30 dakika torrefiye olmuş tanelerin büyüklüğü yaklaşık 6 - 10,80 mm arasındadır. Bu da

tane büyüklüğünün sıcaklıkla belirgin şekilde azaldığını göstermektedir. 280°C sıcaklıkta torrefaksiye olmuş tanelerinin diğer sıcaklıklara göre daha fazla büzüldüğü görülmektedir.



Şekil 6.14. Ortalama tane büyüklüğün torrefaksiyon sıcaklığıyla değişimi

7. SONUÇLAR

Ateş dikenı meyvesine üç farklı sıcaklık (220, 250, 280°C) ve farklı sürelerde (0, 10, 30, 60, 90, 120 dakika) sabit yatak reaktörde uygulanan torrefaksiyondan elde edilen ürün verimleriyle işlem sonunda geride kalan biyokömürün özelliklerinin araştırıldığı bu çalışmada aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:

- Ateş dikenı meyvesi %64,9 oranda basit şekerlerden oluşmaktadır. Bundan sonra bileşimin en büyük kısmını selüloz ve çok düşük oranlarda hemiselülozlardan oluşmaktadır. Bu yüzden ateş dikenı meyvesi bilinen lignoselülozik yapılardan çok farklıdır.
- Torrefaksiyon sıcaklığı arttıkça biyokömür verimi azalırken sıvı ürün artmaktadır.
- Reaktör içerisindeki ateş dikenı meyvesi torrefaksiyon sıcaklığına ulaşınca kadar belirgin şekilde bozunmaktadır.
- Ürün verimlerinde 60 dakika sonrasında belirgin bir fark görülmemektedir.
- Torrefaksiyon sıcaklığı arttıkça biyokömürün uçucu madde oranı azalırken kül ve sabit karbon oranı artmaktadır.
- Torrefaksiyon sıcaklığı arttıkça biyokömürün elementsel karbon ve azot oranı artarken hidrojen ve oksijen oranı azalmaktadır.
- Torrefaksiyon sıcaklığı arttıkça biyokömürün $(H/C)_{atomik}$ ve $(O/C)_{atomik}$ oranları Van-Krevelen diyagramında turba bölgesine yaklaşmaktadır.
- Biyokömürün enerji verimi torrefaksiyon şiddetiyle azalmaktadır. Ateş dikenı meyvesine en yakın enerji verimine sahip biyokömür 220°C’de elde edilendir.
- Ateş dikenı meyvesi doğrudan yakıt olarak kullanılan bazı biyokütlelerden daha yüksek üst ısı ve alt ısı değerlerine sahiptir.
- Ham ateş dikenı meyvesiyle torrefiye ateş dikenı meyveleri belirgin yapısal farklılıklar göstermektedir. Bu farklılıklar torrefaksiyon sıcaklığıyla artmaktadır.
- Ateş dikenı meyvesindeki et kısmının selüloz oranı çekirdek kısmına göre çok düşüktür.
- Torrefaksiyon sıcaklığı arttıkça torrefiye ateş dikenı meyvesi taneleri küçülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] McKendry P. (2002), Energy production from biomass (part 1): overview of biomass, *Bioresource Technology* 83, 37–46.
- [2] Goyal, H. B., Seal D., Saxena R.C, (2008). Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12, 504- 517.
- [3] McKendry, P., (2002), Energy production from biomass (part 2): conversion technologies, *Bioresource Technology*, 83, 47-54.
- [4] Bridgwater, A. V., (2003). Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass, *Chemical Engineering Journal*, 91, 87-102.
- [5] K.Raveendran, A.Ganesh, K.C. Khilar (1996), Pyrolysis characteristics of biomass and biomass components, *Fuel* 75, 987–998.
- [6] S.Şensöz, M.Can (2002), Pyrolysis of pine (*Pinus Brutia* Ten.) chips: 1.Effect of pyrolysis temperatures and heating rate on the product yields, *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects* 24, 347–355.
- [7] Kaygusuz, K. ve Türker, M. F. (2002), Biomass energy potential in Turkey, *Renewable Energy*, 26, 661-678.
- [8] Acaroğlu, M., Aksoy, A. S. ve Ögüt, H. (1999), The potential of biomass and animal waste of turkey the possibilities of these as fuel in thermal generating stations, *Energy Sources*, 21, 339-345.
- [9] Bridgwater, A. V. (1996), “Production of high-grade fuels and chemicals from catalytic pyrolysis of biomass”, *Catalysis Today*, 29, 285-295.
- [10] Vitolo, S., Seggianni, M., Frediani, P., Ambrosini, G. ve Politi, L. (1999), Catalytic upgrading of pyrolytic oils to fuel over different zeolites, *Fuel*, 78, 1147-1159.
- [11] Antonakou E, Lappas A, Nilsen MH, Bouzga A, Stoßcker M. (2006), Evaluation of various types of Al-MCM-41 materials as catalysts in biomass pyrolysis for the production of bio-fuels and chemicals. *Fuel*, 85:2202–12.
- [12] Bru, K. Blin, J., Julbe, A. ve Volle, G. (2007), “Pyrolysis of metal impregnated biomass: An innovative catalytic way to produce gas fuel,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 78, 291-300.
- [13] Bridgwater A. V. (2012), Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading, *Biomass Bioenergy*, 38, 68–94.
- [14] Wild P., Reith H., Heeres E. (2011), Biomass pyrolysis for chemicals, *Biofuels* 2 185–208.
- [15] Amutio M., Lopez G., Aguado R. R., Bilbao J., Olazar M. (2012), Biomass Oxidative Flash Pyrolysis: Autothermal Operation, Yields and Product Properties, *Energy Fuels* 26, 1353–1362.
- [16] Jahirul M. I., Rasul M. G., Chowdhury A. A., Ashwath N. (2012), Biofuels Production through Biomass Pyrolysis - A Technological Review, *Energies* 5, 4952–5001.
- [17] Órfão J. J. M., Antunes F. J. A., Figueiredo J. L. (1999), Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials three independent reactions model, *Fuel* 78, 349–358.
- [18] Yakıt Teknolojileri Ders Notu. Fırat Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği.
- [19] Turker A., Yildirim U., A. B., & Karakas, F. P. (2012). Antibacterial and antitumor activities of some wild fruits grown in Turkey. *Biotecnology & Biotecnology Equipment*, 26, 2765–2772.
- [20] Sürmen, Y., (2003). The Necessity of Biomass Energy for the Turkish Economy, *Energy Sources*, 25, 83-92.
- [21] Borowski, G., (2007). The possibility of utilizing coal briquettes with a biomass, *Environment Protection Engineering*, 33(2), 79–86.
- [22] Fay, J.A. and Golomb, D.S, (2002), *Energy and Environment*, Oxford University Press, New York, 143-183.

- [23] BAKA, (Batı Akdeniz Kalkınma Ajansı), (2012). Biyokütle Sektör Raporu, (<https://www.baka.org.tr/uploads/1349952570BiYOKUTLE-SEKTORRAPORU-11EYLUL.pdf>, Erişim Tarihi: 03. 05. 2018).
- [24] Yaman, S. (2004). Pyrolysis Of Biomass To Produce Fuels And Chemical Feedstocks, *Energy Conversion & Management*, 45, 651-671
- [25] Bentsen NS, Felby C, Thorsen BJ. (2014), Agricultural residue production and potentials for energy and materials services. *Prog Energy Combust*; 40:59–73.
- [26] Lauri P, Havlík P, Kindermann G, Forsell N, Bottcher H, Obersteiner M. (2014), Woody biomass energy potential in 2050. *Energy Policy*; 66:19–31.
- [27] Pettersen RC.(1984), The chemical composition of wood. *Chem Solid Wood*; 207:57–126.
- [28] Rowell RM, Pettersen R, Han JS, Rowwel JS, Tshabalala MA (2005) Chapter 3: Cell wall chemistry. In: Rowell RM (ed) *Handbook of wood chemistry and wood composites*. CRC Press, Boca Raton, pp 35–74
- [29] Brandt A, Grasvike J, Hallett JP, Welton T. (2013), Deconstruction of lignocellulosic biomass with ionic liquids. *Green Chem*; 15:550.
- [30] Hoadley RB. (2000), *Understanding wood: a craftsman's guide to wood technology*. Taunton press.
- [31] Demirbaş, A., (1997), Calculation of higher heating values of biomass fuels, *Fuel*, 76, 431- 434.
- [32] 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.
- [33] Wang S, Luo Z. (2016), *Pyrolysis of biomass*. Berlin, Boston: De Gruyter.
- [34] Yu, J., Paterson, N., Blamey, J., Millan, M., (2017). “Cellulose, xylan and lignin interactions during pyrolysis of lignocellulosic biomass”, 191:140-149.
- [35] Mohan, D., Pittman, C.U. ve Steele, P.H., (2006), “Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review,” *Energy and Fuels*, 20, 848-889.
- [36] Klass, D.L., (1998), *Biomass for Renewable Energy, Fuels, and Chemicals*. Academic Press, pp. 30, 276–277, 233, 239.
- [37] Wisconsin Grasslands Bioenergy Network, Sources of Biomass, <http://www.wgbn.wisc.edu/key-concepts/grassland-biomasssources/sources-biomass>, 18 Mart 2017.
- [38] Biyokütle Enerjisi, http://eng.harran.edu.tr/~ccetiner/biyokutle_enerjisi_6.pdf, 18 Mart 2017.
- [39] Uzun, B.B.(2005). Pirininin İki Kademeli Piroli ve Ürünlerinin Karakterizasyonu, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [40] Hodge, BK., (2010). *Alternative Energy Systems and Applications*. John Wiley & Sons, New York..
- [41] Toklu E., (2017), “Biomass Energy Potential and Utilization in Turkey”, *Renewable Energy*, 107, ss.235-244.
- [42] ETKB Ulusal Enerji Denge Tabloları, <https://www.eigm.gov.tr/tr-TR/Denge-Tabloları/Denge-Tabloları>”, Erişim tarihi: 03.03.2020
- [43] Enerji İşleri Genel Müdürlüğü Yatırımlar Dairesi Başkanlığı “Türkiye Elektrik Yatırımları 2020 Yılı Ocak Ayı Özet Raporu”.
- [44] Bayraç, H. N. (2011). Küresel Biyoyakıt Politikaları ve Türkiye, 6. Yeni ve Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu, TMMOB Makine Mühendisleri Odası, MMO Yayını No: E/2011-565, 21-22 Ekim 2011, Kayseri, s: 182-196.
- [45] Taşar, Ş. (2011). Mobilya Fabrikası Atık Tozunun Piroli, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [46] Sarıoğlu N. (2007). Mısır Saplarının Hızlı ve Katalitik Piroli ile Ürünlerin Karakterizasyonu, Yüksek lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fenbilimleri Enstitüsü.

- [47] Sever, A., (1998), Kolza sap samanı piroliz katı ürününün (char) eldesi ve tanımlanması, İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi , 80-83.
- [48] Hoffman, J.J., (1983), Aridlands plants as feedstocks for fuel and chemicals, CRC Crit. Rev. Plant Science, 1, 95-116.
- [49] Acaroğlu, M., Ögüt, H., ve Örnek, N., (2002), Biyokütlenin biriketlenmesi ve biyokütle biriketlerinin fiziksel özellikleri üzerine bir araştırma, IV. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, İstanbul, 819-832.
- [50] Hagen, M., (2005), Adding gas from biomass to the gas grid, GasTech Contract No: 1030/Z/99-412, Sweden, 70-115.
- [51] Türe, S., (2001), Biyokütle enerjisi, Temiz Enerji Vakfı, Ankara, 28-30.
- [52] Bridgwater, A.V., (1994), Catalysis in thermal biomass conversion, Applied Catalysis, A General, 116, 5-47.
- [53] Bridgwater, A.V. ve Bridge, S. A., (1991), A review of pyrolysis and pyrolysis technologies, Biomass pyrolysis liquids upgrading and utilisation, A.V. Bridgwater and G. Grassi (Eds.), Elsevier Applied Science, London and New York, 11-92.
- [54] Chornet, E. ve Overend, R.P., (1987), Liquid fuels from lignocellulosics, Biomass-renewable energy, R.P. Overend (Eds), John Wiley & Sons, Inc., London, 257-263.
- [55] Chaurasia A. S., Babu B. V., (2003), Modeling, Simulation and Estimation of Optimum Parameters in Pyrolysis of Biomass.
- [56] Demirbaş A., (2004). Effects of temperature and particle size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 72, 243- 248.
- [57] Tiftik B. E., (2006). Çay Fabrikası Atığının Pirolizi ve Piroliz Ürünlerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans tezi, Ankara Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü.
- [58] Angın Dilek, (2005). Aspir (Charthamus Tinctorius L.) Tohumu Pres Küspesinin Alternatif Enerji Kaynağı Olarak Değerlendirilmesi, Doktora tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [59] Deng, J., Wang, G. J., Kuang, J. H., Zhang, Y. L., and Luo, Y. H. (2009). "Pretreatment of agricultural residues for co-gasification via torrefaction," J. Anal. Appl. Pyrolysis 86(2), 331-337. DOI:10.1016/j.jaap.2009.08.006.
- [60] W.-H. Chen, W.-Y. Cheng, K.-M. Lu, and Y.-P. Huang, (2011), "An evaluation on improvement of pulverized biomass property for solid fuel through torrefaction," Applied Energy, vol. 88, pp. 3636-3644.
- [61] Tapasvi D., Khalil R., Skreiberg Ø., Tran K.-Q., and Grønli M., (2012), "Torrefaction of Norwegian Birch and Spruce: An Experimental Study Using Macro-TGA," Energy & Fuels, vol. 26, pp. 5232-5240.
- [62] van der Stelt M. J. C., Gerhauser H., Kiel J. H. A., and Ptasinski K. J. (2011), "Biomass upgrading by torrefaction for the production of biofuels: A review," Biomass and Bioenergy, vol. 35, pp. 3748-3762.
- [63] Bach Q.-V., Tran K.-Q., Khalil R. A., Skreiberg Ø., and Seisenbaeva G., (2013), "Comparative Assessment of Wet Torrefaction," Energy & Fuels, vol. 27, pp. 6743-6753.
- [64] Yan, W., Acharjee, T. C., Coronella, C. J. & Vasquez, V. R. (2009). "Thermal Pretreatment of Lignocellulosic Biomass," Environmental Progress and Sustainable Energy, 28 (3) 435-440.
- [65] Huang, Y.F.; Chen, W.R.; Chiueh, P.T.; Kuan, W.H.; Lo, S.L. (2012). "Microwave torrefaction of rice straw and pennisetum"; Bioresource Technology, 123: 1–7.
- [66] Pourmakhdomi, A. A. (2014). "Comparison of energy balances of steam explosion and torrefaction technologies"; Lappeenranta University of Technology Faculty of Technology Department of Bioenergy Technology , Master's Thesis.
- [67] Nhuchhen, D. R.; Basu, P.; and Acharya, B. (2014), "A Comprehensive Review on Biomass Torrefaction," Int. J. Renewable Energy Biofuels, p. 506376.

- [68] Zansi, R., Sjöström, K., Björnbom, E., (1996), Rapid high temperature pyrolysis of biomass in a free-fall reactor, *Fuel*, 75, 545-550.
- [69] Li, A.M., Li, X.D., Li, S.Q., Ren, Y., Chi, Y., Yan, J.H. and Cen, K.F., (1999), Pyrolysis of solid waste in a rotary kiln: Influence of final pyrolysis temperature on the pyrolysis products, *Journal of Ana. And Appl. Pyrolysis*, 50, 149-162.
- [70] Zaror, C.A. ve Pyle, D.L., (1982), "The pyrolysis of biomass: A general review," *Proc. Indian Acad. Sci.*, 5, 269-285.
- [71] Bridgwater, A.V. ve Grassi, G., (1991), *Biomass Pyrolysis Liquids Upgrading and Utilisation*, Elsevier Applied Science, England.
- [72] Varol E. A., (2007). Farklı Biyokütlelere Değişik ısı işlemler Uygulanması ve Elde Edilen Ürün Özelliklerinin Belirlenmesi, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fenbilimleri Enstitüsü.
- [73] Minkova, V., Razvigorova, M., Goranova, M., Ljutzkanov, L., Angelova, G., (1990), Effect of water vapour on the pyrolysis of fuels, *Fuel*, 70, 713-719.
- [74] Probst R.F. ve Hicks R.E., (1983), *Synthetic Fuels*, Mc Graw Hill, 96- 100, 381-400.
- [75] Ekinci E. ve Okutan H. (1991), "Piroliz"- Düşük Sıcaklık Karbonizasyonu, Kömür, KURAL, O.(Editör) , İstanbul, 638-642.
- [76] Rahman A. N. E., Akmal, M. A. ve Prasad, K. B. S., (2001), Pyrolysis of solid wastes, *Journal of Scientific & Industrial Research*, 60, 52-59.
- [77] Williams, P.T. ve Besler, S. (1993), "The pyrolysis of rice husks in a thermogravimetric analyser and static batch reactor," *Fuel*, 72, 151-159.
- [78] Karaosmanoğlu, F. ve Çulcuoğlu, E. (2001), "Pyrolysis of Rapeseed Cake," *Energy Sources*, 23 (4), 377-382.
- [79] Williams P.T. ve Chishti, H.M., (2000), Two stage pyrolysis of oil shale using a zeolite catalyst, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 55, 217-234.
- [80] Gonzales, J.F., Ramiro, A., Gonzales-Garcia, C.M., Ganan, J., Encinar, J.M., 81 Sabio, E. ve Rubiales, J. (2005), "Pyrolysis of almond shells. Energy applications of fractions," *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, 3003-3012.
- [81] Bridgwater, A.V., Peacocke, G.V.C., (2000). Fast Pyrolysis Processes for Biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 4 (1), 1-73.
- [82] Arroyo Maya, I. J. and McClements, D. J. (2015). Biopolymer nanoparticles as potential delivery systems for anthocyanins: Fabrication and properties. *Food Research International*, 69, 1-8.
- [83] Dong, C., Li, X., Xi, Y. and Cheng, Z. M. (2017). Micropropagation of *Pyracantha coccinea*. *HortScience*, 52(2), 271-273.
- [84] Davis, P.H., (1972), *Flora of Turkey and East Aegean Islands*, Cilt 6, University Press, Edinburgh.
- [85] Pamay, B., (1992), *Bitki Materyali I., Ağaç ve ağaçcıklar*, Uycan Yayınevi İstanbul.
- [86] Van Atta, M. (2002). *Exotic Foods: A Kitchen and Garden Guide* (1st edition ed.), Pineapple Press.
- [87] Sarıkürkçü, C. and Tepe, B. (2015). Biological activity and phytochemistry of firethorn (*Pyracantha coccinea* MJ Roemer). *Journal of Functional Foods*, 19, 669-675.
- [88] Çötel, E. ve Karataş, F. (2017). Ateş dikeninin (*Pyracantha coccinea* Roemer var. *lalandi*) kırmızı meyvelerindeki A, E, C vitamini, β -karoten, likopen, glutatyon ve malondialdehit miktarlarının araştırılması. *Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 29(1), 41-46.
- [89] Keser, S. (2014). Antiradical activities and phytochemical compounds of firethorn (*Pyracantha coccinea*) fruit extracts. *Natural Product Research*, 28(20), 1789-1794.
- [90] Şahin, S., Aybastier, Ö. and Demir, C. (2016). Optimization of Ultrasonic-Assisted Extraction of Quercetin and Cyanidin from *P. pyracantha coccinea* and Their Scavenging Effect on Free Radicals. *Journal of Food Biochemistry*, 40(4), 472-479.

- [91] Turker, H. and Yıldırım, A. B. (2015). Screening for antibacterial activity of some Turkish plants against fish pathogens: a possible alternative in the treatment of bacterial infections. *Biotechnology and Biotechnological Equipment*, 29(2), 281-288.
- [92] Bilia, A., Catalano, S., De Simone, F., Morelli, I. and Pizza, C. (1991). An acetylated flavanone glucoside from leaves of *Pyracantha coccinea*. *Phytochemistry*, 30(11), 3830-3831.
- [93] Fico, G., Bilia, A. R., Morelli, I. and Tomè, F. (2000). Flavonoid distribution in *Pyracantha coccinea* plants at different growth phases. *Biochemical Systematics and Ecology*, 28(7), 673-678.
- [94] <http://herbsfromdistantlands.blogspot.com/2019/09/pyracantha-species-firethorn.html>
- [95] Ai-Ping Zhang, Chuan-Fu Liu, Run-Cang Sun, (2010), Fractional isolation and characterization of lignin and hemicelluloses from Triploid of *Populus tomentosa* Carr, *Industrial Crops and Products* 31, 357–362.
- [96] Yedinci Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, (5-8 Eylül 2006), Anadolu Üniversitesi, Eskişehir.
- [97] Demirbaş, A. (1998), Kinetics For Non-Isothermal Flash Pyrolysis Of Hazelnut Shell, *Bioresource Technology* 66.247-252.
- [98] Telli Z.K., (1998). Yakıtlar ve yanma. Palme Yayıncılık, Ankara.
- [99] Chen, W.H., Peng, J.H., Bi, X.T., (2015). A state-of-the –art review of biomass torrefaction, densification and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*; 44, 847-866.
- [100] Chen, W.H., Liu, S., Juang, T., Tsai, C.M., Zhuang, Y., (2015). Characterization of solid and liquid products from bamboo torrefaction; 160, 829-835.
- [101] Angun D., (2007). Aspir (*Charthamus Tinctorius* L.) Tohumu Pres Küşpesinin Alternatif Enerji Kaynağı Olarak Değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.

EK-1. Ham ve torrefiye ateş dikeni meyvelerinin ortalama tane büyüklüğünün bulunması için uygulanan Mathcad işlemleri

ORTALAMA TANE BÜYÜKLÜĞÜ

Boyut :=

C:\boyutbüyüküü.bd

$$m := 0..99$$
$$j := 0..2$$

Tek tanelerin kütlesi

$$\text{K\u00fctle}_m := \text{Boyut}_{m,0}$$

Tek tanelerin Feret Çapları

$$F1_m := \text{Boyut}_{m,1} \quad F2_m := \text{Boyut}_{m,2}$$

Tek tanelerin ortalama Feret Çapları

$$\text{cap}_m := \frac{2}{\pi} \cdot (F1_m + F2_m)$$

$$\text{Küt_kes}_m := \frac{\text{Küte}_m}{\sum_m \text{Küte}_m}$$

$$\text{ort_cap} := \frac{1}{\sum_m \frac{\text{Küt_kes}_m}{\text{cap}_m}}$$

$$Ps_0 := \text{ort_cap}$$

Verileri artan büyüklüğe göre sıralama

$$M_{m,0} := \text{cap}_m$$

$$M_{m,1} := \text{K\"{u}tle}_m$$

```
xx := csort(M, 0)
```

$$xx_{100.0} := 11.50$$

Kümülatif miktar kesri

$$\text{Top_kes}_m := \frac{\sum_{m=0}^m \text{xx}_{m,1}}{\sum_m \text{K\u00fctle}_m}$$

Kümülatif miktarlara karşılık gelen büyüklükler

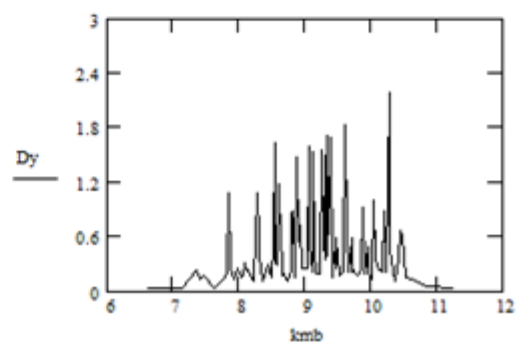
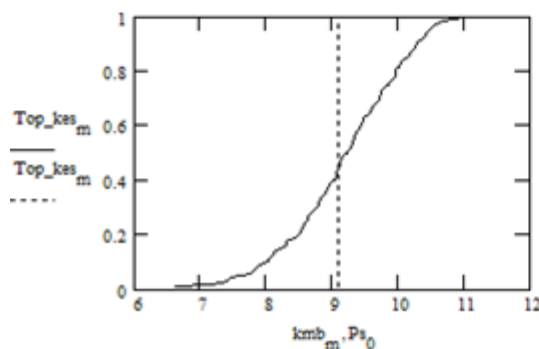
$$\text{kmb}_m := \frac{XX_{m,0} + XX_{m+1,0}}{2}$$

$$\text{fark}_m := \text{if} \left(\text{xx}_{m+1,0} - \text{xx}_{m,0} > 10^{-14}, \text{xx}_{m+1,0} - \text{xx}_{m,0}, 0.057 \right)$$

```
mean(fark) = 0.057
```

Tane büyüklüğü dağılım yoğunluğu

$$Dy_m := \frac{1}{fark_m} \cdot \frac{xx_{m,1}}{\sum K\ddot{u}t\ddot{u}le_m}$$



Deneylerde kullanılan ateş diki tanelerinin kümülatif ve diferensiyel miktar kesri dağılımı eğrileri

DENEY SONRASI ORTALAMA TANE BÜYÜKLÜĞÜ 220°C, 30dk.

Boyut1 :=  i := 0..165
C:\1\220C 30 dk boyut büyüklüğü.txt j := 0..2

Tek tanelerin kütlesi Kütle_i := Boyut1_{i,0}

Tek tanelerin Feret Çapları F1_i := Boyut1_{i,1} F2_i := Boyut1_{i,2}

Tek tanelerin ortalama Feret Çapları cap_i := $\frac{2}{\pi} \cdot (F1_i + F2_i)$

Küt_kes_i := $\frac{\text{Kütle}_i}{\sum_i \text{Kütle}_i}$ ort_cap := $\frac{1}{\sum_i \frac{\text{Küt_kes}_i}{\text{cap}_i}}$ Ps₁ := ort_cap

Verileri artan büyüklüğe göre sıralama

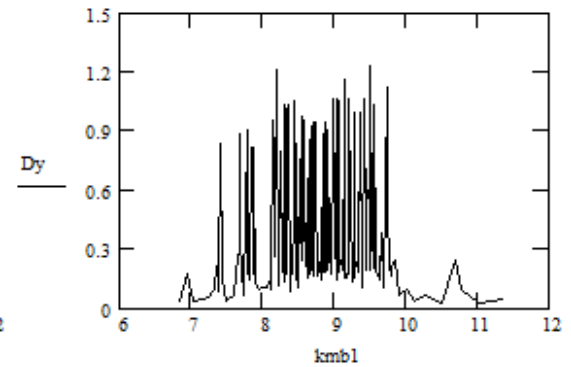
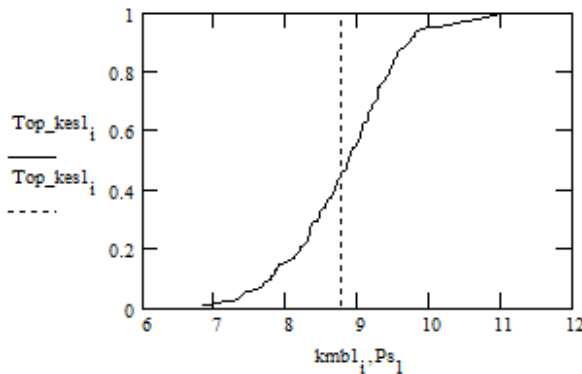
M_{i,0} := cap_i M_{i,1} := Kütle_i x_i := csort(M, 0) x_{166,0} := 11.50

Kümülatif miktar kesni Top_kes1_i := $\frac{\sum_{i=0}^i x_{i,1}}{\sum_i \text{Kütle}_i}$

Kümülatif miktarlara karşılık gelen büyüklükler kmbl_i := $\frac{x_{i,0} + x_{i+1,0}}{2}$

fark_i := if(x_{i+1,0} - x_{i,0} > 10⁻¹⁴, x_{i+1,0} - x_{i,0}, 0.036) mean(fark) = 0.036

Tane büyüklüğü dağılım yoğunluğu Dy_i := $\frac{1}{\text{fark}_i} \cdot \frac{x_{i,1}}{\sum_i \text{Kütle}_i}$



220°C de 30 dakika torrefiye edilmiş ateş dikenı meyvesı tanelerının kümülatif ve diferensiyel miktar kesrı dağılımı eğrileri

DENEY SONRASI ORTALAMA TANE BÜYÜKLÜĞÜ 250°C, 30dk.

Boyut2 :=  k := 0..169 j := 0..2
C:\1250C 30 dk boyut büyüklüğü.txt

Tek tanelerin kütlesi Kütle_k := Boyut2_{k,0}

Tek tanelerin Feret Çapları F1_k := Boyut2_{k,1} F2_k := Boyut2_{k,2}

Tek tanelerin ortalama Feret Çapları cap_k := $\frac{2}{\pi} \cdot \langle F1_k + F2_k \rangle$

$$\text{Küt_kes}_k := \frac{\text{Kütle}_k}{\sum_k \text{Kütle}_k} \quad \text{ort_cap} := \frac{1}{\sum_k \frac{\text{Küt_kes}_k}{\text{cap}_k}} \quad \text{Ps}_2 := \text{ort_cap}$$

Verileri artan büyüklüğe göre sıralama

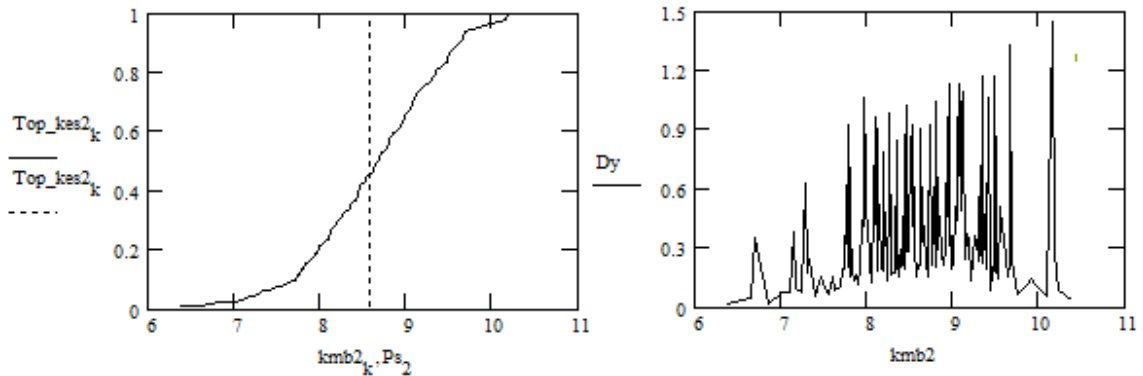
M_{k,0} := cap_k M_{k,1} := Kütle_k y := csort(M,0) y_{170,0} := 10.50

Kümülatif miktar kesri Top_kes2_k := $\frac{\sum_{k=0}^k y_{k,1}}{\sum_k \text{Kütle}_k}$

Kümülatif miktarlara karşılık gelen büyüklükler kmb2_k := $\frac{y_{k,0} + y_{k+1,0}}{2}$

fark_k := if(y_{k+1,0} - y_{k,0} > 10⁻¹⁴, y_{k+1,0} - y_{k,0}, 0.03) mean(fark) = 0.03

Tane büyüklüğü dağılım yoğunluğu Dy_k := $\frac{1}{\text{fark}_k} \cdot \frac{y_{k,1}}{\sum_k \text{Kütle}_k}$



250°C de 30 dakika torrefiye edilmiş ateş diken meyvesi tanelerinin kümülatif ve diferensiyel miktar kesri dağılımı eğrileri

DENEY SONRASI ORTALAMA TANE BÜYÜKLÜĞÜ 280°C, 30dk.

Boyut3 :=  1 := 0..169 j := 0..2
C:\1\280C 30 dk boyut büyüklüğü.txt

Tek tanelerin kütlesi $Kütle_1 := Boyut3_{1,0}$

Tek tanelerin Feret Çapları $F1_1 := Boyut3_{1,1}$ $F2_1 := Boyut3_{1,2}$

Tek tanelerin ortalama Feret Çapları $cap_1 := \frac{2}{\pi} \cdot \langle F1_1 + F2_1 \rangle$

$Küt_kes_1 := \frac{Kütle_1}{\sum_1 Kütle_1}$ $ort_cap := \frac{1}{\sum_1 \frac{Küt_kes_1}{cap_1}}$ $Ps_3 := ort_cap$

Verileri artan büyüklüğe göre sıralama

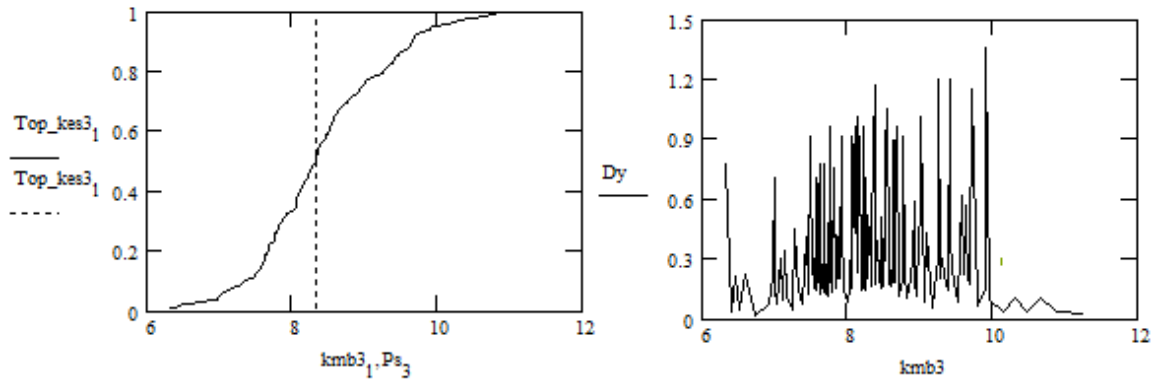
$M_{1,0} := cap_1$ $M_{1,1} := Kütle_1$ $z := csort(M, 0)$ $z_{170,0} := 11.50$

Kümülatif miktar kesri $Top_kes3_1 := \frac{\sum_{i=0}^1 z_{i,1}}{\sum_1 Kütle_1}$

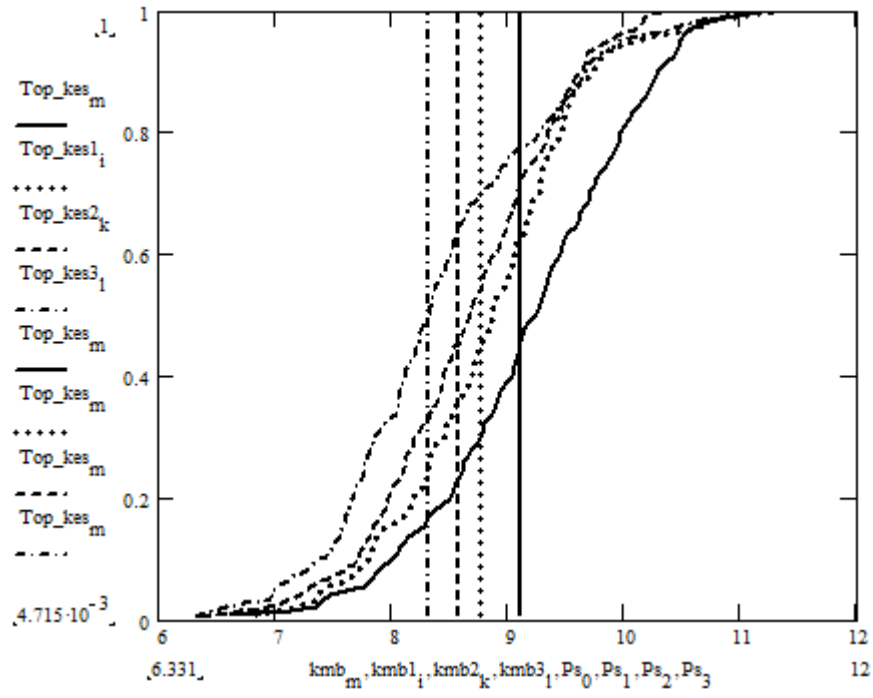
Kümülatif miktarlara karşılık gelen büyüklükler $kmb3_1 := \frac{z_{1,0} + z_{1+1,0}}{2}$

$fark_1 := if(z_{1+1,0} - z_{1,0} > 10^{-10}, z_{1+1,0} - z_{1,0}, 0.036)$ $mean(fark) = 0.036$

Tane büyüklüğü dağılım yoğunluğu $Dy_1 := \frac{1}{fark_1} \cdot \frac{z_{1,1}}{\sum_1 Kütle_1}$

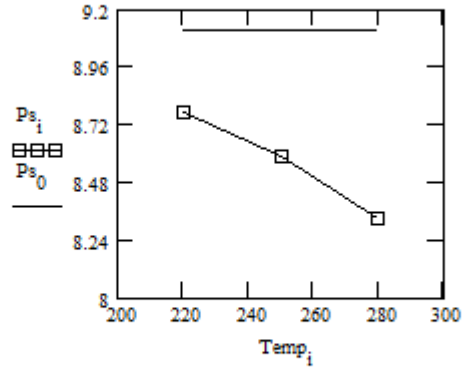


280°C de 30 dakika torrefiye edilmiş ateş diken meyvesi tanelerinin kümülatif ve diferensiyel miktar kesri dağılımı eğrileri



$i := 1..3$ $Temp_i :=$

220
250
280



$Ps_0 = 9.105$

Ateş dikeni meyvesi tanelerinin 30 dakikalık torrefaksiyon sonrası ortalama büyüklüklerinin sıcaklıkla değişimi

ÖZGEÇMİŞ

Büşra ŞEFLEK

[REDACTED]	
[REDACTED]	
[REDACTED]	[REDACTED]
[REDACTED]	[REDACTED]
[REDACTED]	[REDACTED]
[REDACTED]	[REDACTED]
[REDACTED]	[REDACTED]
[REDACTED]	[REDACTED]
[REDACTED]	
[REDACTED]	
[REDACTED]	[REDACTED]
[REDACTED]	[REDACTED]
[REDACTED]	
[REDACTED]	[REDACTED]
[REDACTED]	[REDACTED]

ARAŞTIRMA DENEYİMİ

✓ Mathcad, Chemcad, Microsoft Office, C++