



# KIRAZ ÇEKİRDEĞİ PİROLİZ KİNETİĞİNİN MODEL İÇERMEYEN VE MODEL BAZLI İNTEGRAL KİNETİK YÖNTEMLER KULLANILARAK İZOTERMAL OLMAYAN TERMOGRAVİMETRİK ANALİZ VERİLERİ ÜZERİNDEN İNCELENMESİ

Gözde GÖZKE<sup>1,\*</sup> , Korkut AÇIKALIN<sup>2</sup> 

<sup>1</sup> Yalova Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 77200, Yalova, Türkiye

<sup>2</sup> Yalova Üniversitesi, Enerji Sistemleri Mühendisliği Bölümü, 77200, Yalova, Türkiye

## ÖZET

Bu çalışmanın amacı, kiraz çekirdeklerinin ısıl bozulma davranışını ve kinetiğini incelemektir. Bu nedenle, iki farklı partikül boyutundaki (75-150 ve 150-250 µm) kiraz çekirdekleri beş farklı ısıtma hızında (5, 10, 20, 30 ve 40 °C/dk) azot gazı varlığında oda sıcaklığından 800 °C'ye kadar izotermal olmayan termogravimetrik analize tabi tutulmuştur. Çalışmalar, piroliz bölgesinde temel olarak nem ve düşük molekül ağırlığında uçucuların uzaklaştırılmasına (1. basamak), hemiselülozun (2. basamak), selülozun (3. basamak) ve ligninin (4. basamak) ısıl bozunmalarına karşılık gelen dört farklı basamağın varlığını ortaya koymuştur. Aktif piroliz basamaklarının (2. ve 3. basamakların) kinetik parametreleri Coats-Redfern ve Kissinger-Akahira-Sunose yöntemleri ile hesaplanmıştır. Coats-Redfern yöntemi daha yüksek değerler vermesine rağmen, her iki yöntemle hesaplanan tüm aktivasyon enerjisi değerlerinin birbirleriyle uyumlu oldukları gözlenmiştir. Ayrıca, artan partikül boyutu ile aktivasyon enerjisi değerlerinde artış gerçekleştiği belirlenmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Piroliz, Kinetik, Kiraz çekirdeği, Coats-Redfern yöntemi, Kissinger-Akahira-Sunose yöntemi

## INVESTIGATION OF PYROLYSIS KINETICS OF CHERRY STONE BY USING MODEL-FREE AND MODEL-FITTING INTEGRAL KINETIC METHODS ON THE BASIS OF NON-ISOTHERMAL THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS DATA

### ABSTRACT

The objective of present study was to investigate the thermal degradation behavior and kinetics of cherry stone. Thus, cherry stones having two different particle sizes (75-150 and 150-250 µm) were subjected to non-isothermal thermogravimetric analysis from room temperature to 800 °C at five different heating rates (5, 10, 20, 30 and 40 °C/min) under nitrogen flow. The studies revealed the existence of four distinct stages in pyrolysis zone mainly corresponding to removal of moisture and low molecular weight volatiles (stage 1), decomposition of hemicellulose (stage 2), cellulose (stage 3) and lignin (stage 4), respectively. The kinetic parameters of active pyrolysis stages (stage 2 and stage 3) were calculated by Coats-Redfern and Kissinger-Akahira-Sunose methods. It was observed that all activation energy values calculated by both methods were conformable with each other although Coats-Redfern yielded relatively higher values. Moreover, it was determined that there was an increase in activation energy values by the increase of particle size.

**Keywords:** Pyrolysis, Kinetics, Cherry Stone, Coats-Redfern method, Kissinger-Akahira-Sunose method

## 1. GİRİŞ

Fosil yakıtların enerji kaynağı olarak kullanımları neticesinde ortaya çıkan çevresel sorunlar, rezervlerinin azalması ve değişken politik tutumlar; biyokütle maddelerin kullanımını son derece önemli ve kaçınılmaz kılmıştır. Dünyanın hemen hemen her yerinde doğal olarak bolca bulunması ve fosil yakıtlara kıyasla belirgin bir biçimde daha az çevresel probleme yol açması nedeniyle biyokütle maddeler, yenilenebilir enerji kaynakları olarak sıklıkla tercih edilmektedirler.

\* Sorumlu yazar / Corresponding author: e-posta / e-mail: Gözde Gözke: gozde.gozke@yalova.edu.tr  
Geliş / Recieved: 22.02.2020 Kabul / Accepted: 17.07.2020 doi: 10.28948/ngumuh.692840

Dünya’da bolca bulunan, düşük maliyetli yenilenebilir enerji kaynakları olan lignoselülozik biyokütlelerden enerji eldesi en genel anlamda iki şekilde sağlanabilir: (i) ısı üretimi için doğrudan yakarak ve (ii) termokimyasal ya da biyokimyasal yöntemler kullanarak biyoyakıtlara ve/veya değerli hidrokarbonlara dönüştürerek. Birinci seçenek tercih edildiğinde üretilen ısı acilen ısıtma ve/veya güç üretmek için kullanılmalıdır. Ayrıca, düşük verimliliğin yanı sıra yanma reaksiyonu sonucunda yan ürün olarak fazlaca CO<sub>2</sub> çıkmakta ve istenmeyen kül birikimi de gerçekleşmektedir [1]. Bu dezavantajlar nedeniyle, biyokütle maddelerin ikinci seçenek olan termokimyasal ya da biyokimyasal yöntemler vasıtasıyla biyoyakıt ve/veya değerli hidrokarbonlara dönüştürülmesi ön plana çıkmaktadır.

Biyokütle maddelerin oksijensiz ortamda ısıl bozunması olarak tanımlanan piroliz prosesi, termokimyasal bir prostestir ve biyokütle maddelerin dönüştürülmesinde makul maliyet ve basit işleyiş nedeniyle potansiyel bir yöntem olarak kabul edilmektedir [2]. Biyokütle maddeler, katı, sıvı ve gaz ürünlere dönüştürülebilen tek yenilenebilir karbon kaynağı konumundadır [3], ve piroliz bu ürünlerin elde edilmesini sağlayan bir prostestir. Piroliz prosesi bu özelliğinin yanı sıra yanma ve gazlaştırma proseslerinin de bir basamağı olduğundan [4], termokimyasal proseslerin anlaşılması, tasarlanması ve uygulanması açısından önemli bir role sahiptir. Biyokütle maddelerin ısıl bozunması, (i) nem ve uçucuların salınması, (ii) hemiselülozun bozunması, (iii) selülozun bozunması ve (iv) ligninin bozunmasını içeren dört basamaklı karmaşık bir prostestir. Bu proseslerin gerçekleştiği sıcaklıklar, reaksiyon kinetiği, bozunmaya uğrayan biyokütle madde oranı ve arta kalan kısmın bileşimsel analizi yakıt ürünün ısıl değer ve etkinliğini belirler [5].

Biyokütle maddelerin ısıl bozunma kinetiği, bu maddelerden enerji ve ürünlerin eldesi için kullanılan termokimyasal proseslerin etkin tasarımında anahtar rol oynamaktadır [6]. Kinetik çalışmaları, ürünlerin dağılımı, kütle kaybı davranışı, katı bozunmasının kimyası hakkında kestirimde bulunarak piroliz ekipmanlarının tasarımı ve optimizasyonu için gerekli değerli bilgilerin belirlenmesine imkan tanımaktadır [7].

Termogravimetrik analiz (TGA), kabaca, bir numunenin kütesinin sabit sıcaklıkta zamanın fonksiyonu ya da sabit ısıtma hızında sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçüldüğü ısıl analiz yöntemidir. Bunlardan birincisi izotermal (ya da statik) TGA, ikincisi ise izotermal olmayan (ya da dinamik) TGA yöntemi olarak adlandırılır. TGA yöntemi biyokütle maddelerin bozunma karakteristiklerinin ve kimyasal kinetiklerinin incelenmesinde kullanılan ısıl tekniklerden birisidir [8]. Piroliz proseslerinde, biyokütlenin dönüşümü ısıtma periyodu esnasında başladığından ve piroliz proseslerinin hemen hemen tamamı izotermal olmayan koşullarda gerçekleştiğinden izotermal olmayan yöntemin kullanılması uygun olmaktadır [9]. Ayrıca, izotermal olmayan TGA yönteminin piroliz kinetiğinin çalışılmasında ve anlaşılmasında kullanılacak en iyi yöntemlerden birisi olduğu kanıtlanmıştır ve bu yöntem 900 °C’ye kadar olan sıcaklıklarda ve düşük ısıtma hızlarında yaygınca kullanılmaktadır [6].

İzotermal olmayan TGA verilerinden kinetik hesaplama yapmakta kullanılan yöntemler model bazlı (model-fitting) ve model içermeyen (model-free, iso-conversional) olmak üzere iki grupta toplanabilir. Model bazlı yöntemlerde, elde edilen TGA verileri seçilen farklı model eşitliklerine oturtulmaya çalışılır ve istatistiksel olarak en iyi uyum sağlayan model eşitliğinden kinetik parametreler hesaplanır. Model bazlı yöntemler, katı hal reaksiyonlarının kinetik parametrelerinin tek bir TGA denemesinden hesaplanabilmesini mümkün kıldığı için yaygınca kullanılmaktadır. Ancak, yöntemde kullanılan model eşitlikleri istatistiksel olarak eş değer olmasına rağmen, hesaplanan kinetik parametrelerin değerleri merteye cinsinden farklılıklar gösterebilmekte ve bu da reaksiyona uygun kinetik model seçimini zorlaştırmaktadır. Model içermeyen kinetik yöntemde ise farklı ısıtma hızlarındaki TGA verilerine ihtiyaç duyulur ve aktivasyon enerjisinin hesaplanabilmesi için birçok kinetik eğrinin çizilmesi gerekmektedir. Kinetik model içermeyen kinetik model seçiminden kaynaklanan hataları barındırmaz. Model içermeyen yöntem belirli bir dönüşüm değerindeki aktivasyon enerjisinin hesaplanmasına olanak tanır. Bu işlem, farklı dönüşüm değerleri için tekrarlanır ve sonuçta aktivasyon enerjisi dönüşümün fonksiyonu olarak elde edilir [8]. Model içermeyen kinetik yöntem kendi içinde türevsel ve integral olmak üzere iki ayrı sınıfa ayrılır. Model içermeyen türevsel kinetik yöntemde anlık değerler kullanıldığından deneysel gürültüye hassasiyet söz konusudur ve buna bağlı olarak kararsız sayısal değerler elde edilebilmektedir. Diğer taraftan model içermeyen integral kinetik yöntemde bu durum gözlenmemektedir [9].

Kiraz (*Prunus avium*), *Prunus* familyasından etli, çekirdekli bir meyve olup en çok kabul gören meyveler arasında yer almaktadır. Genellikle, taze meyve olarak tüketilmekteyse de kurutulmuş, salamura edilmiş, reçel, marmelat ya da meyve suyu olarak işlenmiş haliyle de tüketimi mevcuttur [10]. FAO [11], 2015, 2016 ve 2017 verilerine bakıldığında Dünya çapında üretiminin sırasıyla, 2230879, 2359451 ve 2443407 ton olduğu görülmektedir. Dolayısıyla, kiraz üretim miktarının artan bir eğilim içinde olduğu söylenebilir. FAO 2017 verilerine göre Dünya’daki en büyük kiraz üreticisi konumundaki ülke 627132 ton ile Türkiye’dir.

Kiraz tüketildikten ya da işleme tabi tutulduktan sonra ortaya çıkan başlıca atıklardan birisi kiraz çekirdeğidir. Kiraz çekirdeği ağırlığının meyvenin toplam ağırlığına olan oranının %8-%15 arasında değiştiği bilindiğinden [12], 2017 yılı üretim verilerine göre Dünya’da ve Türkiye’de ortaya çıkan ortalama kiraz çekirdeği miktarı sırasıyla, 281000 ve 72000 ton civarındadır, ve bu değerlerin kiraz üretimindeki artış göz önüne alınarak artacağını öngörmek doğru olacaktır. Dolayısıyla, Türkiye gibi enerji ihtiyacının yaklaşık olarak %75 gibi büyük bir kısmını ithal eden [13] konumda olan bir ülkenin, zaten sahip olduğu biyokütle atık madde olan lignoselülozik yapıdaki kiraz çekirdeklerinin piroliz prosesi ile değerli yakıtlara dönüştürülmesine altyapı oluşturacak piroliz kinetiği çalışmalarının önemi büyüktür.

Literatür taraması, kiraz çekirdeğinin termokimyasal yöntemlerle dönüştürülmesini içeren pek çok araştırmanın varlığını ortaya koymuştur. Araştırmaların büyük çoğunluğunu aktif karbon, adsorbent ya da odun kömürü (charcoal) ile ilgili çalışmalar

## KIRAZ ÇEKİRDEĞİ PİROLİZ KİNETİĞİNİN MODEL İÇERMİYEN VE MODEL BAZLI İNTEGRAL KİNETİK YÖNTEMLER KULLANILARAK İZOTERMAL OLMAYAN TERMOGRAVİMETRİK ANALİZ VERİLERİ ÜZERİNDEN İNCELENMESİ

[14–25] oluşturmaktadır. Kiraz çekirdeğinin piroliz prosesi ile ilgili kısıtlı sayıda çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmalardan birisinde Molenda ve ark. [26] kiraz çekirdeklerini içeren çeşitli biyokütle atık maddeleri 500 ve 700 °C’de pirolize tabi tutarak biyokömür üretimini çalışmışlardır. Duman ve çalışma ark. [27] ise kiraz çekirdeklerinin sabit ve akışkan yataktaki piroliz proseslerini çalışmışlar, reaktör tipi ve sıcaklığın ürün verimleri ve ürün bileşimleri üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Literatürde kiraz çekirdeklerinin piroliz kinetiği ile ilgili olarak kısıtlı sayıda çalışmaya rastlanmıştır. Örneğin, Yangali ve çalışma ark. [28] kömür ve kiraz çekirdeği karışımının 100 K/dk ısıtma hızında, azot atmosferinde termogravimetrik analizini çalışarak kütle kaybı hızını ve global aktivasyon enerjisi değerlerini karışım bileşiminin fonksiyonu olarak tespit etmeye çalışmışlardır. González vd. [29] kiraz çekirdeğinin ısıl bozunma kinetiğini izotermal ve izotermal olmayan termogravimetrik analiz yöntemlerini kullanarak 300-600 °C sıcaklık aralığında ve 5-25 K/dk ısıtma hızlarında çalışmışlardır. İzotermal olmayan koşullarda sadece model bazlı kinetik yöntem olan Arrhenius yöntemini seçerek ve reaksiyonları birinci dereceden kabul ederek pre-eksponansiyel faktör ve aktivasyon enerjisini hesaplamışlardır. Özsin ve Pütün [30], çalışmalarının bir bölümünde kiraz çekirdeklerini de içeren gıda işleme atıklarının piroliz kinetiğini 25-1000 °C sıcaklık aralığında, 5-40 °C/dk ısıtma hızlarında azot gazı atmosferindeki termogravimetrik analiz yöntemini kullanarak çalışmışlardır. Model içermeyen kinetik yöntemleri kullandıkları çalışmalarında kinetik parametre olarak sadece aktivasyon enerjisi değerlerini hesaplamışlardır.

Mevcut çalışmada lignoselülozik bir biyokütle atık madde olan ve Türkiye’de yıllık oluşum miktarları hatırı sayılır miktarlarda olan kiraz çekirdeklerinin izotermal olmayan TGA yöntemi kullanılarak ısıl bozunma karakteristiklerinin belirlenmesi ve piroliz kinetiğinin çalışılması amaçlanmıştır. Piroliz kinetiği çalışmaları kapsamında, kiraz çekirdeği için yapılan literatür araştırmasında benzerine rastlanmamış şekilde hem model bazlı hem de model içermeyen integral formunda kinetik yöntemler kullanılmıştır. Böylece, sadece model içermeyen kinetik yöntemleri kullanmış çalışmaların aksine, hem aktivasyon enerjilerinin hem de reaksiyon derecesi ve pre-eksponansiyel faktörün hesaplanması mümkün kılınmıştır. Ayrıca, mevcut çalışmayla, model bazlı ve model içermeyen kinetik yöntemlerden belirlenen aktivasyon enerjilerinin karşılaştırmalarının yapılabilmesini mümkün kılmamız yanı sıra, sadece model bazlı kinetik yöntem kullanarak ve reaksiyonları birinci dereceden kabul ederek yapılan çalışmaların aksine, reaksiyon derecesinin istatistiksel kontrol yöntemiyle belirlenmesi de sağlanmıştır. Mevcut çalışmanın sonuçları kullanılarak endüstriyel boyutta piroliz prosesinin gerçekleştirileceği koşulların belirlenmesi, reaktörün seçilmesi ve tasarım optimizasyonun yapılabilmesi mümkün olabileceğinden, kiraz çekirdeklerinin piroliz prosesiyle sanayi ölçeğinde değerlendirilerek, alternatif, çevre dostu ve sürdürülebilir yakıt maddelerin üretiminin tasarlanabilmesine katkıda bulunulmuştur.

## 2. MATERYAL VE METOT

### 2.1. Materyal

Kiraz, Yalova (Türkiye) şehrinin merkezinde bulunan yerel bir pazardan temin edilmiştir. Deneylerde kullanılacak lignoselülozik biyokütle atık madde olan kiraz çekirdekleri temin edilen kirazın etli meyve kısmından ayrıldıktan sonra yıkama işlemi uygulanmaksızın açık hava ortamında 2 hafta süreyle ön kurutmaya tabi tutulmuştur. Ön kurutmayı takiben analitik öğütücü (IKA A11, Staufen im Breisgau, Almanya) kullanılarak öğütülmüştür. Öğütülen kiraz çekirdekleri elekler vasıtasıyla 75-150 µm ve 150-250 µm partikül boyutlarında gruplandırılmıştır. Gruplandırılan biyokütle atık maddeler 105 °C’deki etüvde 12 saat kurutulduktan sonra desikatörde soğutulmuş ve daha sonra kullanılmak üzere koyu renkteki cam numune şişelerine koyularak, ışık almayan, nemsiz bir ortamda saklanarak depolanmıştır.

### 2.2. Materyal Karakterizasyonu

Deneylerde kullanılan kiraz çekirdeklerini karakterize edebilmek amacıyla kısa analiz, elementel analiz ve ısıl değer analizleri gerçekleştirilmiştir.

Kiraz çekirdeklerinin kısa analizi kapsamında nem, uçucu madde ve kül miktarları ilgili ASTM (American Society for Testing and Materials) standart yöntemleri kullanılarak belirlenmiştir. Kısa analiz kapsamındaki sabit karbon yüzdesi ise nem, uçucu madde ve kül yüzdelerinin toplamının 100’den farkı alınarak hesaplanmıştır.

Kiraz çekirdeklerinin elementel analizleri Orta Doğu Teknik Üniversitesi (Ankara, Türkiye) Merkez Araştırma Laboratuvarı bünyesindeki LECO CHNS-932 (ABD) cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Elementel analiz kapsamında C, H, N ve S elementlerinin yüzdesi doğrudan ölçülmüş, oksijen (O) yüzdesi ise farktan hesaplanmıştır.

Kiraz çekirdeklerinin ısıl değer analizleri Yalova Üniversitesi Merkez Araştırma Laboratuvarı’ndaki IKA C5000 (Almanya) bomba kalorimetresi ile ölçülmüştür.

Kiraz çekirdeklerine ait kısa analiz, elementel analiz ve ısıl değer analiz sonuçları Tablo 1’de verilmektedir.

**Tablo 1.** Kiraz çekirdeği kısa, elementel ve ısı değer analiz sonuçları

<i>Kısa Analiz (% ağı.)</i>	
Nem	3,50
Kül	1,75
Uçucu madde	71,58
Sabit karbon	23,17
<i>Elementel analiz (% ağı.)</i>	
C	50,00
H	6,78
O	41,34
N	1,88
S	-
<i>Üst Isıl Değer (J/g)</i>	
	19535

### 2.3. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Kiraz çekirdeklerinin ısı bozunma karakteristiklerinin ve piroliz kinetiğinin incelenmesinde kullanılacak verilerin sağlanması amacıyla izotermal olmayan TGA ölçümleri Yalova Üniversitesi Merkez Laboratuvarı'ndaki EXSTAR SII TG/DTA 6300 (Seiko Instruments, Japonya) TGA cihazı ile yapılmıştır. Analizler, kiraz çekirdeklerinin 75-150 µm ve 150-250 µm partikül boyutlarındaki örnekleri için 5, 10, 20, 30 ve 40 °C/dk ısıtma hızlarında ve süpürme gazı olarak 200 ml/dk debideki azot gazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Analizlerde kullanılan numune miktarı 3,56±0,1 mg'dır. Deneyler oda sıcaklığından 800 °C'ye kadar sürdürülmüştür.

### 2.4. Kinetik Modelleme

Biyokütle maddelerin pirolizi, biyokütle maddenin oksijensiz ortamda ısı olarak bozunarak gazı alınmış katı (çar) ve uçucuları oluşturduğu katı hal bozunma reaksiyonudur ve aşağıdaki şekilde gösterilebilir:



Katı halde bulunan biyokütle maddeden uçucu ve çarın oluşmasını sağlayan piroliz reaksiyonunun hızı ( $da/dt$ ), reaksiyon hız sabiti ( $k$ ) ve reaksiyon modeli ( $f(\alpha)$ ) cinsinden aşağıda verildiği şekilde ifade edilebilir:

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) \quad (2)$$

Eşitlik 2'den görüldüğü gibi piroliz hızı ( $da/dt$ ), reaksiyon hız sabiti ( $k$ ) ve reaksiyon modelinin ( $f(\alpha)$ ) lineer bir fonksiyonudur. Reaksiyon hız sabitinin büyüklüğü sıcaklığa bağlıdır. Reaksiyon modeli ise dönüşüm oranının ( $\alpha$ ) fonksiyonudur, ve reaksiyon mekanizmasını yansıtır. Dönüşüm oranı, ya da diğer bir deyişle pirolize uğramış biyokütle madde fraksiyonu, tepkime başlangıcındaki biyokütle madde kütlesi ( $m_i$ ),  $t$  anındaki biyokütle madde kütlesi ( $m_t$ ) ve tepkime sonundaki biyokütle madde kütlesi ( $m_f$ ) cinsinden aşağıdaki eşitlikle verilir:

$$\alpha = \frac{m_i - m_t}{m_i - m_f} \quad (3)$$

Reaksiyon hız sabitinin sıcaklığa bağlılığı Arrhenius eşitliği (Eşitlik 4) ile tanımlanır:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (4)$$

Burada,  $A$  pre-eksponansiyel faktör (ya da frekans çarpanı/faktörü),  $E_a$  reaksiyonun (görünen) aktivasyon enerjisi,  $R$  gaz sabiti ve  $T$  mutlak sıcaklıktır.

Eşitlik 2'de reaksiyon hız sabitinin yerine Arrhenius eşitliği (Eşitlik 4) konursa Eşitlik 5 elde edilir:

$$\frac{d\alpha}{dt} = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} f(\alpha) \quad (5)$$

## KIRAZ ÇEKİRDEĞİ PİROLİZ KİNETİĞİNİN MODEL İÇERMİYEN VE MODEL BAZLI İNTEGRAL KİNETİK YÖNTEMLER KULLANILARAK İZOTERMAL OLMAYAN TERMOGRAVİMETRİK ANALİZ VERİLERİ ÜZERİNDEN İNCELENMESİ

Piroliz prosesinin sabit sıcaklıkta gerçekleşmeyip, izotermal olmayan koşullarda belirli bir ısıtma hızında gerçekleştiği durumları yansıtmak için ısıtma hızının ( $\beta = dT/dt$ ) tanımından yola çıkarak,  $dt = dT/\beta$  ifadesi Eşitlik 5'te kullanılırsa aşağıdaki ifade elde edilir:

$$\frac{d\alpha}{dT} \beta = A e^{-\frac{E_a}{RT}} f(\alpha) \quad (6)$$

Eşitlik 6'da ilgili terimler aynı tarafta olacak şekilde düzenleme yapılırsa:

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} e^{-\frac{E_a}{RT}} dT \quad (7)$$

Eşitlik 7 izotermal olmayan TGA verilerinden kinetik parametrelerin hesaplanmasında kullanılan temel eşitliktir. Eşitlik 7'nin  $T_0$  sıcaklığındaki  $\alpha_0$ 'dan  $T$  sıcaklığındaki  $\alpha$ 'ya integral alınmış hali aşağıdaki şekilde verilebilir [31]:

$$g(\alpha) = \int_{\alpha_0}^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-\frac{E_a}{RT}} dT \quad (8)$$

Burada,  $g(\alpha)$ ,  $f(\alpha)$ 'nın, yani reaksiyon modelinin integral formudur. İzotermal olmayan TGA verilerinden integral formundaki bu eşitlik kullanılarak da kinetik parametreler hesaplanabilir. Bu eşitlikteki (Eşitlik 8) sıcaklık integralinin kesin analitik çözümü olmadığından farklı yaklaşımlar/kestirimler önerilmiş, bu da farklı integral kinetik çözümleme yöntemlerinin doğmasına neden olmuştur.

### 3. BULGULAR VE TARTIŞMA

#### 3.1. Kiraz Çekirdeğinin Karakterizasyonu

Deneylerde kullanılan kiraz çekirdeklerini karakterize edebilmek amacıyla gerçekleştirilen kısa, elementel ve ısıl değer analiz sonuçları Tablo 1'de (Bknz. Bölüm 2.2) verilmiştir. Sonuçlar hakkındaki yorumlar ise aşağıda listelenmiştir:

- Bilindiği üzere, yüksek oranda nem içeren piroliz prosesi hammaddeleri, proses esnasında nemin uzaklaştırılması için fazladan enerji harcanmasına neden olmaktadır. Kiraz çekirdeklerinin hazırlık işlemlerinden sonraki nem içeriği ağ. %3,50 olarak ölçülmüş olup, bu değer piroliz prosesinde kullanılacak hammaddelerin olması istenen nem içeriği sınırları dahilindedir.
- Yapılan ölçümler kiraz çekirdeği kül içeriğinin ağ. %1,75 olduğunu göstermiştir. Kül içeriğinin piroliz prosesi sonucunda elde edilecek sıvı ürün verimini azaltıcı yönde etkisi olduğu bilindiğinden, düşük değerlerde olması sıvı ürün verimini maksimize etmeyi hedefleyen piroliz proseslerinde istenen bir özelliktir. Kiraz çekirdeğinin kül içeriğinin zeytin çekirdeği, erik çekirdeği, kayısı çekirdeği ve şeftali çekirdeğinin kül içerikleriyle (sırasıyla, %0,49, [32], %1,05 [33], %1,2 [34] ve %1,1 [35]) kıyaslandığında daha yüksek olduğu göze çarpmaktadır. Yangali vd. [28] tarafından kiraz çekirdeği için raporlanan kül içeriği (%2,70) ile kıyaslandığında ise mevcut çalışmada tespit edilen kül içeriğinin daha düşük olduğu görülmektedir.
- Kiraz çekirdeğinin uçucu madde miktarı ağ. %71,58 olarak bulunmuştur. Uçucu madde miktarının yüksek olması piroliz prosesi esnasında dekompozisyonu kolaylaştırdığından, piroliz prosesinin daha hızlı gerçekleşmesine olanak sağlar. Bu yüzden, yüksek uçucu madde miktarı istenen bir özellik olarak düşünülebilir. Kiraz çekirdeği uçucu madde içeriğinin şeftali çekirdeği uçucu madde içeriği (%71,7 [35]) ile hemen hemen aynı olduğu; zeytin çekirdeği, erik çekirdeği ve kayısı çekirdeği uçucu madde miktarlarından (sırasıyla, %87,06 [32], %80,23 [33] ve %78 [34]) ise düşük olduğu göze çarpmaktadır. Benzer şekilde literatürde [28] kiraz çekirdeği için raporlanmış uçucu madde değeri (%81,00) ile kıyaslandığında da mevcut çalışmadaki uçucu madde içeriğinin daha düşük olduğu göze çarpmaktadır.
- Elementel analiz sonuçları kiraz çekirdeğinin yapısında ağırlıkça %50 C ve %6,78 H bulunduğunu göstermiştir. Piroliz prosesinde değerli enerji kaynaklarına dönüştürülecek temel kısım karbon ve hidrojen olduğundan, bu elementlerce zengin içeriğe sahip hammaddelerin, piroliz prosesi için daha uygun hammaddeler olduğu söylenebilir. Kiraz çekirdeği oksijen içeriğinin ise ağırlıkça %41,34 olduğu belirlenmiştir. Oksijen yakıt değeri olmayan kesir olduğundan, olması istenmez. Ancak, kiraz çekirdekleri de diğer tüm biyokütle maddeler gibi yapısında oldukça fazla oranda oksijen barındırmaktadır. Azot içeriği ise ağ. %1,88 olarak ölçülmüştür. Biyokütle madde azot içeriğinin yüksek olması, piroliz prosesi sonucunda biyokütleden elde edilecek yakıtlarda da azot içeriğinin yüksek olmasına neden olacağından, bu yakıtların yakılması sonucu ozon tabakasının delinmesine ve nitrik asit içerikli asit yağmurlarına daha yüksek katkı sağlaması anlamına geldiğinden azot içeriğinin düşük olması istenmektedir. Kiraz

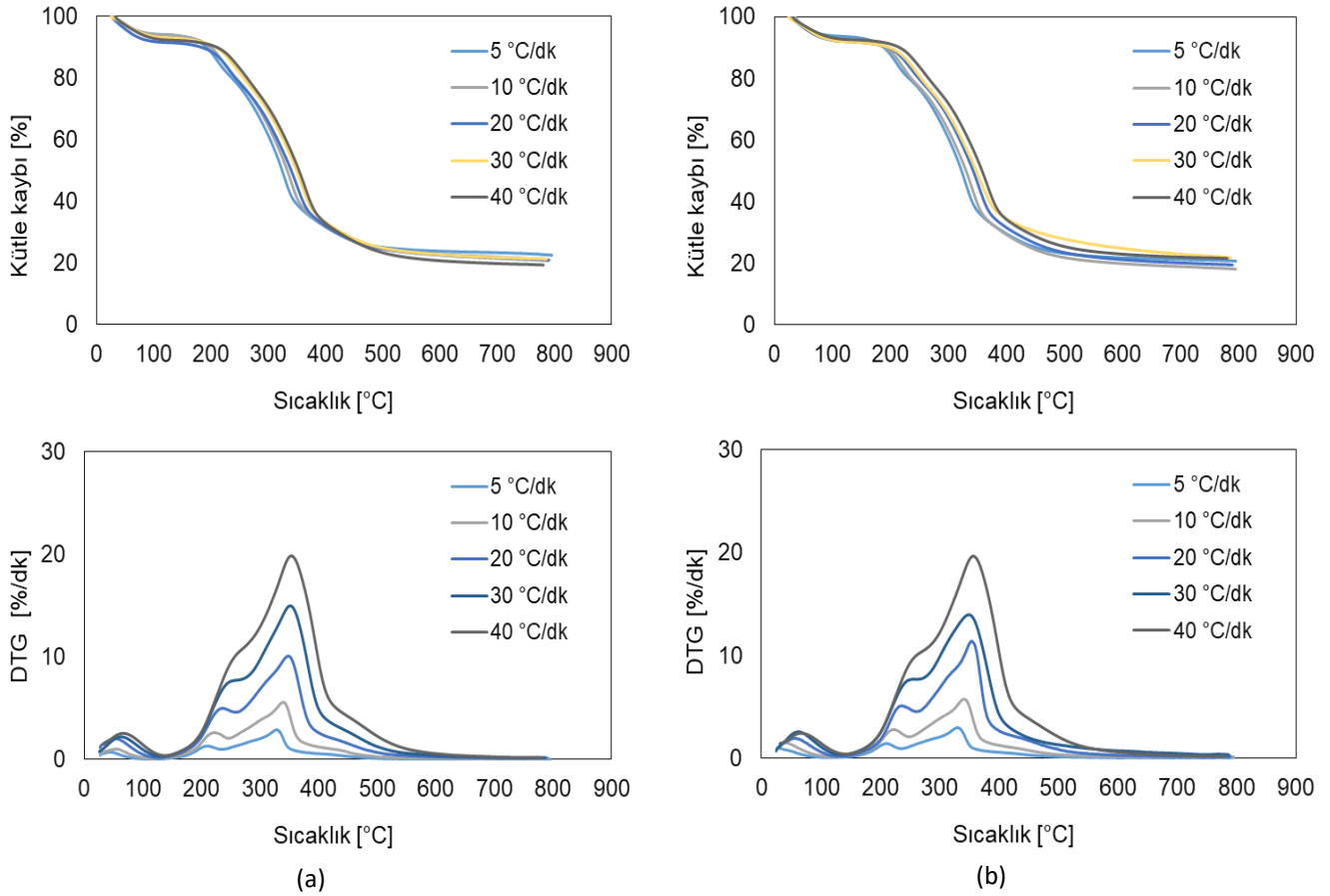
G. Gözke, K. Açıklan

çekirdeğinin elementel analizi S içeriğinin olmadığını (ya da ölçümlenemeyecek kadar düşük oranda olduğunu) göstermiştir, ve bu da kiraz çekirdeklerinden elde edilen yakıtların yakılmasının sülfürik asit içerikli asit yağmurlarına neden olmayacağına (ya da çok az katkıda bulunacağına) işaret etmektedir.

- Isıl değer analizinde kiraz çekirdeğinin üst ısıl değeri 19535 J/g olarak ölçülmüştür. Bu değer fosil yakıtlarla kıyaslandığında, tüm biyokütle maddelerde olduğu gibi, oldukça düşük bir değerdir. Bunun temel nedeni, elementel analizde de belirlendiği üzere kiraz çekirdeğinin oldukça yüksek oranda yakıt değeri olmayan oksijen içeriğidir. Kiraz çekirdeğinin ısıl değerinin zeytin çekirdeği, erik çekirdeği, kayısı çekirdeği ve şeftali çekirdeğinin ısıl değerlerinden sırasıyla, (19210 [32], 19090 [33], 19090 [34] ve 19330 [35]) J/g az da olsa daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

### 3.2. Termogravimetrik Analiz (TGA)

TGA'den elde edilen TG (termogravimetri) ve DTG (türevsel termogravimetri) eğrileri piroliz proseslerinin ısıl karakteristiklerinin belirlenmesinde kullanılan temel araçlardır. TG eğrisi sıcaklığın ya da zamanın fonksiyonu olarak numunenin kütle kaybını belirten eğridir. DTG eğrisi ise TG eğrisinin birinci dereceden türevidir ve maksimum kütle kaybı hızları ile bunların gerçekleştiği sıcaklıkların belirlenmesinde kullanılır. Mevcut çalışma kapsamında, lignoselülozik biyokütle atık maddeler olan kiraz çekirdeklerinin, beş farklı ısıtma hızında (5, 10, 20, 30 ve 40 °C/dk) ve iki farklı partikül boyutundaki (75-150 ve 150-250 µm) TGA ölçümleri yapılmış olup, elde edilen TG ve DTG eğrileri Şekil 1'de verilmiştir.



Şekil 1. Farklı ısıtma hızı ve partikül boyutlarında elde edilen kiraz çekirdeği TG/DTG eğrileri a)75-150 µm b)150-250 µm

## KIRAZ ÇEKİRDEĞİ PİROLİZ KİNETİĞİNİN MODEL İÇERMİYEN VE MODEL BAZLI İNTEGRAL KİNETİK YÖNTEMLER KULLANILARAK İZOTERMAL OLMAYAN TERMOGRAVİMETRİK ANALİZ VERİLERİ ÜZERİNDEN İNCELENMESİ

### 3.2.1. Isıl bozunma (piroliz) karakteristikleri

Bölüm 3.2’de verilen kiraz çekirdeği termogravimetrik analiz sonuçları (TG ve DTG eğrileri, Şekil 1) ayrıntılı bir biçimde incelenmiş ve kiraz çekirdeklerinin ısıl bozunma sürecinde sergiledikleri karakteristik özellikler ile bunlara dair yorumlar aşağıda listelenmiştir:

- TG eğrisindeki eğim değişimleri ve DTG eğrisindeki ilgili pikler göz önüne alınarak, kiraz çekirdeği piroliz prosesinin 5, 10 ve 20 °C/dakika ısıtma hızlarında belirgin bir biçimde; 30 ve 40 °C/dakika ısıtma hızlarında ise daha az belirgin bir biçimde dört basamaktan oluştuğu söylenebilir.
- Kiraz çekirdeğinin DTG eğrilerinde yaklaşık olarak 180-420 °C sıcaklık aralığında en yüksek iki pikle temsil edilen bölgeler, piroliz prosesindeki en yüksek kütle kaybı hızlarının gözlemlendiği bölgeler olduğundan, bu bölgelerde gerçekleşen piroliz basamakları “aktif piroliz basamakları” olarak tanımlanmıştır. Şekil 1’deki DTG eğrilerinden görüldüğü gibi, kiraz çekirdeği aktif piroliz basamakları 5, 10 ve 20 °C/dakika ısıtma hızlarında ayrık (split) iki pikle temsil edilmekteyken, 30 ve 40 °C/dakika ısıtma hızlarında ise ayrık pikten ziyade omuz (shoulder) tipi iki pikle temsil edilmektedir.
- Şekil 1-a 10 °C/dk ısıtma hızındaki TG/DTG eğrileri incelendiğinde, kiraz çekirdeği piroliz prosesi birinci basamağın 27-193 °C sıcaklık aralığında %9,1 kütle kaybıyla gerçekleştiği görülmüştür. Bu basamaktaki kütle kaybının temel nedeni biyokütle atık madde yüzeyindeki ve içindeki nem olup, düşük molekül ağırlığına sahip uçucu maddelerin uzaklaştırılması da kütle kaybına katkıda bulunabilmektedir.
- Kiraz çekirdeği piroliz prosesinin ikinci basamağı (Şekil 1-a, 10 °C/dk ısıtma hızı) 193-281 °C sıcaklık aralığında gerçekleşmiştir. Bu basamaktaki kütle kaybı %19,71 olarak ölçülmüştür. İkinci basamağın DTG eğrisindeki ilgili piki 221 °C sıcaklıkta gözlenen piktir ve bu sıcaklıkta gerçekleşen maksimum kütle kaybı hızı 2,62 %/dk’dır. Kaydedilen bu yüksek kütle kaybı hızı nedeniyle 2. basamak aktif piroliz basamağı olarak tanımlanmıştır. Biyokütle maddelerin temel bileşenlerinden birisi olan hemiselülozun 180-320 °C arasında ısıl olarak bozunduğu bilindiğinden [36], 2. basamağın temel olarak hemiselülozun ısıl bozunması ile ilgili olduğu söylenebilir.
- Şekil 1-a 10 °C/dk ısıtma hızındaki sonuçlar incelendiğinde, kiraz çekirdeği piroliz prosesinin üçüncü basamağının 291-392 °C sıcaklık aralığında %34,74 kütle kaybıyla gerçekleştiği görülmüştür. Bu basamağın DTG eğrisindeki ilgili piki 339 °C’de gözlenen pik olup, bu sıcaklıkta gerçekleşen maksimum kütle kaybı hızı 5,59 %/dk olarak ölçülmüştür. Kaydedilen bu yüksek kütle kaybı hızı nedeniyle 3. basamak da 2. basamak gibi aktif piroliz basamağı olarak tanımlanmıştır. Biyokütle maddelerin temel bileşenlerinden birisi olan selülozun 270-370 °C sıcaklık aralığında ısıl olarak bozunduğu bilindiğinden [36], bu basamağın temel olarak selülozun ısıl bozunmasından kaynaklandığı söylenebilir.
- Şekil 1-a 10 °C/dk ısıtma hızındaki TG/DTG eğrilerinden, 392-800 °C sıcaklık aralığında %11,78 kütle kaybıyla kiraz çekirdeği piroliz prosesinin dördüncü ve son basamağı gözlenmiştir. Kiraz çekirdeğinin piroliz prosesi sonucunda kalan kütle miktarı %21,1 olarak ölçülmüştür. Bu basamakta gerçekleşen kütle kaybı hızlarının 2. ve 3. basamaklarda gerçekleşen kütle kaybı hızlarına kıyasla son derece düşük değerlerde olduğu DTG eğrilerinden gözlemlendiğinden, 4. basamak pasif piroliz basamağı olarak tanımlanmıştır. Biyokütle maddelerin temel bileşenlerinden birisi olan lignin ısıl bozunmasını 160-900 °C sıcaklık aralığında tamamladığından [37], 4. basamağın ligninin ısıl bozunma basamağı olduğu söylenebilir.
- González vd. [29] kiraz çekirdeğinin izotermal olmayan koşullardaki aktif ısıl bozunma davranışını yansıtan basamak sayısını mevcut çalışmadan farklı olarak iki basamak değil de üç basamak olduğunu belirtmişlerdir. Çalışmalarında 10 K/dk ısıtma hızında sundukları termogramlar incelendiğinde aktif piroliz basamaklarının yaklaşık olarak sırasıyla 235-285 °C, 290-335 °C ve 345-390 °C civarında gerçekleştiği görülmüştür. Bu sıcaklık aralıkları göz önüne alındığında tüm aktif piroliz bölgesinin yaklaşık olarak 235-390 °C aralığında gerçekleştiği gözükmemektedir ki bu da mevcut çalışmada belirlenen sıcaklık aralığı (193-392 °C) ile büyük ölçüde örtüşmektedir. Özsın ve Pütün’ün [30] çalışmalarında ise, kiraz çekirdeğinin izotermal olmayan 10 °C/dk ısıtma hızındaki aktif ısıl bozunma davranışının mevcut çalışmadaki gibi iki basamakta değil tek basamakta gerçekleştiği görülmüştür. Bahsedilen bu tek basamaklı tüm aktif piroliz basamağı için sıcaklık aralığını 10 °C/dk ısıtma hızı için 175-509,6 °C olarak belirtmişlerdir. Bu sıcaklık aralığının mevcut çalışmadaki sıcaklık aralığına kıyasla daha geniş olduğu göze çarpmaktadır. Aktif piroliz basamak sayısı ve sıcaklık aralığında gözlenen bu farklılıklar, çalışılan biyokütle madde aynı tip olsa dahi yetiştigi bölgeye göre farklı bileşim ve yapısal özelliklere sahip olması ile açıklanabilir.

### 3.2.2. Isıtma hızı ve partikül boyutunun ısıl bozunma (piroliz) karakteristikleri üzerindeki etkisi

Kinetik parametrelerin hesabı aktif piroliz basamaklarında (2. ve 3. basamaklar) gerçekleştirileceğinden, bu bölgelerin karakteristik özellikleri olan başlangıç sıcaklığı ( $T_i$ ), bitiş sıcaklığı ( $T_f$ ), maksimum kütle kaybı hızı ( $W_{max}$ ) ve maksimum kütle kaybı hızının gerçekleştiği sıcaklık ( $T_{max}$ ) değerleri çalışılan tüm ısıtma hızlarında (5, 10, 20, 30 ve 40 °C/dk) ve partikül boyutlarında (75-150 ve 150-250  $\mu\text{m}$ ) belirlenmiş ve elde edilen sonuçlar Tablo 2’de verilmiştir.

**Tablo 2.** Kiraz çekirdeklerine ait aktif piroliz basamaklarının karakteristik özellikleri

Özellik	Isıtma hızı (°C/dk)																			
	5		10				20				30				40					
	2. basamak		3. basamak		2. basamak		3. basamak		2. basamak		3. basamak		2. basamak		3. basamak		2. basamak		3. basamak	
	75-150 $\mu\text{m}$	150-250 $\mu\text{m}$	75-150 $\mu\text{m}$	150-250 $\mu\text{m}$	75-150 $\mu\text{m}$	150-250 $\mu\text{m}$	75-150 $\mu\text{m}$	150-250 $\mu\text{m}$	75-150 $\mu\text{m}$	150-250 $\mu\text{m}$	75-150 $\mu\text{m}$	150-250 $\mu\text{m}$	75-150 $\mu\text{m}$	150-250 $\mu\text{m}$	75-150 $\mu\text{m}$	150-250 $\mu\text{m}$	75-150 $\mu\text{m}$	150-250 $\mu\text{m}$	75-150 $\mu\text{m}$	150-250 $\mu\text{m}$
$T_i$ (°C)	181	186	285	286	193	196	291	295	194	206	311	311	213	214	314	315	222	224	317	317
$T_f$ (°C)	271	276	384	388	281	284	392	394	298	300	404	405	305	307	407	412	314	316	413	414
$T_{max}$ (°C)	210	211	328	330	221	223	339	341	237	237	348	351	258	259	351	352	259	260	354	357
$W_{max}$ (%/dk)	1,32	1,41	2,90	2,96	2,62	2,78	5,59	5,74	4,99	5,10	10,08	11,23	7,72	7,67	14,97	13,96	10,18	9,96	19,84	19,66

Çalışılan değerlerde ısıtma hızının aktif piroliz basamaklarının karakteristik özellikleri üzerinde belirgin bir biçimde etkili olduğu görülmektedir. Tablo 2 incelendiğinde aktif piroliz basamaklarının karakteristik sıcaklıkları olan  $T_i$ ,  $T_f$  ve  $T_{max}$  değerlerinin çalışılan her iki partikül boyu için de artan ısıtma hızı değerleriyle birlikte daha yüksek değerlere ulaştığı görülmektedir. Benzer durumun gözlemlendiği çalışmalar [38, 39] literatürde mevcuttur. Bu durum, düşük ısıtma hızlarında kiraz çekirdeği partiküllerinin peyderpey ısınıp, partikül boyunca ve iç kısımlara daha etkin ısı transferi gerçekleştiğini göstermektedir. Bir başka deyişle, yüksek ısıtma hızlarında partikül boyunca ve iç kısımlara ısı aktarımı daha düşük etkinlikle gerçekleştiğinden karakteristik sıcaklıklar daha yüksek sıcaklıklara kaymıştır. Karakteristik sıcaklıklara benzer şekilde maksimum kütle kaybı hızı da her iki partikül boyutundaki çalışmalarda artan ısıtma hızı ile birlikte artış göstermiştir. Isıtma hızının artmasını sağlamak için sisteme birim zamanda yüklenen enerji miktarı da arttığından, birim zamanda kütle kaybındaki artış beklenen bir gelişme olarak yorumlanmıştır.

Tablo 2 incelendiğinde çalışılan değerlerde partikül boyutunun da aktif piroliz basamaklarının karakteristik özellikleri üzerinde etkili olduğu gözlenmiştir. Ancak, bu etkinin, değişim nicelikleri karşılaştırıldığında, ısıtma hızının sebep olduğu etkiden daha düşük seviyelerde olduğu gözükmemektedir. Tablo 2’den, artan partikül boyutu neticesinde çalışılan tüm ısıtma hızlarında karakteristik sıcaklıkların ( $T_i$ ,  $T_f$  ve  $T_{max}$ ) da arttığı görülmektedir. Bu durum, partikül boyutunun artırılması sonucunda biyokütle madde partiküllerinin iç kısımlarının ve iç kısımlardaki biyokütle partiküllerinin daha geç ısınması, ve bunun da piroliz prosesinin daha yüksek sıcaklıklarda tamamlanmasına yol açmasıyla açıklanabilir. Partikül boyutunun artırılması ile aktif piroliz basamaklarının maksimum kütle kaybı hızında gözlenen değişimler çalışılan ısıtma hızına bağlı olarak farklı eğilimler izlemiştir. 30 ve 40 °C/dk ısıtma hızlarında artan partikül boyutu neticesinde maksimum kütle kaybı hızında düşüşler gözlenmiştir. Artan partikül boyutu ile maksimum kütle kaybı hızında yaşanan düşüşler, artan partikül boyutunun iç kısımların daha düşük sıcaklıklarda kalmasını sağlaması nedeniyle daha düşük miktarda uçucu madde oluşması ve/veya artan partikül boyutunun partikülü terk etmeye çalışan uçuculara fazladan bir engel oluşturmasıyla açıklanabilir. Düşük ısıtma hızlarında (5, 10 ve 20 °C/dk) ise bu durumun oluşmadığı ve artan partikül boyutu neticesinde maksimum kütle kaybı hızının da arttığı gözlenmiştir.

### 3.3. Kinetik Parametrelerin Hesaplanması

Mevcut çalışmanın kinetik parametrelerin hesaplanması kısmında (i) sadece model içermeyen kinetik yöntemleri kullanmış çalışmaların aksine, hem aktivasyon enerjisi hem de reaksiyon derecesi ve pre-ekspansiyonel faktörü hesaplayabilmek, (ii) model bazlı ve model içermeyen kinetik yöntemlerden belirlenen aktivasyon enerjisi değerlerini karşılaştırabilmek, ve (iii) sadece model bazlı kinetik yöntem kullanarak ve reaksiyonları birinci dereceden kabul ederek yapılan çalışmaların aksine, reaksiyonların derecesini istatistiksel kontrol yöntemiyle belirleyebilmek amacıyla hem model bazlı hem de model içermeyen kinetik yöntemler kullanılmıştır.

#### 3.3.1. Model içermeyen kinetik yöntem ile yapılan hesaplamalar

Kiraz çekirdeklerinin aktif piroliz basamaklarının (2. ve 3. basamaklar) aktivasyon enerjilerinin hesaplanması amacıyla model içermeyen yöntem olarak Kissinger-Akahir-Sunose (KAS) yöntemi kullanılmıştır. KAS yöntemi model içermeyen



**KIRAZ ÇEKİRDEĞİ PİROLİZ KİNETİĞİNİN MODEL İÇERMİYEN VE MODEL BAZLI İNTEGRAL KİNETİK YÖNTEMLER KULLANILARAK İZOTERMAL OLMAYAN TERMOGRAVİMETRİK ANALİZ VERİLERİ ÜZERİNDEN İNCELENMESİ**

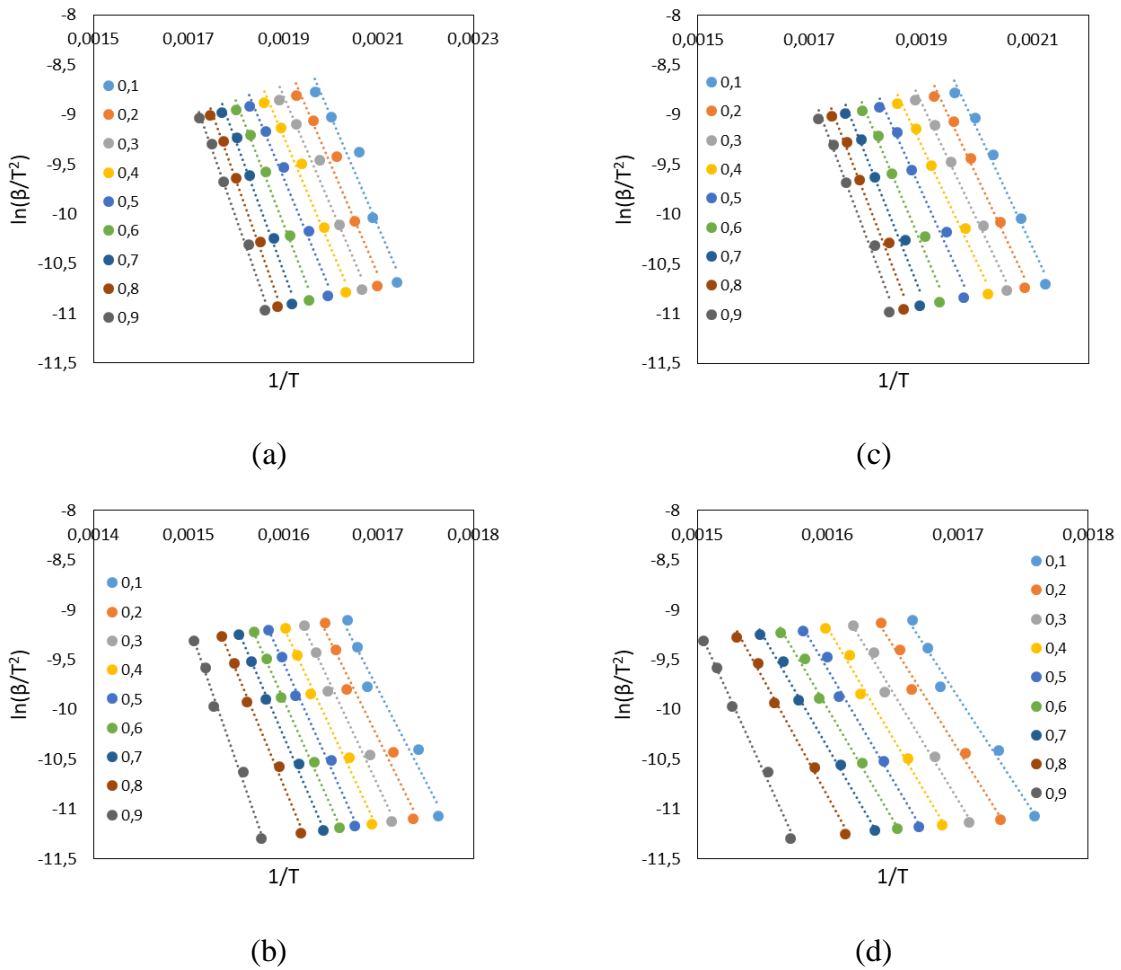
integral kinetik yöntemidir ve Bölüm 2.4'te verilen integral formundaki Eşitlik 8'de Coats-Redfern yaklaşımı kullanarak elde edilir [40]. KAS yönteminde kullanılan eşitlik [40] aşağıda verilmiştir:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_{ag}(\alpha)}\right) - \frac{E_a}{RT} \quad (9)$$

Eşitlik 9'dan da görüldüğü üzere kiraz çekirdeğinin aktif piroliz basamaklarının aktivasyon enerjileri  $\ln(\beta/T^2) - 1/T$  grafiklerinin eğimlerinden hesaplanmıştır. Bu amaçla çizilen  $\ln(\beta/T^2) - 1/T$  grafikleri Şekil 2'de verilmiştir.

Şekil 2'de oluşturulan  $\ln(\beta/T^2) - 1/T$  grafiklerindeki her bir dönüşüm değeri için elde edilen noktalara oturtulan doğrusal denklemler, bu denklemlerin  $R^2$  değerleri ve doğrusal denklemlerin eğimlerinden hesaplanan aktivasyon enerjileri Tablo 3'te verilmiştir.

Tablo 3 incelendiğinde, 75-150  $\mu\text{m}$  partikül boyutundaki kiraz çekirdeği 2. piroliz basamağı için aktivasyon enerjisinin 0,4 dönüşüm oranına kadar 92-93 kJ/mol civarında neredeyse sabit değerde seyrettiğini, daha sonra ise dönüşüm arttıkça sürekli artış göstererek 0,9 dönüşüm oranında 114 kJ/mol değerine ulaştığı görülmektedir. Benzer davranış 150-250  $\mu\text{m}$  partikül boyutundaki kiraz çekirdeği 2. piroliz basamağı için de gözlenmiştir. Aktivasyon enerjisi 0,4 dönüşüm oranına kadar 98-100 kJ/mol civarında neredeyse sabit değerde seyretmiş, daha sonra ise dönüşüm arttıkça sürekli artış göstererek 0,9 dönüşüm oranında 124 kJ/mol değerine ulaşmıştır. 75-150  $\mu\text{m}$  ve 150-250  $\mu\text{m}$  partikül boyutlarındaki kiraz çekirdeği 2. piroliz basamağı için ortalama aktivasyon enerjileri sırasıyla, 100 ve 108 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.



**Şekil 2.** Kiraz çekirdeğinin 0,1-0,9 dönüşüm değerleri için KAS yönteminden elde edilen  $\ln(\beta/T^2) - 1/T$  grafikleri a) 2. basamak, 75-150  $\mu\text{m}$  b) 3. basamak, 75-150  $\mu\text{m}$  c) 2. basamak, 150-250  $\mu\text{m}$  d) 3. basamak, 150-250  $\mu\text{m}$

G. Gözke, K. Açıklan

75-150 µm partikül boyutundaki kiraz çekirdeği 3. piroliz basamağı için incelendiğinde (Tablo 3), aktivasyon enerjisinin artan dönüşüm oranı ile sürekli artış göstererek, 0,1 dönüşüm oranında 154 kJ/mol'den 0,9 dönüşüm oranında 227 kJ/mol'e ulaştığı görülmektedir. Hemen hemen aynı durum 150-250 µm partikül boyutundaki kiraz çekirdeği 3. piroliz basamağında da gözlenmiştir. Aktivasyon enerjisi, 0,5-0,6 dönüşüm oranlarında sabit değerlerde seyretmiş, bunun dışında ise 0,1 dönüşüm oranında 166 kJ/mol'den 0,9 dönüşüm oranında 240 kJ/mol'e sürekli artış göstermiştir. 75-150 µm ve 150-250 µm partikül boyutlarındaki kiraz çekirdeği 3. piroliz basamağı için ortalama aktivasyon enerjileri sırasıyla, 179 ve 189 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Tablo 3'e göre kiraz çekirdeğinin hem 2. hem de 3. piroliz basamakları için partikül boyutunun 75-150 µm'den 150-250 µm'ye çıkarılmasıyla aktivasyon enerjilerinin gerek dönüşüm bazında gerekse ortalama bazda arttığı görülmektedir. Bir başka deyişle, yapılan çalışmalar partikül boyutundaki artışın (75-150 µm → 150-250 µm) aktivasyon enerjisinde de artışa neden olduğunu göstermiştir. Benzer durum, Niu ve Liu'nun çalışmasında [41] çam ağacı dalları ve çam ağacı kabukları için partikül boyutunun 75-150 µm'den 150-300 µm'ye çıkarılmasında da gözlenmiştir. Suriapparao ve Vinu da [42], ağaç talaş tozunun sekiz farklı partikül boyutunun (26,5-925 µm) yavaş piroliz kinetiğini inceledikleri çalışmalarında, düşük ısıtma hızlarında (5, 10 ve 20 °C/dk) partikül boyutundaki artış ile aktivasyon enerjisinde artış gözlediklerini raporlamışlardır.

Yapılan çalışmalar, her iki partikül boyutu için geçerli olmak üzere 3. bölge aktivasyon enerjisinin gerek dönüşüm gerekse ortalama değer bazında 2. bölge aktivasyon enerjisinden daha yüksek olduğunu göstermiştir. Bölüm 3.2.1'de belirtildiği gibi, 2. ve 3. bölgeler sırasıyla hemiselüloz ve selülozun ısıl bozunmasını yansıttığından, ve selülozun hemiselüloza kıyasla daha yüksek ısıl kararlılığa sahip olduğu bilindiğinden, elde edilen sonuçlar beklenen durumu yansıtmıştır.

**Tablo 3.** Kiraz çekirdeği aktif piroliz basamakları için KAS yöntemiyle 0,1-0,9 dönüşüm değerleri için oturtulan doğrusal denklemler, doğrusal denklemlerin  $R^2$  değerleri ve doğrusal denklemlerin eğiminden hesaplanan aktivasyon enerjileri

	Dönüşüm	$R^2$	2. basamak için doğrusal denklem	Aktivasyon enerjisi (kJ/mol)	$R^2$	3. basamak için doğrusal denklem	Aktivasyon enerjisi (kJ/mol)
75-150 µm partikül boyutu	0,1	0,9494	$y = -11104x + 13,193$	92	0,9641	$y = -18502x + 21,649$	154
	0,2	0,9658	$y = -11209x + 12,913$	93	0,9748	$y = -19481x + 22,825$	162
	0,3	0,9713	$y = -11099x + 12,273$	92	0,9833	$y = -20182x + 23,535$	168
	0,4	0,9775	$y = -11153x + 11,971$	93	0,9899	$y = -20686x + 23,937$	172
	0,5	0,9818	$y = -11539x + 12,290$	96	0,9940	$y = -21124x + 24,261$	176
	0,6	0,9881	$y = -12376x + 13,411$	103	0,9967	$y = -21439x + 24,405$	178
	0,7	0,9895	$y = -13035x + 14,187$	108	0,9973	$y = -21840x + 24,677$	182
	0,8	0,9905	$y = -13464x + 14,567$	112	0,9951	$y = -23181x + 26,319$	193
	0,9	0,9900	$y = -13702x + 14,625$	114	0,9898	$y = -27272x + 31,756$	227
	Ort.	0,9782	-	100	0,9872	-	179
150-250 µm partikül boyutu	0,1	0,9860	$y = -12007x + 14,873$	100	0,9834	$y = -19937x + 24,016$	166
	0,2	0,9885	$y = -11933x + 14,235$	99	0,9873	$y = -20867x + 25,073$	173
	0,3	0,9890	$y = -11733x + 13,410$	98	0,9893	$y = -21687x + 25,954$	180
	0,4	0,9877	$y = -11765x + 13,050$	98	0,9897	$y = -21996x + 26,002$	183
	0,5	0,9808	$y = -12337x + 13,673$	103	0,9918	$y = -22296x + 26,078$	185
	0,6	0,9767	$y = -13323x + 15,021$	111	0,9934	$y = -22210x + 25,548$	185
	0,7	0,9773	$y = -14032x + 15,850$	117	0,9949	$y = -22529x + 25,670$	187
	0,8	0,9800	$y = -14597x + 16,454$	121	0,9946	$y = -23772x + 27,160$	197
	0,9	0,9800	$y = -14869x + 16,558$	124	0,9933	$y = -28838x + 34,086$	240
	Ort.	0,9829	-	108	0,9909	-	189

### 3.3.2. Model bazlı kinetik yöntem ile yapılan hesaplamalar

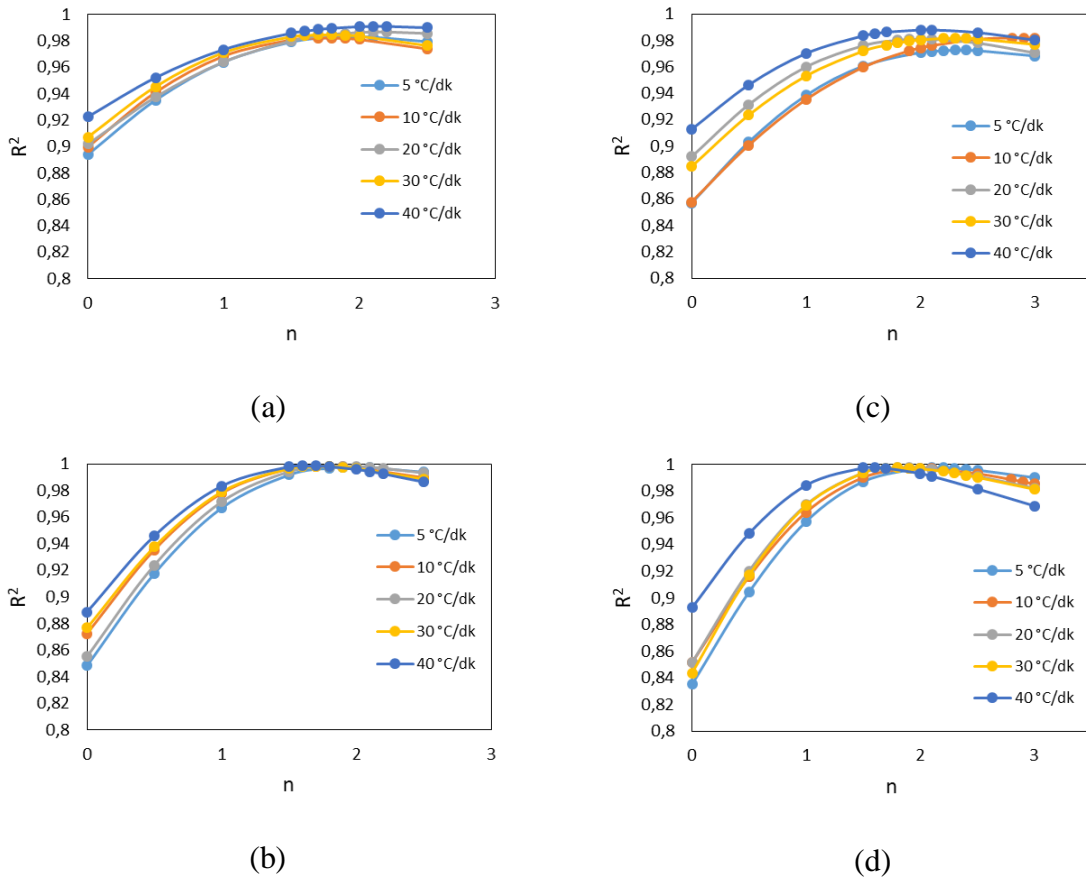
Coats-Redfern yöntemi mevcut çalışmada kiraz çekirdeklerinin aktif piroliz basamaklarının (2. ve 3. basamaklar) aktivasyon enerjisi, reaksiyon derecesi ve pre-eksponansiyel faktör değerlerinin hesaplanması amacıyla kullanılan model bazlı integral

**KIRAZ ÇEKİRDEĞİ PİROLİZ KİNETİĞİNİN MODEL İÇERMEYEN VE MODEL BAZLI İNTEGRAL KİNETİK YÖNTEMLER KULLANILARAK İZOTERMAL OLMAYAN TERMOGRAVİMETRİK ANALİZ VERİLERİ ÜZERİNDEN İNCELENMESİ**

kinetik yöntemidir. Bölüm 2.4'te verilen Eşitlik 7'de reaksiyon modeli olarak  $n$ . dereceden kimyasal reaksiyon modeli  $(1-\alpha)^n$  kullanılır, integralinin alınmasında analitik çözümü olmayan sıcaklık integrali Taylor serisi açılımı ile kestirilir ve  $2RT/E \ll 1$  sadeleştirilmesi yapılırsa Coats-Redfern eşitliği elde edilir [43]:

$$\ln g(\alpha) = -\frac{E}{RT} + \ln\left(\frac{AR}{\beta E}\right) \quad (10)$$

Burada,  $n = 1$  ise  $g(\alpha) = -(\ln(1 - \alpha))/T^2$  ve  $n \neq 1$  ise  $g(\alpha) = (1 - (1 - \alpha)^{(1-n)})/((1 - n)T^2)$ 'dir. Eşitlik 10'a göre oluşturulan  $\ln g(\alpha) - 1/T$  grafiklerinin reaksiyon derecesi,  $n$  uygun seçilmiş ise, bir doğru şeklinde olması gerekir. Bu doğrunun eğiminden aktivasyon enerjisi, kayımından ise pre-eksponansiyel faktör hesaplanabilir. Bu amaçla, Coats-Redfern yöntemi ile kiraz çekirdeği aktif piroliz basamaklarının kinetik parametrelerini hesaplayabilmek için tüm ısıtma hızlarında çeşitli reaksiyon mertebeleri ( $n$ ) değerleri alınarak elde edilen doğruların korelasyon katsayıları ( $R^2$ ) hesaplanmış,  $R^2 - n$  grafikleri çizilmiş ve çizilen bu grafiklerden en yüksek  $R^2$  değerine sahip  $n$  değeri, yani en uygun reaksiyon mertebesi, belirlenmiştir. Daha sonra belirlenen en uygun reaksiyon mertebesi değerleri kullanılarak  $\ln g(\alpha) - 1/T$  grafikleri çizilmiş, ve bu grafiklerdeki doğruların eğim ve kayımından sırasıyla, aktivasyon enerjisi ve pre-eksponansiyel faktör değerleri hesaplanmıştır. İki aktif piroliz basamağı için çalışılan tüm ısıtma hızlarında ve partikül boyutlarında oluşturulan  $R^2 - n$  grafikleri Şekil 3'te verilmiştir. Şekil 3'ten belirlenen en uygun  $n$  değerleri kullanılarak oluşturulan  $\ln g(\alpha) - 1/T$  grafikleri Şekil 4'te gösterilmiştir. Coats-Redfern yöntemi kullanılarak hesaplanan kinetik parametreler (aktivasyon enerjisi, pre-eksponansiyel faktör ve reaksiyon derecesi), kinetik parametrelerin hesaplanmasında kullanılan doğrusal denklemler ve bu denklemlere ait korelasyon katsayısı değerleri Tablo 4'te toplu olarak sunulmuştur.



**Şekil 3.** Coats-Redfern yöntemi için oluşturulan  $R^2 - n$  grafikleri a) 2. basamak, 75-150  $\mu\text{m}$  b) 3. basamak, 75-150  $\mu\text{m}$  c) 2. basamak, 150-250  $\mu\text{m}$  d) 3. basamak, 150-250  $\mu\text{m}$

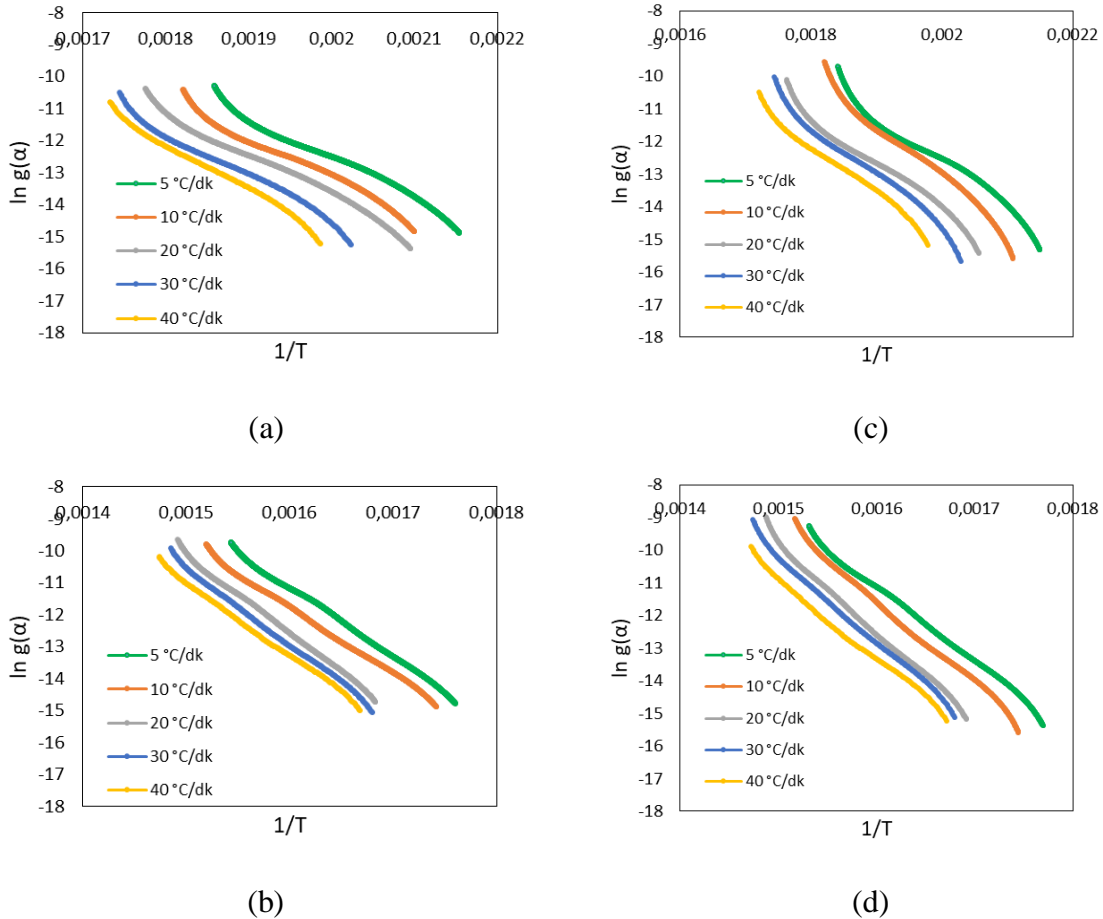
Tablo 4 incelendiğinde 75-150  $\mu\text{m}$  partikül boyutundaki kiraz çekirdeği 2. piroliz basamağı için ortalama aktivasyon enerjisinin Coats-Redfern yöntemi ile 112 kJ/mol olarak hesaplandığı görülebilir. Bu değer, KAS yöntemi ile 100 kJ/mol olarak hesaplanmıştır, ve her iki yöntemle hesaplanan ortalama aktivasyon enerjisi değerleri birbirine uyumludur. Benzer durum 150-250  $\mu\text{m}$  partikül boyutundaki kiraz çekirdeği 2. piroliz basamağı için de gözlenmiştir. KAS ve Coats-Redfern yöntemleriyle hesaplanan ortalama aktivasyon enerjisi değerleri sırasıyla 108 ve 126 kJ/mol olup, birbirleriyle tutarlıdır.

G. Gözke, K. Açıklan

75-150  $\mu\text{m}$  partikül boyutundaki kiraz çekirdeği 3. piroliz basamağı için Coats-Redfern yöntemi ile hesaplanan ortalama aktivasyon enerjisi değeri 190 kJ/mol'dür (Tablo 4). KAS yöntemiyle hesaplanan ortalama aktivasyon enerjisi ise 179 kJ/mol olup, iki yöntemden elde edilen sonuçların birbiriyle uyumlu olduğu gözlenmiştir. Benzer durum 150-250  $\mu\text{m}$  partikül boyutundaki kiraz çekirdeği 3. piroliz basamağında da gözlenmiştir. Bu bölge için KAS ve Coats-Redfern yöntemleriyle elde edilen ortalama aktivasyon enerjileri sırasıyla 189 ve 210 kJ/mol olup, birbirleriyle tutarlıdır.

Elde edilen sonuçlar incelendiğinde, her iki aktif piroliz basamağı için çalışılan tüm partikül boyutlarında KAS ve Coats-Redfern yöntemlerinden elde edilen ortalama aktivasyon enerjisi değerlerinin birbiriyle tutarlı olduğu söylenebilir. Tüm durumlarda Coats-Redfern yöntemi ile elde edilen sonuçlar KAS yöntemine göre daha büyük çıkmıştır. Sayısal olarak ifade edilecek olursa, Coats-Redfern yöntemi ile KAS yöntemine kıyasla ortalama olarak %11,5 daha yüksek ortalama aktivasyon enerjisi değerleri hesaplanmıştır.

Tablo 4'e göre kiraz çekirdeğinin 2. piroliz basamağı için partikül boyutunun 75-150  $\mu\text{m}$ 'den 150-250  $\mu\text{m}$ 'ye çıkarılmasıyla Coats-Redfern yöntemiyle hesaplanan ortalama aktivasyon enerjisinin 112 kJ/mol'den 126 kJ/mol'e yükseldiği görülmüştür. Benzer şekilde kiraz çekirdeğinin 3. piroliz basamağı için de partikül boyutunun 75-150  $\mu\text{m}$ 'den 150-250  $\mu\text{m}$ 'ye çıkarılmasıyla Coats-Redfern yöntemiyle hesaplanan ortalama aktivasyon enerjisinin 190 kJ/mol'den 210 kJ/mol'e arttığı gözlenmiştir. Partikül boyutunun artırılmasıyla aktivasyon enerjisi değerlerinin de artış göstermesi KAS yöntemiyle hesaplanan değerlerde de gözlenmiş olup, aynı eğilimin raporlandığı çalışmalar Bölüm 3.3.1'de belirtilmiştir. Aktivasyon enerjisi bir reaksiyonun gerçekleşmesi için minimum enerji gereksinimini ifade ettiğinden, artan partikül boyutunda söz konusu piroliz reaksiyonlarının gerçekleşmesi için daha yüksek enerjiye ihtiyaç olduğu anlaşılmaktadır. Bu durumun, artan partikül boyutu neticesinde ortaya çıkan ısı ve/veya kütle aktarım kısıtlamalarından kaynaklandığı düşünülebilir.



Şekil 4. Coats-Redfern yöntemi için oluşturulan  $\ln g(\alpha) - 1/T$  grafikleri a) 2. basamak, 75-150  $\mu\text{m}$  b) 3. basamak, 75-150  $\mu\text{m}$  c) 2. basamak, 150-250  $\mu\text{m}$  d) 3. basamak, 150-250  $\mu\text{m}$

**KIRAZ ÇEKİRDEĞİ PİROLİZ KİNETİĞİNİN MODEL İÇERMİYEN VE MODEL BAZLI İNTEGRAL KİNETİK YÖNTEMLER KULLANILARAK İZOTERMAL OLMAYAN TERMOGRAVİMETRİK ANALİZ VERİLERİ ÜZERİNDEN İNCELENMESİ**

Coats-Redfern yöntemiyle yapılan hesaplamalar, her iki partikül boyutu için geçerli olmak üzere, 3. basamak ortalama aktivasyon enerjisi değerlerinin 2. basamak ortalama aktivasyon enerjisi değerlerinden daha yüksek olduğunu göstermiştir. Aynı durum KAS yöntemiyle yapılan hesaplamalarda da gözlenmiş olup, 3. basamakta bozunan temel bileşen olan selülozun, 2. basamakta bozunan bileşen olan hemiselüloza kıyasla daha yüksek ısı kararlılığına sahip olmasıyla açıklanmıştır.

Tablo 4 incelendiğinde kiraz çekirdeği 2. aktif piroliz basamağında 75-150 ve 150-250 µm partikül boyutları için Coats-Redfern yöntemiyle hesaplanan reaksiyon mertebelerinin sırasıyla 1,97 ve 2,32 olduğu görülebilir. Benzer şekilde, kiraz çekirdeği 3. aktif piroliz basamağında 75-150 ve 150-250 µm partikül boyutları için Coats-Redfern yöntemiyle hesaplanan reaksiyon mertebeleri sırasıyla 1,88 ve 2,06 olarak bulunmuştur.

Kiraz çekirdeği 2. aktif piroliz basamağında 75-150 ve 150-250 µm partikül boyutları için Coats-Redfern yöntemiyle hesaplanan pre-eksponansiyel faktör değerleri sırasıyla  $3,54 \times 10^{11}$  ve  $2,23 \times 10^{13} \text{ dk}^{-1}$ 'dir (Tablo 4). Kiraz çekirdeği 3. aktif piroliz basamağı için ise bu değerler sırasıyla  $5,07 \times 10^{16}$  ve  $4,06 \times 10^{18} \text{ dk}^{-1}$  olarak bulunmuştur.

González ve ark. [29] kiraz çekirdeğinin izotermal olmayan pirolizini 5-25 K/dk ısıtma hızlarında 600 °C'ye kadar çalışmışlar ve Eşitlik 5'te reaksiyon modelini birinci dereceden seçerek aktivasyon enerjisi değerlerini 2. ve 3. bölge için sırasıyla 100,5-115,9 ve 89-114,2 kJ/mol değerleri arasında hesaplamışlardır. 2. bölge için raporlanan sonuçlar mevcut çalışma ile oldukça yakındır ve uyum içindedir. 3. bölge için raporlanan sonuçların ise mevcut çalışmada hesaplanan değerlere göre oldukça düşük olduğu görülmektedir. Bir diğer çalışmada [30], kiraz çekirdeğinin izotermal olmayan pirolizi 5-40 °C/dk ısıtma hızlarında 1000 °C'ye kadar çalışılmış, tek aktif piroliz bölgesi tespit edilerek bu bölge için ortalama aktivasyon enerjisi, reaksiyon modeli gerektirmeyen Friedman, Flynn-Wall-Ozawa, Kissinger-Akahira-Sunose ve Starink yöntemleri ile sırasıyla 274,6, 272,2, 268,5 ve 272,2 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Mevcut çalışmada 3. bölge için hesaplanan değerler göz önüne alınsa dahi raporlanan bu sonuçlara göre belirgin bir biçimde daha düşük oldukları görülmektedir.

**Tablo 4.** Kiraz çekirdeği aktif piroliz basamakları için farklı partikül boyutu ve ısıtma hızlarında Coats-Redfern yöntemiyle oturtulan doğrusal denklemler, doğrusal denklemlerin  $R^2$  değerleri, doğrusal denklemlerden hesaplanan aktivasyon enerjileri ( $E_a$ ), pre-eksponansiyel faktörler ( $A$ ) ve reaksiyon mertebeleri ( $n$ )

Basamak	Partikül boyutu	Isıtma hızı (°C/dk)	$R^2$	Doğrusal denklem	$E_a$ (kJ/mol)	$A$ (dk <sup>-1</sup> )	$n$	
2. basamak	75-150 µm	5	0,9830	$y = -12663x + 12,775$	105	2,24E+10	1,97	
		10	0,9820	$y = -12831x + 12,468$	107	3,33E+10	1,82	
		20	0,9867	$y = -13033x + 12,324$	108	5,87E+10	2,12	
		30	0,9845	$y = -13769x + 13,037$	115	1,90E+11	1,82	
		40	0,9909	$y = -14890x + 14,716$	124	1,47E+12	2,10	
		Ortalama	0,9854	-	112	3,54E+11	1,97	
	150-250 µm	5	0,9725	$y = -13989x + 15,345$	116	3,23E+11	2,34	
		10	0,9816	$y = -16670x + 20,199$	139	9,87E+13	2,66	
		20	0,9808	$y = -14330x + 14,539$	119	5,91E+11	2,13	
		30	0,9816	$y = -15753x + 16,869$	131	1,00E+13	2,32	
		40	0,9878	$y = -15082x + 15,029$	125	2,03E+12	2,15	
		Ortalama	0,9809	-	126	2,23E+13	2,32	
	3. basamak	75-150 µm	5	0,9982	$y = -21606x + 23,418$	180	1,60E+15	1,98
			10	0,9981	$y = -20991x + 21,821$	175	6,29E+14	1,86
20			0,9982	$y = -24374x + 26,429$	203	1,47E+17	1,93	
30			0,9980	$y = -24067x + 25,561$	200	9,11E+16	1,84	
40			0,9982	$y = -22933x + 23,411$	191	1,35E+16	1,77	
Ortalama			0,9981	-	190	5,07E+16	1,88	
150-250 µm		5	0,9974	$y = -22916x + 25,533$	191	1,41E+16	2,08	
		10	0,9964	$y = -25507x + 29,255$	212	1,29E+18	2,18	
		20	0,9965	$y = -27167x + 30,944$	226	1,49E+19	2,10	
		30	0,9962	$y = -26285x + 29,235$	219	3,92E+18	2,08	
		40	0,9954	$y = -24381x + 25,685$	203	1,39E+17	1,87	
		Ortalama	0,9964	-	210	4,06E+18	2,06	

#### 4. SONUÇLAR

Bu çalışmada, lignoselülozik bir biyokütle atık madde olan kiraz çekirdeğinin farklı partikül boyutlarındaki numuneleri, farklı ısıtma hızlarında izotermal olmayan piroliz şartlarında termogravimetrik analize tabi tutulmuştur. Bu çalışmalar neticesinde kiraz

G. Gözke, K. Açıklan

çekirdeğinin piroliz prosesi esnasındaki ısıl bozunma davranışları ayrıntılı olarak belirlenmiştir. Yapılan çalışmalar, kiraz çekirdeği piroliz prosesinin nem ve düşük molekül ağırlıklı uçucuların uzaklaştırıldığı 1. basamak; temel olarak hemiselüloz, selüloz ve ligninin ısıl bozunmaya uğradığı 2., 3. ve 4. basamaklar olmak üzere toplam dört basamaktan oluştuğunu göstermiştir. 2. ve 3. basamaklar aktif piroliz basamakları olarak tanımlanmış olup, bu basamaklarda toplam kütlenin yaklaşık %55'inin 400 °C'ye ulaşmadan ısıl bozunmaya uğradığı tespit edilmiştir. Ayrıca, ısıtma hızı ve partikül boyutu parametrelerinin aktif piroliz basamakları karakteristik özellikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir.

Aktif piroliz basamaklarında, kiraz çekirdeklerinin çalışılan tüm partikül boyutları için, model gerektirmeyen KAS integral yöntemi ve model bazlı Coats-Redfern integral yöntemi kullanılarak kinetik parametreler hesaplanmıştır. Aktif piroliz basamaklarında çalışılan tüm partikül boyutları için KAS ve Coats-Redfern yöntemleri kullanılarak hesaplanan aktivasyon enerjisi değerlerinin birbirleriyle uyumlu oldukları gözlenmiştir. Coats-Redfern yöntemi ile elde edilen sonuçların KAS yönteminde elde edilen sonuçlara kıyasla daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Her iki aktif piroliz basamağında da çalışılan aralıklarda partikül boyutunun artması ile aktivasyon enerjisinde artış gözlenmiştir. Coats-Redfern yöntemi dahilinde aktif piroliz basamaklarının çalışılan partikül boyutları için reaksiyon mertebeleri ve pre-eksponansiyel faktör değerleri hesaplanmıştır. Böylece, kiraz çekirdeği pirolizinin kinetik parametrelerinin hesaplanması tamamlanmış ve ısıl bozunma davranışı ayrıntılı bir biçimde belirlenmiş olduğundan, ilgili piroliz proseslerinin tasarlanması, optimizasyonu ve endüstriyel ölçüğe büyütülmesi için önem arz eden aşamalar tamamlanmıştır.

Gelecekteki çalışmalarda farklı kinetik hesaplama yöntemleri kullanılarak çalışmanın karşılaştırma kapsamı genişletilebilir. Partikül boyutu ilave olarak daha büyük boyutlarda çalışılarak, belirlenen partikül boyutu etkilerinin daha da artan partikül boyutlarında geçerli olup olmadığı kontrol edilebilir. Kiraz çekirdeklerinin mevcut çalışmada belirlenen piroliz davranışları göz önüne alınarak büyük ölçekli reaktörlerde pirolizi çalışılabilir.

## TEŞEKKÜR

Yazarlar, finansal destek için Yalova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi Koordinasyon Birimi'ne (Proje No. 2018 / AP / 0017) teşekkür eder.

## KAYNAKLAR

- [1] V. Dhyani and T. Bhaskar, "A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass", *Renewable Energy*, 129, 695-716, 2018.
- [2] R. E. Guedes, A. S. Luna, and A. R. Torres, "Operating parameters for bio-oil production in biomass pyrolysis: A review", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 129, 134-149, 2018.
- [3] A. A. Lappas, E. F. Iliopoulou, K. Kalogiannis and S. Stefanidis, "Conversion of biomass to fuels and chemicals via thermochemical processes" in *Biorefinery: From Biomass to Chemicals and Fuels*, M. Aresta, A. Dibenedetto and F. Dumeignil, Eds. Germany: De Gruyter, 2012, pp 333-361.
- [4] S. Wang, G. Dai, H. Yang and Z. Luo, "Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review", *Progress in Energy and Combustion Science*, 62, 33-86, 2017.
- [5] A. Sriram and G. Swaminathan, "Pyrolysis of *Musa balbisiana* flower petal using thermogravimetric studies", *Bioresource Technology*, 265, 236-246, 2018.
- [6] Th. Damartzis, D. Vamvuka, S. Sfakiotakis and A. Zabaniotou, "Thermal degradation studies and kinetic modeling of cardoon (*Cynara cardunculus*) pyrolysis using thermogravimetric analysis (TGA)", *Bioresource Technology*, 102, 6230-6238, 2011.
- [7] G. Özsin and A. E. Pütün, "TGA/MS/FT-IR study for kinetic evaluation and evolved gas analysis of a biomass/PVC co-pyrolysis process", *Energy Conversion and Management*, 182, 143-153, 2019.
- [8] M. A. Sokoto, R. Singh, B. B. Krishna, J. Kumar and T. Bhaskar, "Non-isothermal kinetic study of de-oiled seed cake of African star apple (*Chrosophyllum albidum*) using thermogravimetry", *Heliyon*, 2, e00172, 2016.
- [9] E. Amini, M. S. Safdari, D. R. Weise and T. H. Fletcher, "Pyrolysis kinetics of live and dead wildland vegetation from the Southern United States", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 142, 104613, 2019.
- [10] A. A. Wani, P. Singh, K. Gul, M. H. Wani and H. C. Langowski, "Sweet cherry (*Prunus avium*): critical factors affecting the composition and Shelf life", *Food Packaging and Shelf life*, 1, 86-99, 2014.
- [11] FAO, *Food and Agriculture Organization of United Nations*, FAOSTAT, Crops, Cherries. [Online] Available: <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC> [Accessed: Jan. 12, 2020]
- [12] M. Dolżyńska, S. Obidziński, M. Kowczyk-Sadowy and M. Krasowska, "Densification and combustion of cherry Stones", *Energies*, 12, 3042, 2019.

**KIRAZ ÇEKİRDEĞİ PİROLİZ KİNETİĞİNİN MODEL İÇERMİYEN VE MODEL BAZLI İNTEGRAL KİNETİK YÖNTEMLER KULLANILARAK İZOTERMAL OLMAYAN TERMOGRAVİMETRİK ANALİZ VERİLERİ ÜZERİNDEN İNCELENMESİ**

- [13] A. E. Gürel, Ü. Ağbulut, A. Ergün and İ. Ceylan, “Environmental and economic assessment of a low energy consumption household refrigerator”, *Engineering Science and Technology, an International Journal*, 23(2), 365-372, 2020.
- [14] R. Pietrzak, P. Nowicki, J. Kaźmierczak, I. Kuszyńska, J. Goscińska and J. Przepiórski, “Comparison of the effects of different chemical activation methods on properties of carbonaceous adsorbents obtained from cherry stones”, *Chemical Engineering Research and Design*, 92, 1187-1191, 2014.
- [15] M. Olivares-Marín, C. Fernández-González, A. Macías-García and V. Gómez-Serrano, “Preparation of activated carbon from cherry stones by chemical activation with ZnCl<sub>2</sub>”, *Applied Surface Science*, 252, 5967-5971, 2006.
- [16] F. Oğuz Erdoğan, “Düşük maliyetli adsorbentler üzerine dispers sarı 211 tekstil boyasının adsorpsiyonu”, *Afyon Kocatepe University Journal of Science and Engineering*, 17, 889-898, 2017.
- [17] Ö. Gerçel and G. Seydioğlu, “Kiraz çekirdeğinden granül aktif karbon üretimi”, *Anadolu University Journal of Science and Technology A-Applied Sciences and Engineering*, 16(2), 189-193, 2015.
- [18] M. Olivares-Marín, C. Fernández-González, A. Macías-García and V. Gómez-Serrano, “Porous structure of activated carbon prepared from cherry stones by chemical activation with phosphoric acid”, *Energy & Fuels*, 21(5), 2942-2949, 2007.
- [19] P. Nowicki, J. Kazmierczak and R. Pietrzak, “Comparison of physicochemical and sorption properties of activated carbons prepared by physical and chemical activation of cherry stones”, *Powder Technology*, 269, 312-319, 2015.
- [20] M. Olivares-Marín, C. Fernández-González, A. Macías-García and V. Gómez-Serrano, “Preparation of activated carbon from cherry stones by physical activation in air. Influence of the chemical carbonisation with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 94, 131-137, 2012.
- [21] H. Tutar Kahraman and E. Pehlivan, “Cr<sup>6+</sup> removal using oleaster (*Elaeagnus*) seed and cherry (*Prunus avium*) stone biochar”, *Powder Technology*, 306, 61-67, 2017.
- [22] N. Álvarez-Gutiérrez, M. V. Gil, F. Rubiera and C. Pevida, “Kinetics of CO<sub>2</sub> adsorption on cherry stone-based carbons in CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separations”, *Chemical Engineering Journal*, 307, 249-257, 2017.
- [23] C. J. Durán-Valle, M. Gómez-Corzo, J. Pastor-Villegas and V. Gómez-Serrano, “Study of cherry stones as raw material in preparation of carbonaceous adsorbents”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 73, 59-67, 2005.
- [24] A. Venegas-Gómez, M. Gómez-Corzo, A. Macías-García and J. P. Carrasco-Amador, “Charcoal obtained from cherry stones in different carbonization atmospheres”, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(2), 103561, 2020.
- [25] C. J. Durán-Valle, M. Gómez-Corzo, V. Gómez-Serrano, J. Pastor-Villegas and M. L. Rojas-Cervantes, “Preparation of charcoal from cherry stones”, *Applied Surface Science*, 252, 5957-5960, 2006.
- [26] J. Molenda, M. Swat and E. Osuch-Slomka, “Effect of thermal conditions of pyrolysis process on the quality of biochar obtained from vegetable waste”, *Engineering and Protection of Environment*, 21(3), 289-302, 2018.
- [27] G. Duman, C. Okutucu, S. Ucar, R. Stahl and J. Yanik, “The slow and fast pyrolysis of cherry seed”, *Bioresource Technology*, 102, 1869-1878, 2011.
- [28] P. Yangali, A. M. Celaya and J. L. Goldfarb, “Co-pyrolysis reaction rates and activation energies of West Virginia coal and cherry pit blends”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 108, 203-211, 2014.
- [29] J. F. González, J. M. Encinar, J. L. Canito, E. Sabio and M. Chacón, “Pyrolysis of cherry stones: energy uses of the different fractions and kinetic study”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 67, 165-190, 2003.
- [30] G. Özsin and A. E. Pütün, “Kinetics and evolved gas analysis for pyrolysis of food processing wastes using TGA/MS/FT-IR”, *Waste Management*, 64, 315-326, 2017.
- [31] L. M. Alvarenga, T. P. Xavier, M. A. S. Barrozo, M. S. Babelos and T. S. Lira, “Analysis of reaction kinetics of carton packaging pyrolysis”, *Procedia Engineering*, 42, 113-122, 2012.
- [32] P. Bartocci, M. D. Amico, N. Moriconi, G. Bidini and F. Fantozzi, “Pyrolysis of olive stone for energy purposes”, *Energy Procedia*, 82, 374-380, 2015.
- [33] N. Voća, N. Bilandžija, V. Jurišić, A. Matin, T. Krička and I. Sedak, “Proximate, ultimate and energy value analysis of plum biomass by-products case study: *Crotia*’s potential”, *Journal of Agricultural Science and Technology*, 18(6), 1655-1666, 2016.
- [34] H. F. Gerçel, G. Çayır and Ö. Gerçel, “Energy applications of biomass: pyrolysis of apricot stone”, *Energy Sources Part A*, 28, 611-618, 2006.
- [35] T. Uysal, G. Duman, Y. Onal, I. Yasa and J. Yanik, “Production of activated carbon and fungicidal oil from peach stone by two-stage process”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 108, 47-55, 2014.
- [36] J. M. Faleeva, V. A. Sinelschikov, G. A. Sytchev and V. M. Zaichenko, “Exothermic effect during torrefaction”, *Journal of Physics Conference Series*, 946(1), 012033, 2018.
- [37] H. Yang, R. Yan, H. Chen, D. H. Lee and C. Zheng, “Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis”, *Fuel*, 86, 1781-1788, 2007.
- [38] X. Zhang, M. Xu, R. Sun and L. Sun, “Study on biomass pyrolysis kinetics”, *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, 128, 493-496, 2006.

G. Gözke, K. Açıkalm

- [39] J. Zhang, B. Huang, L. Chen, J. Du, W. Li and Z. Luo, “Pyrolysis kinetics of hullless barley straw using the distributed activation energy model (DAEM) by the TG/DTA technique and SEM/XRD characterizations for hullless barley straw derived biochar”, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 35(3), 1039-1050, 2018.
- [40] M. R. Baray Guerrero, M. Marques da Silva Paula, M. Meléndez Zaragoza, J. Salinas Gutiérrez, V. Guzmán Velderrain, A. López Ortiz and V. Collins-Martínez, “Thermogravimetric study on the pyrolysis kinetics of apple pomace as waste biomass”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39, 16619-16627, 2014.
- [41] H. Niu and N. Liu, “Effect of particle size on pyrolysis kinetics of forest fuels in nitrogen”, *Fire Safety Science- Proceedings of the Eleventh International Symposium*, 2014, pp 1393-1405.
- [42] D. V. Suriapparao and R. Vinu, “Effect of biomass particle size on slow pyrolysis kinetics and fast pyrolysis product distribution”, *Waste and Biomass Valorization*, 9, 465-477, 2018.
- [43] K. Açıkalm, “Pyrolytic characteristics and kinetics of pistachio shell by thermogravimetric analysis”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 109, 227-235, 2012.

