

Termal analiz ile birleştirilmiş spektral yöntemlerin kullanımını ile biyokütle pirolizinin incelenmesi

Gamzenur ÖZSİN*

Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Bilecik.

*Geliş Tarihi (Received Date): 30.12.2017
Kabul Tarihi (Accepted Date): 27.04.2018*

Özet

Bu çalışmada badem kabuklarının TGA/FT-IR/MS sistemi ile pirolizi gerçekleştirilerek piroliz kinetiği ve açığa çıkan gazların analizi gerçekleştirilmiştir. Piroliz sırasında dört farklı ısıtma hızı uygulanmış ve elde edilen TG ve dTG eğrilerinden aktif piroliz bölgesi tespit edilmiştir. Isıtma hızlarının artması ile TG ve dTG eğrileri daha yüksek sıcaklık bölgelerine kaymış ve hesaplanan reaktivite değerleri artmıştır. Elde edilen veriler ile, dağılmış aktivasyon enerjisi yöntemi (DAEM) kullanılarak kinetik parametreler hesaplanmıştır. Hesaplamalar sonucunda ortalama aktivasyon enerjisi 166,4 kJ/mol olarak bulunurken, aktivasyon enerjisinin dönüşüm kesri ile değişimi, piroliz sırasında karmaşık tepkime mekanizmalarının meydana geldiğini göstermiştir. Aktivasyon enerjisi değerleri iki farklı eş-dönüşüm yöntemi (Friedman ve FWO) kullanılarak da hesaplanmış ve elde edilen sonuçlar DAEM ile karşılaştırılmıştır. Farklı modeller kullanılması ile elde edilen tutarlı sonuçlar DAEM ile hesaplanan kinetik parametrelerin, badem kabuklarının pirolizini ifade etmekte kullanılabileceğini göstermiştir. Ayrıca, pirolitik bozunma sonucu açığa çıkan uçucular karşılaştırmalı olarak TGA/FT-IR ve TGA/MS ile tespit edilmiş ve bu uçucuların sıcaklığa bağlı salınımları izlenmiştir.

Anahtar kelimeler: *Piroliz, kinetik, biyokütle, uçucu gaz analizi, badem kabuğu.*

Investigation of biomass pyrolysis by using spectral methods combined with thermal analysis

Abstract

In this study, pyrolysis of almond shells was performed by TGA/FT-IR/MS system and pyrolysis kinetics and evolved gas analysis were carried out. During pyrolysis, four

* Gamzenur ÖZSİN, gamzenur.ozsin@bilecik.edu.tr, <http://orcid.org/0000-0001-5091-5485>

different heating rates were applied and the active pyrolysis zone was determined from the obtained TG and dTG curves. With increasing heating rates, the TG and dTG curves shifted to higher temperature zones and the calculated reactivity values increased. Kinetic parameters were calculated by using the distributed activation energy method (DAEM) with the obtained data. As a result of calculations, the change of the activation energy with the conversion degree has shown that complex reaction mechanisms have occurred during pyrolysis while average activation energy was found as 166,4 kJ/mol. Activation energy values were also calculated using two different iso-conversional methods (Friedman and FWO) and the results were compared with DAEM. Consistent results obtained using different models showed that kinetic parameters calculated by DAEM can be used to express pyrolysis of almond shells. In addition, volatiles released as a result of pyrolytic decomposition were detected by TGA/FT-IR and TGA/MS and their temperature-dependent evolutions were monitored.

Keywords: *Pyrolysis, kinetic biomass, evolved gas analysis, almond shell.*

1. Giriş

Küreselleşmeyle birlikte sanayi alanında gelişmelerin yaşanması, teknolojinin ilerlemesi ve nüfus artışı gibi birçok neden enerji kaynaklarının kullanımını hızla arttırmaktadır [1]. Diğer yandan fosil yakıt rezervlerinin tükenmeye yüz tutmasından ötürü yakın bir gelecekte dünyanın bir enerji darboğazına düşmesi beklenmektedir. Bu nedenle alternatif enerji kaynaklarının kullanımı bir zorunluluk haline gelmektedir. Biyokütle, tükenmez bir kaynak olması, çevre korumasına katkı sağlaması, her yerde yetiştirilebilmesi gibi avantajları nedeniyle stratejik bir enerji kaynağı olarak görülmektedir. Enerji üretiminde kullanılacak biyokütle kaynaklarını; bitkisel kaynaklı atıklar, hayvansal kaynaklı atıklar ile şehir ve endüstri kaynaklı atıklar oluşturmaktadır [2,3].

Biyokütleden enerji üretmede çeşitli termokimyasal yöntemler kullanılabilir. Bu yöntemlerden biri olan piroliz ile petrolün yerini alabilecek sıvı hidrokarbonlar, karbonca zengin katı ürün ve orta ve düşük ısı değere sahip gaz ürünler üretilmektedir. Piroliz yöntemiyle elde edilen sıvı ürünlerin taşınma, depolanma ve yakılmalarının kolay olmaları ve bu ürünlerin pek çok ikincil ürünün üretiminde kullanılabilir olmaları pirolizin önemini daha da arttırmaktadır [4]. Piroliz sonucu elde edilen ürün dağılımı ve özellikleri ise hem işlem parametrelerine hem de kullanılan biyokütlenin çeşidine bağlıdır. Sıcaklık, ısıtma hızı, basınç, ortamda bulunan sürükleyici gaz, reaktör geometrisi, alıkonma süresi ve katalizör kullanımı pirolizi etkileyen parametreler olarak sıralanır. Bunların yanısıra hammaddenin parçacık boyutu, nem içeriği, organik yapısı, inorganik içeriği, gözenekliliği, sabit karbon oranı, elementel bileşimi gibi özellikleri de piroliz verimini ve ürün özelliklerini etkilemektedir [5-8]. Biyokütle piroliz süreçlerin tasarım, optimizasyon ve kontrolü için belirtilen parametrelerin incelenmesinin yanısıra, kinetik mekanizmasının da aydınlatılması da büyük önem taşımaktadır. Bu amaçla en yaygın olarak kullanılan yöntem ise termogravimetrik analiz (TGA)'dir. İzotermal ya da izotermal olmayan şartlarda yapılabilen termogravimetrik analiz sayesinde biyokütle bileşenlerinin piroliz esnasındaki davranışını incelenebilmekte ve elde edilecek kütle kaybı eğrilerinden değişik matematiksel modeller ile kinetik parametreler hesaplanabilmektedir. Aynı zamanda termogravimetrik analizin spektroskopik yöntemler ile birleştirilmesiyle

termal bozunma sırasında açığa çıkan gazların eş zamanlı olarak tespit edilmesi de mümkündür.

Birçok ülkenin kendi ekolojik koşullarına göre en uygun ve en ekonomik tarımsal ve orman ürünlerini alternatif enerji kaynağı olarak kullanması gerektiği göz önünde bulundurulduğunda, Türkiye’de yıllık 73 MT’u aşan badem üretim miktarı dikkat çekmektedir [9]. İşlenmesi esnasında büyük miktarda açığa çıkan ve katma değere sahip hiçbir ürüne dönüştürülmeyen atık badem kabuklarının potansiyeli bu anlamda umut vericidir. Ayrıca, günümüze kadar sürdürülen bilimsel yayınlar badem kabuklarının piroliz gibi termokimyasal işlemler ile sentetik sıvı, gaz ve katı yakıt ile değerli kimyasalların üretiminde kullanılabileceğini göstermektedir [10-14]. Yürütülen çalışmada badem kabuklarının TGA/FT-IR/MS sistemi ile farklı ısıtma hızında pirolitik bozunma davranışları incelenmiştir. Elde edilen veriler kullanılarak, piroliz kinetiğine ait parametreler hesaplanarak, açığa çıkan temel uçucular aydınlatılmıştır.

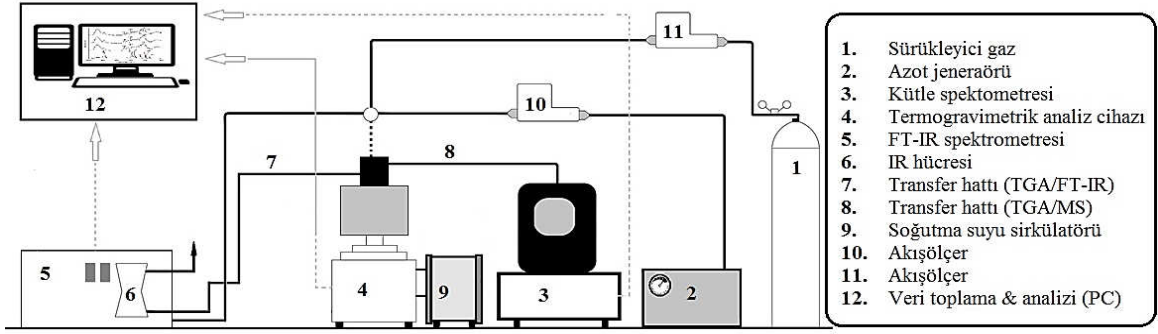
2. Deneysel çalışmalar

2.1. Hammaddelerin hazırlanması

Çalışmada kullanılan badem kabukları kuruyemiş işleme tesisinden temin edilmiş, oda sıcaklığında kurutulmuş ve sonrasında öğütülerek depolanmıştır. Deneyslerde kullanılmak üzere 112-224 µm parçacık boyutu seçilmiştir. Termoanalitik ölçümler öncesinde biyokütle örneğinin, kısa, ön ve bileşen analizleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca biyokütlenin içerdiği inorganik bileşenler X-ışınları floresans (XRF) analizi ile Rigaku ZSX Primus kullanılarak tespit edilmiştir.

2.2. Deneysel yöntem

Badem kabuklarının TGA/FT-IR/MS sistemi ile pirolizi, TGA (Seteram Labsys Evo) cihazı ile FT-IR spektrometresi (Thermoscientific iz 10) ve kütle spektrometresi (Pfeiffer Omni Star) cihazlarının gaz iletim hatlarının birleştirilmesi ile yapılmıştır. (Şekil 1). Hazırlanan örneklerin TGA’da 1000 °C’ye kadar ısıtılması sonucunda elde edilen veriler yardımıyla piroliz esnasında termal bozunma davranışları incelenmiştir. Bu amaçla 10±0,5 mg alınan örnekler alumina krozede tartılarak cihaza yerleştirilmiş ve 20 ml/dk azot akış hızında, farklı ısıtma hızları kullanılarak ısıtılmıştır. TGA/FT-IR ve TGA/MS sistemlerinde TGA cihazında açığa çıkan gazların yoğunlaşmaması için iletim hatları deney süresince ısıtılmıştır. Piroliz ürünlerinin hızlı bir şekilde FT-IR ölçüm hücresine gönderilmesi ile oluşabilecek ikincil tepkimeler en aza indirgenmeye çalışılmıştır. İnfrared spektrometresinin interferometre ve gaz hücresine azot gazı gönderilerek ölçümlerin atmosfer koşullarından etkilenmemesi sağlanmıştır. Deneyler süresince FT-IR spektrumu orta infrared bölgesinde (400 ile 4000 cm⁻¹ dalga boyu aralığında) kaydedilmiş ve fonksiyonel grupların değişimini gösteren üç boyutlu grafikler elde edilmiştir. TGA/MS sisteminden faydalanarak deney esnasında oluşan gazların kütle/yük (m/z) oranlarının değişimleri kaydedilmiştir.



Şekil. 1. TGA/MS/FT-IR sistemi.

2.3. Kinetik analiz

Bir katı faz bozunma süreci olan piroliz işleminin kinetiğini incelemek amacıyla termogravimetrik analiz sonucu elde edilen veriler kullanılmıştır. Termogravimetrik analizde biyokütlenin bozunması esnasında oluşan ağırlık kaybı verileri ile aktif piroliz bölgesi tespit edilmiş ve kinetik parametreler hesaplanmıştır.

Piroliz kinetiğini belirlemek amacı ile kullanılan tüm yöntemler temelde Arrhenius ifadesine dayanmaktadır. Bir reaktantın ısıtılması sonucunda tüketim oranı sıcaklığa (T) ve dönüşüm derecesine bağlıdır:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (1)$$

Burada da/dt ; tepkimenin dönüşüm hızı, $k(T)$; T sıcaklığındaki hız sabiti ve $f(\alpha)$; tepkime modelini ifade etmektedir. Dönüşüm derecesi (α) örneğin belli bir zamandaki ağırlığı (m_t), ilk ağırlığı (m_o) ve son ağırlığı (m_f) kullanılarak şu şekilde hesaplanabilmektedir:

$$\alpha = \frac{m_o - m_t}{m_o - m_f} \quad (2)$$

Tepkime hız sabiti, Arrhenius denkleminde [A: ön eksponansiyel faktör (1/dak), E: aktivasyon enerjisi (J/mol) ve R: gaz sabiti (R = 8.314 J/mol K) olmak üzere] şu şekilde yazılabilir:

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (3)$$

Dinamik olarak sabit ısıtma hızında (β ; °C/dak) gerçekleştirilen deneylerde sıcaklık zamanla doğrusal olarak değişir:

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad (4)$$

Belirtilen denklemlerin birleştirilmesi ile,

$$\beta \frac{d\alpha}{dT} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (5)$$

denklemini elde edilir. Denklemden $f(\alpha)$ dönüşüm fonksiyonu ifade etmektedir. Eşitlik (5)'in integrasyonu yapıldığında;

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = g(\alpha) = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \equiv \frac{AE}{\beta R} p(u) \quad (6)$$

formülü elde edilebilmektedir. Burada $g(\alpha)$; kısmi dönüşüm fonksiyonunun integral formu ve $p(u)$ sıcaklık integrali olarak isimlendirilmektedir. $p(u)$ teriminin analitik olarak çözümü olmadığı için, bu integralin sonucu bazı matematiksel yaklaşımlar kullanılarak çözümlenebilir.

Dağılmış Aktivasyon Enerjileri Yöntemi (DAEM) farklı aktivasyon enerjilere sahip birinci dereceden, paralel ve tersinmez tepkimelerin aynı anda gerçekleştiği ve bu tepkimelerin enerjilerinin farklı türdeki yapıların bağ kuvvetini yansıttığı varsayımına dayanır. Miura [15] tarafından geliştirilen modele göre, frekans faktörleri, sadece aktivasyon enerjisi ile değişmekte ve birbirinden bağımsız olarak gerçekleşen tepkimelerin sayısı ve aktivasyon enerjisinin dağılımı Gaussyan şeklinde olmaktadır. DAEM yaklaşımındaki aktivasyon enerjisi dağılımı $f(E)$ fonksiyonu ile ifade edilir:

$$\int_0^\infty f(E) dE = 1 \quad (7)$$

Böylece, t zamanına kadar açığa çıkan toplam uçucular aşağıdaki gibi ifade edilebilir:

$$1 - \alpha = \int_0^\infty \exp\left(-k_0 \int_0^t \exp\left(\frac{E}{RT}\right) dt\right) f(E) dE \quad (8)$$

Bazen dönüşüm derecesi ($\alpha=V^*/V$) yerine V/V^* terimi de bu modelde sık sık kullanılmaktadır. Burada V^* ve V , yapıdan ayrılan anlık ve toplam uçucu madde miktarını belirtmektedir. Yukarıdaki formül içindeki eksponansiyel fonksiyon, φ fonksiyonu olarak ifade edilmektedir. Sabit ısıtma hızı (β) kullanıldığında, φ fonksiyonu zaman integral fonksiyonu yerine zaman integral fonksiyonuna dönüştürülebilir:

$$\varphi(E, T) = \exp\left(-k_0 \int_0^t \exp\left(\frac{E}{RT}\right) dt\right) \cong \exp\left(-\frac{k_0}{\beta} \int_0^T \exp\left(\frac{E}{RT}\right) dT\right) \quad (9)$$

Yukarıda verilen fonksiyon $E=E_a$ 'nın bir basamak fonksiyonu kullanarak yaklaşık olarak çözümlenebilir. Böylece eşitlik aşağıda verildiği gibi sadeleştirilebilir:

$$\alpha = \frac{V^*}{V} = 1 - \int_{E_a}^{\infty} f(E_a) dE_a = \int_0^{E_a} f(E_a) dE_a \quad (10)$$

φ fonksiyonu ise Eşitlik 11’de belirtildiği gibi yaklaşık olarak çözülebilir:

$$\varphi(E, T) \cong \exp\left(-\frac{k_0 RT^2}{\beta E} e^{(-E/RT)}\right) \quad (11)$$

Geliştirilen modelde, farklı k_0 ve $f(E)$ kombinasyonları için aktivasyon enerjisinin, $\varphi(E_a, T)=0.58$ koşulunu sağlayabileceği belirlenmiştir. Böylece, E_a , β , T ve k_0 arasındaki ilişki de Eşitlik 12’de verilen denklem ile ifade edilebilmektedir.

$$-\ln(0.58) \frac{\beta E_a}{k_0 RT^2} = e^{(-E_a/RT)} \quad (12)$$

DAEM yaklaşımına göre, aktivasyon enerjileri ile ilişkili tepkimeler, belli bir sıcaklık ve ısıtma hızında gerçekleşmektedir. Bu da matematiksel Eşitlik 13’deki gibi ifade edilir:

$$\frac{dV}{dt} \cong \frac{d(\Delta V)}{dt} = k_0 e^{(-E_a/RT)} (\Delta V^* - \Delta V) \quad (13)$$

Belirli bir tepkimeyi ifade eden bir k_0 değeri için yukarıda verilen eşitlik sabit ısıtma hızında integrali alınarak düzenlenebilir:

$$1 - \frac{\Delta V}{\Delta V^*} = \exp\left(-k_0 \int_0^t e^{(-E_a/RT)} dt\right) \cong \exp\left(-\frac{k_0 RT^2}{\beta E_a} e^{(-E_a/RT)}\right) \quad (14)$$

Eşitlik 14’ün logaritmasının alınması ile:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{k_0 R}{E_a}\right) - \ln\left[-\ln\left(1 - \frac{\Delta V}{\Delta V^*}\right)\right] - \frac{E_a}{RT} \quad (15)$$

eşitliği elde edilmektedir. $1 - (\Delta V / \Delta V^*) = \varphi(E_a, T) = 0.58$ şeklinde düşünüldüğünde ise model son olarak aşağıdaki doğrusal denkleme indirgenebilir:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{k_0 R}{E_a}\right) + 0.6075 - \frac{E_a}{RT} \quad (16)$$

Verilen eşitlik, DAEM yaklaşımının söze Arrhenius eşitliği olarak bilinir ve belli bir sıcaklıkta ısıtma hızı ile temel kinetik parametreler arasındaki ilişkiyi ifade eder [16-19]. Friedman [20] ve FWO [21, 22] yöntemleri ise DAEM ile elde edilen aktivasyon

enerjisi değerlerini karşılaştırmak için kullanılmıştır. Bu kinetik yöntemlerin doğrusal denklemleri ise Eşitlik (17) ve (18)'de verilmiştir.

$$\ln\left(\beta \frac{d\alpha}{dT}\right) = \ln A + \ln f(\alpha) - \frac{E_a}{RT} \quad (17)$$

$$\ln \beta = \ln \frac{AE_a}{Rg(\alpha)} - 5.331 - 1.052 \frac{E_a}{RT} \quad (18)$$

3. Bulgular

3.1. Biyokütlenin özellikleri

Yüksek molekül ağırlıklı karbonhidrat yapısındaki polimerler ve oligomerler ile lignin biyokütleyi oluşturan temel bileşenlerdir. Ayrıca, su, düşük molekül ağırlıklı organik ekstraktifler ve inorganikler de biyokütle yapısında bulunur. Badem kabuklarının elementel, ön bileşen ve kül analizi Tablo 1'de verilmiştir. Analiz sonuçları değerlendirildiğinde, biyokütlenin yapısında bulunan inorganik bileşiklerin organik bileşiklere oranla çok az miktarda olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, badem kabuğunun yüksek uçucu madde (% 72,16) içeriğinin yanısıra düşük kül miktarına (% 1,99) sahip olması, bu biyokütlenin piroliz işlemi için uygun bir hammadde olduğunu göstermektedir. Biyokütlenin yapısında bulunan inorganik maddeler, biyokütlenin organik matrisine karboksilik ve/veya fenolik gruplar ile bağlı olabileceği gibi matris içinde bulunabilecek tuzlar içinde de olabilmektedir. Ayrıca külün içeriğinde bulunan kalsiyum, potasyum, magnezyum ve sodyum bileşikleri, piroliz işleminde katalitik olarak aktiftirler. Biyokütlenin içeriği külde bulunan bazı inorganik maddelerin piroliz sırasında kraking tepkimelerini katalizlediği ve buhar fazda gerçekleşen bazı termoliz tepkimelerini etkilediği bilinmektedir. Külün inorganik içeriği piroliz ürünlerinin dağılımını ve özelliklerini değiştirdiği [23] için badem kabuklarının yapısında bulunan inorganik bileşenler ve bunların miktarı da yapılan XRF analizi ile belirlenmiştir. Sonuçlar, badem kabuğunun inorganik bileşimine yüksek oranda katkısı olan bileşiklerin K₂O (% 70,89) ve CaO (% 15,09) olduğunu göstermektedir. Badem kabuklarının biyokimyasal bileşimi değerlendirildiğinde ise, yapıyı oluşturan ana bileşenin kütlece % 28,81 ile lignin olduğu belirlenmiş, bu bileşeni sırasıyla selüloz ve hemiselüloz izlemiştir. Yapıda bulunan ekstraktifler ise yapıda kütlece % 7,92 oranında bulunmuştur. Bu ekstraktifler, biyokütlenin farklı çözücüler ile işleme tabi tutulması sonucunda yapıdan ayrılan bileşikler olup, biyokütlenin renk, koku, tat ve çürüme direnci gibi özelliklerini etkileyen bileşiklerdir.

3.2. Biyokütlenin termal bozunma davranışı

Badem kabuklarının pirolizi esnasında elde edilen kütle kaybı (TG) ve diferansiyel kütle kaybı (dTG) eğrileri farklı ısıtma hızında elde edilmiş ve sonuçlar Şekil 2'de verilmiştir. Ayrıca badem kabuklarının piroliz davranışlarını özetleyen karakteristik sıcaklıklar Tablo 2'de özetlenmiştir. Biyokütlenin 1000 °C sıcaklığa kadar ısıtılması sırasında yaklaşık 80 ile 150 °C arasında gözlemlenen ilk kütle kaybı hammaddede bulunan nemin giderilmesi sonucunda oluşmaktadır. Termogramlarda en büyük kütle kaybının

gözlemlendiği ikinci bölge ise aktif piroliz bölgesi olarak adlandırılmaktadır. Bu aralık, badem kabuğu için yaklaşık 168 ile 475 °C arasındadır. Aktif piroliz bölgesinde biyokütlenin nem kaybından bağımsız olarak kütesinin % 50'den fazlasını kaybettiği saptanmıştır. Kütle kaybının yaşandığı son bölge ise aktif piroliz bölgesinden sonra gözlemlenen pasif piroliz bölgesidir. Bu bölgede giderek kütle kaybı azalarak bozunma devam etmektedir. Fakat kütle kaybında kayda değer bir değişiklik gözlemlenmemektedir. Kütle kaybının neredeyse sabit bir hal almasının ardından lignoselülozik yapıdan geriye sadece karbonca zengin katı ürün (biyochar) ve kül kalmaktadır.

Tablo 1. Badem kabuklarının yapısal bileşimi* (ağırlıkça %).

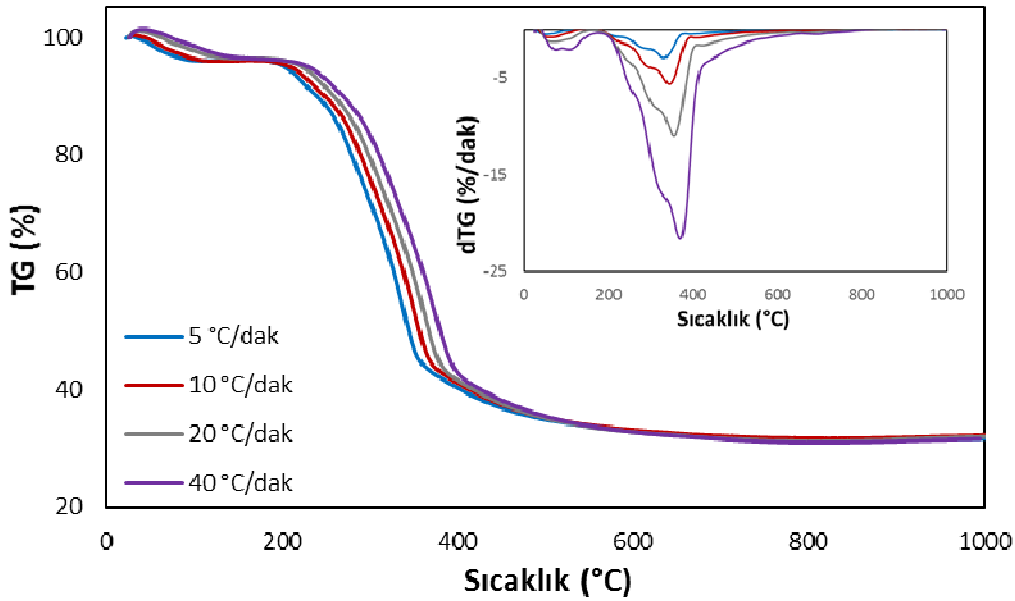
Elementel Analiz (%)			
C	49.02		
H	6.76	Kül Analizi (%)	
N	0.81	Na ₂ O	2.830
O*	43.50	MgO	4.025
Ön Analiz (%)		SiO ₂	1.019
Nem	6.86	P ₂ O ₅	4.232
Kül	1.99	CaO	15.092
Uçucu	72.16	Fe ₂ O ₃	0.438
Sabit karbon**	18.99	K ₂ O	70.892
Bileşen Analizi (%)		SO ₃	0.897
Hemiselüloz	27.85	BaO	0.440
Lignin	28.81	Cl	0.125
Ekstraktif	7.92		
Selüloz**	33.43		

* ASTM Standartları (ASTM E871-82, ASTM D1102-84, ASTM E872-82, ASTM E870-82, ASTM D1107-96, ASTM D1106-96, ASTM D5373-16) ile belirlenmiştir.

**Farktan hesaplanmıştır.

Badem kabuğunun pirolizinin gerçekleştiği sıcaklık aralıkları incelendiğinde, piroliz bölgelerinin biyokütlenin lignoselülozik yapısını yansıttığı gözlemlenmiştir. Badem kabuklarının biyokimyasal ana bileşeni olan ligninin, temel piroliz tepkimelerinin 200 °C'den 450 °C'ye kadar olan geniş bir aralıkta gerçekleştiği ve bu ısıl bozunmanın hızının 360-400 °C arasında en yüksek olduğu bilinmektedir. Selülozun ana dönüşüm tepkimeleri ise 300-390 °C sıcaklıkları arasında gerçekleşir ve en yüksek bozunma hızı genellikle 330-370 °C arasında gözlemlenir. Biyokütlenin diğer bir yapıtaşı olan hemiselüloz ise, 200-350 °C sıcaklıkları arasında termal bozunmaya uğramaktadır [24]. Isıtma hızının 5 °C/dak'dan 40 °C/dak'ya artırılması ile badem kabukları için hesaplanan reaktivite değerlerinin 0,207 %/dak.mg'dan 1,697 %/dak.mg'a arttığı belirlenmiştir. Bunun nedeni ise; yüksek ısıtma hızlarında meydana gelen eşzamanlı tepkimelerin daha fazla tetiklenmesi, tepkime hızının yükselmesi ve dolayısı ile yapıdan daha fazla kararsız radikallerin ayrılmasıdır [25]. Ayrıca TG ve dTG eğrilerinin ısıtma hızındaki artış ile daha yüksek sıcaklıklarına kaydığı tespit edilmiştir. Isıtma hızı artışı ile aktif piroliz bölgesi başlangıç sıcaklığı 168,8 °C'den 190,3 °C'ye yükselirken, bu

bölgenin son sıcaklığı 419,1 °C'den 474,1 °C'ye kaymıştır. Bu gözlem biyokütle boyunca oluşan kütle ve ısı transferi sınırlamalarından dolayı oluşan termal gecikmenin (termal histerisis) bir sonucudur. TGA ve dTG eğrilerindeki bu gecikmenin bir başka nedeni de biyokütlenin ısıyı iyi iletebilen bir madde olmamasından ve bundan dolayı kesit alanı boyunca bir sıcaklık gradiyenti oluşmasından kaynaklanmaktadır. Düşük ısıtma hızları uygulandığında, biyokütlenin kesit alanı boyunca oluşacak sıcaklık gradiyenti dış yüzeyde olduğu gibi doğrusal olarak artabilecektir ve dış yüzey ile iç bölgelerin aynı sıcaklığa ulaşabilmesi daha kolay olabilecektir. Fakat, yüksek ısıtma hızları uygulandığı zaman, biyokütle yüzeyi ile iç bölgeler arasında önemli bir sıcaklık farkı oluşacaktır [26, 27]. Bu konuda yapılan güncel çalışmalar, biyokütle parçacıklarının yüzeyinden iç kısımlarına doğru ısı transferinin düşük ısıtma hızları uygulandığı zaman daha homojen olduğunu ve ısıtma hızının artmasının, ısıl enerji miktarını artırması nedeniyle maksimum parçalanma hızını yükselttiğini göstermektedir [26-29]. Farklı örnekler kullanılarak ısıtma hızının etkisinin incelendiği çalışmalarda da badem kabuğu pirolizine benzer sonuçlar elde edilmiştir [30-34]. Bu da lignoselülozik yapıdaki biyokütle örneklerinin termal iletkenlik değerlerinin birbirlerine yakın değerlerde olması ve kullanılan ısıtma programlarından kaynaklanmaktadır.



Şekil 2. Badem kabuğu pirolizi TG ve dTG eğrileri.

Tablo 2. Badem kabuğunun pirolizi pirolizi sonucunda elde edilen TG ve dTG sonuçları.

Isıtma Hızı (°C/dak)	T _i (°C)	dTG _{max}	T _f (°C)	R _p (%/dak.mg)
5	168,9	318,0	419,1	0,207
10	173,1	327,4	423,1	0,433
20	179,7	338,4	445,6	0,856
40	190,3	349,3	474,1	1,697

3.3. Kinetik analiz

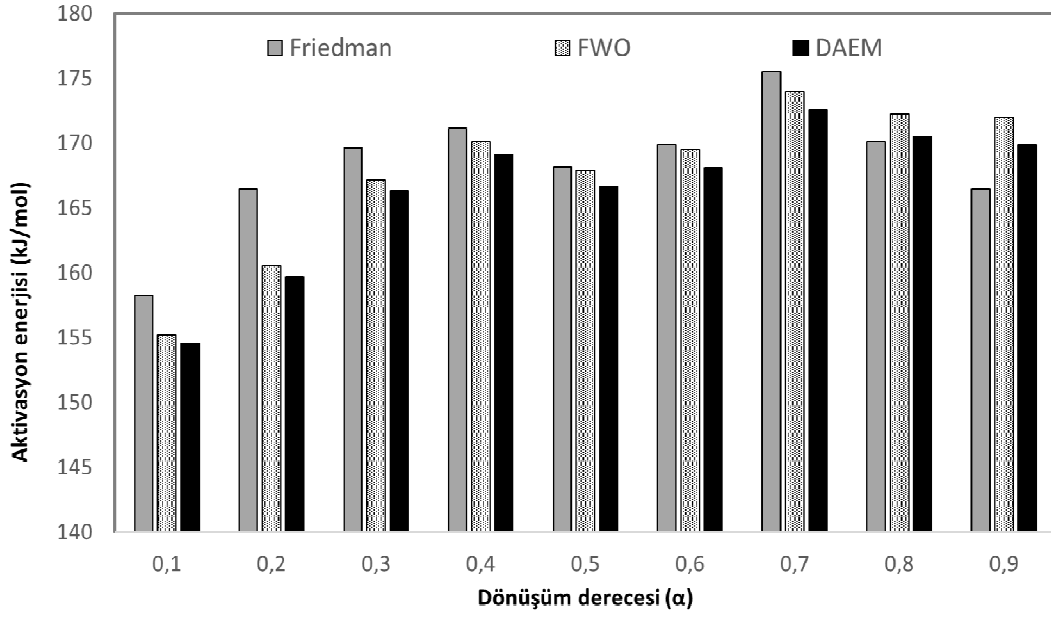
Badem kabuğunun piroliz kinetiği dinamik kinetik yöntem ile incelenmiş ve bu amaçla dört farklı ısıtma hızında elde edilen termogravimetrik verileri kullanılmıştır. Analiz sonucu elde edilen veriler DAEM ile değerlendirilerek kinetik parametreler hesaplanmıştır. Doğrusal DAEM eşitliğine göre hesaplanan aktivasyon enerjisi, frekans faktörü ve regresyon katsayıları, Tablo 3’de özetlenmiştir. Badem kabuklarının pirolizi boyunca dönüşüm kesrinin artması ile aktivasyon enerjisinde dalgalanmalar meydana geldiği gözlemlenmiştir. Aktivasyon enerjisi 0,1-0,9 dönüşüm kesri aralığında 154,6 ile 172,6 kJ/mol arasında değişirken, ortalama aktivasyon enerjisi 166,4 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Aktivasyon enerjisinin dönüşüm kesri ile değişimi, bir biyopolimer olan biyokütlenin bileşenlerinin termal parçalanması ile ilgili olup, selüloz, hemiselüloz ve ligninin termal parçalanması ile ilgilidir. Aktivasyon enerjisindeki artış ve azalmalar ise badem kabuğu pirolizinin birden çok tepkime mekanizması ile yürüdüğünü göstermektedir. Yapılan kinetik analiz sonucunda elde edilen regresyon katsayıları 0,9880 ile 0,9983 arasında bulunmuştur. Bu sayıların bire yakın olması da kullanılan kinetik modelin, pirolitik bozunmayı başarılı bir şekilde tanımlayabilecek bir teorik model eşitliği olduğunu göstermektedir. Elde edilen verilere farklı kinetik yöntemler uygulandığında ise, elde edilen aktivasyon enerjisi-dönüşüm kesri değerleri Şekil 3’de verilmiştir. Friedman ve FWO yöntemleri ile hesaplanan ortalama aktivasyon enerjisi değerleri sırasıyla 168,4 ve 167,6 kJ/mol olarak bulunmuştur. Elde edilen ortalama aktivasyon enerjileri, DAEM ile hesaplanan ile karşılaştırıldığında, sonuçların farklı modeller arasında tutarlılık gösterdiği saptanmıştır.

Tablo 3. DAEM ile hesaplanan aktivasyon enerjisi (E_a), frekans faktörü (k_0) değerleri.

α	E_a (kJ/mol)	k_0 (s ⁻¹)	R^2
0,1	154,6	1,40 x10 ¹⁵	0,9946
0,2	159,7	7,14 x10 ¹⁴	0,9937
0,3	166,3	8,37 x10 ¹⁴	0,9955
0,4	169,1	5,53 x10 ¹⁴	0,9946
0,5	166,6	1,43 x10 ¹⁴	0,9961
0,6	168,1	9,04 x10 ¹³	0,9983
0,7	172,6	1,04 x10 ¹⁴	0,9948
0,8	170,5	2,99 x10 ¹³	0,9952
0,9	169,9	9,42 x10 ¹²	0,9880
Ortalama aktivasyon enerjisi	166,4		

3.4. TGA/FT-IR ve TGA/MS analizi

Piroliz esnasında farklı sıcaklık aralıklarında yapıdan ayrılan uçucuların tespiti amacı ile eşzamanı olarak TGA/FT-IR ve TGA/MS analizleri gerçekleştirilmiş ve analiz sonuçları Şekil 4 ve Şekil 5’de verilmiştir. Şekil 4’de verilen Gram-Schmidt eğrisi spektral aralık boyunca infrared sinyalinin toplam değişimini göstermektedir. Bu eğri badem kabuğunun pirolizi esnasında açığa çıkan uçucuların FT-IR absorpsiyon şiddetlerinin toplamı ile ilgili bir değişimi yansıtmaktadır. Elde edilen eğri incelendiği zaman gözlemlenen piklerin dTG eğrisindeki pikler ile tutarlı olduğu, sadece uçucuların transfer hattındaki taşınımı esnasındaki değişimden dolayı daha yüksek zaman aralığına kayabildiği anlaşılmaktadır. Gözlemlenen ilk pik yapıdaki bağlı suyun uzaklaşmasına ait iken en şiddetli pik, aktif piroliz bölgesini yansıtmaktadır.

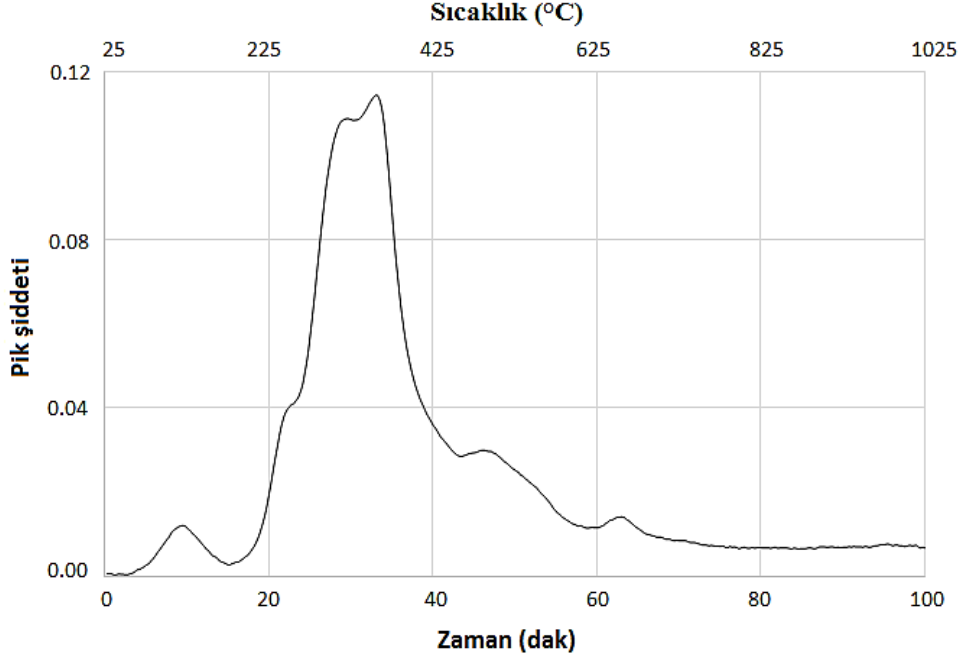


Şekil 3. Farklı kinetik yöntemler kullanılarak hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri.

Şekil 5.a.'da verilen en yüksek bozunma hızının olduğu anlık FT-IR spektrumu ve Şekil 5.b.'de verilen ve pirolitik bozunmanın tüm aşamalarını kapsayan 3-boyutlu FT-IR spetrumu açığa çıkan uçucuların fonksiyonel grupları hakkında bilgi vermektedir. Sonuçlar, pirolitik bozunmanın başladığı sıcaklıklarda karbon dioksit, karbon monoksit, metan, su, çeşitli aldehit, keton, asit ve hidrokarbon yapılarının oluştuğuna işaret etmektedir. 2210 ile 2400 cm^{-1} dalga sayısı aralığında gözlemlenen C=O gerilim titreşimleri, lignoselülozik yapının bozunması esnasında yoğun bir şekilde karbon dioksit oluşumuna işaret ederken 2840 ile 3100 cm^{-1} dalga sayısı aralığında C-H gerilim titreşim bandı ise metan gibi hidrokarbon gazlarının salınımını ifade etmektedir. 3500 cm^{-1} dalga sayısı civarında gözlemlenen pikler ise bozunma esnasında yapıdan suyun açığa çıktığını belirtmektedir. 1850 ile 1600 cm^{-1} dalga sayısı arasında gözlemlenen karbonil ve C=C gerilim titreşimleri yapıdan aldehit ve asitlerin de ayrıldığını belirtmektedir. TGA/FT-IR açığa çıkan gazların analizinde fonksiyonel grupların tespitinde başarılı bir şekilde kullanılabilmesine rağmen, farklı hidrokarbonların benzer fonksiyonel gruplara sahip olması ve piklerin üstüste çakışabilmesi nedeniyle benzer grupları içeren yapıların ayırt edilmesi son derece zor bir işlemdir. Bu amaçla, TGA/FT-IR ile eşzamanı olarak elde edilen bir MS spektrumu ile sonuçlar desteklenmiş ve hedeflenen grupların sıcaklığa bağlı profilleri incelenmiştir. TGA/MS analizinde metil ($-\text{CH}_3$; $m/z=15$), su (H_2O ; $m/z=18$), metoksi, (CH_3O ; $m/z=31$) ve karbon dioksit (CO_2 ; $m/z=44$) değişim profilleri kaydedilerek ve elde edilen sonuçlar Şekil 5.c.'de verilmiştir.

Sonuçlar, yapıdan suyun uzaklaşmasının hem biyokütlerdeki nemin uzaklaşması, hem de hidroksil gruplarının ayrıldığı moleküllerarası kondenzasyon tepkimelerinin bir sonucu olarak iki aşamalı bir şekilde meydana geldiğini göstermektedir. Hidroksil gruplarının ayrıldığı tepkimelerin 340 °C dolaylarında en yüksek değere ulaştığı ve pasif piroliz bölgesine kadar sürdüğü de suya ait sıcaklık profillerinden anlaşılmaktadır. Metil grubu ise meydana gelen demetilasyon tepkimeleri sonucunda metan oluşumunu belirtmektedir. Demetilasyon tepkimeleri, aktif piroliz bölgesinin başlamasının ardından 184 °C dolaylarında başlarken, 365 °C civarında en yüksek değerine

ulaşmakta ve 700 °C'ye kadar devam etmektedir. Pirolitik bozunma sırasında lignoselülozik yapıdan zincir ayrışmaları, fonksiyonel grupların ayrılması veya kreaking tepkimeleri sonucunda metoksi oluşumu da aktif piroliz bölgesi boyunca gözlemlenmekte ve 365 °C dolaylarında en yüksek oluşum hızına sahip olmaktadır. Karbon dioksit açığa çıkması ise, dekarboksilasyon tepkimeleri sonucunda karboksil, karbonil ve eter gruplarından ayrılma tepkimelerini içermektedir. Bu tepkimeler aktif ve piroliz bölgesi boyunca yaklaşık 190 ile 650 °C arasında devam etmektedir.



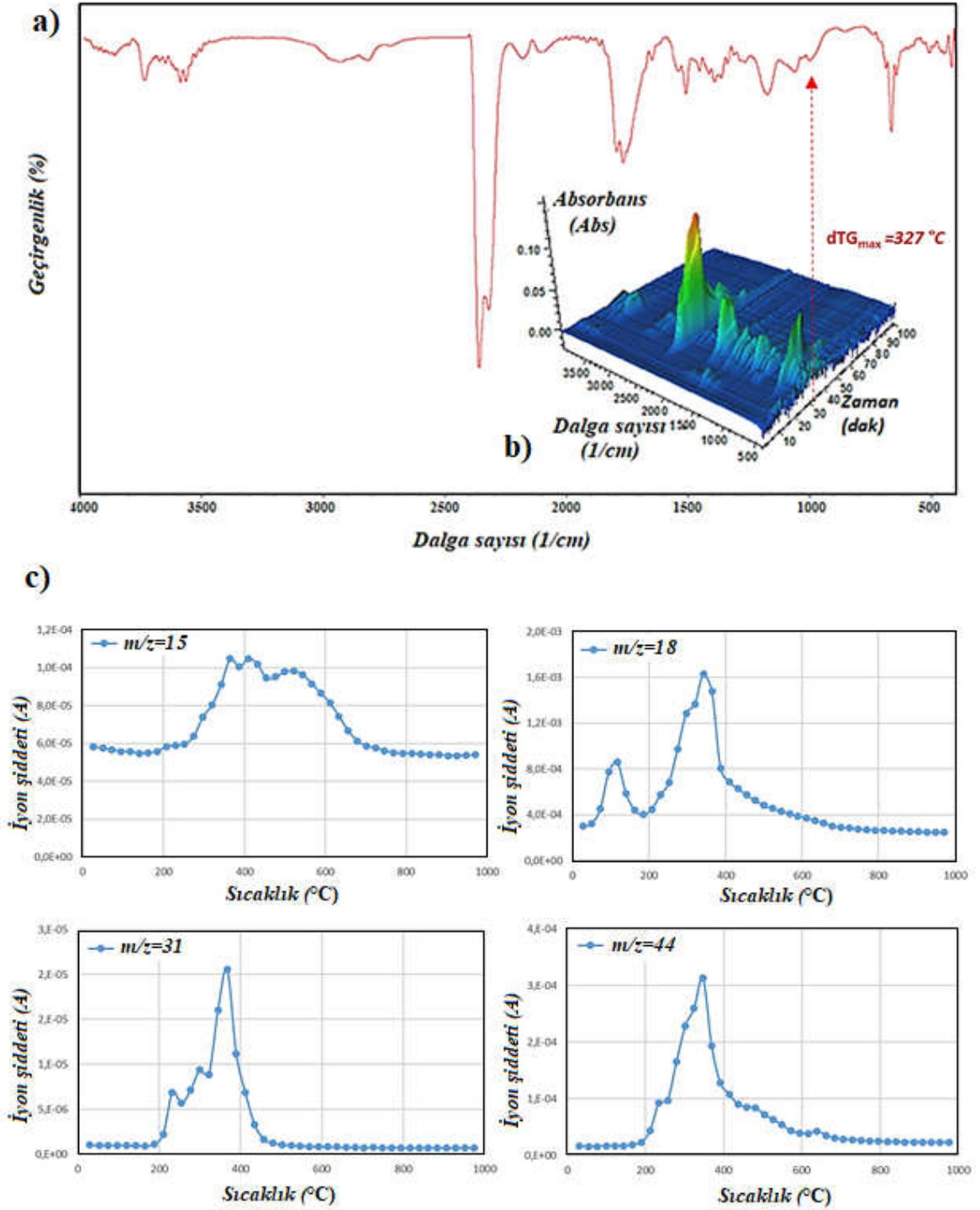
Şekil 4. Badem kabuğu pirolizi boyunca elde edilen Gram-Schmidt eğrisi.

4. Sonuçlar ve tartışma

Bu çalışmada, termokimyasal dönüşüm yöntemleri ile sentetik sıvı, katı ve gaz yakıt ile değerli kimyasalların eldesinde kullanılabileceği belirtilen badem kabuklarının, termal bozunma aşamaları kinetik yönden değerlendirilerek, açığa çıkan gazların analizi yapılmıştır. Badem kabuklarının aktif piroliz bölgesinin 168-475 °C sıcaklıkları arasında olduğu saptanırken, bozunma hızının en yüksek olduğu sıcaklıkların ısıtma hızına bağlı olarak 318-349 °C aralığında olduğu belirlenmiştir. Piroliz prosesi için, ortalama aktivasyon enerjisi (E_a) DAEM ile 166,4 kJ/mol olarak hesaplanırken, Friedman ve FWO yöntemleri ile bu değer 168,4 ve 167,6 kJ/mol olarak elde edilmiştir. Ayrıca, açığa çıkan gazların analizi TGA ile birleştirilmiş ve eşzamanlı işleyen FT-IR ve MS teknikleri ile incelenmiştir.

Teşekkür

Sunulan çalışmanın yürütülmesi için gerekli altyapı desteğini sağlayan Anadolu Üniversitesi Karbon Esaslı Malzemeler Grubu'na teşekkür ederim.



Şekil 5. TGA/FT-IR ve TGA/MS analizi ($\beta=10\text{ }^{\circ}\text{C/dak}$) a) En yüksek bozunma hızı olduğu anda ($T=327\text{ }^{\circ}\text{C}$) elde edilen FT-IR spektrumu, b) 3-boyutlu FT-IR spektrumu c) Hedef bileşiklerin MS iyon şiddeti değişimi.

Kaynaklar

- [1] Ürün, E. ve Soyu, E., Türkiye'nin enerji üretiminde yenilenebilir enerji kaynakları üzerine bir değerlendirme, **Dumlupınar University Journal of Social Science/Dumlupınar Üniversitesi Sosyal Bilimler Dergisi**, 31-45 (2016).
- [2] Koçer, N. ve Ünlü, A., Doğu anadolu bölgesinin biyokütle potansiyeli ve enerji üretimi, **Doğu Anadolu Bölgesi Araştırmaları**, 1-7 (2007).
- [3] Demiral, I. ve Kul, Ş. Ç., Kestane kabuğunun pirolizi ve elde edilen ürünlerin karakterizasyonu, **Anadolu University Journal of Science and Technology–A Applied Sciences and Engineering**, 16 (2), 125-134 (2015).
- [4] Ateş, F. ve Pütün, E., Azotlu Ortamda Biyokütlenin Katalitik Pirolizi, **Anadolu University Journal of Science and Technology–A Applied Sciences and Engineering**, 4 (2), 295-299 (2003).
- [5] Collard, F. X. ve Blin, J. A review on pyrolysis of biomass constituents: mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin, **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, 38, 594-608 (2014).
- [6] Kabir, G. ve Hameed, B. H., Recent progress on catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass to high-grade bio-oil and bio-chemicals, **Renewable and Sustainable Energy Reviews** 70, 945-967 (2017).
- [7] Sharma, A., Pareek, V. ve Zhang, D. Biomass pyrolysis—a review of modelling, process parameters and catalytic studies, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 50, 1081-1096 (2015).
- [8] Yaman, S., Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks, **Energy Conversion and Management**, 45 (5), 651-671 (2004).
- [9] FAO (Food and Agriculture Organization of the United Nations) Statistics-2017 <http://www.fao.org/faostat/en/#home> (20.12.2017)
- [10] Caballero, J. A., Conesa, J. A., Font, R. ve Marcilla, A., Pyrolysis kinetics of almond shells and olive stones considering their organic fractions, **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 42 (2), 159-175 (1997).
- [11] Caballero, J. A., Font, R. ve Marcilla, A., Comparative study of the pyrolysis of almond shells and their fractions, holocellulose and lignin. Product yields and kinetics, **Thermochimica Acta**, 276, 57-77 (1996).
- [12] Font, R., Marcilla, A., Devesa, J. ve Verdú, E., Gas production by almond shell pyrolysis at high temperature, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 28 (1), 13-27 (1994).
- [13] Safari, F., Salimi, M., Tavasoli, A. ve Ataei, A., Non-catalytic conversion of wheat straw, walnut shell and almond shell into hydrogen rich gas in supercritical water media, **Chinese Journal of Chemical Engineering**, 24(8), 1097-1103 (2016).
- [14] Grioui, N., Halouani, K. ve Agblevor, F. A., Bio-oil from pyrolysis of Tunisian almond shell: comparative study and investigation of aging effect during long storage, **Energy for Sustainable Development**, 21, 100-112 (2014).
- [15] Miura, K. ve Maki, T., A Simple Method for Estimating $f(E)$ and $k_0(E)$ in the Distributed Activation Energy Model, **Energy Fuels**, 12(5) 864-869 (1998).
- [16] Soria-Verdugo, A., Goos, E. ve García-Hernando, N., Effect of the number of TGA curves employed on the biomass pyrolysis kinetics results obtained using the distributed activation energy model, **Fuel Processing Technology**, 134, 360-371 (2015).

- [17] Yang, X., Zhang, R., Fu, J., Geng, S., Cheng, J. J. ve Sun, Y., Pyrolysis kinetic and product analysis of different microalgal biomass by distributed activation energy model and pyrolysis–gas chromatography–mass spectrometry, **Bioresource Technology**, 163, 335-342 (2014).
- [18] Ceylan, S. ve Kazan, D., Pyrolysis kinetics and thermal characteristics of microalgae *Nannochloropsis oculata* and *Tetraselmis* sp., **Bioresource Technology**, 187, 1-5 (2015).
- [19] Shen, D. K., Gu, S., Jin, B. ve Fang, M. X., Thermal degradation mechanisms of wood under inert and oxidative environments using DAEM methods, **Bioresource Technology**, 102(2), 2047-2052 (2011).