

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ**



**BİYOKÜTLENİN HIZLI PİROLİZ PARAMETRELERİNİN
OPTİMİZASYONU VE KATALİZÖRÜN ÜRÜNLERE ETKİLERİ**

Zakari BOUBACAR LAOUGE

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ

ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

TEMMUZ 2020

ANTALYA

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ**



**BİYOKÜTLENİN HIZLI PİROLİZ PARAMETRELERİNİN
OPTİMİZASYONU VE KATALİZÖRÜN ÜRÜNLERE ETKİLERİ**

Zakari BOUBACAR LAOUGE

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ

ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

TEMMUZ 2020

ANTALYA

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BİYOKÜTLENİN HIZLI PİROLİZ PARAMETRELERİNİN
OPTİMİZASYONU VE KATALİZÖRÜN ÜRÜNLERE ETKİLERİ**

Zakari BOUBACAR LAOUGE

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ

ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

Bu tez Akdeniz Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Proje birimi tarafından
FDK-2019-4430 nolu proje ile desteklenmiştir.

TEMMUZ 2020

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BİYOKÜTLENİN HIZLI PİROLİZ PARAMETRELERİNİN
OPTİMİZASYONU VE KATALİZÖRÜN ÜRÜNLERE ETKİLERİ

Zakari BOUBACAR LAOUGE

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

Bu tez 14/07/2020 tarihinde jüri tarafından Oybirliği / Oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Hasan MERDUN (Danışman)

Prof. Dr. Erdem YILMAZ

Prof. Dr. İsmail TOSUN

Doç. Dr. Murat ERTAŞ

Doç. Dr. Aslı Seyhan ÇİĞGIN

ÖZET

BİYOKÜTLENİN HIZLI PİROLİZ PARAMETRELERİNİN OPTİMİZASYONU VE KATALİZÖRÜN ÜRÜNLERE ETKİLERİ

Zakari BOUBACAR LAOUGE

Doktora Tezi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Hasan MERDUN

Temmuz 2020; 176 sayfa

Biyokütle, bol miktarda bulunması ve düşük emisyonu sebebiyle yakın zamanda tükenecek olan fosil yakıtların yerini alabilecek umut verici alternatif bir enerji kaynağı haline gelmiştir. Termokimyasal dönüşüm teknolojilerinden olan hızlı piroliz, biyokütleyi biyoyağ gibi değerli ürünlere dönüştürmenin önemli yöntemlerinden biridir. Bu çalışmada, Nijer’de bol miktarda bulunan fakat az kullanılan Pearl Millet (Millet) ve *Sida cordifolia* (Sida) biyokütle olarak kullanılmıştır. Beş farklı ısıtma hızında (10, 20, 30, 40, 50 °C/dk) ve atmosferik basınç altında piroliz ve yakma proseslerini temsilen azot gazı ve hava ortamında her iki biyokütle için termogravimetrik analiz (TGA) gerçekleştirilmiştir. Kinetik ve termodinamik parametreler, eş-dönüşümlü modeller olan Flynn-Wall-Ozawa (FWO) ve Kissenger-Akahira-Sunose (KAS) ile belirlenmiştir. Daha sonra, Cevap Yüzeyi Yöntemi (CYY) kullanılarak, Millet ve Sida’nın hızlı pirolizinden maksimum biyoyağ verimi (BV) elde etmek için parçacık boyutu (PB), reaksiyon sıcaklığı (RS) ve azot gazı akış hızı (AGAH) gibi proses parametrelerinin optimizasyonu Merkezi Kompozit Tasarım (MKT) yaklaşımı ile gerçekleştirilmiştir. Deneysel tasarım ile seçilen proses parametrelerinin Millet ve Sida’nın pirolizi ile biyoyağ üretim verimine etkisi incelenmiş ve ANOVA analizleri ile faktörler açısından ampirik modeller oluşturulmuştur. BV ile parametreleri ilişkilendirmek amacıyla ikinci dereceden polinom denklemleri geliştirilmiştir. Optimize edilmiş proses parametre değerleri kullanılarak yapılan hızlı piroliz deneylerinde katalizörlerin, ürün dağılımı ve biyoyağ kalitesi üzerindeki etkilerini araştırmak için, zeolit socony mobil-5 (ZSM-5), seryum oksit (CeO₂), zirkonyum oksit (ZrO₂), çinko oksit (ZnO) ve sodyum karbonat (Na₂CO₃) gibi beş farklı katalizör kullanılarak Millet ve Sida’nın katalitik hızlı pirolizi (KHP) gerçekleştirilmiştir.

Millet ve Sida’nın pirolizinden elde edilen TGA verileri FWO ve KAS modellerinde kullanılarak hesaplanan aktivasyon enerjisi (Ea) sırasıyla 89.63 ve 83.89, 80.74 ve 74.74 kJ/mol’dür. Benzer şekilde, Millet ve Sida’nın yakılmasından elde edilen TGA verileri FWO ve KAS modellerinde kullanılarak hesaplanan Ea sırasıyla 57.27 ve 49.47, 58.91 ve 51.08 kJ/mol’dür. FWO ve KAS kullanılarak elde edilen Ea, entalpi değişimi (ΔH), entropi değişimi (ΔS) ve Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG) gibi kinetik ve termodinamik parametreler, Millet ve Sida’nın piroliz ve yakma yöntemleriyle biyoenerji üretimi için dikkate değer biyokütleler olduklarını göstermektedir. Optimizasyon işleminde, kübik ve kuadratik modeller sırasıyla Millet ve Sida’nın verilerini en iyi şekilde temsil etmiştir. Millet ve Sida’nın maksimum BV her iki biyokütle için %48.27 ve 48.00 olarak, 1.5 mm, 400°C ve 200 mL/dk optimum parametre değerlerinde elde edilmiştir. Optimize edilmiş proses parametre değerleri kullanılarak

gerçekleştirilen KHP deneyleri sırasında BV, katalizör ve biyokütle türünden bağımsız olarak azalırken, biochar ve gaz karışım miktarlarında belirli bir eğilim gözlenmemiş, yani bazen azalmış bazen de artmışlardır. Tüm katalizörler arasında, CeO_2 'in Millet'in KHP'sinden asitler ve alkanlar; Sida'nın KHP'sinden ise asitler, ketonlar ve aromatikler üretmek için en uygun olduğu bulunmuştur. Na_2CO_3 katalizörü ile Millet'ten yüksek miktarda ketonlar ve Sida'dan ise alkanlar elde edilmiştir. Millet biyokütlesinden ZrO_2 katalizörü ile üretilen biyoyağda yüksek miktarda aromatik bileşiklerin, ZSM-5 katalizörü ile üretilen biyoyağda ise alkol, aminler ve diğer kimyasalların bol miktarda bulunduğu belirlenmiştir. Genel olarak, optimize edilmiş parametre değerleri kullanılarak KHP ile Millet ve Sida biyokütlelerinin yakıt (biyoyağ) veya değerli kimyasallar üretmek için uygun olduğu görülmektedir.

ANAHTAR KELİMELEER: Hızlı Piroliz, Katalizör, Optimizasyon, Pearl Millet, *Sida cordifolia*, Yenilenebilir Enerji.

JÜRİ: Prof. Dr. Hasan MERDUN
Prof. Dr. Erdem YILMAZ
Prof. Dr. İsmail TOSUN
Doç. Dr. Murat ERTAŞ
Doç. Dr. Aslı Seyhan ÇİĞGIN

ABSTRACT

OPTIMIZATION OF FAST PYROLYSIS PARAMETERS OF BIOMASS AND EFFECTS OF CATALYSTS ON PRODUCTS

Zakari BOUBACAR LAOUGE

PhD Thesis in Environmental Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Hasan MERDUN

July 2020; 176 pages

Because of its abundance and low emissions biomass has become a promising alternative energy source that can replace fossil fuels that will soon be depleted. Fast pyrolysis, one of the thermochemical conversion technologies, is one of the important methods of converting biomass into valuable products such as bio oil. In this study, Pearl Millet (Millet) and *Sida cordifolia* (Sida), which are abundant in Niger but used less, were used as biomass. Thermogravimetric analysis (TGA) was performed for both biomasses in five different heating rates (10, 20, 30, 40, 50 °C/min) and under atmospheric pressure, representing pyrolysis and combustion processes. Kinetic and thermodynamic parameters were determined by the iso-conversion models of Flynn-Wall-Ozawa (FWO) and Kissenger-Akahira-Sunose (KAS). Then, optimization of process parameters such as particle size (PS), reaction temperature (RT), and nitrogen gas flowrate (NGF) to obtain maximum bio-oil yield (BY) from the fast pyrolysis of Millet and Sida was carried out by using the Response Surface Methodology (RSM) with the Central Composite Design (CCD) approach. The most effective factor of each experimental design response was identified and an empirical model in terms of factors was obtained with the ANOVA method. In order to relate parameters with BV, the quadratic polynomial equation has been developed. To investigate the effects of catalysts on product distribution and bio-oil quality in fast pyrolysis experiments using optimized process parameter values, catalytic fast pyrolysis (CFP) of Millet and Sida was performed by using five different catalysts such as zeolite socony mobil-5 (ZSM-5), cerium oxide (CeO₂), zirconium oxide (ZrO₂), zinc oxide (ZnO), and sodium carbonate (Na₂CO₃).

The activation energy (E_a) calculated by FWO and KAS models using TGA data obtained from pyrolysis of Millet and Sida was 89.63 and 83.89, 80.74 and 74.74 kJ/mol, respectively. Similarly, E_a calculated by FWO and KAS models using TGA data obtained from combustion of Millet and Sida was 57.27 and 49.47, 58.91 and 51.08 kJ / mol, respectively. Kinetic and thermodynamic parameters such as E_a, enthalpy change (ΔH), entropy change (ΔS), and Gibbs free energy change (ΔG) obtained by using FWO and KAS showed that Millet and Sida are remarkable biomasses for bioenergy production through pyrolysis and combustion methods. In the optimization process, cubic and quadratic models represented the best the data of Millet and Sida, respectively. Maximum BY of Millet (48.27%) and Sida (48.00%) were obtained at optimum parameter values of 1.5 mm, 400°C, and 200 mL/min for both biomasses. During CFP experiments using optimized process parameter values, BY decreased independently of the type of catalyst and biomass, but the yields of biochar and gas mixtures did not show a certain trend, i.e. sometimes decreased, sometimes increased. Among all the catalysts CeO₂ was found to

be the most suitable for producing acids and alkanes from CFP of Millet but acids, ketones, and aromatics from CFP of Sida. High amounts of ketones from Millet but alkanes from Sida were obtained with Na_2CO_3 catalyst. High amount of aromatic with ZrO_2 but alcohols, amines, and other chemicals with ZSM-5 in bio oil of Millet were observed. In general, CFP of Millet and Sida by using optimized parameter values appear to be suitable for producing fuel (bio-oil) or value added chemicals.

KEYWORDS: Catalyst, Fast Pyrolysis, Optimization, Pearl Millet, Renewable Energy *Sida cordifolia*.

COMMITTEE: Prof.Dr. Hasan MERDUN

Prof.Dr. Erdem YILMAZ

Prof.Dr. İsmail TOSUN

Assoc.Prof.Dr. Murat ERTAŞ

Assoc.Prof.Dr. Aslı Seyhan ÇİĞGIN

ÖNSÖZ

Doktora tez çalışmalarım boyunca beni yönlendiren, destek verip motive eden, benim için yeni olan bu konuda oldukça kapsamlı bir teorik altyapı oluşturmamda, deneysel çalışmalarımda, verilerin derlenmesi ve organize edilmesinde tezdeki verilerden yayına dönüştürülmesinde ve bu tezin yazılmasında yardımlarını esirgemeyen değerli danışman hocam sayın Prof. Dr. Hasan MERDUN'a,

Doktora çalışmalarında karakterizasyon ve optimizasyon aşamalarında tecrübelerini esirgemeyerek destek veren sayın hocam Doç. Dr. Aslı Seyhan ÇIĞGIN'a,

Türkiye Bursları Programı yardımıyla doktora yapma hayalimi gerçekleştirme fırsatı veren Türkiye Cumhuriyeti Devletine,

Bugünlere gelmemde sonsuz katkıları bulunan ve maddi ve manevi desteğini esirgemeyen aileme, sevgili annem Tagardi IBRAHIMA ve rahmetli babam Boubacar LAOUGE'ye,

Çalışmalarım süresince benden maddi ve manevi desteğini esirgemeyen sevgili eşim Hadiza ARZIKA ve çocuklarım Maryam ZAKARI, Maarouf ZAKARI ve Aboubacar Sadik ZAKARI'ya sonsuz şükranlarımı sunarım.

AKADEMİK BEYAN

Doktora Tezi olarak sunduğum “Biyokütlenin hızlı piroliz parametrelerinin optimizasyonu ve katalizörün ürünlere etkileri” adlı bu çalışmanın, akademik kurallar ve etik değerlere uygun olarak yazıldığını belirtir, bu tez çalışmasında bana ait olmayan tüm bilgilerin kaynağını gösterdiğimi beyan ederim.

14/07/2020

Zakari BOUBACAR LAOUGE



SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

Ar	: Argon
°C	: Santigrat Derece
Ca	: Kalsiyum
Ce	: Seryum
CeO ₂	: Seryum oksit
Cu	: Bakır
dk	: Dakika
g	: Gram
K	: Kelvin
kg	: Kilogram
mm	: Milimetre
Mpa	: Megapaskal (basınç ölçütü)
MW	: Megawatt
N ₂	: Azot gazı
Na ₂ SO ₄	: Sodyum sülfat
s	: Saniye
T	: Sıcaklık
Zn	: Çinko
ZnO	: Çinko oksit
ZrO ₂	: Zirkonyum oksit
ZSM-5	: Zeolit socony mobil
CO	: Karbon monoksit
CO ₂	: Karbon Dioksit

N : Azot

Kısaltmalar

ABD : Amerika Birleşik Devletleri

AGAH: Azot gazı akış hızı

ASTM: Amerikan Test ve Materyaller Topluluğu

AÜO : Atık-Ürün-Oranı

BEA : Birincil enerji arzı

BV : Biyoyağ verimi

CYY : Cevap Yüzeyi Yöntemi

DAEM: Dağıtılmış aktivasyon enerji modeli

DBB : Dünya Biyoenerji Birliği

DOE : US Department of Energy

Ea : Aktivasyon enerjisi

EJ : Ekzajul

FT-IR : Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi

FWO : Flynn-Wall-Ozawa

GC-MS: Gaz Kromatografisi-Kütle Spektroskopisi

GW : Gigawatt

HHV : Isıl değeri

HTS : Hidrotermal Sıvılaştırma

IEA : Uluslararası Enerji Ajansı

INS : Institut national de la statistique

KAS : Kissenger-Akahira-Sunose

KHP : Katalitik hızlı piroliz

MJ/kg : Megajoule/kilogram

MKT : Merkezi Kompozit Tasarım
MTEP : Milyon Ton Eşdeğer Petrol
PAH : Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar
PB : Parçacık boyutu
RS : Reaksiyon sıcaklığı
SEM : Taramalı Elektron Mikroskobu
TGA : Termogravimetrik Analiz
TKM : Toplam katı madde
TPES : Toplam Birincil Enerji Kaynağı
UEA : Uluslararası Enerji Ajansı
XRD : X-ışınları Kırınım Metodu
 ΔG : Gibbs serbest enerji değişimi
 ΔH : Entalpi değişimi
 ΔS : Entropi değişimi

Bu tez çalışmasında ondalık ayırıcı olarak “21.01” stili kullanılmıştır.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	iii
ÖNSÖZ.....	v
AKADEMİK BEYAN	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xvi
1. GİRİŞ	1
1.1. Çalışmanın Amaçları ve Çıktıları	4
2. KAYNAK TARAMASI.....	5
2.1. Enerji Kaynakları.....	5
2.2. Yenilenebilir Enerji Kaynakları	8
2.2.1. Güneş enerjisi	9
2.2.2. Rüzgar enerjisi.....	9
2.2.3. Hidroelektrik ve jeotermal enerji	10
2.2.4. Deniz enerji kaynakları	11
2.2.5. Hidrojen enerjisi	11
2.3. Biyokütle	11
2.3.1. Biyokütle bileşenleri.....	13
2.3.2. Biyokütle kaynakları	18
2.4. Biyokütle Dönüşüm Teknolojileri.....	23
2.4.1. Fiziksel dönüşüm.....	24
2.4.2. Biyokimyasal dönüşüm	25
2.4.3. Termokimyasal dönüşüm	26
2.5. Piroliz Çeşitleri.....	31
2.5.1. Yavaş piroliz.....	31
2.5.2. Orta piroliz	32
2.5.3. Hızlı piroliz.....	32
2.6. Hızlı Pirolizi Etkileyen Parametreler.....	33
2.6.1. Parçacık boyutu (PB).....	33
2.6.2. Sıcaklık	33

2.6.3. Isıtma hızı	34
2.6.4. Sürükleyici gaz akış hızı.....	35
2.6.5. Reaksiyon süresi.....	36
2.6.6. Basınç	36
2.6.7. Katalizör	36
2.7. Piroliz Ürünlerinin Dağılımı.....	37
2.7.1. Biyoyağ	37
2.7.2. Biochar	40
2.7.3. Gazlar	40
2.8. Cevap Yüzey Yöntemi (CYY)	41
2.9. Literatür Taraması	41
3. MATERYAL VE METOD	47
3.1. Materyal.....	47
3.1.1. Millet ve Sida.....	47
3.1.2. Katalizör.....	48
3.2. Metod.....	49
3.2.1. Biyokütle karakterizasyonu	49
3.2.2. Termogravimetrik analiz.....	52
3.2.3. Kinetik ve termodinamik parametreler	52
3.2.4. Fourier Transform Infrared Rezonans (FT-IR) analizi	54
3.2.5. Cevap Yüzey Yöntemi.....	54
3.2.6. Hızlı piroliz deneyleri	55
3.2.7. Hızlı piroliz ürünlerin karakterizasyonu	57
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	59
4.1. Biyokütle Karakterizasyonu	59
4.1.1. Millet.....	59
4.1.2. Sida	60
4.2. Millet ve Sida'nın Termogravimetrik Analizi	61
4.2.1. Millet.....	61
4.2.2. Sida	64
4.3. Kinetik ve Termodinamik Parametreler	66
4.3.1. Millet.....	66
4.3.2. Sida	70
4.4. FT-IR Analizi	76

4.4.1. Millet.....	76
4.4.2. Sida	76
4.5. Hızlı Piroliz Deneyleri.....	77
4.6. Merkezi Kompozit Tasarım ve İstatistiksel Analiz	79
4.6.1. Millet'in hızlı pirolizi.....	79
4.6.2. Sida'nın hızlı pirolizi	81
4.7. Hızlı Piroliz Proses Parametrelerinin Biyoyağ Verimi Üzerine Etkileri.....	82
4.7.1. Parçacık boyutunun biyoyağ verimine etkisi.....	84
4.7.2. Sıcaklığın biyoyağ verimine etkisi	85
4.7.3. Azot gazı akış hızının biyoyağ verimine etkisi.....	86
4.8. Cevap Yüzeyi Yöntemi ile Optimizasyon	86
4.9. Katalitik Hızlı Piroliz.....	87
4.9.1. Millet.....	87
4.9.2. Sida	87
4.10. Biyoyağ Karakterizasyonu	88
4.10.1. Elementel analiz.....	88
4.10.2. GC-MS analizi	89
4.11. Biochar Karakterizasyonu	93
4.11.1. Elementel analiz.....	93
4.11.2. SEM/EDX.....	94
4.11.3. BET	95
4.12. Katalizör Karakterizasyonu	95
4.12.1. SEM/EDX.....	95
4.12.2. XRD analizi	101
5. SONUÇLAR.....	106
6. KAYNAKLAR.....	107
7. EKLER	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.
ÖZGEÇMİŞ	

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. 2017 yılında dünya genelinde toplam enerji arzı (EIA 2017)	5
Şekil 2.2. Dünyada 2016 yılında enerji ithalatı ve ihracatı (EIA 2017)	6
Şekil 2.3. 2016 yılında küresel olarak brüt nihai enerji tüketimi (REN21 2018).....	7
Şekil 2.4. Dünyada toplam yenilenebilir enerji kaynakları (DBB 2019).....	8
Şekil 2.5. Biyoenerjinin dünya toplam birincil enerji payı (Kaltschmitt 2019).....	13
Şekil 2.6. Biyokütle bileşenleri (Wang ve Luo 2017)	14
Şekil 2.7. Biyokütle bileşenleri (Patel 2013)	14
Şekil 2.8. Selülozun kimyasal yapısı (Jaspard 2012).....	15
Şekil 2.9. Hemiselülozun kimyasal yapısı	16
Şekil 2.10. Ligninin kimyasal yapısı (Wang ve Luo 2017)	17
Şekil 2.11. Nijer’de odun tüketimi.....	19
Şekil 2.12. Mısır (a) Millet (b), prinç (c) sorgum (d) kalıntılarının görüntüleri	20
Şekil 2.13. Nijer’de düzensiz katı atık depolama alanı	21
Şekil 2.14. Nijer Nehri üzerindeki Su Sümbülü görüntüleri.....	22
Şekil 2.15. Biyokütleyi biyoyakıtlar veya katma değerli kimyasallara dönüştürme yöntemleri (Basu 2013).....	24
Şekil 2.16. Biyokütle fiziksel dönüşüm prosesleri	25
Şekil 2.17. Biyokütle termokimyasal dönüşüm yöntemleri (Bridgwater 2004)	26
Şekil 2.18. Gazlaştırma ürünlerinin uygulamaları (Patel 2013)	28
Şekil 3.1. Nijer’de bir mera alanında <i>Sida cordifolia</i> bitkisinin bir görünüşü.....	47
Şekil 3.2. Çalışmada kullanılan biyokütleler	48
Şekil 3.3. Hızlı piroliz deney sistemi	57
Şekil 4.1. Millet ve Sida’nın farklı ısıtma hızlarındaki (β) pirolizi ve yakması sırasında elde edilen TG ve DTG eğrileri	62
Şekil 4.2. Farklı ısıtma hızlarındaki (β) pirolizi ve yakmasının DSC eğrileri, Millet (a, b) ve Sida (c, b)	64
Şekil 4.3. Farklı ısıtma hızlarında (β) kütle dönüşüm oranı (α) ile piroliz veya yakma sıcaklığı arasındaki ilişkiler, Millet (a, b) ve Sida (c, d)	64
Şekil 4.4. Millet’in pirolizi ve yakmasında FWO (a, c) ve KAS (b, d) modellerini kullanarak farklı kütle dönüşüm oranları (α) için aktivasyon enerjilerini (E_a) hesaplamada kullanılan grafikler	67
Şekil 4.5. Millet’in pirolizi (a) ve yakmasında (b) KAS ve FWO modelleri ile hesaplanan üstel faktör (A) ile aktivasyon enerjisi (E_a) arasındaki telafi etkileri için doğrusal uyum grafikleri	67

Şekil 4.6. Millet'in pirolizi ve yakmasında FWO ve KAS modelleri için farklı kütle dönüşüm oranlarında (α) sıcaklık ile aktivasyon enerjisi (E_a) arasındaki ilişki	68
Şekil 4.7. Millet'in pirolizi (a) ve yakmasında (b) FWO ve KAS modelleri için kütle dönüşüm oranına (α) ile aktivasyon enerjisi (E) arasındaki ilişki.....	68
Şekil 4.8. Sida'nın pirolizi ve yakmasında FWO ve KAS modellerini kullanarak farklı kütle dönüşüm oranları (α) için aktivasyon enerjilerini (E_a) hesaplamada kullanılan grafikler	71
Şekil 4.9. Sida'nın pirolizi ve yakmasında KAS ve FWO modelleri ile hesaplanan üstel faktör (A) ile aktivasyon enerjisi (E_a) arasındaki telafi etkileri için doğrusal uyum grafikleri.....	71
Şekil 4.10. Sida'nın pirolizi ve yakmasında FWO ve KAS modelleri için farklı kütle dönüşüm oranlarında (α) sıcaklık ile aktivasyon enerjisi (E_a) arasındaki ilişki	72
Şekil 4.11. Sida'nın pirolizi ve yakmasında FWO ve KAS modelleri için kütle dönüşüm oranına (α) ile aktivasyon enerjisi (E) arasındaki ilişki	72
Şekil 4.12. FT-IR analiz sonuçları	77
Şekil 4.13. Millet'in proses optimizasyonu için Merkezi Kompozit Tasarım matrisi ve (a) biyoyağ miktarı (g) ve (b) biyoyağ verimi (%)	78
Şekil 4.14. Sida'nın proses optimizasyonu için Merkezi Kompozit Tasarım matrisi ve (a) biyoyağ miktarı (g) ve (b) biyoyağ verimi (%)	79
Şekil 4.15. RS ve PB, AGAH ve PB, RS ve AGAH'ın Millet'in hızlı pirolizi üzerindeki etkilerini gösteren 3D ve cevap yüzey grafikleri	83
Şekil 4.16. RS ve PB, AGAH ve PB, RS ve AGAH'ın Sida'nın hızlı pirolizi üzerindeki etkilerini gösteren 3D ve cevap yüzey grafikleri	84
Şekil 4.17. Millet'in katalitik hızlı pirolizi ve kontrol deneylerinden elde edilen ürünlerin verimi.....	87
Şekil 4.18. Sida'nın katalitik hızlı pirolizi ve kontrol deneylerinden elde edilen ürünlerin verimi.....	88
Şekil 4.19. Millet'in kontrol ve katalitik hızlı piroliz deneylerinden elde edilen biyoyağ numunelerinin kimyasal bileşimi	90
Şekil 4.20. Sida'nın kontrol ve katalitik hızlı piroliz deneylerinden elde edilen biyoyağ numunelerinin kimyasal bileşimi	90
Şekil 4.21. Millet'ten elde edilen biochar'ın SEM/EDX analizi	94
Şekil 4.22. Sida'dan elde edilen biochar'ın SEM/EDX analizi	95
Şekil 4.23. CeO ₂ katalizörünün SEM/EDX grafikleri, a) Millet ve b) Sida	96
Şekil 4.24. ZnO katalizörünün SEM/EDX grafikleri, a) Millet ve b) Sida	97
Şekil 4.25. ZrO ₂ katalizörünün SEM/EDX grafikleri, a) Millet ve b) Sida.....	98
Şekil 4.26. Na ₂ CO ₃ katalizörünün SEM/EDX grafikleri, a) Millet ve b) Sida.....	99
Şekil 4.27. ZSM-5 katalizörünün SEM/EDX grafikleri, a) Millet ve b) Sida	100
Şekil 4.28. CeO ₂ katalizörünün XRD grafikleri, a) Millet ve b) Sida	101

Şekil 4.29. ZnO katalizörünün XRD grafikleri, a) Millet ve b) Sida.....	102
Şekil 4.30. ZrO ₂ katalizörünün XRD grafikleri, a) Millet ve b) Sida.....	103
Şekil 4.31. Na ₂ CO ₃ katalizörünün XRD grafikleri, a) Millet ve b) Sida	104
Şekil 4.32. ZSM-5 katalizörünün XRD grafikleri, a) Millet ve b) Sida	105



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Küresel olarak enerji kaynaklarının toplam birincil enerji arzı	5
Çizelge 2.2. 2017 yılında kıtalara göre enerji kaynaklarının toplam birincil enerji arzı ..	6
Çizelge 2.3. Enerji kaynaklarının brüt nihai enerji tüketimi.....	7
Çizelge 2.4. 2016 yılında kıtalara göre brüt nihai enerji tüketimi	8
Çizelge 2.5. Bazı biyokütlelerin bileşenler analizi	18
Çizelge 2.6. Piroliz çeşitleri, parametreler ve ürünler (Kroes 2014; Cheng 2017).....	31
Çizelge 2.7. Biyoyağ ve fosil yakıt özelliklerinin karşılaştırılması (Abba 2011).....	38
Çizelge 3.1. Katalizör özellikleri	49
Çizelge 3.2. Bağımsız değişkenlerin seçilen düzeyleri.....	55
Çizelge 4.1. Millet ve Sida biyokütlelerinin karakterizasyonu.....	60
Çizelge 4.2. Millet ve Sida'nın farklı ısıtma hızlarında pirolizi ve yakması sırasında farklı ayrışma aşamalarındaki kütle kayıpları ve sıcaklıklar.....	63
Çizelge 4.3. Aktivasyon enerjisinin karşılaştırılması	69
Çizelge 4.4.a Millet'in pirolizi ve yakmasında elde edilen kinetik ve termodinamik parametreler.....	74
Çizelge 4.5. Millet'in kübik modeli için ANOVA	80
Çizelge 4.6. Sida'nın kuadratik modeli için ANOVA	82
Çizelge 4.7. Kontrol ve katalitik hızlı piroliz deneylerinden elde edilen biyoyağın elementel analizi.....	89
Çizelge 4.8. Millet ve Sida'nın hızlı pirolizinden elde edilen biochar'ın elementel analizi	94

1. GİRİŞ

Dünya nüfusu ve ekonomisinin hızlı ve istikrarlı büyümesiyle dünya enerji tüketimi artmakta ve artan konut ve ticari enerji talebinin önümüzdeki 20 yıl içinde %28 artacağı tahmin edilmektedir (EIA 2017). Günümüzde dünya genelinde fosil yakıtlar oldukça yaygın kullanılan enerji kaynaklarıdır. Ancak, fosil yakıt rezervleri sınırlı olduğu için mevcut tüketim hızında kullanılsalar bile yakın gelecekte tükenecekleri ifade edilmektedir. Ayrıca, fosil yakıtların yakılması, genel olarak küresel iklim değişikliğinin temel sebebi olduğuna inanılan sera gazları emisyonu (SGE) gibi çevresel kaygılara sebep olmaktadır (Diedhiou 2017; Tahir vd. 2019). Enerji talebindeki artış ancak alternatif enerji kaynakları kullanımı ile karşılandığında sürdürülebilir bir çözüm bulunmuş olur. Ayrıca, yenilenemeyen fosil yakıtların yakılması olumsuz çevresel etkilere yol açtığı için, yenilenebilir ve sürdürülebilir alternatif enerji kaynaklarının araştırılması ve kullanılması zorunlu hale gelmiştir. Bu doğrultuda, yenilenebilir enerji kaynaklarına ilişkin çalışmalar son yıllarda büyük ilerleme kaydetmiştir (REN21 2018).

Biyokütle, yenilenebilir / sürdürülebilir bir enerji kaynağı olduğu için sınırlı olan fosil yakıtlara bir alternatif olabilir. Dahası, biyokütleden elde edilen enerji sadece fosil-bazlı enerji kaynaklarının yerini almak için önemli bir potansiyele sahip olmakla kalmaz, aynı zamanda atmosfere salınan karbonun biyokütle tarafından alınmasına ve dolayısıyla atmosferdeki karbon konsantrasyonunun azaltılmasına da katkıda bulunabilir (Basu 2013; Skevas vd. 2014). Bitkisel, otsu, odunsu ve atık maddeler gibi farklı biyokütlelerden enerji üretimi fosil yakıtlara göre büyük bir avantaja sahiptir. Enerji üretimi için biyokütle kullanımı fosil yakıtlara kıyasla çevre açısından daha güvenlidir (Tahir vd. 2019). Ayrıca, biyokütleden elde edilen enerji / biyoenerji, küresel enerji sistemlerine nükleer veya hidroelektrik enerjiden daha fazla katkı sağlamaktadır. Biyokütle, sadece gelişmekte olan ülkelerde değil, aynı zamanda son derece sanayileşmiş ülkelerde de yakıt olarak kullanılmaktadır (Meyers ve Kaltschnitt 2018).

Biyokütlenin biyoenerji ve kimyasallara dönüştürülmesinde farklı yöntemler / teknolojiler kullanılmaktadır. En önemlileri biyokütlenin biyokimyasal (anaerobik çürütme ve fermentasyon) ve termokimyasal (yakma, piroliz, gazlaştırma, sıvılaştırma) yöntemlerle dönüştürülmesidir (Strezov ve Evans 2014, Wang vd. 2017; Wang ve Luo 2017). Yaygın olarak kullanılan termokimyasal dönüşüm yöntemlerinden biri olan *piroliz*, büyük kompleks moleküllerin oksijensiz ortamda yüksek reaksiyon sıcaklığı (RS) ve atmosferik basınç altında küçük moleküllere ayrışması olarak tanımlanmaktadır (Basu 2010). Piroliz esas olarak yavaş, orta ve hızlı piroliz olarak sınıflandırılmaktadır. *Hızlı pirolizde* biyokütle, oksijensiz ortamda 400-600°C sıcaklık aralığında ve yüksek ısıtma hızında ısıtılıp, kısa kalma süresinde (< 2 s) piroliz buharı ve biochara ayrıştırılmaktadır. Reaksiyon sırasında oluşan piroliz buharı yoğunlaştırılarak sıvı (biyoyağ) ve gazlara (yoğunlaşmayan kısım) ayrıştırılmaktadır. Hızlı piroliz, biyoyağ verimini (BV) en üst düzeye çıkarmak için kullanılan en uygun yöntem olarak kabul edilmektedir (Gopakumar 2012). Piroliz ile üretilen biyoyağ birçok kimyasal maddenin üretimi için yakıt veya hammadde olarak kullanılabilir. Biyoyağ, bazı saf kimyasalların hammaddesi olan alkol, aldehit, organik asitler, fenoller vb gibi birçok organik bileşik türünü içermektedir (Abnisa vd. 2011).

Biyokütle selüloz, hemiselüloz, lignin, kül ve ekstartifler gibi farklı bileşenlerden oluştuğu için yakma ve piroliz işlemleri sırasında biyokütlenin termal ayrışma

davranışlarını bilmek önemlidir. Ayrıca, biyokütle, biyokütleden türetilmiş kömür ve normal kömür gibi hammaddelerin ısıl bozunma kinetiği hakkında yeterli veriye sahip olmak, bu hammaddelerin enerji potansiyellerini değerlendirmek için çok önemli bilgiler sağlamaktadır (Islam vd. 2016). Böyle bir bilgi, biyokütleyi enerjiye dönüştüren verimli ve sürdürülebilir termokimyasal dönüşüm süreçlerinin tasarımı ve işletilmesi için oldukça önemlidir (Ceylan ve Topçu 2014). Bu sebeple, enerji elde etme amacıyla belirli bir biyokütlenin kullanılmasından önce onun pirolitik ve yakma davranışları ile proses şartlarının tam olarak anlaşılması gerekmektedir (Maia ve Morais 2016). Termogravimetrik analiz (TGA), katı yakıt substratının bozunma davranışlarını anlama konusunda en yaygın kullanılan yöntemlerden biridir. Ham biyokütle, kömür veya bunların karışımından oluşan hammaddelerin piroliz ve yakma ile dönüşümlerinin tasarımında gerekli olan optimum bozunma sıcaklığının belirlenmesinde TGA verilerine gereksinim duyulmaktadır (Mothé ve De Miranda 2013). TGA ile bir biyokütlenin termal ayrışma özelliklerinin belirlenmesi, farklı ölçeklerdeki piroliz veya yakma işlemleri için uygun biyokütle dönüşüm sıcaklığının tanımlanması için önemlidir. Termal ve kimyasal reaksiyonlar ile ilgili kinetik çalışmalar, reaksiyonun performansını ve ilgili enerjiyi tahmin etmede yararlı olabilmektedir. Termal analiz teknikleri ile birlikte bilgisayar programlarının kullanımı daha pratik ve verimli hale gelmiştir. Aktivasyon enerjisi (Ea), reaksiyon derecesi ve dönüşüm oranı gibi kinetik parametrelerin belirlenmesi için Flynn-Wall-Ozawa (FWO), Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) ve Friedman gibi çeşitli matematiksel modeller önerilmektedir (Islam vd. 2016; Collazzo vd. 2017).

Hızlı piroliz sırasında oluşan ürünlerin dağılımı, hammadde parçacık boyutu (PB), reaksiyon sıcaklığı (RS), azot (taşıyıcı) gazı akış hızı (AGAH), ısıtma hızı ve hammaddenin reaksiyonda kalma süresi gibi farklı parametrelere bağlıdır (Basu 2010; Wang ve Luo 2017). Hızlı pirolizde maksimum BV elde etmek için, hammadde türüne bağlı olarak verimi etkileyen parametreler optimize edilmelidir (Abnisa vd. 2011). Biyokütlelerin hızlı pirolizi sırasında elde edilen BV'nin optimizasyonu Cevap Yüzey Yöntemi (CYY) ile Design Expert ve SuperPro desinger (SPD) gibi farklı yazılımlar kullanılarak yapılmaktadır (Mabrouki vd. 2015; Kadlimatti vd. 2019).

Piroliz yağı (biyoyağ), fosil yakıtlara (40-45 MJ/kg) kıyasla düşük ısıl değerinden (16.79-19 MJ/kg) sorumlu olan 300'den fazla oksijenli-bileşik (Lok vd. 2020) içeren siyah / koyu kahverengi renkli viskoz bir sıvıdır (Taarning vd. 2011; Liu vd. 2020). Biyoyağ asitler, alkoller, aldehitler, esterler, ketonlar, fenoller ve lignin türevi oligomerler gibi kimyasal bileşikler içermektedir (Rahman vd. 2018). Hızlı pirolizin en önemli teknik zorluğu, yüksek su ve oksijen içeriği, yüksek viskozitesinden dolayı düşük akışkanlığı, düşük pH değerinden (2-3) dolayı korozyona sebep olması gibi faktörlerden dolayı elde edilen biyoyağın ticari olarak kullanılamamasıdır (Paysepar vd. 2018; Rahman vd. 2018). Ayrıca, yapısındaki reaktif bileşiklerin varlığı sebebiyle biyoyağ, fosil yakıtlara kıyasla düşük stabiliteye sahiptir. Bu sebeple, mevcut hidrokarbon yakıtlarla rekabet edebilmesi ve bir ulaşım yakıtı olarak kullanılabilmesi için biyoyağın kalitesinin iyileştirilmesi gerekmektedir (Dabros vd. 2018; Sharifzadeh vd. 2019).

Katalitik hızlı piroliz (KHP) olarak adlandırılan hızlı piroliz prosesinde bir katalizörün uygulanmasıyla, daha düşük su ve oksijen içeriği ile düşük asitlik ve daha yüksek ısıl değerli geliştirilmiş biyoyağ üretilebilir (Paysepar vd. 2018). Piroliz prosesinin çalışma şartları, özellikle RS ve katalizör türü ile miktarı, ürünlerin dağılımı ve kalitesi üzerinde önemli etkiye sahiptir. Metal destekli / metal oksit katalizörlerin

kullanımı, karboksilik asitlerin ve oksijenli-bileşiklerin verimini sınırlandırarak ve hidrokarbon verimlerini artırarak, biyoyağın su ve oksijen içeriği ile aşındırma etkisini azaltmaktadır. Değişen gözenek büyüklüğü ve Si / Al oranına sahip zeolit katalizörünün kullanılması ise, aromatik hidrokarbonların seçiciliğini desteklemektedir (Demirbaş 2017). Farklı gözenek boyutlarına ve yoğunlukla asidik aktif bölgelere sahip zeolitler, oksijenli-bileşiklerin oksijen-azaltım reaksiyonları ile aromatik bileşiklerin üretim verimini arttırmaktadır. ZSM-5, tüm zeolitler arasında en verimli ve dolayısıyla da en fazla kullanılan bir katalizördür (Bhoi vd. 2020).

Bir Batı Afrika ülkesi olan Nijer’de nüfusun %80’i kırsal alanda yaşadığı için tarım ve hayvancılık halkın temel faaliyetleri arasında yer almaktadır. Aynı şekilde, nüfusun büyük bir çoğunluğu kırsal alanda yaşadığı için enerji tüketimi biyokütleyle dayanmaktadır. Hanelerin %90’ından fazlası kışın aydınlatma, pişirme ve ısıtma için sadece odun kullanmaktadır (Bello 2012). Geleneksel biyokütle (odun ve odun kömürü) kullanımı, ülkedeki çölleşme, ormansızlaşma ve erozyona katkıda bulunan toplam enerji tüketiminin %85’ini oluşturmaktadır. Biyokütlenin enerji tüketimindeki bu yüksek payı, özellikle kırsal alanlarda ve kentlerin yoksul kesimlerinde şebeke dışı ısıtma ve pişirme işlemlerini temsil etmektedir. Nijer’de kullanılan yerli enerji kaynakları geleneksel biyokütle, hidrokarbonlar, maden kömürü, rüzgar, güneş, hidroelektrik ve potansiyel olarak biyogaz enerjisidir. Tüketilen biyokütle, odun ve odun kömürü ile bitkisel ve hayvansal atıklar, hanelerin %90’ından fazlasının temel ihtiyaçlarının karşılanması için ücretsiz elde edilmektedir. En önemli kültür bitkilerinin 2017 üretim verilerine göre Nijer’de yılda yaklaşık 10 milyon ton atık üretilmektedir. Yaklaşık 7 milyon ha alanda yetişen Millet, en fazla üretimi yapılan bitkidir. Kristoferson ve Bokalders’a (1991) göre Millet, 1.8-2.0 Atık-Ürün-Oranına (AÜO) sahiptir ve 2017’de yaklaşık 7.6 milyon ton atık üretimi ile en fazla üretilen tarımsal atık olmuştur (FAOSTAT 2019). Biyokütlenin enerji verimliliği %30 olarak kabul edilirse, bu atıklar ile yaklaşık 10.000 GWh değerinde 35.85 PJ enerji üretebilmek mümkündür. Bu enerji miktarı, ülkenin 2017 yılında ihtiyaç duyduğu 500 GWh’lık elektrik enerjisi ihtiyacından 20 kat daha fazladır (INS 2018). Ancak, gerçek uygulamalarda, tarımsal atıklar enerji talebinin sadece %1’ini karşılamaktadır.

Yaklaşık 200 türden oluşan Sida (*Malvaceae*) cinsi tropikal ve subtropikal bölgelerin mera ve verimsiz arazilerinde yabancı ot olarak dünyaya yayılmıştır (Dinda vd. 2015). Nijer’de yaygın olan *Sida cordifolia* L. (Sida), *Malvaceae* ailesinin tek yıllık bir bitkisi olup, daha önce doğal bitki örtüsünde düşük miktarda bulunmaktaydı. Ancak, yirmi yılı aşkın bir süredir, tarımsal ve mera alanlarında, nadas alanları ve hayvanların geçiş yollarını giderek istila etmektedir (Soumana vd. 2016). Nijer’de bu istilacı tür insanlar tarafından çok az kullanılmaktadır. Ayrıca, yeşil / kuru durumdaki bu tür, hayvanlar tarafından çok az tüketilmekte, bu da sadece yem bitkileri üretiminin azaltılmasına değil, aynı zamanda, Nijer’deki sürdürülebilir tarımsal ürün ve hayvan yemi üretim açığını karşılamak için ekilebilir alanların gereksiz işgal edilmesi sorununa sebep olmaktadır. Nijer’li üreticiler için bu türün varlığı, verimsiz toprakların bir göstergesi olup, besiciler için ise mera değerinin genel bir bozulmasını ifade etmektedir (Boubacar 2010; Hayashi vd. 2013).

1.1. Çalışmanın Amaçları ve Çıktıları

Çalışmanın Amaçları:

Bu doktora tez çalışmasının genel amacı, Nijer’de bol miktarda yetişen fakat uygun şekilde değerlendirilemeyen / bertaraf edilemeyen Millet ve Sida bitkilerinin (biyokütlelerinin) enerji / biyoenerji / biyoyağ potansiyellerini araştırmaktır. Spesifik amaçlar;

- Millet ve Sida biyokütlelerinin ısı davranışlarını ve enerji potansiyellerini TGA ile belirlemek ve elde edilen verileri FWO ve KAS gibi kinetik modeller ile modellemek,
- Bu iki biyokütleden hızlı piroliz ile elde edilecek BV’yi maksimize etmek için, Design Expert® yazılımında CYY kullanılarak, hızlı piroliz proses parametrelerini (PB, RS, AGAH) optimize etmek ve
- Optimize edilmiş proses parametre değerleri ve beş farklı katalizör kullanılarak, katalizörlerin ürün dağılımı ve biyoyağın kalitesine etkilerini katalitik hızlı piroliz deneyleri ile incelemektir.

Çalışmanın Çıktıları:

- Millet ve Sida biyokütlelerinin ısı davranışları ve enerji potansiyelleri TGA yöntemi ile ayrıntılı bir şekilde incelenmiştir.
- TGA verilerinin kinetik modellere (FWO, KAS) uyumluluk derecesi ortaya konmuştur.
- Bu iki biyokütleden elde edilen BV’yi maksimize eden hızlı piroliz prosesi parametrelerinin optimum değerleri belirlenmiştir.
- Hızlı piroliz prosesinin optimum parametre değerleri kullanılarak, beş farklı katalizörün ürün dağılımı ve biyoyağ kalitesine etkileri araştırılmıştır.
- Millet ve Sida biyokütleleri ile bunlardan elde edilen biyoyağ ayrıntılı bir şekilde karakterize edilmiştir.

Tez çalışması sırasında 3 makale yayınlanmış ve bu makaleler tezin sonuna eklenmiştir (Ek 1, 2, 3).

2. KAYNAK TARAMASI

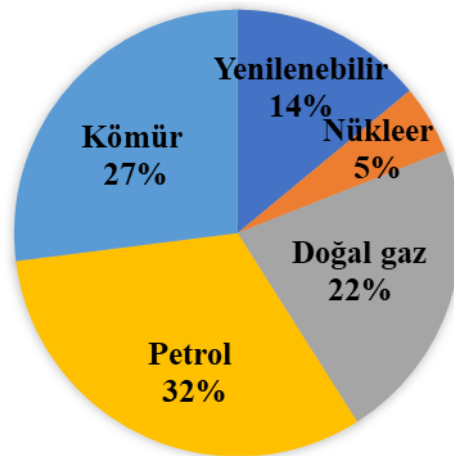
2.1. Enerji Kaynakları

Dünyanın enerji ihtiyacının çoğu fosil yakıtlardan karşılanmaktadır. Bununla birlikte, fosil kaynaklarındaki azalma bugün yenilenebilir enerjilerin gelişmesine yol açmıştır (Mabrouki vd. 2015; Tahir vd. 2019). 2016-2017 döneminde, fosil yakıtların birincil enerji arzı (BEA) yenilenebilir enerji kaynaklarının arzından daha fazla artmıştır. Bu dönemde toplam BEA'ndaki %1.5'lik artış kömür, petrol ve doğal gaz ile eşleştirilirken, yenilenebilir enerji kaynakları (%0.7) geride kalmış ve bu eğilim 2018 ve 2019 yılına kadar devam etmiştir. Toplam küresel nihai enerji tüketimi, 2017 yılına göre %2.2 artışla 2018'de yaklaşık 10 000 Milyon ton eşdeğer petrol (Mtep) olmuştur. Küresel enerji yoğunluğu yıllık ortalama %2.3 oranında artmıştır (EIA 2018; DBB 2019). Toplam BEA, kaynağın ithalatı ve ihracatı ile bunkerlerde depolanması gibi enerji kaynaklarının üretimi olarak tanımlanmaktadır. Yakıtın enerji içeriği olarak temsil edilir. Küresel enerji sistemi fosil yakıtlara dayanmaktadır. 2016 yılında kömür, petrol ve doğal gaz, dünyadaki toplam BEA'nın %81'ini oluşturmaktadır (Çizelge 2.1). Yenilenebilir enerji kaynakları sadece %14'lük (Şekil 2.1) bir paya sahip olup, 2000 yılından bu yana %1'lik bir artış göstermiştir. Yenilenebilir enerji arzı ve küresel BEA neredeyse aynı hızla artmaktadır (REN21 2016; IEA 2018).

Çizelge 2.1. Küresel olarak enerji kaynaklarının toplam birincil enerji arzı

Yıl	Toplam (EJ)	Kömür (EJ)	Petrol (EJ)	Doğal Gazı (EJ)	Nükleer (EJ)	Yenilenebilir (EJ)	Yenilenebilir (%)
2000	420	96.8	153	86.7	28.3	54.8	13.0
2005	481	125	168	98.8	30.2	59.4	12.3
2010	539	153	173	115	30.1	67.8	12.6
2015	571	161	181	123	28.1	77.8	13.6
2016	576	156	184	127	28.5	80.6	14.0
2017	585	158	186	130	28.8	81.1	13.9

Kaynak: Dünya Biyoenerji Birliği (2019).



Şekil 2.1. 2017 yılında dünya genelinde toplam enerji arzı (EIA 2017)

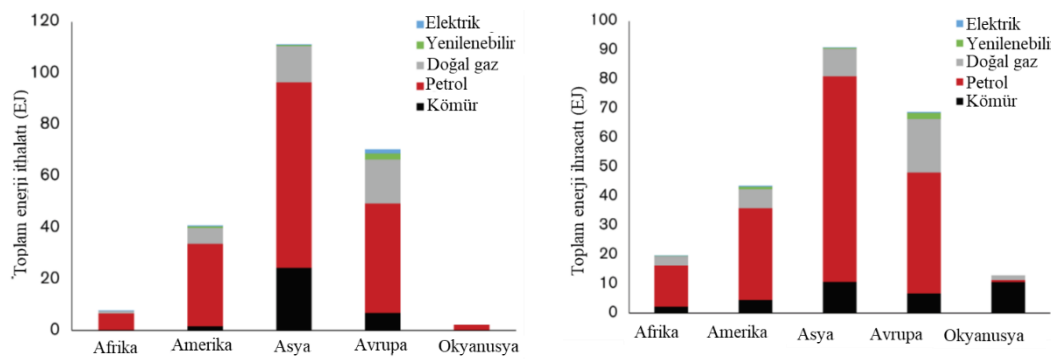
Kıtalara göre küresel enerji arzı Çizelge 2.2’de görülmektedir. Enerji kaynaklarının toplam BEA, Çin, Hindistan ve bölgede hızla gelişen diğer ekonomilerdeki büyük enerji arzı ve kullanımı sebebiyle Asya’da en yüksek değere sahiptir. Bununla birlikte, yenilenebilir enerji kaynakları bakımından Afrika enerji arzında en yüksek paya sahiptir. Afrika’daki enerji arzının neredeyse %50’si, ağırlıklı olarak biyokütle kaynaklarından sağlanmaktadır. Buna karşılık, Avrupa’daki enerji arzının %10.5’i yenilenebilir enerjiden karşılanmaktadır (IEA 2018).

Çizelge 2.2. 2017 yılında kıtalara göre enerji kaynaklarının toplam birincil enerji arzı

Kıta	Toplam (EJ)	Kömür (EJ)	Petrol (EJ)	Doğal Gazı (EJ)	Nükleer (EJ)	Yenilenebilir (EJ)	Yenilenebilir (%)
Afrika	34.6	4.59	8.57	5.13	0.15	16.1	46.5
Amerika	140	16.4	55.2	39.8	10.6	18.3	13.1
Asya	284	118	82.9	44.6	5.54	33.3	11.7
Avrupa	120	17.9	37.5	39.1	12.5	12.7	10.6
Okyanusya	6.46	1.89	2.35	1.49	0.00	0.73	11.3
Dünya	585	158	186	130	28.8	81.1	13.9

Kaynak: Dünya Enerji İstatistikleri 2019

Enerji ticareti, biyokütle ile birlikte başta kömür, petrol ve doğal gaz olmak üzere enerji kaynaklarının ithalatını ve ihracatını oluşturur (Şekil 2.2). Ham petrol ve petrol ürünleri dünyanın en çok işlem gören enerji ürünleridir. 2016 yılında 72.4 EJ ham petrol, 24.4 EJ kömür ile birlikte Asya’ya ithal edilmiştir. Asya, dünyanın geri kalanına ham petrol ihracatı yapmada önde gelen bir kıtadır. Genel olarak, yenilenebilir enerji kaynakları enerji ticaretinin önemli bir bölümünü oluşturmamaktadır. Güneş, rüzgar, ve sudan elde edilen elektrik enerjisinin büyük bir bölümü ülke sınırları içinde tüketilmektedir. Yenilenebilir enerjinin en önemli ticareti biyoenerji sektöründe çoğunlukla Avrupa ve Kuzey Amerika arasında pelet ve sıvı biyoyakıtlar şeklinde gerçekleşmektedir (EIA 2017).



Şekil 2.2. Dünyada 2016 yılında enerji ithalatı ve ihracatı (EIA 2017)

Brüt nihai enerji tüketimi, elektrik ve ısı dahil, enerji kullanımı olmayan mallar hariç, enerji olarak kullanılmak üzere son kullanım sektörlerine (endüstriyel, ticari, konut, ulaşım, vb.) verilen enerji ürünleri olarak tanımlanmaktadır. Küresel olarak yenilenebilir enerji üretiminin artmasının temel göstergesi, yenilenebilir enerji kaynaklarının brüt nihai

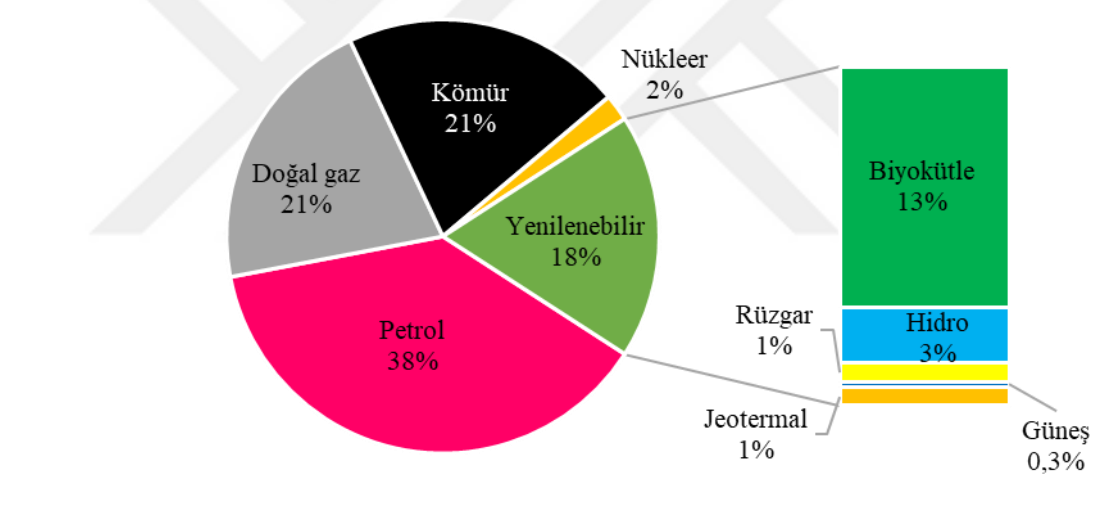
enerji tüketimindeki payıdır. Çizelge 2.3'te elektrik ihtiyacının yanı sıra diğer amaçlarla içinde tüketilen enerji miktarları görülmektedir. 2000 yılından bu yana, toplam küresel enerjiye yaklaşık 20 EJ yenilenebilir enerji tüketimi eklenmesine rağmen, yenilenebilir enerjinin payı sadece %0.3 artmıştır.

Çizelge 2.3. Enerji kaynaklarının brüt nihai enerji tüketimi

Yıl	Toplam (EJ)	Kömür (EJ)	Petrol (EJ)	Doğal Gazı (EJ)	Nükleer (EJ)	Yenilenebilir (EJ)	Yenilenebilir (%)
2000	269	43.3	115	55.7	7.63	47.4	17.6
2005	302	57.3	125	61.1	8.20	50.6	16.7
2010	335	70.6	129	69.8	8.23	56.7	16.9
2015	358	74.6	138	73.3	7.68	63.4	17.7
2016	367	76.1	140	76.4	76.4	65.9	17.9

Kaynak: Dünya Biyoenerji Birliği (2019)

Küresel brüt nihai enerji tüketiminde yenilenebilir enerji kaynakları arasında yer alan biyokütle %13 ile en büyük paya sahip olup, ardından hidroelektrik %3, jeotermal %1, rüzgar %1 ve güneş %0.3 ile oldukça düşük paylara sahiptirler (Şekil 2.3).



Şekil 2.3. 2016 yılında küresel olarak brüt nihai enerji tüketimi (REN21 2018)

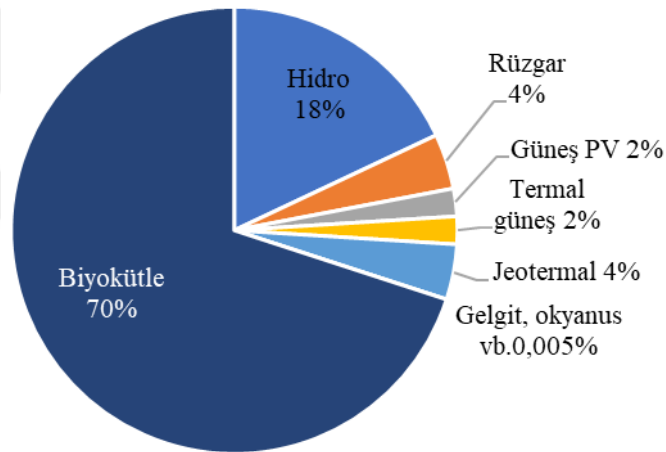
Asya kıtalar arasında büyük bir enerji tüketicisidir. 2016 yılında, küresel enerjinin neredeyse %50'si (170 EJ) Asya'da tüketilmiştir. Kömür, Asya'nın toplam enerji tüketiminde hala önemli bir paya sahiptir. Buna karşılık Afrika'da, yüksek miktarda geleneksel biyokütle tüketimiyle, diğer enerji kaynaklarından daha fazla yenilenebilir enerji tüketilmiştir (Çizelge 2.4).

Çizelge 2.4. 2016 yılında kıtalara göre brüt nihai enerji tüketimi

Kıta	Toplam (EJ)	Kömür (EJ)	Petrol (EJ)	Doğal Gaz (EJ)	Nükleer (EJ)	Yenilenebilir (EJ)	Yenilenebilir (%)
Afrika	24.9	1.51	7.43	2.03	0.05	13.8	55.6
Amerika	92.4	6.16	44.6	24.0	3.05	14.5	15.7
Asya	170	59.9	57.9	23.9	1.48	27.1	15.9
Avrupa	75.5	7.86	28.0	25.7	3.59	9.95	13.2
Okyanusya	4.04	0.64	2.15	0.76	0.00	0.48	12.0
Dünya	367	76.1	140	76.4	8.18	65.9	17.9

Kaynak: Dünya Enerji İstatistikleri (2018)

Biyoenerji dünyadaki en büyük yenilenebilir enerji kaynaklarından biridir. 2016 yılında, biyokütle kaynakları toplam BEA’nda, yenilenebilir enerji kaynaklarının %70’ini (56.5 EJ) oluşturmaktadır. Hidroelektrik enerjisinin payı ise dünya genelinde %18’dir (Şekil 2.4). Afrika’da yenilenebilir enerji kaynaklarının toplam BEA’nın %90’ından fazlası biyokütleden kaynaklanmaktadır.

**Şekil 2.4.** Dünyada toplam yenilenebilir enerji kaynakları (DBB 2019)

2.2. Yenilenebilir Enerji Kaynakları

Yenilenebilir enerji, yerel ortamda meydana gelen, doğal olarak tekrarlayan ve kalıcı enerji akışlarından elde edilen bir enerji çeşididir. Bir başka ifade ile yenilenebilir enerji, güneş enerjisinin fotosentez yolu ile bitkisel biyoküttelede depolandığı enerjidir. *Yenilenebilir enerji kaynağı*; enerji kaynağından alınan enerjiye eşit oranda veya kaynağın tükenme hızından daha çabuk bir şekilde kendini yenileyebilen enerji kaynağıdır. Çevreyi kirleten ve tükenmesi kaçınılmaz olan birincil enerji kaynaklarının yerini alabilecek, çevre kirliliği oluşturmayan, yeni ve yenilenebilir enerji kaynakları; güneş enerjisi, rüzgar enerjisi, su enerjisi (hidrolik enerji, jeotermal enerji, dalga enerjisi), biyokütle enerjisi ve hidrojen enerjisi başlıkları altında incelenebilir (Ültanır 1994; Önal 2007).

2.2.1. Güneş enerjisi

Güneş enerjisi, dünyadan hayatın devam etmesini sağlayan en temel enerji kaynağıdır. Güneş enerjisi, bitkilerin yetişmesi ve canlıların solunumu için gerekli olan oksijenin üretilmesi işleminde (fotosentez olayında) büyük öneme sahiptir. Bundan dolayı güneş, milyonlarca yıl önce yeryüzünü altına gömülen ve fotosentez olayının ürünü olan biyokütleden fosil yakıtların oluşmasını sağlayan enerji kaynağıdır. Güneş enerjisi, iklim parametrelerini (sıcaklık, basınç, rüzgar, nem, yağış) doğrudan veya dolaylı bir şekilde etkileyerek; oluşacak olan rüzgar hızı, buharlaşma ile nem miktarı ve nemden oluşacak yağış ve su miktarını, dolayısıyla da bunlardan elde edilecek rüzgar enerjisi, hidrolik enerjisi ve dalga enerjisinin boyutunu etkilemektedir. Aslında, nükleer, jeotermal ve gel-git enerjileri hariç, güneş insanlar tarafından tüketilen tüm enerji kaynaklarından tamamen ya da kısmen sorumludur. Her biri güneşten elde edilen tüm bu farklı enerji kaynakları elektrik üretmek için kullanılabilirken, güneş enerjisinin kendisi de radyasyonunda bulunan ısıdan yararlanılarak elektrik üretilmektedir. Güneşin termal enerjisinin kullanımı uzun bir tarihe sahiptir.

Güneş enerjisi, artan enerji talebini ithalata ve fosil yakıtlara bağımlı olmadan karşılama potansiyeline sahiptir. Yoğunlaştırılmış güneş enerjisi (Sharma 2011) ve fotovoltaik (Salasovich vd. 2013) sistemler gibi güneşten elektrik üretim sistemleri, güneş kaynaklarının bol olması ve düşük işletme-bakım maliyetleri sebebiyle oldukça popüler teknolojilerdir. Güneş radyasyonu ile taşınan enerji miktarı, radyasyonun hareket yönüne dik 1 m^2 alandan geçen güneş enerjisi miktarını ölçen güneş sabiti ile ifade edilir ve Dünya Enerji Konseyi'ne göre, bu sabitin değeri 1367 W/m^2 'dir. Soğurma ve saçılma dikkate alındığında, yeryüzüne ulaşan toplam güneş akısının $1.08 \times 10^8 \text{ GW}$ olduğu ve her yıl yeryüzüne ulaşan toplam akının $3\,400\,000 \text{ EJ}$ olduğu tahmin edilmektedir. Bu değer ($3\,400\,000 \text{ EJ}$) yıllık küresel birincil enerji tüketiminin $7\,000$ ile $8\,000$ katıdır. Bu enerjinin $\%0.1$ 'i $\%10$ verimlilik ile elektrığe dönüştürülür ise, yaklaşık $20\,000 \text{ GW}$ enerji üretimi sağlanabilir. 1980'lerin sonunda ve 1990'ların başında Kaliforniya'da inşa edilen bir grup güneş enerjisi termik santrali bu duruma bir örnektir. Bu tesisler, herbir ha için $2725 \text{ kWh/m}^2/\text{y}$ güneş enerjisi eldesi temelinde tasarlanmıştır. Bu enerjinin $\%10$ verimlilik ile elektrığe dönüştürülebileceğini varsayarsak, 10 milyon ha tüm Amerika Birleşik Devletleri (ABD)'nin enerji ihtiyacını karşılamak için yeterli olacaktır. 2017 yılı güneş enerjisi için bir dönüm noktası olmuştur. Dünya'da, diğer enerji üretim teknolojilerine kıyasla güneş enerjisinin kapasite artışı daha fazla olmuş ve fosil yakıt enerjisi ile nükleer enerjinin net kapasite artışlarından daha fazla güneş enerjisi santralleri kurulmuştur. Güneş enerjisi; Çin, Hindistan, Japonya ve ABD dahil olmak üzere birçok ülkede en yeni enerji kaynağıdır (GRET 2018).

2.2.2. Rüzgar enerjisi

Güneşin yeryüzünün farklı kesimlerini farklı oranlarda ısıtması sonucu hava basıncı farklılıkları ve dolayısıyla hava akımı yani rüzgar oluşmaktadır ki, bu bir anlamda, rüzgar enerjisinin bir tür güneş enerjisi olduğunu ifade eder. Gündüzleri karadaki hava göllerin, okyanusların ve diğer su kütlelerinin üzerindeki havadan daha çabuk ısınır. Bunun sebebi, toprak ve suyun güneşin enerjisini farklı oranlarda absorbe etmesidir. Isınması sonucu daha hızlı hareket eden hava kütlesi genişleşerek yükselir. Atmosferde yükselen hava kütlesi, aşağısında düşük basınçlı bir alan oluşturur. Diğer yandan, ılık hava kütesinden daha yoğun olan soğuk hava kütlesi, aşağıya düşer. Soğuk hava kütlesi

atmosferde yüksek basınçlı alanlar oluşturarak, atmosferde sabit bir rüzgar akışını meydana getirir. Gece boyunca karadaki hava kütlesi sudakinden daha hızlı soğuduğundan, geceleri rüzgar tersine döner. Bu rüzgar düzenine *rüzgar döngüsü* denir.

Rüzgar türbinleri hareket eden hava kütlesinin kinetik enerjisini elektrik enerjisine dönüştürebilir. Bir rüzgar türbini tipik olarak iki veya üç kanata sahiptir. Bir rüzgar türbini ile elektrik enerjisi üretiminin aşamaları; i) rüzgar, türbinin kanatlarını döndürür, ii) kanatlar, türbin kulesindeki ana şafta bağlanır, iii) mil, dönme hızını artıran dişlileri döndürür ve iv) jeneratör, bu dönme enerjisini elektrik enerjisine dönüştürür. Rüzgar türbininde üretilen elektrik enerjisi, türbinin tabanındaki elektrik akımı kabloları ile bir elektrik şebekesine taşınır ve tüketiciler tarafından evlerde ve işyerlerinde enerji kaynağı olarak kullanılır. Rüzgar enerjisi, bir önceki yıla göre 2017 yılında dünya genelinde yaklaşık 52 GW daha fazla üretilmiş ve kümülatif kapasite %11 artarak yaklaşık 539 GW'a ulaşmıştır. 2016 yılında olduğu gibi, Çin tesislerindeki üretim düşüşü dünya piyasalarındaki daralmanın büyük bir bölümünü oluştururken, Avrupa ve Hindistan dahil olmak üzere diğer pazarların rekor yılı olmuştur. Karadaki rüzgar kuleleri, küresel kurulu kapasitenin (%96'dan fazla) büyük bir bölümünü oluşturmaya devam etse de, 9 ülke 2017 yılında toplam 4.3 GW'lık bir offshore kapasitesine bağlanmış ve toplam dünya offshore rüzgar enerjisi kapasitesini %30'luk bir artışla 18.8 GW'a çıkarmıştır. Deniz aşırı ilaveler için en önemli ülkeler İngiltere, Almanya, Çin ve Belçika'dır (REN21 2018).

2.2.3. Hidroelektrik ve jeotermal enerji

Hidroelektrik ve jeotermal enerji, farklı su formlarında depolanan enerjiden yararlanır. Hidroelektrik enerji sıvı formdaki suyu kullanırken, jeotermal enerji yeraltındaki sıcak su veya yer kabuğundaki diğer ısı kaynaklarından gelen buhar formundaki suyu kullanmaktadır. Hem hidroelektrik hem de jeotermal enerji yenilenebilir enerji kaynaklarıdır, çünkü hidrolojik döngü sayesinde su dünyanın her yerinde her zaman az veya çok bulunabilmektedir. *Hidroelektrik enerji*, suyun konumundan dolayı sahip olduğu potansiyel enerjinin, kinetik enerjiye ve sonra da bir türbin ve jeneratör sayesinde elektrik enerjisine dönüştürülmesidir. Hidroelektrik enerjisini elde etmenin temel yolu, akarsu veya nehirlerdeki suyun rezervuar oluşturmasını sağlamak için, bu su kaynakları boyunca büyük barajların inşa edilmesidir. Barajın içindeki borulardan geçen rezervuar suyu, türbine çarparak dairesel (dönme) hareket oluşturmakta ve bu hareket jeneratörlere aktararak elektrik enerjisi üretilmektedir. Daha sonra üretilen elektrik enerjisi iletim ve dağıtım hatları ile tüketicilere ulaştırılmaktadır. ABD'nde hidroelektrik enerjisi, yenilenebilir enerji üretiminin %70'inden fazlasını oluşturmaktadır. Hidroelektrik enerjisi, dünyadaki toplam enerji üretiminin yaklaşık %25'ini oluştururken, ABD'de sadece %7'sini oluşturmaktadır. ABD'de üretilen toplam hidroelektrik enerjisinin yarısından fazlası batı kıyısı eyaletleri olan Washington, Oregon, Kaliforniya ve Montana'da üretilmektedir. DOE (US Department of Energy), ABD'deki hidroelektrik enerji santrallerinin yaklaşık 500 milyon varil petrole eşdeğer enerji üretimi ve 28 milyon haneye elektrik sağlama kapasitesine sahip olduğunu hesaplamıştır.

Hidroelektrik enerji kapasitesi, son beş yıldaki en küçük artışla birlikte 2017 yılında yaklaşık 19 GW artarak, toplam 1114 GW'a ulaşmıştır. Çin, Brezilya, ABD, Kanada, Rusya Federasyonu, Hindistan ve Norveç gibi hidroelektrik enerjisi üretiminin önde gelen ülkelerinde geçen birkaç yılda üretim sabit kalmış ve bu ülkelerin toplam üretimleri dünya toplam üretiminin yaklaşık %63'ünü oluşturmuştur (REN21 2018).

2017 yılında yaklaşık 0.7 GW yeni jeotermal enerji üretimi ile küresel toplam 12.8 GW'a ulaşmıştır. Endonezya ve Türkiye yeni üretim tesisleri inşa etmeye devam etmiş ve 2017 yılı boyunca yeni küresel kapasitenin yaklaşık yarısını oluşturmuştur. 2017 sonunda jeotermal enerji üretimin en fazladan en aza doğru olduğu ülkeler ABD, Filipinler, Endonezya, Türkiye, Yeni Zelanda, Meksika, İtalya, İzlanda, Kenya ve Japonya'dır (REN21 2018).

2.2.4. Deniz enerji kaynakları

Küresel deniz enerjisi kaynağının büyüklüğüne ilişkin bir tahminde bulunabilmek için, farklı kaynakların herbirinin içerdiği gerçek enerji miktarı ve bunun çıkarılabileceği verimlilik hakkında varsayımlarda bulunmak gerekir. Bu tür tahminlerin yapılabilmesi büyük alanlara dağılmış ve tanımlanması zor olan kaynaklar için zor olabilir. Uluslararası Enerji Ajansı (UEA) rakamlarına göre deniz enerji kaynakları, azalan üretim kapasitesiyle, dalga (80.000 TWh/yıl), okyanus termal enerji dönüşümü(OTEC) (10 000 TWh/yıl), tuzluluk gradyanı (2000 TWh/yıl) ve gel-git (800 TWh/yıl) enerjisidir. Üretim kapasitesi (10 000 GW) bakımından dalga enerjisi yine en büyük potansiyele sahiptir. Gel-git akımı 5000 GW, OTEC 2600 GW ve tuzluluk gradyanı 2000 GW enerji sağlamaktadır. Bu değerlendirmelere dayanarak, en küçük paya sahip olsa bile, potansiyel olarak küresel enerji üretimine önemli bir katkı sağlayabileceği bildirilmiştir (REN21 2018).

2.2.5. Hidrojen enerjisi

Hidrojen, en basit ve dünyada en fazla bulunan element olup, atomu yalnızca bir proton ve bir elektrondan oluşmaktadır. Genel olarak hidrojen, tüm yakıtlar arasında birim kütle bazında en yüksek, ancak birim hacim bazında en düşük enerji içeriğine sahiptir. Hidrojen doğada serbest olarak değil de farklı kimyasal bileşiklerin yapısında bağlı halde bulunduğu için çeşitli kaynaklardan farklı yöntemlerle üretilmesi gerekmektedir. Diğer elementlerden ayrıldığında, hidrojen yakıt olarak yakılabilir veya elektriğe dönüştürülebilir. Hidrojen temel olarak yenilenemeyen enerji kaynakları (fosil yakıtlar: kömür, petrol, doğal gaz) ve yenilenebilir enerji kaynaklarından (biyokütle, su) üretilmektedir. Halihazırda mevcut hidrojenin çoğu fosil yakıtlardan (%48 doğal gaz, %30 petrol, %18 kömür) ve sudan (%4) üretilmektedir. Bu kaynaklardan hidrojen üretimde uygulanan üç temel yöntem; i) ısı yöntemleri (piroliz, gazlaştırma, buhar-metan reformlama, kısmi oksidasyon), ii) elektrokimyasal yöntemler (elektroliz, fotoliz) ve iii) biyolojik yöntemler (fotobiyolojik, fermentasyon, anaerobik çürütme). Güneş enerjisi kullanılarak yenilenebilir kaynaklardan hidrojen üretimi çevre açısından hem en temiz hem de sürdürülebilir yaklaşımdır. Hidrojen çeşitli formlarda depolanabilir, taşınabilir ve dağıtımı yapılabilir. Hidrojen, doğrudan yakılarak veya yakıt pilleri aracılığı ile enerjiye dönüştürülürken atık (çıktı) olarak sadece su ve su buharı oluştuğu için özellikle iklim değişikliği ve asit yağmurları gibi değişik çevresel sorunların çözümünde en iyi enerji taşıyıcısıdır (Zohuri 2019).

2.3. Biyokütle

Biyokütle, fosil kaynaklı olmayan, yaşayan veya ölmüş canlılar veya onların kalıntıları olarak tanımlanır (Klass 1998) ve bitkisel ve hayvansal biyokütle olarak iki temel sınıfa ayrılır (Abbasi 2010). Güneş enerjisi, diğer yenilenebilir enerji kaynakları gibi

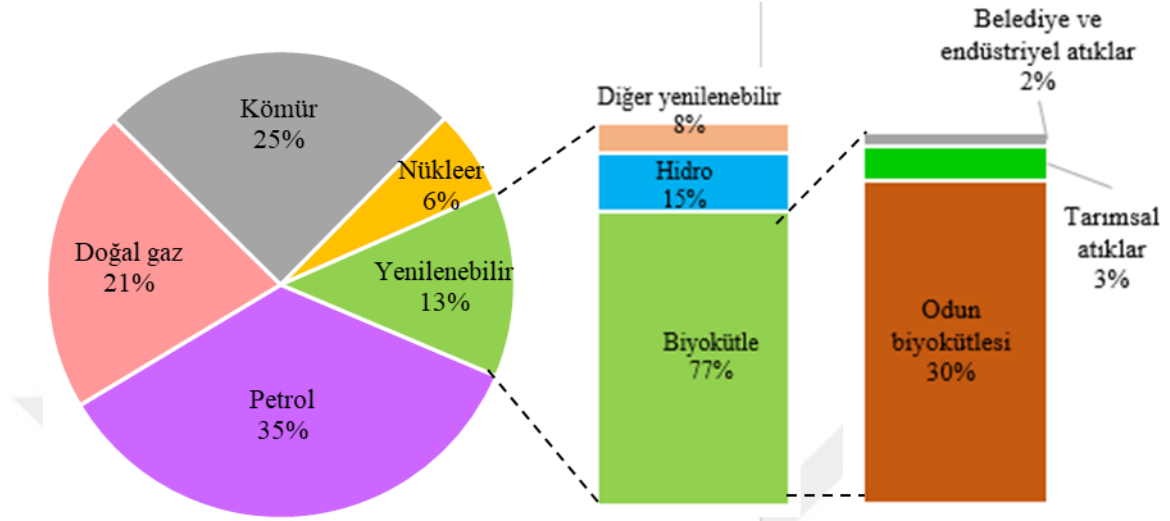
biyokütle enerjisinin ana kaynağıdır. Bitkiler topraktan su ve besin elementlerini, havadan karbon dioksiti (CO₂) ve güneşten enerjiyi alıp bünyelerindeki klorofil katalizör olarak kullanmak suretiyle fotosentez olarak adlandırılan olay sayesinde gelişimlerini sağlamaktadırlar (Abbasi 2010).

Yenilenebilir bir enerji kaynağı olan biyokütle, ateşin bulunmasıyla birlikte eski zamanlarda insanlar için en önemli enerji kaynağı olmuş ve günümüzde de halen en önemli enerji kaynaklarından biri olmaya devam etmektedir. İnsanlık tarihinde çok uzun bir süredir, biyokütle enerjisi (biyoenerji) temelde yemek pişirme, ısıtma ve aydınlatma için tek enerji kaynağı olmuştur. Bunun yanı sıra, eski zamanlarda güçlerinden ve ulaşım amacıyla yararlanılan hayvanlar (at, eşek, sığır, vb.) için biyokütle yem olarak, dolayısıyla da dolaylı bir şekilde enerji tedariki için kullanılmıştır. Fosil yakıtların keşfi ve kullanımına kadar, odun ve diğer organik madde türleri insanlar için en önemli enerji kaynakları olmuşlardır. Günümüzde, biyokütle küresel birincil enerji tüketiminin yaklaşık %14'ünü oluşturmaktadır (Şekil 2.3). Kısa vadede biyokütle yakıldığında atmosfere karbon emisyonu salınımı gerçekleşse de, uzun vadede oluşan karbon fotosentez sırasında tekrar biyokütle bünyesine alındığından, biyokütle “karbon-nötr” bir enerji kaynağı olarak adlandırılmaktadır. Dolayısıyla, biyokütle kaynaklı sera gazı emisyonlarının diğer enerji kaynaklarına kıyasla çok daha düşük veya ihmal edilebilir düzeyde olduğu ifade edilmektedir. Bu nedenlerden dolayı, günümüzün en önemli küresel çevre sorunlarından biri olan küresel ısınma ve iklim değişikliğinin olumsuz etkilerinin azaltılmasında biyoenerji oldukça ümit verici bir durumdadır (Kaltschmitt ve Meyers 2019; Kunaver 2019).

Son 200 yıl boyunca, biyoenerjinin küresel enerji tüketimindeki payı, fosil yakıt kullanımının artmasıyla giderek azalmıştır. Bununla birlikte, biyoenerji insanlar tarafından halâ kullanılan, yani klasik yenilenebilir enerji kaynakları olarak bilinen güneş ve rüzgar enerjisine kıyasla daha fazla kullanılan en önemli yenilenebilir enerji kaynağıdır. Ayrıca, biyoenerji nükleer veya hidrolik enerjiye kıyasla küresel enerji sistemine daha fazla katkıda bulunmaktadır. Dahası, bu durum gelişmekte olan ekonomiler için olduğu kadar, sanayileşmiş ülkeler için de geçerlidir. Bu sebeple, bazı gelişmekte olan ülkelerde sıkça ifade edildiği gibi biyokütle yalnızca fakir insanların kullandığı bir yakıt değildir. Biyokütlenin biyoyakıt / biyoenerji, katma değerli kimyasallar veya biyomateryallere dönüştürülmesi için farklı yöntemler uygulanmaktadır. Bu yöntemler biyokimyasal (anaerobik çürütme, fermentasyon) ve termokimyasal (yakma, piroliz, gazlaştırma, sıvılaştırma) yöntemler olarak iki temel sınıfa ayrılmaktadır (Basu 2010; Saidur vd. 2011). Bu yöntemlerin seçimi biyokütlenin özelliklerine, teknolojinin kullanılabilirliğine ve istenen son ürünün cinsine bağlıdır. Biyokütlenin tedarik zinciri, tarımsal ve diğer biyokütle kaynaklarının mevcudiyeti tarafından kontrol edilmekte ve etkilenmektedir (Iakovou vd. 2010).

Doğrudan klasik yakma araçları ile ısı enerjisi elde etme amacıyla kullanılan odun ile bitki ve hayvan atıkları gibi biyoküteller “klasik biyokütle”, tarımsal ve kentsel atıklar ile endüstriyel atıklardan modern teknolojiler ile biyoyakıt elde etme amacıyla kullanılan biyoküteller ise “modern biyokütle” olarak adlandırılmaktadır. Modern biyokütleden elde edilen biyoenerji 2/3 oranı ile küresel yenilenebilir enerji içerisinde en büyük paya sahiptir. Biyoenerjiden üretilen küresel elektrik 2017 yılında yaklaşık %7 artarak 122 GW’a ulaşmış ve yaklaşık %11 artarak 555 TWh’a yükselmiştir (Şekil 2.5). Biyokütleden elde edilen yakıt olarak adlandırılan *biyoyakıt*, küresel bazda yaklaşık %2 artışla, 143

milyar litre (3.5 EJ) üretilmiş ve 2017 yılında sürdürülebilir biyoenerjiyi teşvik amacıyla çeşitli girişimler yapılmıştır. Bu amaçla, 20 ülkeden oluşan Bio Future Platformu kurulmuş ve 22 katılımcı ülke sürdürülebilir biyoyakıt inovasyon mücadelesinde yer almıştır (REN21 2018).

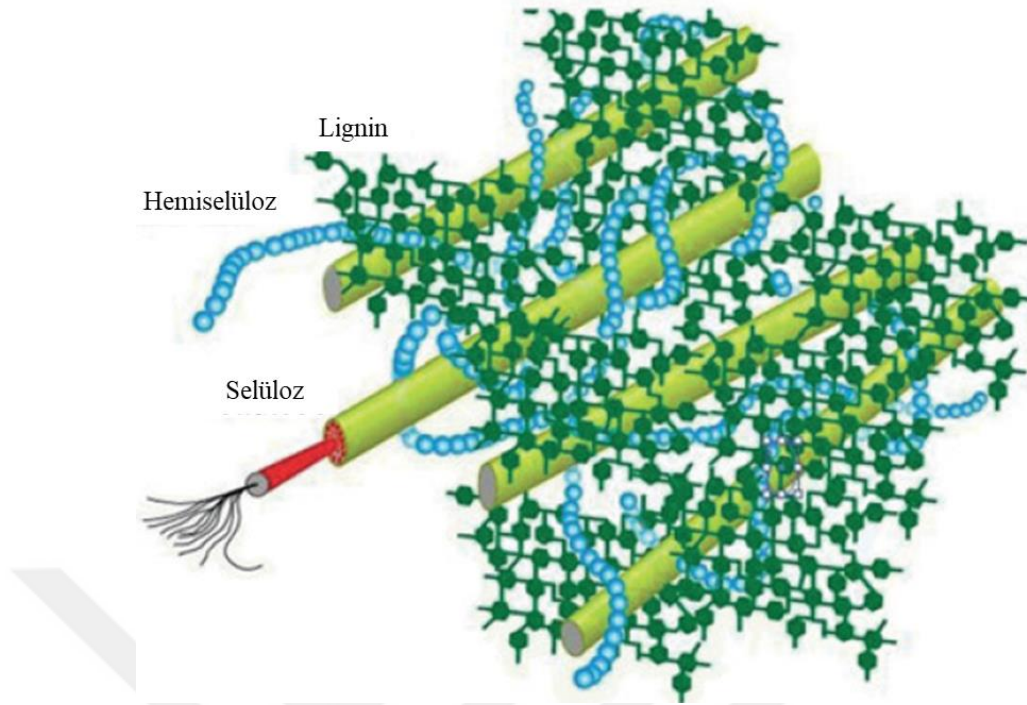


Şekil 2.5. Biyoenerjinin dünya toplam birincil enerji payı (Kaltschmitt 2019)

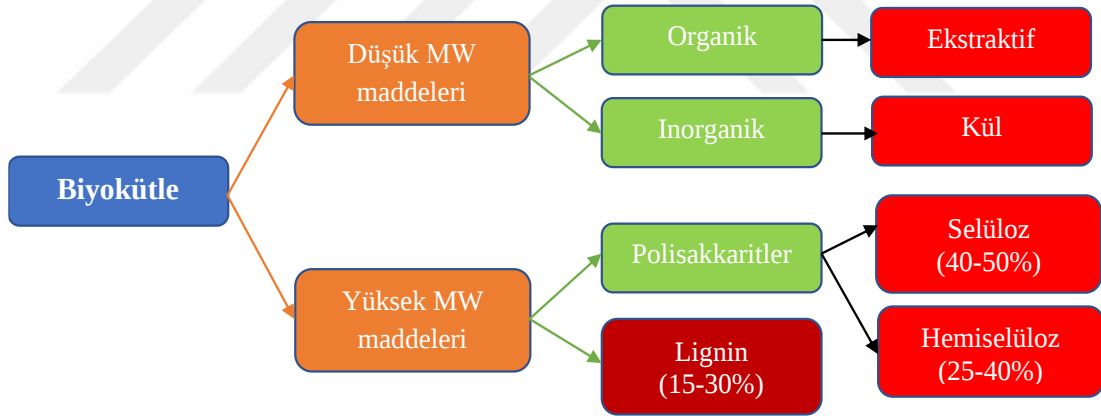
2.3.1. Biyokütle bileşenleri

Selüloz, hemiselüloz ve lignin, bitki hücrelerinin çerçevesini oluşturan üç lignoselülozik biyokütle bileşenidir. Şekil 2.6 ve 2.7’de görüldüğü gibi, ana bileşenler hücre duvarında düzensiz bir şekilde dağılıp iskeleti oluşturur ve malzeme ile sert katıları birleştirir. Selüloz molekülleri, bir bitkinin hücre duvarının iskelet malzemesi olarak işlevi görür ve sert mikrofiberler oluşturan boruların içi amorf bağlama materyalleri (hemiselüloz ve sert-katı lignin) ile doludur (Sun 2010). Selüloz, hemiselüloz veya lignin molekülleri arasındaki bağlantı esas olarak hidrojen bağları ile yapılırken, hemiselüloz ve lignin arasındaki bağ hem hidrojen hem de kovalent bağları içerir. Bu da lignoselülozik biyokütleden ekstrakte edilebilen lignine yapılmış az miktarda karbonhidrat ile sonuçlanır (Wang ve Luo 2017). Ayrıca, biyokütle kutupsal veya kutupsal olmayan organik çözücüler tarafından ekstrakte edilebilen ekstraktifler adı verilen serbest bileşikler içerir. *Ekstraktifler* temel olarak parafin, yağ, reçine, tanen, nişasta ve pigment içeren, yapısal olmayan bileşiklerdir. Buna ek olarak, ekstraktifler genellikle alkali ve toprak alkali metal tuzlarından oluşan birkaç inorganik metal tuzunu da içerir. Genel olarak, biyokütlenin fiziksel ve kimyasal davranışları, kompozisyonu ile selüloz, hemiselüloz ve ligninin içeriği; ekstraktifler ve inorganik tuzlar ile yakından ilgilidir.

Biyokütlenin selüloz, hemiselüloz ve lignin içeriği biyokütle türüne bağlıdır. Genellikle, selüloz %40-80, hemiselüloz %15-30 ve lignin %10-25 civarındadır (Huber 2006). Biyokütle türüne bağlı olarak, her bir bileşenin kütlelerini belirlemek amacıyla, Van Soest analiz yöntemiyle asidik veya bazik çözücüler sıklıkla kullanılır (Yang vd. 2007). Lignoselülozik biyokütle esas olarak; selüloz, hemiselüloz ve ligninden oluşmakla birlikte, ekstraktifler ve inorganik maddeleri de içermektedir. “Kül” terimi genellikle inorganik maddeleri temsilen kullanılmaktadır (Wang ve Luo 2017).



Şekil 2.6. Biyokütle bileşenleri (Wang ve Luo 2017)

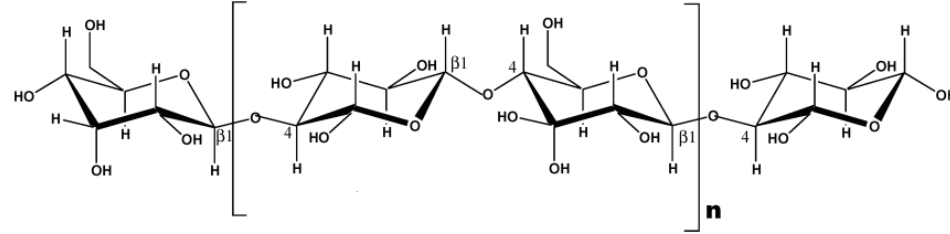


Şekil 2.7. Biyokütle bileşenleri (Patel 2013)

2.3.1.1. Selüloz

Selüloz, doğada en yaygın şekilde dağılmış ve en fazla bulunan makromoleküler polisakkarittir. Bitkilerdeki karbonun yaklaşık %50'si selülozun yapısında bulunur. Örneğin, ahşaptaki kuru malzemenin %40-45'i selüloz formunda bulunur. Selüloz içeriği pamukta %90'ın üstünde olduğundan, mikrofiber filtreler üretmek için pamuk kullanılmaktadır (Junzo 1989). Genellikle selüloz, hemiselüloz ve lignin içiçe bulundukları için doğrudan elde edilmeleri zordur. Selüloz esas olarak üç element içerir: sırasıyla %44.2, 6.3 ve 49.5 oranlarında karbon, hidrojen ve oksijen. . Bir çeşit makromoleküler polisakkarit olarak selüloz, genellikle $(C_6H_{10}O_5)_n$ olarak gösterilir,

burada n polimerizasyon derecesidir (Şekil 2.8). Örneğin, n odunsu elyaf için yaklaşık 6 000-8 000 ve pamuklu elyaf için 14 000'dir (Mohan 2006). Selüloz kristalinin X-ışını kırınım modeli, kristalografik tekrar eden birimlerin helisel bir eksene bağlı iki anhidroglikoz olduğunu gösterir. Sol ve sağ susuz glikoz helis eksenine ile birlikte 180° döndürüldüğünden, temel selüloz ünitesini oluşturan glikoz yerine sellobiyozdur (Jing 2008). Selülozdaki glikoz D-piran glikoza aittir ve bazik glikoz birimleri β -1,4-glikosidik bağlar ile bağlanır. Glikosidik bağlar kuvvetli olmayıp, asit veya yüksek sıcaklık şartlarında bozulma eğilimindedirler. Her glikoz ünitesi, üç alkolik hidroksil grubuna sahiptir ve hidroksil gruplarındaki hidrojen, yan zincirdeki oksijen ile bir hidrojen bağı oluşturarak, toplanmış moleküler zincirlerle güçlü bir fibril yapı oluşturur (Zhbakov vd. 2002; Wang ve Luo 2017). Monomer, glikoz yerine selülozda sellobiyoz olmasına rağmen, selüloz ve glikoz arasında güçlü ilişkiler vardır. Bir mikrodalga reaktöründe selüloz, seyreltik fosforik asit çözeltisi altında hidrolize edildiğinde, %90'dan fazla glikoz elde edilebilir. Selüloz yapısındaki glikosidik bağlar, belirli hidroliz şartlarında ve fazla miktarlarda glikoz monomeri oluşturarak kırılabilirliğini belirtir (Orozco vd. 2007).

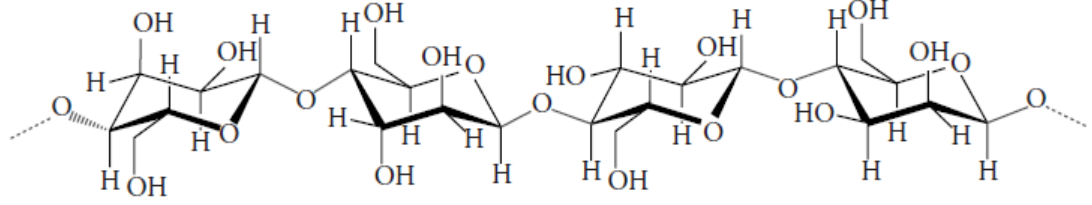


Şekil 2.8. Selülozun kimyasal yapısı (Jaspard 2012)

2.3.1.2. Hemiselüloz

Selüloz ve lignin, bir bitkinin hücre duvarında hemiselüloz adı verilen ve çeşitli hücre duvarı katmanlarında çapraz olarak dağılan bir glikan karışımı ile birleşir (Şekil 2.9). Hemiselülozun içeriği ve yapısı biyokütle türüne bağlıdır. Hemiselüloz yumuşak ağaçta %10-15, sert ağaçta %18-23 ve otsu bitkilerde %20-25 oranlarında bulunmaktadır. Hemiselüloz, ortalama olarak 200'den az olan polimerizasyon derecesi ile selüloza benzer bir zincir şeklinde görünmektedir. Bu yüzden hemiselüloz molekülü agregasyonu, iplik formundan ziyade toz halinde bulunur, fakat bunlar halâ doğada kısa lineer polimerler şeklindedir. Üniform glikan ve selülozun tekli doğrusal zincir yapısı ile karşılaştırıldığında, hemiselüloz homojen veya heterojen olan glikan oluşturabilir. Ek olarak, farklı glikan yapıları oluşturmak için çeşitli monosakkaritler farklı şekillerde bağlanabilir. Yukarıda bahsedildiği gibi hemiselüloz, çeşitli glikanlar için genel bir terimdir (Krishnamachari 2011). Hemiselüloz karmaşık bir yapıya sahip olup, temel şeker birimleri esas olarak Şekil 2.8'de gösterilen ksiloz, mannoz, galaktoz ve arabinoz şeker birimleri, glukuronoksilan, galaktoglukomannan, arabinoglukuronoksilan, ksilanglukoz, ksiloglukan ve arabinoksilan gibi temel yapısal hemiselüloz birimlerini oluşturur (Alén 2000; Pereira vd. 2011). Aynı zamanda O-asetil-4-O-metilglukuronoksilan olarak da bilinen glukuronoksilan, yumuşak ağaç hemiselülozunda %15-30'u oluşturan en yaygın kimyasal yapıdır. Esas olarak β -1,4-glikosidik bağlarla bağlı β -D-ksiloz omurgalarından oluşur. Ksilozdaki C2 ve C3 atomları asetillenebilir olduğundan, %10 ksiloz ünitesinde bir üronik asit birimi oluşur. Asetil oranı, 10 ksiloz birimi başına 3.5-7 asetil grubuna

karşılık gelen %8-17 arasında değişmektedir (Pereira vd. 2011). 4-O-etilglukuronoksilan içindeki yan zincirlerin, asit şartlarında çözünmesi nispeten zordur. Galakturonik asit de bu yapısal üniteye dahil edilmiştir.



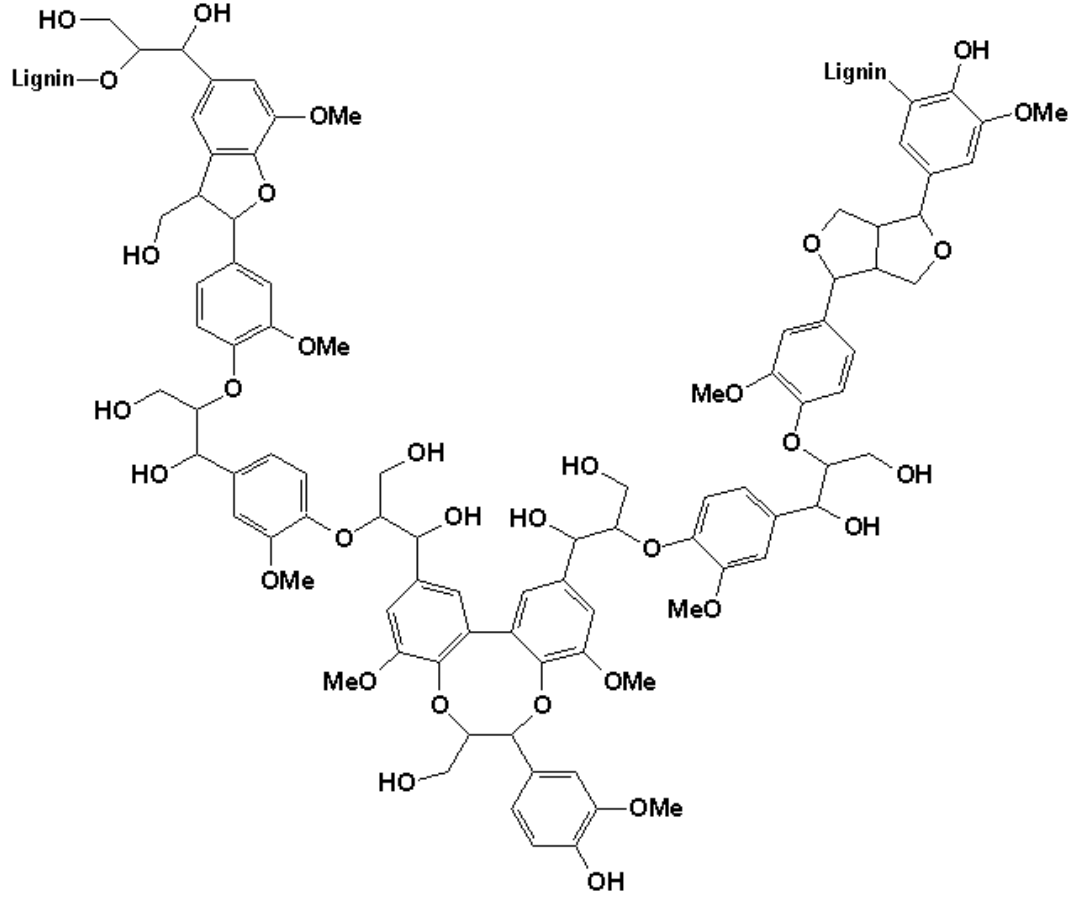
Şekil 2.9. Hemiselülozun kimyasal yapısı

2.3.1.3. Lignin

Dolgu ve yapıştırma malzemesi olarak lignin, odunsu özelliği arttırdığından, mikrobiyal kontaminasyonu önleyebilmektedir. Lignin içeriği bitki türüne göre değişmekte olup, aynı bitkinin farklı dallarında bile değişmektedir. Bir polimer olan lignin, selülozun lineer zincir yapısından farklı olarak, zincirleri her yöne dağılan üç boyutlu bir makromoleküler yapı oluşturur. Lignin yumuşak ağaçta %25-35, sert ağaçta %20-25 ve granül monokotiledonda %15-20 oranlarında bulunmaktadır (Çizelge 2.6). Selüloz veya hemiselülozun aksine lignin, çok karmaşık bir yapıya sahip olup, nonakarat makromoleküler malzemelere aittir. Lignin esas olarak, doğrusal ve rastgele olmayan bir şekilde fenilpropanoid birimlerinden oluşur. Şekil 2.10'da gösterilen üç temel fenilpropanoid yapısı; i) p-hidroksi fenilpropanoid birimleri ile polimerize edilmiş hidroksi-fenil lignin (Hlignin), ii) guaiasil fenilpropanoid birimleri ile polimerize edilmiş guaiasil lignin (G-lignin) ve iii) şeril lignin (S-lignin) ile polimerize edilmiş fenilpropanoid (Faravelli vd. 2010). Ligninin sadece üç temel yapısal üniteye sahip olmasına rağmen, benzen halkaları üzerinde lignin yapısının karmaşıklığına yol açan farklı fonksiyonel gruplar vardır. Üç temel yapı biriminin lignin içindeki dağılımı büyük ölçüde biyokütle türüne bağlıdır. Sert ağaçta S- ve G-lignin birimleri ve az miktarda H-lignin birimi bulunurken, yumuşak ağaç esas olarak G-lignin birimi ve genellikle otsu biyoküteller de yaygın olarak bulunan H-lignin birimini içermektedir (Butler vd. 2013).

Bu tür yan zincirler üzerinde, metoksil ve fenolik hidroksil benzen halkası üzerindeki grupların yanı sıra, karbonil, alkolik hidroksil grupları ve karbon-karbon çift bağı gibi lignin işlevsel gruplarının çok sayıda çeşidi vardır. Metoksil grupları, ligninde en temel karakteristik fonksiyonel gruptur. Metoksil grupları yumuşak ağaçta %14-16, sert ağaçta %19-22 ve otsu biyokütelerde %14-15 oranlarında bulunmaktadır (Yang 2006). Benzen halkası üzerindeki metoksil grupları kararlıdır ve sadece güçlü bir oksidan ile ekstrakte edilebilir. Propan yan zincirlerine veya benzen halkalarına bağlı alkolik hidroksil ve fenolik hidroksil grupları da ligninin özelliklerini etkilemektedir. Bunlardan, fenolik hidroksil grupları, ligninin eterifikasyon, yoğunlaşma, çözünürlük ve reaksiyon aktivitelerinin derecesini değerlendirmek için kullanılan ana parametredir. Ligninin yan zincirlerinde bulunan karboniller, benzen halkası ile konjugat ilişkilerine göre konjuge ve konjuge olmayan karbonillere ayrılabilir. Genellikle karbon-karbon çift bağları, özellikle parke ligninde, düşük bir içeriğe sahip olan, sinamil aldehid ve sinamil alkol yapıları gibi yan zincirlerde bulunur. Karboniller, ligninin polimerizasyon reaksiyonunun oluşup

oluşmayacağını belirlemek için kilit fonksiyonel gruplar olarak kabul edilir. Ayrıca, bazı karboksilik asit grupları, özellikle organik lignin için özütlemeye yöntemlerindeki farklılıklardan dolayı oluşabilir (Wang ve Luo 2017; Palmisano ve Piglione 2019).



Şekil 2.10. Ligninin kimyasal yapısı (Wang ve Luo 2017)

2.3.1.4. Ekstraktifler

Biyokütle selüloz, hemiselüloz ve lignine ek olarak az miktarda ekstraktif maddeler içermektedir. Bu ekstraktifler; hücre duvarlarını veya hücre katmanlarını oluşturmayan; polar veya apolar organik çözücüler, su ve su buharı, yağlar, reçineler, tanenler, şekerler, nişastalar ve pigmentlerdir. Ekstraktif içeriği ve bileşimi biyokütle türüne bağlı olarak çok değişkenlik gösterir ve hatta aynı biyokütlenin farklı kısımlarında bile bileşimi farklı olabilir. Genel olarak, bileşenler üç alt gruba ayrılabilir: i) alifatik bileşikler (özellikle yağlar ve balmumları), ii) terpenler ve terpenoidler ve iii) fenolik bileşikler (Wang ve Luo 2017). Odunsu yapıdaki ekstraktifler, etanol ve benzen karışımı kullanılarak elde edilebilir. Ekstraktifler, biyokütlerde yapısal bir materyal olmayıp, bunların türleri, yapıları ve miktarları biyokütle türüne, ekstraksiyon süresine ve yöntemine bağlıdır. Otsu biyokütler odunsu biyokütlerden daha fazla ekstraktif içerir (Sluiter vd. 2010). Odunsu bitkilerdeki ekstraktiflerin miktarı ve kalitesi sadece bitki türüne değil, aynı zamanda bitkilerin kısımlarına da bağlıdır. Genellikle, ekstraktif içeriği odun içerisinde radyal yönde kademeli olarak artar ve elde edilen ekstraktif bileşenleri de

farklıdır. Şekerler, iç kabukta nişastalar ve yağlar bulunurken, fenoller odunun özünde yoğunlaşır ve burada polifenolün moleküler ağırlığı orta kısımda lateral parçaya kıyasla daha yüksektir (Wang ve Luo 2017).

Çizelge 2.5. Bazı biyokütlelerin bileşenler analizi

Biyokütle	Selüloz	Hemiselüloz	Lignin	Kaynak
Fıstık kabuğu	42.00	31.00	23.00	Richard vd. (2002)
Pamuk sapı	33.00	17.00	28.00	Leemhuis vd. (1997)
Küspe	45.00	36.00	19.00	Garcia vd. (2002)
Pirinç topu	36.00	19.74	19.40	Lee (2003)
Millet sapı	41.52	18.00	28.00	Gaur vd. (2001)
Sorgum sapı	36.00	18.00	16.00	Shu-Lai vd. (1992)
Mısır sapı	40.60	17.00	20.50	Banchorndhevakul (2002)
Şeker kamışı küspesi	42.00	25.00	20.00	Kim ve Day (2011)
Pirinç samanı	32.10	24.00	18.00	Prasad vd. (2007)
Buğday samanı	29-35	26-32	16-21	McKendry (2002)
Tarımsal atıklar	37-50	25-50	5-15	Swart vd. (2008)

2.3.2. Biyokütle kaynakları

Biyokütle kaynaklarını, karalardan denizlere kadar hemen her yerde bulmak mümkündür. Biyoyakıt ve kimyasallar üretmek amacıyla kullanılabilecek biyokütle kaynakları; orman, tarımsal, kentsel, endüstriyel ve hayvansal atıklar ile su bitkileri ve algler başlıkları altında toplanabilir. Bunların yanında, bazı yeni ve yenilenebilir enerji kaynağı olabilecek enerji bitkileri de yetiştirilmektedir. Örneğin enerji bitkisi olarak *Micanthus*, sorgum, şeker pancarı (alkol üretimi), *Eichornia crassipes* (metanol üretimi) ve yağlı tohumlar (yağ üretimi) sık sık yapılmaktadır (Yakup 2008).

2.3.2.1. Orman atıkları

Enerji amaçlı kullanılan orman biyokütlesi, yakacak odun, orman kalıntıları (inceltme ve tomruklamadan) ve orman yangınlarından korunmak için ormanlardan temizlenmiş malzemelerin yanı sıra ahşap endüstrisi yan ürünlerinden oluşur (Ahmed 2011). Odun enerji kaynakları arasında en çok bilinen ve ilk kullanılanıdır. Isıl değeri 18-21 MJ/kg arasında olan odun, kütlece %43 selüloz, %36 lignin ve %21 hemiselüloz içermektedir. Elementel bileşimi ise genel olarak, kütlece %52 C, %40.5 O, %6.3 H ve %0.4 N'den oluşur (Encinar vd. 1995). Yeryüzünün yaklaşık olarak üçte birlik alanını kaplayan ormanlar, dünya biyokütle potansiyelinin %70'lik kısmını temsil etmektedir. Biyokütle enerjisi olarak odun, yetişmesi uzun yıllar alan ağaçların kesilmesi ile elde edildiğinden, ormanların yok olmasına ve büyük çevre felaketlerine yol açmaktadır. Dünya genelinde kesilen ağaçların %50'si klasik biyokütle enerjisi (yemek pişirme, ısınma ve su ısıtma) eldesinde kullanılmaktadır. Nijer'de, nüfusun önemli bir kısmı kırsal alanlarda yaşadığından, enerji tüketimi biyokütleye dayanmaktadır. Nijer Çevre Bakanlığı'na göre, hanelerin %90'ından fazlası aydınlatma, yemek pişirme ve kışın ısıtma için sadece odun kullanmaktadır (Bello 2012). Odun tüketilen temel bir enerji kaynağıdır ve toplam nihai tüketimin yaklaşık %87'sini oluşturmakta, kalan ihtiyaç ise

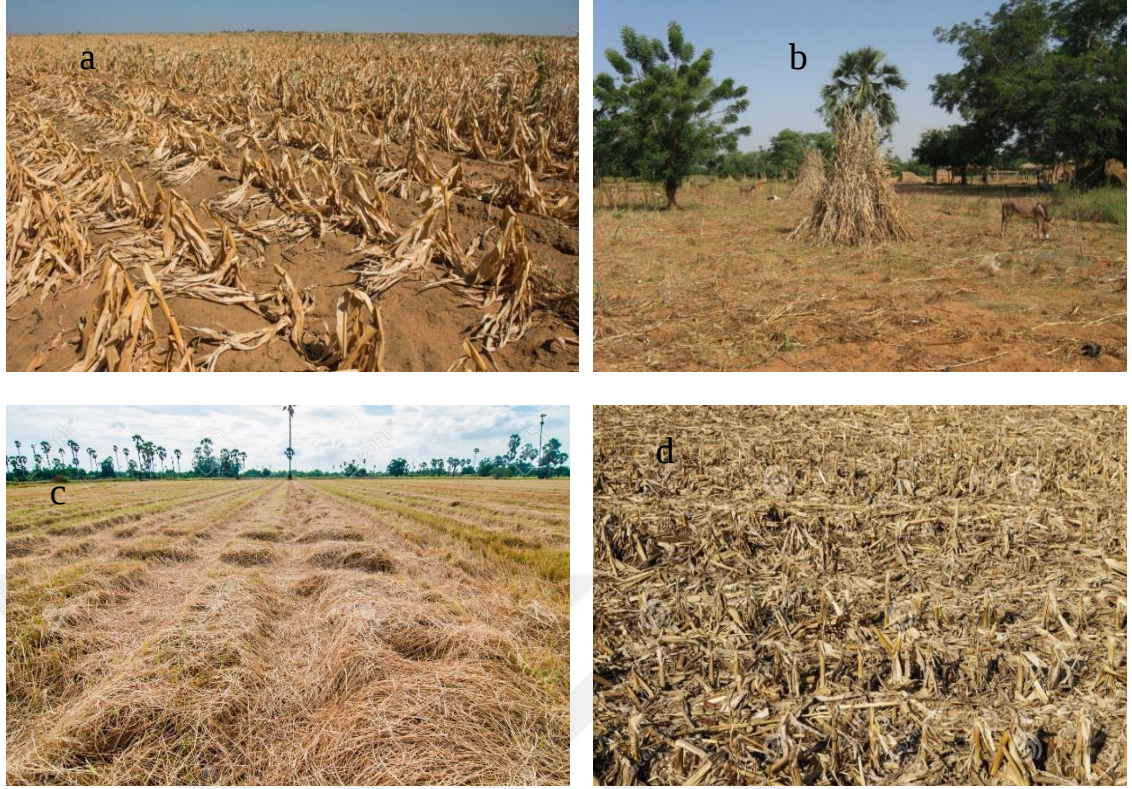
(< %13) fosil kaynaklardan karşılanmaktadır. Kurban Bayramları sırasında ızgarada et pişirmede fazla miktarda odun tüketilmesi nedeniyle, kurban bayramı yılın en fazla odun tüketen zaman dilimidir (Şekil 2.11). Örneğin, 2016 yılında Niamey Çevre İl Müdürlüğü'ne göre, Kurban Bayramının ilk gününde 54 000 tondan fazla odun tüketilmiştir ve bu durum ülkenin geneli için de geçerlidir. Birleşmiş Milletler Çevre Programına göre, 1990'dan beri Nijer'in güney orman alanlarının 1/3'i yok olmuştur.



Şekil 2.11. Nijer'de odun tüketimi

2.3.2.2. Tarımsal atıklar

Enerji üretimi için kullanılabilecek tarımsal biyokütle, tarımsal alanlardaki kültür bitkilerinin atıklarından (saplar, dallar, yapraklar, saman, budama atıkları, vb.) kaynaklanan biyokütle kalıntıları ve tarımsal ürünlerin işlenmesi sırasında oluşan atıklar (pamuk çırçırılama atıkları, zeytinyağı fabrikası atıkları, meyvesuyu fabrikası atıkları) *tarımsal biyokütle* olarak tanımlanır (Ahmed 2011). *Tarımsal atık*, hasattan sonra tarlada kalan bitki atıkları (dal, sap, kök, kabuk, saman, vb.), paketleme işlemlerinden sonra ortaya çıkan kalıntılar ve işleme proseslerinden sonra atılan kısımlar olarak tanımlanabilir. Nijer'de en fazla tarımı yapılan bitkiler tahıllar, Millet, sorgum, mısır, pirinç, yerfıstığı ve soya fasulyesidir (Şekil 2.12). Nijer'de tarımsal kalıntılar enerji kaynağının yaklaşık %1'ini oluşturmaktadır.



Şekil 2.12. Mısır (a) Millet (b), prinç (c) sorgum (d) kalıntılarının arazideki görüntüleri

2.3.2.3. Kentsel ve endüstriyel atıklar

Belediye atıkları; insan dışkısı, çöp, şehir atıkları ve ticari atıklar gibi katı atıklar ile evsel ve endüstriyel atıksulardan oluşmaktadır. Evsel atıklar; çöpler, yiyecek, giyecek ve kanalizasyon atıklarından oluşmaktadır. Endüstriyel atıklar ise; işleme, paketleme, taşıma, pazarlama ve diğer işlemler sonucunda oluşan atıklardır (Çağlayan 2001). Son yıllarda hızlı nüfus artışına paralel olarak, şehirlerin büyümesi ve teknolojinin gelişmesi neticesinde, katı atık yoğunluğu ve kişi başına düşen katı atık miktarı gün geçtikçe artmaktadır (ÇEVKO 2007). Nijer’de, küçük yerleşim yerlerinde katı atıklar düzenli olarak toplanamadığından, bu atıkların miktarının belirlenmesi de oldukça zordur (Şekil 2.13). Ancak, büyükşehirlerde atık miktarları belirlemek mümkündür. Örneğin, Niamey Büyükşehir Belediyesi yetkilileri bu miktarı günde yaklaşık 2 000 ton olarak tahmin etmektedir. Katı atıkların yeniden değerlendirilme yoluyla imhası, hem çevrenin korunması hem de ek enerji kaynağı olarak değerlendirilmesi bakımından önem taşımaktadır. Bir enerji kaynağı olarak kullanılabilen bu atıklar çeşitli formlarda yakıt ve tarımsal gübreye dönüştürülebilmektedir (Ahmed 2011).



Şekil 2.13. Nijer'de düzensiz katı atık depolama alanı

2.3.2.4. Hayvansal atıklar

Hayvansal atıkları yoğun hayvancılık faaliyetlerinin gerçekleştirildiği kanatlı hayvan, domuz ve sığır çiftlikleri ile mezbahalardan kaynaklanan atıklardır. Hayvansal atıklar zengin bir yakıt kaynağıdır ve ayrıca hayvan atıklarından elde edilen gübre, kırsal alanlar ve kentlerin varoşlarında pişirme enerjisi ihtiyacını karşılamak amacıyla kullanılabilir (Ahmed 2011). Hayvan gübresinin saman ile karıştırılıp kurutulmasıyla elde edilen tezek, köylerde yakıt olarak kullanıldığı gibi, gübreden anaerobik çürütme yöntemi ile üretilen biyogazın dünyada kullanımı oldukça yaygındır. Anaerobik çürütme ile biyogaz üretimi bakteriler tarafından iki temel aşamada gerçekleşmektedir. Önce kompleks organikler, asit bakterileri tarafından uçucu yağlı asitlere dönüştürülmekte ve daha sonra da üretilen asitler metan bakterileri tarafından metana dönüştürülmektedir (Nilüfer 2007). Elde edilen biyogaz yaklaşık %60 metan (CH_4), %40 karbondioksit (CO_2) ve eser miktarda hidrojen sülfürden (H_2S) oluşmakta, biyogazın enerji içeriği yüksek olan metan içeriğinin iyileştirme (upgrading) yöntemi ile artırılması gerekmektedir. Nijer'de hayvancılık, kırsal alandaki nüfusun yaklaşık %87'si tarafından temel faaliyet veya tarımdan sonra ikinci en önemli faaliyet olarak uygulanmaktadır. Nijer Batı Afrika'da, ana et tedarikçisi olmaya devam etmektedir. Sonuç olarak, hayvan atıkları (hayvanların dışkıları, cesetler, vb.) mera alanlarında ve büyükşehirlerdeki mezbahalarda bol miktarda bulunmaktadır. Örneğin, köylerde insanlar kışın ısınmak için sığır gübresi kullanmaktadır (Revue Niger 2010).

2.3.2.5. Su bitkileri

Su bitkileri (su sümbülleri) dünyanın birçok tropik ve yarı tropik bölgesinde pek çok nehir, göl ve gölette bulunan haşere bitkileridir. Su sümbüllerinin büyüme oranı çok yüksek olup (Şekil 2.14), yılda dekar başına 25 tona kadar net kuru ürün üretimi kapasitesine sahiptir (Ahmed 2011). Yeşil ve mavi-yeşil algler gibi birçok bitki çeşidi su içinde fotosentez yoluyla gelişebilmektedir. Azot ve fosfor gibi besin maddelerinin bol bulunduğu atıksu arıtma tesislerinin havuzlarında, bazı alg çeşitleri çok hızlı büyümektedir. Havuzlarda yetiştirilen bu algler toplanarak metan gazı üretiminde kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra, özellikle Japonya'da alglerden doğrudan hidrojen elde edilmesi yönünde yoğun çalışmalar yürütülmektedir (Türe 2001). Enerji kaynağı olarak su bitkilerinden başta tek ve çok hücreli su yosunları olmak üzere, su üstünde yüzen

bitkiler kullanılmaktadır. *Chlorella* ve *Scenedesmus* tek hücreli su yosunlarından olup, *Chlorella* bitkisinin yıllık üretimi 401 ton/ha'dır (Açıkgöz 2001; Angin 1999).



Şekil 2.14. Nijer Nehri üzerindeki Su Sumbülü görüntüleri

2.3.2.6. Enerji bitkileri

Enerji bitkileri, nispeten daha kısa sürede hasat edilebilir ve özel olarak yakıt eldesi için yetişen ağaç ve çalı türleri olarak tanımlanmaktadır. Enerji planlaması, toprak ve suyun varlığına ve bitkilerin etkin yönetimine bağlıdır. Odun doğrudan odun sobası veya kazanlarda yakacak olarak veya metanol, etanol ve çeşitli gazların üretiminde kullanılabilir. Enerji bitkilerinin birçok türü vardır ve bunlardan *Acacia nilotica*, *Acacia auriculiformis*, *Okalipütis comaldulusis*, *Prosopis juliflora*, *Leucaena lencocephala*, *Albizia lebbek*, *Casuarina*, vb. endüstride kullanılmaktadır. *Acacia nilotica*'nın ısı değeri yaklaşık 3 800 – 4 300 kcal/kg olup doğrudan seramik gaz türbinlerinde %40 gibi yüksek dönüşüm verimi ile yakılarak elektrik üretilmektedir (Ahmed 2011). Son yıllarda, yüksek büyüme hızlarına sahip ve oldukça verimsiz topraklarda bile yetişebilen enerji bitkileri üzerine yapılan çalışmalar yoğunlaşmıştır. Bu tür bitkiler arasında şeker kamışı, mısır ve şeker pancarı gibi iyi bilinen bitkiler yanında, *Miscanthus* ve sorgum gibi bitkiler de bulunmaktadır. Bu bitkilerin özellikleri C4 tipi bitki grubu olarak adlandırılmalarıdır. C4 bitkilerinin genel özellikleri; i) düşük karbondioksit derişimi, yüksek sıcaklık (20-25°C) ve daha düşük suya gereksinim duymaları, ii) mevsimsel kuraklığa dayanıklı olmaları, iii) başlangıçta dört karbon atomu içeren organik molekülleri bağlamaları ve iv) ışık şiddetini kullanma yeteneklerinin yüksek olması şeklinde sıralanabilir. Enerji bitkilerinden elde edilen yakıtlar arasında, biochar, biyoyağ, sentetik gaz, biyogaz, etanol ve metanol sayılabilir. Örneğin, tatlı sorgumun şekeri ekstrakte edildikten sonra kalan kısım (posa), enerji üretiminde hammadde olarak kullanılabilir (Türe 2001).

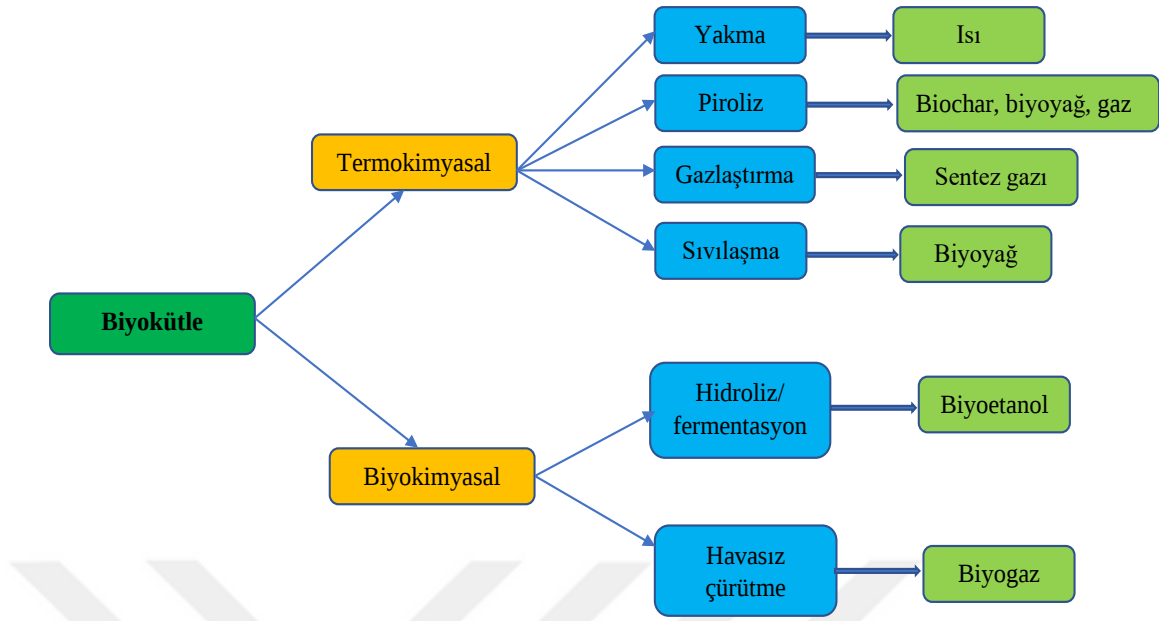
2.3.2.7. Yağlı tohumlar

Yağlı tohum bitkilerinin enerji kaynağı olarak değerlendirilmesi aslında çok eskiye dayanmakla birlikte, yenilenebilir enerji kaynaklarına olan yönelimden dolayı, günümüzde bu konu üzerinde yapılan çalışmalar yoğunlaşmıştır. Yağlı tohum bitkilerinin enerji kaynağı olarak değerlendirilmesi üç kısma ayırabilir. Birincisi, yağlı tohum bitkisinin sap ve samanları katı biyokütle kaynağı ve tarımsal atıklar olarak değerlendirilmektedir. Bu amaçla, yapılan çalışmalarda sap ve samana ısı dönüşüm

süreçleri uygulanarak biochar, biyoyağ ve gaz karışımı gibi yakıtlar elde edilebilmektedir. Yağlı tohum bitkisinin yağı alındıktan sonra geri kalanın bir kısmı küspe, atık olan diğer kısmı ise biyokütle kaynağı olarak değerlendirilmektedir. Bu yağlar, ya doğrudan ya da motorin ile belirli oranlarda karıştırılarak dizel motorlarda yakıt olarak kullanılabilceği gibi, transesterifikasyon (esterleşme, alkoliz) reaksiyonu ile biyodizele dönüştürülerek de kullanılabilir (Angın 2005). *Biyodizel*, bitkisel yağların, kullanılmış atık yağların veya hayvansal yağların alkol ile uygun bir katalizör eşliğinde kimyasal reaksiyonu sonucunda oluşan bir yakıttır. Reaksiyon sırasında bitkisel yağ molekülünün (trigliserit) yapısında bulunan yağ asitleri alkol ile yeni esterler oluştururlar. Reaksiyonun yan ürünü olarak açığa çıkan gliserin saflaştırılıp, parfüm ve kozmetik sanayi gibi alanlarda değerlendirilebilmektedir. Biyodizel saf olarak veya farklı oranlarda petrol-kökenli dizel yakıt ile karıştırılarak yakıt olarak kullanılabilir. Saf biyodizel ve petrol-kökenli dizel karışımları herhangi bir dizel motorunda, motor üzerinde herhangi bir değişikliğe gerek kalmadan veya küçük değişiklikler yapılarak kullanılabilir. Ayrıca, biyodizel jeneratör veya kalorifer yakıtı olarak da kullanılabilir. Bitkisel ve hayvansal yağlardan biyodizel üretmek için, yüksek olan viskozite değerinin, petrolden üretilen dizel yakıtının sahip olduğu viskozite değerine yaklaştırılması ve uçuculuk özelliğinin iyileştirilmesi gerekmektedir. Bu amaçla, biyodizel üretimi için genel olarak karıştırma, mikroemülsiyon oluşturma, piroliz ve transesterifikasyon yöntemleri kullanılmaktadır (Sabancı vd. 2010).

2.4. Biyokütle Dönüşüm Teknolojileri

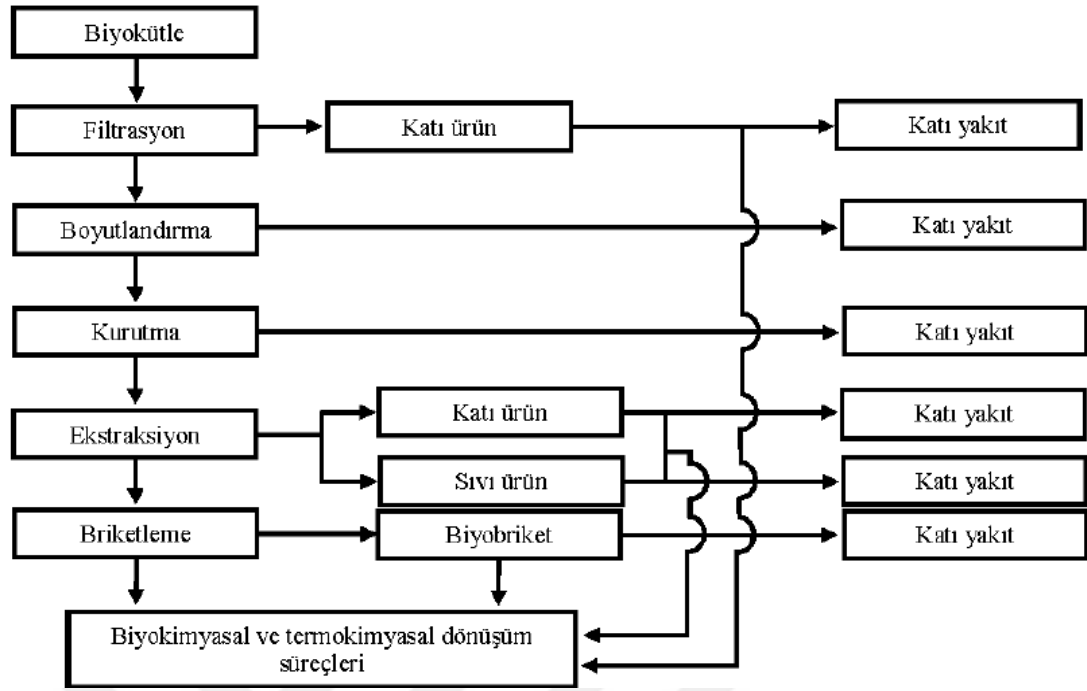
Düşük enerji yoğunluğu ve uygunsuz biyokütle formu, fosil yakıtlardan biyokütle yakıtlarına (biyoyakıtlara) hızlı geçişin önündeki en büyük engellerdir. Sıvı veya gaz formundaki fosil yakıtlardan farklı olarak, biyokütle kolayca taşınmaz veya depolanamaz. Bu durum, katı biyokütlenin sıvı veya gaz biyoyakıtlara dönüştürülmesi için büyük bir motivasyon sağlar. Biyoyakıtlar, biyokütleyle kıyasla enerji yoğunluğu daha fazla olan ve nispeten kolaylıkla taşınabilen ve depolanabilen yakıtlardır. Biyokütlenin biyoyakıtlara veya katma değerli kimyasallara dönüştürülmesinde yaygın olarak uygulanan iki temel yöntem (Şekil 2.15): *biyokimyasal dönüşüm* (anaerobik çürütme , fermentasyon) ve *termokimyasal dönüşüm* (yakma, piroliz, gazlaştırma, sıvılaştırma). Bu iki temel dönüşüm yöntemi uygulanmadan önce hammadde olarak kullanılan biyokütlenin kurutma, boyut küçültme ve presleme (peletleme) yoluyla daha uygun hale getirilmesi için uygulanan işlemler *fiziksel dönüşüm* olarak adlandırılmaktadır. Düşük enerji yoğunluğuna sahip katı biyokütleden bir ön-işlem olan *torrefikasyon* yöntemiyle piroliz ve gazlaştırma yöntemleri için daha uygun ve temiz katı yakıt üretilebilmektedir (Basu 2013).



Şekil 2.15. Biyokütleyi biyoyakıtlar veya katma değerli kimyasallara dönüştürme yöntemleri (Basu 2013)

2.4.1. Fiziksel dönüşüm

Fiziksel dönüşüm, yüksek değerli ürünler üretmek için biyokütlenin modifikasyonu veya işlenmesi (kurutma, boyut küçültme, briketleme, ekstraksiyon) işlemleridir. Bu işlemler biyokütlenin ön hazırlık işlemleri olarak da tanımlanmaktadır. Fiziksel süreçler sonrasında biyokütlenin yakıt kalitesi artar ve doğrudan yakıt olarak kullanılabilir. *Kurutma*, biyokütleden suyun uzaklaştırılması işlemidir. Biyokütle için en kolay ve ucuz kurutma yöntemi açık havada yapılanıdır. Açık havada kurutmanın yeterli olmadığı durumlarda püskürtmeli kurutma veya sıcak hava akımlı fırınlarda kurutma yapılabilmektedir. Parçacık boyutunun küçültülmesi, biyokütlenin doğrudan yakıt olarak kullanımı, fabrikasyon olarak biriketlenmesi, dönüşüm süreçleri, depolama ve yükleme işlemleri için önemlidir (Şimşek 2006). *Biriketleme*, küçük tanecikler haline getirilmiş bir yakıtın yapıştırıcı kullanılsın veya kullanılsın basınç altında biçimlendirilmesi yoluyla tek tür ve boyutta ürün elde edilmesidir. Biriketleme teknolojisi ile elde edilen biyobiriket, taşıma ve depolama kolaylığı ile yakıt olarak kullanımda büyük avantajlar sağlamaktadır (Acaroğlu vd. 2002). Biyokütlenin fiziksel dönüşüm prosesleri ile bu proseslerdeki ara ürünler ve son ürün (katı yakıt veya biyokütle) Şekil 2.16'da görülmektedir.



Şekil 2.16. Biyokütle fiziksel dönüşüm prosesleri

2.4.2. Biyokimyasal dönüşüm

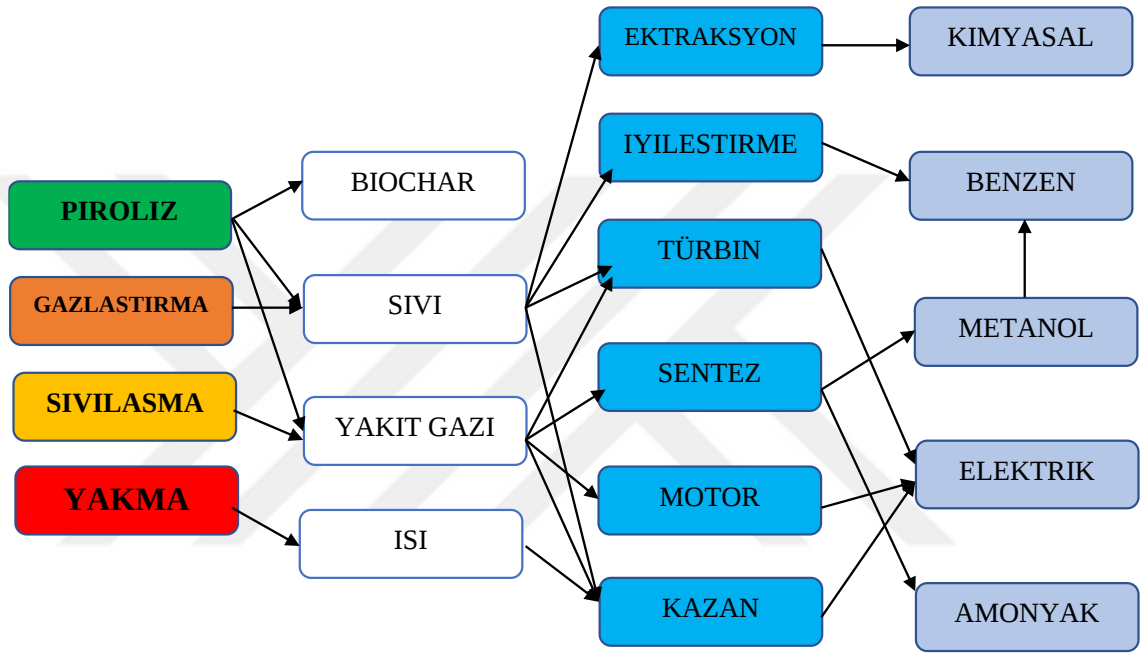
Biyokütlenin biyokimyasal dönüşüm yöntemleri ile biyoyakıt veya katma değerli kimyasallara dönüştürülmesinde, büyük yapıli biyokütle molekülleri bakteri veya enzimler tarafından daha küçük moleküllere ayrılır. Biyokimyasal dönüşüm iki ana yöntem içerir: i) anaerobik çürütme ve ii) fermentasyon.

Anaerobik çürütme, biyokütlenin normal veya biraz üzerindeki hava sıcaklığında, atmosferik basınç altında, oksijensiz ve sulu ortamda bakterilerin katalizör olarak kullanılmasıyla ayrıştırılması işlemidir. Bakteriler, yaşamları için gerekli olan oksijeni biyokütlenin yapısından alıp; CH_4 , CO_2 , su ve asitleri üretirler. Bu işlem sonucu elde edilen temel ürünler biyogaz ve gübre olarak kullanılan atık (digestate) olup, ayrıca istenmeyen yan ürünler (H_2S , vb.) oluşmaktadır. *Biyogaz*, renksiz, kokusuz, havadan hafif, parlak mavi bir alev ile yanan ve bileşimininde organik maddelerin miktarlarına bağlı olarak yaklaşık; %60 CH_4 , %40 CO_2 , %2 H_2S ile çok az miktarda azot (N) ve hidrojen (H_2) bulunan bir gaz karışımdır (Cheng 2017).

Fermentasyon, biyokütlenin bakteriler yardımıyla asitler veya şekerlere dönüştürüldükten sonra, mayalar yardımı ile etanol, metanol veya diğer kimyasallara dönüştürülmesi işlemidir. Anaerobik çürütmede biyogaz elde edilirken, fermentasyonun ürünü sıvıdır (alkoller). Mısır ve şeker kamışı gibi nişasta ve şeker bazlı hammaddelerin etanole fermentasyonu tamamen ticari bir işlem olmasına karşın, lignoselülozik biyokütlenin fermente edilebilir hale getirilmesi zor ve masraflı olduğu için lignoselülozik biyokütle hammadde olarak kullanılmamaktadır. Lignoselülozik biyokütle fermentasyon işlemine tabi tutulmadan önce yapısındaki ligninin, biyolojik (enzimatik) veya kimyasal (asidik) ön-işlem yöntemleri ile uzaklaştırılması gerekir ki, her iki ön-işlemin uygulanması da işgücü gerektirir ve maliyetlidir (Basu 2013).

2.4.3. Termokimyasal dönüşüm

Termokimyasal dönüşüm, biyokütlenin yüksek sıcaklık ve genellikle atmosferik basınçta, oksijenli veya oksijensiz ortamda, katalizörlü / katalizörsüz olarak farklı ürünlere dönüştürülmesidir. Bu yöntemde biyokütle biochar, biyoyağ, çeşitli gaz karışımları (özellikle sentez gazı), katma değerli kimyasallar ile ısı ve elektrik enerjisi gibi çok farklı ürünlere dönüştürülebilmektedir. Termokimyasal dönüşüm yöntemleri; i) yakma, ii) piroliz, iii) gazlaştırma ve iv) sıvılaştırma olarak sınıflandırılmaktadır (Şekil 2.17).



Şekil 2.17. Biyokütle termokimyasal dönüşüm yöntemleri (Bridgwater 2004)

2.4.3.1. Yakma

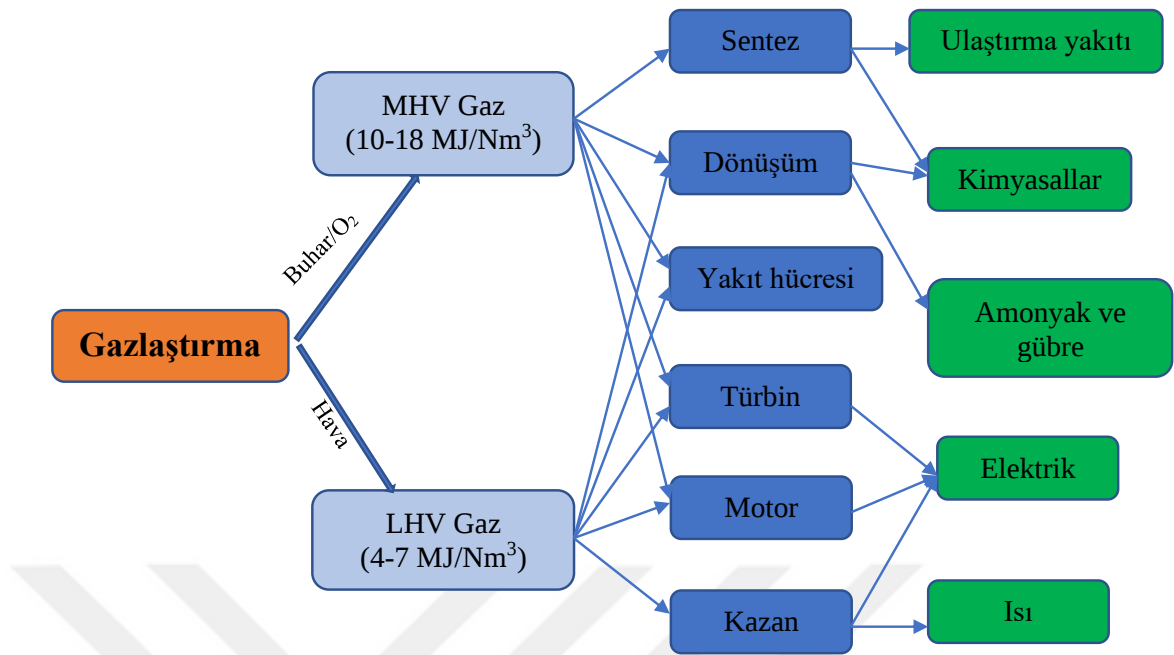
Yakma, organik bir hammaddenin yüksek sıcaklık (1000-1500°C) ve atmosferik basınç altında stokiyometrik veya daha fazla bir oksijen varlığında ısı veya elektrik enerjisine dönüştürülmesi işlemidir. Biyokütle yakılması, biyokütle ile bir oksidan arasında bir dizi ardışık ekzotermik kimyasal reaksiyon içeren karmaşık bir işlemdir (Vladmir 2014). Biyokütle termokimyasal dönüşüm yöntemleri arasında yakma, uzun zamandır bilinmesi ve yaygın kullanımı, yüksek ısı üretim verimliliği ve önemli ekonomik fizibilite değeri sebebiyle, birkaç MW ile 100 MW arasında enerji gereksinimine sahip tesislerde ısı ve enerji üretimi için uygulanan tek kanıtlanmış teknolojidir (Nussbaumer 2003). Büyük ölçekli uygulamalarda biyokütlenin doğrudan yakılması birçok Avrupa ülkesi ve ABD’de ticarileşme aşamasına ulaşmış olup, biyokütlenin kömür ile birlikte değerlendirilmesi (eş-yakma) günümüzde halâ ticari gelişim sürecindedir.

Biyokütle yakma prosesinin performansı, yakıt özellikleri, yakıt besleme kontrolü, yakma havasının miktarı ve ortamdaki dağılımı, sıcaklık, basınç, alıkonma süresi ve reaktör tipi gibi çeşitli parametrelere bağlıdır (Peterson ve Haase 2009). Biyokütlenin türü (odunsu, otsu, tarımsal ve hayvansal atıklar) ve özellikleri (selüloz, hemiselüloz ve lignin içeriği) yakma performansını etkileyen en önemli faktörlerdir (Indian Science Institute 2013). Biyokütlenin nem veya kül içeriğindeki (veya her ikisindeki) artış alev sıcaklığını düşürmektedir (Sami vd. 2001). Biyokütle parçacık boyutu, yakma sırasında ısı ve kütle transferini ve dolayısıyla kimyasal reaksiyonları doğrudan etkilediğinden, kirletici emisyonları üzerinde de önemli bir etkiye sahiptir (Williams vd. 2012). Biyokütlenin yakılması sırasında açığa çıkan tehlikeli emisyonlar, sürdürülebilir bir kalkınma için ele alınması gereken önemli bir konudur. Zararlı emisyonlar arasında toksik gazlar (CO ve NO_x gibi) ve partikül maddeler (PM) ile polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH) ve uçucu organik bileşikler (VOC) dahil olmak üzere önemli miktarda kalıcı organik kirletici madde (KOK) bulunmaktadır (Demirbas 2008).

2.4.3.2. Gazlaştırma

Gazlaştırma, organik bir hammaddenin yüksek sıcaklık (700-1000°C) ve atmosferik basınçta, kısmi oksitleyici ve katalizör kullanılarak veya kullanılmadan çeşitli ürünlere dönüştürülmesi işlemidir. Kömür gazlaştırmadan elde edilen gazların yerleşim alanlarında ısıtma amacıyla kullanılması 19. yüzyılın ortalarına kadar dayanmaktadır. İkinci Dünya Savaşı sırasında Almanya, Fischer-Tropsch ve Bergius süreçleri ile kömür-kaynaklı gazlardan taşıma yakıtları sentezlemeye çalışmıştır. Gazlaştırma çalışmaları daha sonraları petrol üretiminin artmasıyla azalmıştır. Gazlaştırmadaki modern gelişmeler iki ana dönem ile karakterize edilebilir. İlk dönem 1970'lerden 1980'lerin ortalarına kadardır ve 1973 yılındaki petrol ambargosu sebebiyle ABD'nin egemen olduğu kömür gazlaştırması ile ilgilidir. İkinci dönem, 1990'ların ortalarında artan ve iklim değişikliği bilinciyle başlayan biyokütle gazlaştırma alanındaki gelişmeler ile bağlantılıdır (Kirkels ve Verbong 2011; Babu 1995; Klass 1995; McGowin ve Wiltsee 1996). ABD'nin yanı sıra, Kanada, Almanya, Avusturya, İsveç, Finlandiya, Hollanda, Çin ve Japonya gibi ülkeler biyokütle gazlaştırmasının geliştirilmesine katkıda bulunmuştur (Kirkels ve Verbong 2011).

Yarım yüzyıldan uzun bir süredir biyokütleden gaz elde etmek için küçük ve orta ölçekli gazlaştırma tesisleri kullanılmıştır (Reed 2002). Biyokütle gazlaştırma ürünleri; %12-20 H₂, %17-22 CO (karbon monoksit), %2-3 CH₄, %9-15 CO₂, su buharı (H₂O), azot (N₂), biochar ve bileşimi gazlaştırıcının tasarımına ve çalışma şartlarına bağlı olan katran (tar) gibi çeşitli safsızlıklar içeren yanıcı gazlardır (Quaak vd 1999; McKendry 2002a). Gazlaştırma sonucu elde edilen gaz karışımı (*üretici gaz*) içerisindeki *sentez gazı* (syngaz), CO ve H₂ gazlarından oluşmaktadır. Üretici gaz genel olarak ısı ve elektrik üretimi için kazanlarda, ısı sağlamak amacıyla içten yanmalı motorlarda veya gaz türbinlerinde kullanılmaktadır (Şekil 2.18). Sentez gazı ise, saf hidrojen, benzin, dizel, etanol veya metanol gibi yakıtlar ile katma değerli kimyasallara dönüştürülebilmektedir (Alauddin vd. 2010). Sentez gazının ısı değeri, gazlaştırma aracı olarak hava kullanıldığında yaklaşık 4-6 MJ/m³ iken, saf O₂ kullanıldığında 12-20 MJ/m³'e kadar ulaşabilmektedir (McKendry 2002a).



Şekil 2.18. Gazlaştırma ürünlerinin uygulamaları (Patel 2013)

Tipik bir biyokütle gazlaştırma işlemi sırasında sırasıyla bazı temel işlemlerin gerçekleştiği dört farklı gazlaştırıcı bölgesi mevcuttur (Santos 2004; Patel 2013).

Kurutma Bölgesi (100-200°C): Gazlaştırıcıya beslenen ve belirli bir nem içeriğine sahip olan biyokütlenin kurutulması, gazlaştırıcıdaki kısmi yanma bölgesinden ve gazlaştırıcının dışındaki dış ısıtmadan ısı transferinin bir sonucu olarak bu bölgede gerçekleşir (Basu 2013; Susastriawan vd. 2017).

Piroliz Bölgesi: Biyokütlenin pirolizi, oksijensiz ortamda yaklaşık 200 -700°C sıcaklık aralığında meydana gelmektedir. Büyük selüloz molekülleri, hemiselüloz, lignin, uçucu orta molekül ağırlıklı maddeler ve katı kömür haline gelir. Bazı orta moleküllu maddeler daha sonra ikincil piroliz yoluyla daha küçük moleküllu maddelere (CH₄, C₂H₆, C₂H₄, H₂, CO, CO₂) ayrışır, bazıları ise toplanır ve polimerleşerek biyoyağ ve katran oluşumuna sebep olur (Puig-arnavat vd. 2010; Patel 2013; Susastriawan vd. 2017).

Kısmi Yanma Bölgesi: Bu bölgede kömür, küçük gaz halindeki moleküller, katran ve yağ buharlarının gazlaştırma maddesi (oksijen, hava veya buhar) ile heterojen ve yüksek ekzotermik reaksiyonları gerçekleşir. Bu bölgede sıcaklık, 1200-1500°C'ye hatta 1800°C'ye kadar yükselebilir. Biyokütle pirolitik ürünlerinin CO ve CO₂'e oksidasyonunun yanı sıra, kısmi yanma bölgesinin bir diğer önemli işlevi, diğer bölgeler için ısı sağlamaktır (Basu 2013).

İndirgeme Bölgesi: Ana gazlaştırma reaksiyonları indirgeme işlemi sırasında gerçekleşmektedir. İndirgeme işlemi sırasında endotermik ve ekzotermik reaksiyonlar meydana gelmektedir. Bouduard reaksiyonu endotermik, su-gaz ve metan reaksiyonları ise ekzotermik reaksiyonlardır. Endotermik reaksiyonlar 303 kJ/mol ısı gerektirirken, ekzotermik reaksiyonlar 116 kJ/mol ısı yaymaktadır.

Biyokütle gazlaştırma işlemi sırasında eş-zamanlı olarak meydana gelen reaksiyonlar aşağıda görülmektedir (Basu 2013; Sarker 2016; Susastriawan vd. 2017):

Boudouard reaksiyonu	$C + CO_2 \leftrightarrow 2CO$	$\Delta H = 172 \text{ kJ/mol}$
Yakma reaksiyonu	$C + O_2 \leftrightarrow CO_2$	$\Delta H = - 408.8 \text{ kJ/mol}$
Karbon kısmı reaksiyonu	$2C + O_2 \leftrightarrow 2CO_2$	$\Delta H = - 246.4 \text{ kJ/mol}$
Kuru ıslah reaksiyonu	$CH_2 + CO_2 \leftrightarrow 2CO + 2H_2$	$\Delta H = - 793 \text{ kJ/mol}$
Hidrogazlaştırma	$C + 2H_2 \leftrightarrow CH_4$	$\Delta H = 75 \text{ kJ/mol}$
Metanizasyon	$CO_2 + 3H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O$	$\Delta H = - 227 \text{ kJ/mol}$
Buhar reformu	$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$	$\Delta H = 206 \text{ kJ/mol}$
Su-gaz reaksiyonu	$C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$	$\Delta H = 131 \text{ kJ/mol}$
Su kaydırma reaksiyonu	$CO + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$	$\Delta H = 41.98 \text{ kJ/mol}$
Kısmi oksidasyon (ekzotermik)	$CO + 0.5 O_2 \leftrightarrow CO_2$	$\Delta H = 111 \text{ kJ/mol}$

2.4.3.3. Sıvılaştırma

Sıvılaştırma, organik bir hammaddenin orta derece sıcaklık (250-400°C) ve yüksek basınçta (100-150 bar) hidrojen kullanılarak farklı ürünlere dönüştürülmesi işlemidir (Mckendry 2002b). *Hidrotermal Sıvılaştırma* (HTS) ise, orta derece sıcaklık (200-350°C) ve yüksek basınçta (50-250 bar) kritikaltı veya kritiküstü su ortamında organik bir hammaddenin farklı ürünlere dönüştürülmesi işlemidir (Peterson vd. 2008, Pavlovic vd. 2013). Kritik su değerleri olan 374°C sıcaklık ve 221 bar basınç değerlerinin üzeri kritiküstü su olarak adlandırılmakta ve bu durumda gazlaşma işlemi daha etkin hale gelmektedir (Toor vd. 2011). Biyokütle HTS'nin temel aşamaları (Toor vd. 2011); i) biyokütle bileşenlerinin hidroliz reaksiyonları ile monomerlere depolimerizasyonu (Peterson vd. 2008), ii) monomerlerin dehidrasyon, dehidrojenasyon, deoksijenasyon ve dekarboksilasyon yoluyla daha küçük yapıli bileşiklere dönüşmesi (Demirbas 2000) ve iii) yoğunlaşma, siklizasyon ve polimerizasyon yoluyla biyoyağ oluşturmak için reaktif maddelerin yeniden düzenlenmesi ve rekombinasyonu (Demirbas 2000). Diğer termokimyasal dönüşüm yöntemlerinde hammadde olarak genellikle kuru biyokütle (genellikle ağırlıkça < %20 nem içeriği ile) kullanılırken, sıvılaştırma ve HTS yöntemleri yüksek nem içerikli biyokütlelerin dönüştürülmesinde kullanılmaktadır. Hızlı piroliz ile karşılaştırıldığında, biyokütle HTS prosesi halâ erken gelişim aşamasındadır. Biyokütlenin yapısındaki karmaşıklığa da bağlı olarak, biyokütle HTS prosesinin reaksiyon mekanizması ve kinetiği oldukça karmaşık olduğundan, henüz yeterince anlaşılamamıştır (Pavlovic vd. 2013). Dolayısıyla, ilgili temel çalışmalarda biyokütlenin temel bileşenleri olan selüloz, hemiselülozlar, lignin ve proteinler gibi maddeler üzerinde daha fazla yoğunlaşmıştır (Pavlovic vd. 2013; Ruiz vd. 2013).

Biyoyağ verimi (BV), kömür oluşumu, biyoyağın pH değeri, bileşimi, hidrojen/karbon (H/C) oranı, oksijen içeriği ve üst ısı değeri (HHV) gibi ürün

özelliklerini etkileyen HTS performans parametreleri; biyokütle türü ve bileşimi ile parçacık boyutu (PB), reaksiyon sıcaklığı (RS), ısıtma hızı, basınç, alıkonma süresi ve katalizör türü ve miktarıdır. Biyokütle PB ve ısıtma hızı HTS performansı üzerinde sınırlı etkiye sahiptir. RS ise HTS işleminde kritik bir parametredir. Kritik olmayan sıcaklık aralığındaki ($< 374^{\circ}\text{C}$) HTS için, sıcaklığın artırılması genellikle biyoyağdaki düşük oksijen içeriğinin yanı sıra biyoyağ ve gaz veriminin artmasına sebep olmaktadır. HTS sırasında, suda çözünür ara maddelerin içeriği, yüksek sıcaklıklarda dönüşümleri sebebiyle azalmaktadır. Bunun aksine, kritiküstü sıcaklık aralığında ($> 374^{\circ}\text{C}$), artan sıcaklık BV’nde bir düşüşe, gaz veriminde ise bir artışa sebep olmaktadır (Barreiro vd. 2013). Basınç, suyun yoğunluğunu değiştirerek HTS performansını etkiler. Kritikaltı bölgede basınç arttıkça, su yoğunluğu da arttığından, biyokütlenin bozunması hızlanır ve BV artar. Bununla birlikte, kritiküstü bölgede basıncın artması, su özellikleri üzerinde çok sınırlı bir etkiye sahip olduğundan, BV’nde önemli bir değişikliğe sebep olmamaktadır (Akhtar vd. 2012).

Biyokütle sınıflandırma ve HTS yöntemlerinin temel ürünü olan biyoyağ, 30-36 MJ/kg yüksek ısı değeri ve %10-20 oksijen içeriğine sahiptir (Peterson vd. 2008; Xiu ve Shahbazi 2012; Pavlovic vd. 2013). Genel olarak, HTS biyoyağları hızlı piroliz biyoyağları ile aynı oksijenli-bileşik gruplarından oluşmaktadır. Gruplar temel olarak alkoller, fenoller, karboksilik asitler, furanlar, aldehytler, esterler, ketonlar ve düz ve dallanmış alifatik bileşiklerden oluşur (Zhang vd. 2008; Biller vd. 2011). Pirolitik biyoyağlarda olduğu gibi HTS biyoyağları da, yapılarındaki oksijenli-bileşiklerin katalizör uygulaması ile giderilmesi sonucu benzin ve dizel yakıtlar ile bazı katma değerli kimyasalların üretiminde kaynak olarak kullanılmaktadır (Mortensen vd. 2011; Bridgwater 2012; Xiu ve Shahbazi 2012).

2.4.3.4. Piroliz

Piroliz, organik bir hammaddenin oksijensiz ortamda, yüksek sıcaklık ($400-600^{\circ}\text{C}$) ve atmosferik basınçta, katalizör kullanılarak ya da kullanılmadan katı, sıvı ve gaz ürünlere dönüştürülmesi işlemidir. Piroliz, yakma veya gazlaştırma proseslerinde ilk adım olarak kabul edilir (Hui vd. 2013; Hui 2017). Odun kömürü üretmek için karbonizasyon/piroliz uygulaması, insanlık tarihindeki en eski proseslerden biridir. Başlangıçta, odun karbonizasyonunun tek amacı kömür üretmektir. Aslında biochar, insanoğlu tarafından üretilen ilk sentetik malzemedir (Brown 1917; Bunbury 1923; Klar ve Rule 1925; Emrich 1985). Bununla birlikte, 20. yüzyılın başında petrol endüstrisinin daha ucuz ürünler ile gelişmesi, piroliz endüstrisinin gelişmemesine sebep olmuştur. Bununla birlikte, 1970’lerde yaşanan petrol krizi fosil yakıtlara bağımlılığı azaltabilecek bir teknoloji olarak biyokütle pirolizinin yeniden değerlendirilmesine yol açmıştır. BV’yi en üst düzeye çıkarmayı amaçlayan hızlı piroliz reaktörleri piyasaya o zamanda çıkmıştır (Diebold ve Bridgwater 1999; Bridgwater ve Peacocke 2000; Bridgwater ve Czernik 2002; Kersten vd. 2004; Mohan vd. 2006; Bridgwater 2012; Garcia-Nunez vd. 2017).

Pirolizin ana ürünleri; i) katı (char, biochar veya odun kömürü), ii) sıvı (biyoyağ, piroliz yağı veya katran) ve iii) gazlardır (H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_6 , C_3H_8 , vb.). Biyoyağ ve gazlar biyokütlenin uçucu madde fraksiyonundan kaynaklanırken, biochar çoğunlukla karbonlu bileşiklerden oluşmaktadır. Piroliz reaktörünü terk eden piroliz buharı, yoğunlaştırıcıda yoğunlaştırılarak biyoyağ elde edilmekte,

yoğunlaşamayan piroliz buharı ise gaz olarak yoğunlaştırıcıyı terk etmektedir. Bu üç ana ürünün verimi piroliz şartlarına bağlı olarak önemli ölçüde değişmektedir (Cheng 2017).

Biyokimyasal dönüşüm yöntemleri; nem içeriği yüksek biyokütleleri hammadde olarak kullanabilmeleri, düşük proses sıcaklığı ve dolayısıyla düşük enerji gereksinimi, atmosferik basınçta çalışabilmeleri gibi avantajlarının yanında; dönüşüm işleminin çok uzun zaman (günler, haftalar ve hatta aylar, vb.) alması ve en önemlisi de hammaddenin az bir kısmını (~%40) dönüştürebilmeleri gibi iki temel dezavantaja sahiptirler. Ayrıca, özellikle lignoselülozik biyokütlere biyolojik veya kimyasal ön işlemler uygulanmadığı zaman dönüşüm etkinliğinin daha da düşmesi ve ürün çeşitliğinin kısıtlı olması gibi dezavantajlar da sözkonusudur. Buna karşın, termokimyasal dönüşüm yöntemleri; düşük nem içeriğine sahip biyokütle ve yüksek enerji girdisi gerektirme gibi dezavantajlara sahip gibi gözükse de; her türlü biyokütleyi (lignoselülozik dahil) çok farklı ürünlere (biochar, biyoyağ, çeşitli gaz karışımları ve özellikle sentez gazı) çok kısa sürelerde (saniye, dakika, saat gibi) %100'e varan oranlarda dönüştürme verimi gibi avantajlarından dolayı, bu yöntemlerin günümüzde endüstriyel boyutta uygulamaları hızlı bir şekilde artmaktadır.

2.5. Piroliz Çeşitleri

Proses şartlarına bağlı olarak piroliz, yavaş (geleneksel), orta ve hızlı (flaş) olmak üzere üçe ayrılmaktadır (Tripathi vd. 2016). Yavaş ve hızlı piroliz, uygulanan piroliz son sıcaklığı ve ısıtma hızı değerleri nedeniyle birbirlerinden kesin bir şekilde ayrılmaktadır. Bazı piroliz çalışmaları, tanımlanan ısıtma hızlarında (yavaş veya hızlı) gerçekleştirilmeyip, bu uç noktalar arasında geniş bir aralıkta gerçekleştirilmektedir (Mohan 2006; Basu 2013). Piroliz çeşitleri ile ilgili parametreler ve ürünler Çizelge 2.7'de verilmiştir.

Çizelge 2.6. Piroliz çeşitleri, parametreler ve ürünler (Kroes 2014; Cheng 2017)

Piroliz Çeşidi	Zaman	Isıtma Hızı (°C/dk)	Sıcaklık (°C)	Ürün
Karbonizasyon	günler	çok düşük	400	biochar
Yavaş	5-30 dk	düşük	600	biyoyağ, gaz, biochar
Hızlı	0.5-5 s	çok yüksek	650	biyoyağ
Flaş-sıvı	< 1 s	yüksek	< 650	biyoyağ
Flaş-gaz	< 1 s	yüksek	< 650	kimyasal, gaz
Ultra	< 0.5 s	çok yüksek	1000	kimyasal, gaz
Vakumlu piroliz	2-30 s	orta	400	biyoyağ
Hidro-piroliz	< 10 s	yüksek	< 500	biyoyağ
Metano-piroliz	< 10 s	yüksek	> 700	kimyasal

2.5.1. Yavaş piroliz

Yavaş piroliz, binlerce yıldır kullanılan ve temel olarak biochar (odun kömürü) üretimi için uygulanan bir yöntemdir. Yavaş pirolizde oksijensiz ortamda ve atmosferik basınç altında, biyokütle 200-600°C sıcaklık, saat ile gün arası alıkonma süresi ve çok düşük ısıtma hızı uygulanarak katı sıvı ve gaz ürünlere dönüştürülür (Kambo ve Dutta

2015). Yavaş piroliz proses parametreleri; i) sıcaklık, ii) ısıtma hızı ve iii) alıkonma süresidir. Yavaş pirolizde ısıtma hızı tipik olarak hızlı pirolizde kullanılanı çok daha yavaştır. Biyokütle yavaşça ısıtıldıkça buhar oluşmaya ve ortamdaki uzaklaşmaya devam eder (Mohan 2006). Yavaş piroliz sırasında oluşan buhar ortamdaki hızlı pirolizde olduğu kadar hızlı uzaklaşmadığından, buhar fazındaki bileşenler biochar ve katran oluşturmak için birbirleriyle reaksiyona girmeye devam eder. Biyokütle ve proses parametrelerine bağlı olarak ürün dağılımı; %35 katı (biochar), %30 sıvı (biyoyağ, katran) ve %35 gaz (çeşitli gazların karışımı) şeklindedir.

2.5.2. Orta piroliz

Orta piroliz, biyokütlenin oksijensiz ortamda, atmosferik basınçta, 500-600°C sıcaklık, 300-1000°C/dk ısıtma hızı ve 0.1-10 dk alıkonma süresinde katı, sıvı ve gaz ürünlere dönüştürülmesidir. Genellikle katı ve sıvı ürünler, yani biochar ve biyoyağ arasında bir denge sağlamak için kullanılan bir piroliz türüdür. Yavaş pirolizde, yüksek biochar ve düşük biyoyağ; hızlı pirolizde yüksek biyoyağ ve düşük biochar verimi elde edilir. Orta pirolizde ise biochar ve biyoyağ verimi yavaş ve hızlı piroliz verimleri arasındadır. Orta piroliz şartları, yüksek moleküllü katranların oluşumunu engeller ve kaliteli biyoyağın yanı sıra tarımsal kullanım veya enerji üretimi için uygun biochar üretilmesini sağlar (Hornung vd. 2011). Biyokütle ve proses parametrelerine bağlı olarak ürün dağılımı; %40-60 biyoyağ, %20-30 gazlar ve %15-25 biochar şeklindedir (Kebelmann vd. 2013). Hızlı pirolize kıyasla orta pirolizin bir avantajı, oluşan biyoyağın daha az reaktif katran içermesi sayesinde, doğrudan kazanlarda ve motorlarda kullanılabilmesidir (Mahmood vd. 2013; Tripathi vd. 2016).

2.5.3. Hızlı piroliz

Hızlı piroliz, biyokütlenin oksijensiz ortamda, atmosferik basınçta, yüksek sıcaklık (400-600°C) ve yüksek ısıtma hızında (200-300°C/s) çeşitli ürünlere dönüştürülmesidir (Mohan 2006). Hızlı pirolizde temel amaç, biyokütleyi termal çatlamadan meydana gelebileceği bir sıcaklığa kadar ısıtmanın yanı sıra biochar oluşumunu destekleyen alıkonma süresini minimuma indirmektir (Mohan 2006). Hızlı pirolizde yüksek ısıtma hızı, istenmeyen ürün olan biochar oluşumunu azaltmakta ve reaksiyona girmeden önce biyokütlenin sıvı ürüne dönüşmesini sağlamaktadır. Hızlı piroliz prosesinin dört temel özelliği (Bridgwater 2012); i) genellikle yüksek ısıtma hızı ve ısı transferi için küçük biyokütle PB (1-2 mm), ii) iyi kontrol edilmiş bir piroliz reaksiyon sıcaklığı (~500°C), iii) kısa piroliz buharı alıkonma süresi (< 2 s) ve iv) piroliz buharının hızlı bir şekilde soğutulmasıdır. Hızlı piroliz prosesi sırasında atık oluşmaz, çünkü elde edilen biyoyağ ve biochar doğrudan yakıt olarak kullanılabilmekte, gazlar ise sisteme enerji sağlamak geriye beslenmektedir.

Hızlı piroliz genel olarak yüksek BV elde etmek için kullanılmaktadır. Biyokütle ve proses parametrelerine bağlı olarak; % 60-75 biyoyağ, %15-25 biochar ve %10-20 gaz ürünler elde edilir (Bridgwater 2003). Günümüzde hızlı piroliz yöntemi ile üretilen biyoyağ; kazanlarda doğrudan yakılarak ısı ve elektrik enerjisi üretiminde, iyileştirilerek taşıt yakıtları (benzin, dizel) eldesinde ve gıda aromaları gibi diğer katma değerli kimyasalların üretiminde kullanılmaktadır (Bridgwater 2012; Tripathi vd. 2016).

2.6. Hızlı Pirolizi Etkileyen Parametreler

Piroliz sırasında biyokütle, ısı ve kütle transfer mekanizmasını içeren birincil ve ikincil reaksiyonlardan geçer. Birincil reaksiyonlar, biyokütlede bulunan selüloz, hemiselüloz ve ligninin ayrışmasını içerir, bu da birincil ve ara ürünlerin oluşumunu sağlar. Bu ara ürünler ayrıca ikincil çatlamaya maruz kalır. Birincil reaksiyonlar, dehidrasyon ve yükleme reaksiyonlarını, ikincil reaksiyonlar ise ara ürünlerin ayrışarak uçucu hale gelmesi reaksiyonlarını içermektedir. Bu gibi rekabetçi reaksiyonlarda elde edilen ürünlerin verim ve kalitesi biyokütle türü ve proses parametrelerine çok duyarlıdır (Zaror vd. 1982; Akhtar ve Saidina 2012). Hızlı pirolizde ürün verimi ve kalitesini etkileyen parametreler; i) biyokütle türü, ii) biyokütle PB, iii) sıcaklık, iv) ısıtma hızı, v) taşıyıcı gaz akış hızı, vi) alıkonma süresi, vii) katalizör türü ve miktarı ile viii) basınçtır. Hızlı piroliz proses parametre değerlerinin optimizasyonu, elde edilmek istenen ürünün verim ve kalitesini maksimize etmek için oldukça önemlidir (Beis vd. 2002).

2.6.1. Parçacık boyutu (PB)

Biyokütle zayıf bir ısı iletkeni olduğu için biyokütle pirolizi sırasında ısı transferi zayıftır. Bu sebeple, biyokütle PB üretilecek BV'yi etkilemektedir ve prosesteki ısı transferi problemlerini en aza indirmekte kritik öneme sahiptir (Akhtar vd. 2012; Raquel vd. 2018). Genel olarak, yüksek ısıtma hızı için daha küçük PB tercih edilmektedir. Bununla birlikte, mikroskobik parçacıklar piroliz BV'yi azaltabilir, çünkü piroliz buharının ikincil reaksiyonları için yeterli zamanın oluşması gaz verimini arttırmakta ve biyoyağ ve biochar verimlerini azaltmaktadır (Islam vd. 2010). BV'yi optimize etmek için kullanılan biyokütle PB, biyokütlenin türü ve proses parametrelerine bağlı olarak değişebilir. Genellikle hızlı pirolizde, biyokütlenin tamamen ayrıştırılabilmesi için küçük PB gerekmektedir. Literatürdeki çelişkili bilgiler ideal biyokütle PB değerinin genelleştirilmesini zorlaştırmaktadır. Ayrıca, biyokütle PB'nun küçültülmesi maliyetli olduğundan, bu ek maliyetin artan BV ile dengelenmesi göz önünde bulundurulmalıdır (Omar vd. 2011).

Bridgwater ve Peacocke (2012)'a göre, PB ısı transferini etkilemekte ve reaktör tipine bağlı olarak değişebilmektedir. Besleme özellikleri, dönen koni reaktörü için < 200 µm, akışkan yataklar için < 2 mm, aktarılmış veya dolaşımdaki akışkan yataklar için < 6 mm ve ablatif reaktörlerde 50-100 mm arasındadır. Encinar ve Uzun (2007), sabit yataklı reaktörde sırasıyla üzüm atığı, *Cynara cardunculus L.* ve soya keki pirolizinde, < 2 mm olan PB'nin ürünlerin verimini etkilemediğini bildirmiştir. Biyokütlede ısı transferinin sınırlandırılmasına yol açan sıcaklık gradyanı olmadığından, PB'nin piroliz ürün verimlerine etkisi önemsiz olduğu belirtilmiştir. Buna karşın, Shen vd. (2009), akışkan yataklı reaktörde PB'nin 1.5 mm'den 0.3 mm'ye düşürülmesiyle BV'de ağırlıkça %12-14 bir artış olduğunu gözlemişlerdir. Benzer şekilde, Kang vd. (2008), akışkan yataklı reaktörde radiana çamı pirolizinde PB'nin küçültülmesiyle BV'de bir artış olduğunu gözlemişlerdir. Raja vd. (2010) akışkan yataklı reaktörde *Jatropha* yağı kekinin pirolizinde 1.0 mm PB'de maksimum BV elde etmişlerdir.

2.6.2. Sıcaklık

Hızlı pirolizde proses sıcaklığı, reaksiyon sıcaklığı veya reaktör sıcaklığı olarak tanımlanabilir. *Piroliz sıcaklığı*, biyokütle parçacıklarının ayrıştığı ve ölçülmesi zor olan

sıcaklıktır. Reaktör sıcaklığı, reaktör duvarından ısı transfer ortamına ve biyokütle parçacıklarına ısı kaybından veya sıcaklık gradyanından dolayı reaksiyon sıcaklığından daha yüksektir. Reaktör sıcaklığının artırılması, reaksiyon sıcaklığını arttırabildiğinden, sıcaklığın nerede ölçüldüğü önemlidir (Adisak 2007). Piroliz prosesinde sıcaklığın işlevi, biyokütlenin yapısındaki kimyasal bağların ayrışması için gerekli ısıyı sağlamaktır. Sıcaklıktaki artış BV üzerinde olumlu bir etkiye sahiptir, ancak çok yüksek sıcaklıklarda, tersi bir durum gözlenmiştir. Bunun sebebi, çok yüksek sıcaklıklarda uçucu partiküllerin ikincil reaksiyonlar sonucu çatlaması sonucu daha yüksek bir gaz oluşumu gerçekleşmesidir (Isahak 2012). BV ile birlikte kalite de sıcaklıkla değişmektedir. Düşük sıcaklıklarda elde edilen biyoyağ; alkenler, alkanlar, uzun zincirli yağ asitleri, esterler, alifatik nitriller ve amidler gibi türlerden oluşmaktadır. Daha yüksek sıcaklıklar alifatik türlerin çatlamasını ve aromatiklerin oluşumunu kolaylaştırmakta, böylece daha düşük H/C oranı ve daha yüksek organik azot içerikli bir biyoyağ elde edilebilmektedir (Huang vd. 2014). Ly vd. (2015)'e göre, yüksek piroliz sıcaklıklarında üretilen biyoyağ, daha kısa alifatik hidrokarbon zincirleri ve sonraki reaksiyonlar sebebiyle daha düşük alifatik hidrokarbon verimleri ve düşük molekül ağırlıklı alkol bileşikleri, ketonlar ve türevlerini içerir. Sıcaklıktaki artışın asit ve keton verimini azalttığı ve fenol oluşumunu arttırdığı, ancak su içeriği, azotlu maddeler, eterler ve aldehidleri etkilemediği belirtilmiştir (Alvarez vd. 2014).

Literatürde birçok çalışma, yüksek BV elde etme sıcaklığının 450-550°C arasında olduğunu göstermiş, ancak bu değerlerin kullanılan biyokütle türü ve proses parametrelerine bağlı olarak değiştiği ifade edilmiştir (Tsai 2007; Angin 2013; Morali 2015; Sharma 2017; Raquel vd. 2018). Tsai vd. (2007) pirinç kabuğunun pirolizinde sıcaklığın 400°C'den 500°C'ye çıkmasıyla BV'nin %11.26'dan %35.92'ye yükseldiğini belirtmişlerdir. Bununla birlikte, 500°C'nin üzerinde verim, sıcaklık artışı ile daha düşük bir oranda artmış ve 800°C'de %40'a ulaşmıştır. Lazzari vd. (2016), mango tohumu bademinin pirolizinde 450-650°C arasında sıcaklıklar uygulamış ve maksimum BV'nin (%38.8) en yüksek sıcaklık değerinde (650°C) elde edildiğini bildirmişlerdir.

2.6.3. Isıtma hızı

Isıtma hızı, biyokütle piroliz türünü (yavaş, orta, hızlı) tanımlayan ve biyokütle ayrışmasında önemli olan bir parametredir (Raquel vd. 2018). Yüksek ısıtma hızı, biyokütlenin hızlı parçalanmasını kolaylaştırır ve daha fazla piroliz buharı ile daha az biochar üretilmesini sağlar. Kütle ve ısı transferindeki azalma ve ikincil reaksiyonları engelleyen kısa zaman süresi sebebiyle biyoyağ üretiminin yüksek ısıtma hızı ile arttığı bildirilmiştir (Akhtar vd. 2012).

Salehi vd. (2009), talaşın pirolizinde ısıtma hızının 500 °C/dk'dan 700 °C/dk'ya artmasıyla biochar veriminin %8 oranında arttığını, ancak BV'de önemli bir değişiklik olmadığını belirtmişlerdir. Benzer şekilde, pamuk tohumu keki pirolizinde, BV 5 °C/dk ısıtma hızında %26, 300 °C/dk ısıtma hızında ise %35 olarak gerçekleşmiştir. Isıtma hızının 300 °C/dk'dan 700 °C/dk'ya artmasıyla BV'de artmıştır (Ozbey vd. 2006). Sabit-yataklı reaktörde kolza biyokütlesinin pirolizinde, ısıtma hızı 100 °C/dk'dan 300 °C/dk'ya yükseltildiğinde, BV yaklaşık %58 artmış ve bu ısıtma hızının üzerinde BV'deki artış önemsiz bulunmuştur (Onay vd. 2001). Hurma taşı ve hurma çekirdeği keki pirolizinde ısıtma hızı 5 °C/dk'dan 10 °C/dk'ya yükseldiğinde, hurma taşlarından elde edilen BV düşmüştür (Razuan vd. 2010). Morali ve Sensoz (2015) gürgen kabuğunun

pirolizinde ısıtma hızını 7-50 °C/dk arasında değiştirmiş, ancak BV sabit kalmıştır. Isıtma hızının değişmesinden kaynaklanan pirolitik davranış, hammadde bileşimi ile ilişkilendirilebilir. Trigliserit malzemeler söz konusu olduğunda, yüksek bir ısıtma hızı yoğunlaşabilir buharların çatlamasına sebep olabilir.

2.6.4. Sürükleyici gaz akış hızı

Biyokütle pirolizi tipik olarak inert atmosfer altında gerçekleştirilir (Tao 2016). Piroliz prosesinin reaktif ortamı tüm ürünlerin cinsini ve bileşimini etkileyebilir. Piroliz buharlarının etrafındaki katı çevre ile etkileşimi, biochar oluşumuna yol açan ikincil ekzotermik reaksiyonlara sebep olur. Hızlı kütle transferini destekleyen reaksiyonları en aza indirmek için, vakumlu piroliz, piroliz buharının hızlı bir şekilde ortamdan uzaklaştırılması, sıcak buharın hızlı bir şekilde yoğunlaştırılması ve düşük biyokütle besleme hızı gibi piroliz şartları yararlıdır (Encinar vd. 2000). İnert gazlar (N_2 , Ar, He, su buharı) sıcak piroliz buharının hızlı bir şekilde ortamdan uzaklaştırılması için yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Piroliz çalışmalarının çoğunda ucuz olması sebebiyle N_2 kullanılmaktadır. N_2 'nin piroliz sisteminde kullanılması; piroliz buharının sistemde kalış süresini azaltır, buharın tekrar polimerizasyonunu önler ve BV'yi artırır (Uzun vd. 2006). Taşıyıcı gaz olarak N_2 'nin dışında su buharı da kullanılmaktadır. Su buharının taşıyıcı gaz olarak kullanılmasının iki temel amacı; i) sıcak piroliz buharını piroliz ortamından süpürmek (uzaklaştırmak) ve ii) biochar ve gazları reaksiyona sokarak BV'yi arttırmaktır (Minkova vd. 2001). Yakın zamanda uygulanmaya başlayan ve hidro-piroliz olarak adlandırılan bu piroliz prosesinde su buharı, reaksiyonlarda da kullanılan bir taşıyıcı gazdır. Biyokütle pirolizinde taşıyıcı gaz olarak kullanılan su buharının avantajları; i) gaz fazındaki ikincil çatlama reaksiyonlarını bir dereceye kadar önleyerek organik oksijenli ürünlerin verimini arttırması ve ii) buhar pirolizinin genellikle N_2 gazının süpürülmesine kıyasla biyoyağ üretimi için daha uygun olmasıdır (Putun vd. 2008). Su buharı akış hızı, verim dışında biyoyağın kalitesini de etkilemektedir. Su buharı hem katrandan hem de gaz ürünlerinden suda çözünür bileşenleri uzaklaştırır, böylece istenmeyen ürünlerin oluşumunu azaltır. Piroliz sırasında alifatik ve aromatik hidrokarbonlar ile asfaltenlerin hacmi artarken, daha yüksek buhar akış hızlarında polar bileşiklerin oluşumu teşvik edilir. Dahası, su buharının serbest radikal oluşumunu arttırması beklenir. Bu serbest radikaller H_2S , CO, CO_2 , doymuş hidrokarbonlar ve aromatik bileşikler gibi farklı son bileşikler oluştururlar (Akhtar 2012).

Literatürde BV'nin, taşıyıcı gaz akış hızından etkilenmediği varsayılmaktadır. Taşıyıcı gaz akışı, hızlı pirolizden elde edilen sıvı yağ üretimi için ikincil parametre olarak kabul edilebilir. Açıkgöz vd. (2004) N_2 akış hızını 50 cm^3/dk 'dan 100 cm^3/dk 'ya arttırdıklarında, BV'nin %3 arttığını gözlemişlerdir. Demiral ve Ensoz (2006) 50-150 cm^3/dk aralığında değişen N_2 akış hızı ile BV'nin sadece %3.3 arttığını bulmuşlardır. Benzer şekilde, 50 mL/dk N_2 akış hızında 200 mL/dk'ya kıyasla BV sadece %3 artmış, çok yüksek miktardaki taşıyıcı gaz akışında ise toplam BV düşmüştür. Genellikle düşük taşıyıcı gaz akış hızı, maksimum BV'yi sağlamak için yeterlidir (Putun vd. 2007). Bunun muhtemel sebebi, yüksek taşıyıcı gaz akış hızının gaz verimini desteklemesidir. Yüksek taşıyıcı gaz akış hızında, uçucu maddeler sistemi etkin bir yoğunlaşma olmadan terk eder ve bu da gaz oluşumuna sebep olur (Angin 2008). Pirinç samanının hızlı pirolizinde taşıyıcı gaz olarak kullanılan N_2 ve su buharının etkilerinin karşılaştırıldığı bir çalışmada, su buharı pirolizi, N_2 pirolizden %5.63 daha fazla biyoyağ üretmiştir. Daha yüksek su

buharı akış hızı ($2.7 \text{ cm}^3/\text{s}$) ise, düşük akış hızına ($0.6 \text{ cm}^3/\text{s}$) kıyasla biochar ve gazların oluşumunu azaltmıştır (Putun vd. 2007).

2.6.5. Reaksiyon süresi

Reaksiyon süresi, biyokütlenin belirtilen piroliz sıcaklığında bekletildiği süredir. Bir proseste istenen sonucu elde edebilmek için reaksiyon süresi yeterli olmalıdır. Daha uzun reaksiyon süresi, daha düşük bir BV'ye sebep olan karbonizasyon, gazlaştırma ve termal çatlama gibi piroliz buharının ikincil reaksiyonlarının gerçekleşmesine sebep olabilir (Demirbas 2007; Razuan vd. 2010). Bununla birlikte, reaksiyon süresi reaktör tasarımı aşaması için çok önemlidir (Raquel 2018).

Pirinç kabuğunun sabit-yataklı hızlı piroliz sisteminde pirolizinde, reaksiyon süresi 1 dk'dan 2 dk'ya çıkarıldığında, BV'nin arttığı gözlenmiştir, ancak daha uzun reaksiyon sürelerinde bir miktar düştüğü görülmüştür (Tsai vd. 2007). Benzer şekilde, aynı davranış şeker kamışı küspesi, pirinç sapı ve hindistan cevizi kabuğu pirolizinde de gözlenmiştir (Tsai vd. 2006). Antepfıstığı kabuğunun pirolizinde BV, 10 dk'da %52.96, 20 dk'da ise %53.08 olarak gerçekleşmiştir. Daha yüksek reaksiyon süresi değerlerinde BV sürekli azalmış ve 50 dk'da %50.13'e düşmüştür (Açıkalın vd. 2012). reaksiyon süresinin 30 dk'dan 60 dk'ya artmasıyla BV de sürekli bir artış göstermiş, ancak 60 dk'dan sonra, BV sabit kalmıştır. Bununla birlikte, reaksiyon süresi ne kadar uzun olursa, prosesin maliyeti de o kadar artar (Abnisa vd. 2011).

2.6.6. Basınç

Son yıllarda piroliz konusunda yapılan çalışmalar, reaktör içindeki basıncın ürün verimini etkilediğini ortaya koymuştur. Piroliz, ortam basıncından daha yüksek bir basınçta gerçekleştiğinde, biochar veriminin arttığı gözlenmiştir (Manoj vd. 2016). Basıncıdaki artış alıkonma süresini uzatır ve karbon üzerindeki buharın ayrışması sonucu ikincil karbon oluşumuna ve dolayısıyla biochar oluşumuna katkı sağlar (Antal vd. 2000). Katran oluşumuna yol açan uçucu maddelerin biyokütlerde mevcut olması durumunda, basıncı artırarak veya ısıtma hızını azaltarak biochar oluşumunun arttırılabileceği görülmüştür (Antal ve Mark 1990). Benzer şekilde, basıncın artmasıyla biochar oluşumunun da arttığı bildirilmiştir (Manyà 2013, Antal 2000). Biyokütleye yüksek basınç altında piroliz uygulandığında, biyokütle içerisindeki karbon içeriği yükselir, bu da karbonhidratların enerji yoğunluğunun (birim hacim başına enerji) arttığını anlamına gelir (Manoj vd. 2016).

2.6.7. Katalizör

Katalizörün varlığı katı, sıvı ve gaz fazlardaki piroliz ürünlerinin dağılımını etkiler. Ham biyokütlenin külünde metallerin bulunması, biochar oluşumunu kısmen ortadan kaldırmaktadır. Benzer etki, asidik ve bazik katalizörlerin varlığında da görülmektedir. Piroliz çalışmalarında kullanılan katalizörler iki gruba ayrılabilir. Bunlar; i) pirolizden önce biyokütleye karıştırılan katalizörler, ve ii) biyokütle ile karıştırılmayan, piroliz reaktöründe biyokütle yatağının altında yer alan katalizörlerdir (Tripathi vd. 2016). Pirolizden önce biyokütleye katalizörlerin karıştırılması, ıslak emprenye etme veya normal kuru karıştırma şeklinde olabilir. Biyokütle oldukça heterojen bir yapıya sahip olduğundan, herhangi bir katalizörün ürün verimi ve kalitesi üzerindeki etkilerini

ortaya koymak zordur. Bununla birlikte, literatür verilerine dayanarak, genel asidik katalizörlerin biochar verimini arttırdığı ve katran oluşumunu azalttığı, bazik katalizörlerin ise genellikle biochar veriminde bir azalmaya sebep olduğu söylenebilir.

Birkaç katalizörün biyoyağ ve gaz verimini düşürerek biochar verimini arttırdığı, diğer birkaç katalizörün ise sadece BV'yi arttırdığı bulunmuştur. Bazen kül gibi biyokütlenin kendi bileşenleri de (Ca, Mg, K gibi metaller) katalizör rolünü oynayabilir (Samolada vd 2000). Son zamanlarda, ZSM-5, MgO, NiO, alümina ve Al-MCM-41 gibi birçok katalizör çalışılmıştır (Stefanidis 2011). Biochar verimi Al_2O_3 ve Na_2CO_3 'e kıyasla en çok ZSM-5 katalizöründe artmıştır (Smets vd 2013).

2.7. Piroliz Ürünlerinin Dağılımı

Piroliz, büyük kompleks moleküllerin küçük moleküllere parçalanması olup, üç ana ürün oluşmaktadır; katı (biochar) sıvı (biyoyağ) ve gazlar (H_2 , CO, CO_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_6 , C_3H_8 , vb.) (Basu 2013). Piroliz ürünlerinin dağılımına etki eden üç temel parametre; i) piroliz reaktörünün tasarımı, ii) biyokütlenin fiziksel ve kimyasal özellikleri (türü, PB bileşenleri) ve iii) piroliz proses parametreleri (ısıtma hızı, taşıyıcı gaz akış hızı, RS, alıkonma süresi). Bunların yanı sıra, katran ve diğer ürünlerin verimleri; basınca, taşıyıcı gaz türü ile katalizörün türü ve miktarına bağlıdır. Piroliz son sıcaklığı ve ısıtma hızını değiştirerek; biochar, biyoyağ ve gazların nispi verimlerini kontrol etmek mümkündür. Hızlı piroliz ürünleri, ağırlıkça %60-75 biyoyağ, %15-25 biochar ve %10-20 gazlardır. Hızlı pirolizi özellikle, biyoyağ üretiminde tercih edilen bir yöntem haline getirmektedir (Basu 2013; Wang ve Luo 2017).

2.7.1. Biyoyağ

Biyoyağ, biyokütlenin pirolizinden elde edilen, yüksek oranda su ve oksijen içeren, serbestçe-akan ve koyu-kahverenkli organik bir sıvıdır. Biyoyağdaki yüksek azot içeriği, koyu renge sebep olabilir (Bridgwater 2011). Bu sıvı, termodinamik dengenin ürünü olmayıp, piroliz buharının hızlı bir şekilde soğutulması ile elde edilmektedir. Ayrıca, biyoyağ reaktörden sürüklenilecek kadar küçük bir sıvı damlasının bir parçası olarak geçebilen selüloz, hemiselüloz veya lignin parçalarını içerebilir (Dhyani vd. 2018). Biyoyağ hem organik hem de inorganik bileşikler içerir. Hızlı pirolizden elde edilen biyoyağ içindeki tipik bileşenler; %20-25 su, %25-30 suda çözünmeyen pirolitik lignin, %5-12 organik asit, %5-10 polar olmayan hidrokarbonlar, %5-10 anhidro şekerler ve %10-25 diğer oksijenli bileşiklerdir (Hossain 2013). Biyoyağ içindeki ana bileşikler; hidroksialdehitler, hidroksiketonlar, şekerler, dehidroşekerler, karboksilik asitler ve fenolik bileşiklerdir. Nemli biyokütle ve biyoyağın depolanması sırasındaki ikincil reaksiyonların bir sonucu olarak, biyoyağ iki ayrı fazdan (sulu faz ve organik faz) oluşmaktadır. Organik faz doğrudan yakıt olarak kullanılabilir veya biyoyakıtlara (benzin, dizel, vb.) veya katma değerli kimyasallara dönüştürülebilir. Suda çözünebilen asetik asit, hidroksil, aseton ve fenol gibi bileşiklerden oluşan sulu faz doğrudan yakıt olarak kullanılamamaktadır (Zhang vd. 2005). Hızlı pirolizde elde edilen biyoyağ, yavaş pirolizden elde edilen biyoyağdan daha fazla aldehit ve keton içerir (Khor 2009; Park 2012; Hossain 2013). Fenoller ve ester bileşikleri, yavaş pirolizden elde edilen biyoyağda hızlı pirolizdeki biyoyağdan daha fazla bulunur ve esterler biyoyağın biyodizel ile karışmasına yardımcı olabilir (Zhang vd. 2007; Hossain 2013).

Heterojen bir yapıya sahip olan biyokütlenin hammadde olarak kullanılması ve piroliz proses parametrelerinin farklı konfigürasyonları elde edilecek biyoyağın özelliklerini önemli derecede etkilemektedir. Oldukça karmaşık bir yapıya sahip olan biyoyağın birçok özelliği vardır ve bu özellikler aşağıda açıklanmıştır. Biyoyağın bazı özelliklerinin fosil yakıtlar ile karşılaştırılması Çizelge 2.7’de görülmektedir.

Çizelge 2.7. Biyoyağ ve fosil yakıt özelliklerinin karşılaştırılması (Abba 2011)

Fiziksel Özellik	Biyoyağ	Fosil yakıt
Su içeriği (%)	15-30	0.1
pH	2.5	(-)
Yoğunluk (g/cm ³)	1.2	0.94
Elementel bileşim (%)		
Karbon	54-58	85
Hidrojen	5.5-7.0	11
Oksijen	35-40	1.0
Azot	0-0.2	0.3
HHV (MJ/kg)	16-19	40
Viskozite (50°C’de) cm ² /s	40-100	180
Katı maddeler (ağırlık %)	0.2-1	1

Su içeriği: Biyoyağdaki su biyokütlenin yapısından ve kimyasal reaksiyonlardan kaynaklanmaktadır. Biyoyağın su içeriği, biyokütlenin nem içeriğine bağlı olarak ağırlıkça %15-30 kadar olabilir ve Karl-Fischer Titrasyonu ile ölçülür. Su, biyoyağın ısı değerini düşürmesine karşın, viskozitesini azaltarak akışkanlığının artmasına yardımcı olması açısından faydalıdır. Ayrıca, su içeriği alev sıcaklığını düşürerek azot oksit (NO_x) emisyonlarını azaltmaya yardımcı olur. Yerel sıcaklık ve buharlaşma oranlarını etkilediğinden, yüksek su içeriği sıkıştırma-yanmalı (dizel) motorlarda tutuşma için elverişli değildir. Yakıttaki su, ateşleme süresinin gecikmesine sebep olmaktadır. Ayrıca, yüksek su içeriği yakıt besleme sistemlerinde ve enjektörlerde korozyona sebep olabilir. Biyoyağdaki su homojen bir şekilde dağıldığından, kurutma işlemi ile giderilmesi zordur.

Viskozite: Viskozite, iç akışa karşı olan direncin bir ölçüsüdür. Biyoyağın viskozitesi dizel yakıtla kıyasla çok yüksektir ve 25-1000 cm²/s aralığında geniş ölçüde değişir. Viskozite, yakıt besleme ve enjeksiyon sistemlerinin tasarım ve çalışmasının önemli bir parametresidir. Biyoyağ suda daha fazla çözünen bileşikler içeriyorsa viskozite azalır. Alkol ilavesi viskoziteyi azaltmaya yardımcı olur. Sert odundan elde edilen biyoyağa %5’lik bir metanol ilavesinin, viskoziteyi %35 oranında azalttığı bildirilmiştir. Viskozite sıcaklık ile ters orantılı olup, ön ısıtma ile azaltılabilir. Biyoyağ yapısındaki oksijenli bileşiklerden dolayı kararsız olduğundan, zamanla çeşitli reaksiyonlar sonucu oluşan daha büyük moleküller biyoyağın viskozitesini arttırmaktadır.

Asitlik ve katı madde içeriği: Biyoyağ, asidik ve formik asitler gibi karboksilik asitler içerdiğinden, düşük pH değerlerine (2-4) yol açmaktadır. Asitlik sıcaklık ile artma eğiliminde ve korozyona sebep olduğundan, biyoyağı işlemek ve kullanmak için malzeme seçimi sorun olabilmektedir. Kabul edilebilir malzemeler; 300 seri paslanmaz çelik, yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) ve florlu HDPE’dir. Biyoyağın içindeki ince

biochar partikülleri ve kül gibi bazı katı maddeler, motorun enjektörlerinde koklaşmaya ve korozyona sebep olmaktadır. Katı madde içeriği, bir metanol-diklorometan karışımında çözünmeyen kalıntı olarak ölçülebilir ve tipik olarak %0.1-1 aralığındadır. Ayrıca, katı maddeler yüksek partikül madde (PM) emisyonlarına yol açar. Biyoyağın içinde az miktarda bulunan alkali veya ağır metaller diğer bileşikler ile etkileşime girdiğinde yakma sisteminde korozyon meydana gelmektedir.

Isıl değer: Bir yakıtın ısı değeri kimyasal bileşimi ve yoğunluğuna bağlıdır. Sadece karbon ve hidrojene sahip (hidrokarbon) yakıtlar daha yüksek ısı değere sahip olma eğilimindedir. Biyoyağ önemli miktarda oksijenli bileşikler içerdiğinden, ısı değeri dizel yakıtın ısı değerinin %40-50'si kadardır. Bununla birlikte, dizel ve biyoyağın stokiyometrik karışımlarında, dizel ve biyoyağın ısı değerleri neredeyse aynı, ancak stokiyometrik hava/yakıt oranı farklıdır. Dizel ve biyoyağın stokiyometrik karışımına dayanan alt ısı değeri (LHV), 2.79 MJ/kg (dizel) 2.28 MJ/kg (biyoyağ); biyoyağ ve dizel yakıt için stokiyometrik hava/yakıt oranları sırasıyla 6.45 ve 14.5'tir.

Yoğunluk: Biyoyağın yoğunluğu ($1.15-1.25 \text{ kg/m}^3$) genellikle su ve dizel yakıttan daha yüksektir. Yoğunluk, özgül enerji içeriği ve ateşleme kalitesinin bir göstergesidir. Dizel yakıtla kıyasla biyoyağın enerji içeriği hacimce %60, ağırlıkça %40 civarındadır. Literatürde yoğunluk ile NO_x emisyonu arasında bir ilişki olduğu ve yoğunluk arttıkça NO_x emisyonunun arttığı bildirilmiştir.

Elementel bileşimi: Biyoyağ içerisindeki karbon içeriği genellikle dizel yakıttan daha azdır. Karbon içeriği hızlı piroliz biyoyağında %40-60, yavaş piroliz biyoyağında ise %70-80 civarındadır. Hidrojen içeriği hızlı piroliz biyoyağında %6-8 ve yavaş piroliz biyoyağında %10-12 civarındadır. Hızlı piroliz biyoyağında oksijen içeriği, fosil yakıt ve biyodizelden çok daha yüksek %35-50 (ağırlıkça) olduğu için biyoyağ düşük enerji içeriğine sahiptir (fosil yakıtların neredeyse %50'si). Yüksek oksijen içeriği biyoyağın fosil yakıtlar ile karıştırılmasında zorluklara yol açmaktadır. Yavaş piroliz biyoyağının oksijen içeriği %10 civarındadır. Biyoyağın içerisindeki oksijenli bileşikler biyoyağı kararsız hale getirirler. Biyoyağın yapısında azot çok az miktarda bulunmakta, kükürt ise ihmal edilebilecek düzeydedir.

Kül içeriği: Kül biyoyağda bulunan inorganik maddelerden oluşur ve miktarı yakıtta mevcut olan aşındırıcı maddelerin miktarını tahmin etmede kullanılır. Külün varlığı motorda korozyona ve tepkime problemlerine sebep olabilir. Sodyum, potasyum ve vanadyum yüksek sıcaklık korozyonu ve kül birikmesinden sorumludur. Külün partikül büyüklüğü, motor enjeksiyon sistemi için genellikle kritiktir.

Karışabilirlik: Biyoyağa su eklenebilir, ancak faz ayrılmaya başlamadan önce biyoyağın ne kadar su alabileceği konusunda bir sınır vardır (yaklaşık %35). Biyoyağ metanol ve aseton gibi polar çözücüler ile karışabilirken, fosil kaynaklı yakıtlar ile karışmaz.

Damıtma: Biyoyağ tamamen buharlaştırılmaz. Biyoyağ yaklaşık 100°C'de kaynamaya başlar ve karmaşık yapısından dolayı çok farklı kaynama noktalarına sahiptir. Biyoyağ, suyun veya damıtılmış hafif fraksiyonların ayrılmasını denemek için > 100°C ısıtılırsa, orijinal sıvının yaklaşık ağırlıkça %50'si tortu ve uçucu organik bileşikler ile su içeren bir distilat üretir.

Biyoyağın farklı uygulamalarda kullanılmadan önce yukarıda bahsedilen istenmeyen özelliklerinin farklı iyileştirme (upgrading) yöntemleri ile giderilmesi gerekmektedir (Bridgwater 2012).

2.7.2. Biochar

Biochar, odun kömürü veya char, karbonlu biyokütlenin pirolizinden sonra geriye kalan ve karbon bakımından zengin bir katıdır. Biocharın kullanım alanları; i) düşük dereceli yakıt, ii) toprak katkı maddesi, iii) atıksularda ağır metal gideriminde adsorban, iv) çeşitli malzemelerin üretiminde hammadde, v) karbon tutma ve vi) küresel ısınma ve iklim değişikliğini azaltmadır. Pirinç tarlalarının iyileştirilmesinde pirinç kabuğundan elde edilen biochar Asya'da yüzlerce yıldan beri yaygın bir şekilde uygulanmaktadır (Steiner 2008). Toprağa uygulanan biochar topraktan uzaklaştırılan karbon, azot ve diğer bitki besin maddeleri ile suyun toprakta tutulmasını sağlamaktadır. Biochar içindeki karbon, toprak ortamında oldukça karardır ve binlerce yıl toprakta kalabilmektedir (Laid 2008; Dhyani vd. 2018). Mollinedo vd. (2015) biocharın farklı toprakların su tutma kapasitesine etkilerini araştırdıkları çalışmada, biochar uygulaması, biochar içermeyen toprağa kıyasla toprağın su tutma kapasitesini %25'e varan oranda arttırmıştır. Biocharın yüksek bir yüzey alanına sahip olması, hem toprakta su ve besin maddelerini tutmasını hem de atıksulardan ağır metal iyonlarının gideriminde iyi bir adsorban olmasını sağlamaktadır. Ayrıca, biochar piroliz prosesinde enerji ihtiyacını karşılamak için yakıt olarak da kullanılmaktadır. Biocharın ısı değeri (~32 MJ/kg), biyokütle veya biyokütleden elde edilen biyoyağın ısı değerinden daha yüksektir (Diebold ve Bridgwater 1997; Basu 2013).

2.7.3. Gazlar

Piroliz reaksiyonunun yoğunlaşamayan ürünleri olan gazlar; H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_6 , C_3H_8 'dır (Basu 2010; Dhyani ve Bhaskar 2018). Bridgwater (2013) yüksek sıcaklık ve uzun alıkonma süresinin biyokütlenin gaza dönüşüm verimini arttırmada en iyi proses şartları olduğunu belirtmiştir. Park vd. (2012) yabani kamışın $520^\circ C$ 'de pirolizinden %56.08 CO_2 ve %28.56 CO elde etmişlerdir. Elde edilen gazların ısı değeri 10.85 MJ/kg'dır. Yang vd. (2007) gaz halindeki ürünlerin bileşiminin biyokütle bileşimine bağlı olduğunu ifade etmişlerdir. Yüksek karboksil içeriği olan hemiselüloz, yüksek CO_2 verimi sağlar. Selüloz, temel olarak karbonil ve karboksilin termal parçalanmasına atfedilen daha yüksek bir CO verimine sahiptir. Aromatik halka ve metoksil fonksiyonel grupların varlığında ligninin pirolizi, çok daha fazla H_2 ve CH_4 üretmektedir. Yoğunlaşamayan gazlar (YG), akışkanlaşmayı arttırmak için reaktöre tekrar geri beslenebilir veya büyük ölçekli işlemler için proses ısısı sağlamak üzere yakılabilir. Mante vd. (2012) hibrit kavağın katalitik pirolizinde YG'nin geri beslenmesinin etkisini çalışmışlar ve geri beslemenin BV'yi arttırdığını fakat biochar verimini düşürdüğünü gözlemişlerdir. ^{13}C NMR analizi, YG'nin geri beslenmesinin aromatik fraksiyonları arttırdığını fakat metoksi, karboksilik ve şeker fraksiyonlarını azalttığını göstermiştir. YG'nin geri beslenmesi, biyoyağın daha yüksek ısı değeri ve pH fakat daha düşük viskozite, oksijen içeriği ve yoğunluğa sahip olmasına sebep olmuştur.

2.8. Cevap Yüzey Yöntemi (CYY)

Cevap Yüzey Yöntemi (CYY), “Denemelerin Optimum Koşullara Ulaşması” ismi ile 1951 yılında Box ve Wilson tarafından geliştirilmiş ve tanımlanmıştır. Box ve Wilson mümkün olan en az sayıda gözlem değeri ile cevap yüzeyi üzerinde bağımlı değişkenin maksimum noktasına ulaşılmasını amaçlayan deneme düzenini ortaya koymuşlardır (Öneya ve Samanlı 2016). Deney tasarımı yöntemlerinden biri olan CYY’de, ürün özelliklerini optimuma ulaştıracak değişken değerleri tespit edilmektedir (Öztürk vd. 2012). CYY, bazı bağımsız değişkenlerin cevap değişkeni üzerindeki etkisini ortaya koymak ve bağımsız değişken değerlerinin kombinasyonları arasında cevap değişkenini maksimum (veya minimum) yapan değeri (değerleri) bulmak amacıyla kullanılır. Bu yöntem, cevap ve bağımsız değişkenler arasındaki ilişkinin tanımlanması için kullanılan bir dizi matematiksel ve istatistiksel teknikten oluşmaktadır. Bu teknikler işlemdeki bağımsız değişkenlerin (etkenlerin) tek başına veya kombinasyonlu olarak cevap üzerindeki etkilerini araştırır. CYY’de ilk adım cevap değişkeni üzerinde etkisi olduğu düşünülen etkenleri, yani bağımsız değişkenleri, belirlemektir. Bu adımdan sonra, CYY’de deney tasarımı, regresyon modelleme ve optimizasyon teknikleri içiçe kullanılır (Baş ve Boyacı 2007; Baş 2010).

Modern anlamda CYY’nin temelleri Box ve Wilson tarafından atılmıştır. CYY’ne Box ve Wilson’ın katkıları Myers ve arkadaşları tarafından,

- Deney tasarımlarının CYY’nin içine alınması,
- Optimum noktaların belirlenmesi ve değişik deney tasarımlarına ilişkin performans karşılaştırma fikrinin ortaya atılması,
- Optimizasyon tekniklerinin CYY’nin içine alınması ve en iyi noktaların bulunmasında en hızlı çıkış yönteminin benimsenmesi ve
- Merkezsel bireşik tasarımların istatistik literatürüne kazandırılması

olarak özetlenmiştir (Myers vd. 1981). En çok kullanılan CYY tasarım yöntemleri; “MKT -Merkezi Kompozit Tasarımı” ve “BBT - Box-Behnken Tasarımı”dır (Erdoğan 2007).

2.9. Literatür Taraması

Farklı termogravimetrik analiz (TGA) şartlarında farklı kinetik modeller kullanılarak farklı biyokütlelerin ısı davranışları ve piroliz kinetikleri literatürde yoğun bir şekilde çalışılmıştır. Hu vd. (2015) TGA ile *Hydrilla verticillata* biyokütlesinin piroliz kinetiğini incelemişler ve onun piroliz davranışının iki bağımsız aşamaya ayrılabilceğini göstermişlerdir. Aşama I kinetiği dağıtılmış aktivasyon enerji modeli (DAEM), Aşama II kinetiği ise dengeleme etkisi ve master-parcel yöntemi ile izo-dönüşümsel yöntem kullanılarak incelenmiş ve aktivasyon enerjileri birinci ve ikinci aşamalar için sırasıyla 92.39-506.17 ve 190.42-222.48 kJ/mol arasında değişmiştir. İslam vd. (2016) Karanj (*Pongamia pinnata*) meyve kabuklarının hidrotermal karbonizasyonundan üretilen biocharın yakma kinetiğini farklı ısıtma hızlarında (5, 10, 20 °C/dk) TGA uygulanarak incelemişler ve yakma kinetiği parametre değerlerini 0.1’den 0.8’e dönüşüm oranı (α) için KAS modeli kullanarak, aktivasyon enerjisini sırasıyla 114 ve 67 kJ/mol olarak bulunmuştur. Huang vd. (2016) soya fasulyesi samanının piroliz kinetiğini TGA ile farklı ısıtma hızlarında (5, 10, 20, 30 K/dk) çalışmışlar ve KAS ve OFW kinetik modelleri ile

hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri sırasıyla 154.15 ve 156.22 kJ/mol olarak belirlenmiştir. Zanatta vd. (2016) şeker kamışı küspesi ve manyok küspesinin piroliz kinetiğini incelemişlerdir. Şeker kamışı küspesinin pirolizi 270-480°C sıcaklık aralığında %85.23 ortalama bir verimle gerçekleşirken, manyok küspesi pirolizi 270-540°C sıcaklık aralığında %98.85 ortalama bir verim ile gerçekleşmiştir. Şeker kamışı küspesi manyok küspesi için FWO yöntemi ile aktivasyon enerjisi sırasıyla 126.62-148.80 ve 157.64-227.74 kJ/mol, KAS yöntemi ile 124.54 ve 144.31 kJ/mol olarak elde edilmiştir.

Ahmad vd. (2017) *Eulaliopsis binata*'nın TGA ile piroliz kinetiğini üç farklı ısıtma hızında (10, 30, 50 K/dk) incelemiş ve TGA verilerini FWO ve KAS modelleri ile modellemişlerdir. Aktivasyon enerjisi FWO ve KAS modelleri için sırasıyla ortalama 189.54 ve 189.60 kJ/mol olarak belirlenmiştir. Chandrasekaran vd. (2017) *Prosopis juliflora*'nın piroliz kinetiğini farklı ısıtma hızlarında (2, 5, 10, 15, 20, 25 °C/dk) TGA ile araştırmışlar ve aktivasyon enerjisini KAS, OFW ve Friedman modelleri ile sırasıyla 164.6, 204, 203.2, and 219.3 kJ/mol, olarak bulmuşlardır. Mehmood vd. (2017) deve çimenlerinin (*Cymbopogon schoenanthus*) piroliz kinetiğini TGA ile çalışmışlar ve aktivasyon enerjisini KAS ve FWO modelleri ile sırasıyla 84-193 ve 96-192 kJ/mol olarak hesaplamışlardır. Ahmad vd. (2018) *Wolffia arriza*'nın piroliz kinetiğini TGA ile araştırmış ve aktivasyon enerjisini KAS ve FWO modelleri için sırasıyla ortalama 168.35 ve 170.37 kJ/mol olarak hesaplamışlardır. Mishra ve Mohanty (2018) atık talaş biyokütlesinin piroliz kinetiğini TGA ile incelemişler ve aktivasyon enerjisini KAS, OFW, Friedman, Coats-Redfern ve DAEM modelleri hesaplamışlardır. Fong vd. (2019) *Chlorella vulgaris* biyokütlesinin katalitik (HZSM-5) piroliz kinetiğini TGA ile çalışmışlar aktivasyon enerjisini FWO, KAS, Starink ve Vyazovkin modelleri için sırasıyla 156.16, 145.26, 138.81 ve 133.26 kJ/mol olarak bulmuşlardır. Rony vd. (2019) *Zea mays* biyokütlesinin piroliz kinetiği ve termodinamiği, aktivasyon enerjisi, Gibbs enerjisi, Arrhenius parametresi (A), entalpi ve entropi değerlerini TGA verilerini kullanarak hesaplamışlardır. Tahir vd. (2019) muz kabuğunun piroliz kinetiğini farklı ısıtma hızlarında (10, 20, 30, 40 °C/dk) TGA ile incelemişler ve TGA verilerini Friedman, KAS ve FWO ile modelleyerek aktivasyon enerjisi hesaplamışlardır.

Biyoyağ veya biochar gibi piroliz ürünlerinin verimlerini maksimize etmek için hızlı piroliz proses parametre (RS, PB, ısıtma hızı, AGAH, alıkonma süresi, vb.) değerlerinin CYY'inde MKT veya BBT tasarım yöntemleri kullanılarak optimize edilmesine ilişkin literatürde çok sayıda çalışma mevcuttur. Heo vd. (2010) laboratuvar ölçekli akışkan yataklı hızlı piroliz sisteminde farklı proses şartlarında (350-550°C, 0.3-1.3 mm, taşıyıcı gaz akış hızı, besleme hızı) *Miscanthus* biyokütlesini çalışmışlar. Piroliz sıcaklığının 450°C'de BV'ni (%69.2) maksimize ettiği ve biyoyağ kalitesi (fenoller ve oksijenli bileşikler en fazla) üzerinde de en etkili bir parametre olduğunu, ayrıca su içeriğinin %34.5 olduğunu bildirmişlerdir. Abnisa vd. (2011) çeşitli hızlı piroliz proses parametrelerinin (RS, AGAH, PB,) palmye kabuğu atıklarının biyoyağ verimi üzerindeki etkilerini sabit-yataklı reaktör sisteminde araştırmışlardır. Ayrıca, hızlı piroliz proses parametrelerinin optimum değerlerini belirlemek amacıyla, CYY'inde MKT kullanılmıştır. BV optimum şartlarda (500°C, AGAH: 200 cm³/dk, PB: 2 mm, RS: 60 dk) ağırlıkça %46.40 olarak bulunmuştur. Kılıç vd. (2014) *Euphorbia rigida*'danın hızlı piroliz proses parametrelerini (RS, ısıtma hızı, AGAH) yüksek BV eldesi için optimize etmek amacıyla CYY'inde MKT kullanmışlardır. Optimum proses şartlarında (600°C, 200 °C/dk, 100 mL/dk) BV %35.30 olarak elde edilmiştir. Talaş biyokütlesinin rafineri

yağlı çamur ile eş-pirolizi sabit-yataklı reaktörde gerçekleştirilmiştir. Eş-piroliz proses parametrelerini (talaş besleme yüzdesi, RS, ısıtma hızı) biyoyağ ve biochar verimleri için optimize etmek amacıyla CYY uygulanmıştır. Hammaddede talaş yüzdesinin artmasıyla biyoyağ ve biochar verimlerinin arttığı ve ısıtma hızı ve talaş yüzdesi ile ısıtma hızı ve sıcaklık arasındaki etkileşlerin BV'yi etkilediği ifade edilmiştir (Hu vd. 2017).

Hossain vd. (2017) palmiye atığının mikrodalga pirolizinden maksimum H₂ ve biochar verimi için optimize edilmiş parametre (RS, mikrodalga gücü, AGAH) değerlerini belirlemek için CYY'nde MKT kullanmışlardır. Maksimum H₂, biochar ve H₂ ile biochar verimleri için optimize edilmiş üç parametrenin birlikte kullanılması önerilmiştir. Mohammed vd. (2017) yer fıstığı (bambara) kabuğunun ilk defa kapsamlı termokimyasal analizini araştırmışlardır. Bu kapsamda, farklı ısıtma hızlarında (10, 15, 20 °C/dk) TGA yöntemiyle piroliz kinetiğini ve piroliz proses parametrelerini (RS, ısıtma hızı, AGAH) BV elde etmek için optimize etmek amacıyla CYY'nde MKT kullanmışlardır. Optimum BV (%36.49) 600°C, 50 °C/dk ve 110 cm³/dk optimum değerlerinde kaydedilmiştir. Gupta ve Mondal (2019) sagwan talaşından yüksek biyoyağ ve biochar verimleri elde etmek için CYY'nde BBT kullanılarak hızlı piroliz proses parametrelerini (RS, AGAH, yatak yüksekliği) optimize edilmiştir. Maksimum biyoyağ ve biochar verimleri sırasıyla %48.71 ve %25.56 olarak optimum parametre değerlerinde (640°C, 180 mL/dk, 8 cm) elde edilmiştir. Kadlimatti vd. (2019) farklı mikrodalga güçlerinde gıda atıklarının pirolizini çalışmışlar ve optimize edilmiş parametre değerlerinde (450 W mikrodalga gücü, 400°C, 30 dk alıkonma süresi, 50 mL/dk) maksimum BV %30.24 olarak elde edilmiştir. Abas vd. (2018) palmiye atığından BV ve toplam fenolik içeriğini maksimize etmek için mikrodalga-destekli hızlı piroliz parametrelerini (RS, besleme miktarı, alıkonma süresi) optimize etmek amacıyla CYY'nde MKT uygulamışlardır.

Biyokütlenin katalitik pirolizi genellikle biyoyağ kalitesini ve enerji içeriğini iyileştirmek amacıyla kullanılmaktadır. Katalitik pirolizde, yüksek miktardaki oksijenli bileşikler yüksek BV ve kaliteli aromatiklerin eldesinde temel kısıttır (Behrens vd. 2017; Rahman vd. 2018). Grams vd. (2015) selüloz hızlı piroliz buharlarının iyileştirmesinde CeO₂, ZrO₂ ve CeO₂/ZrO₂ destek materyalleri üzerinde Ni katalizörünün etkisini araştırmış ve %15 CeO₂/ZrO₂ ve %20 Ni uygulaması ile en fazla olefin ve parafin, %20 Ni/ZrO₂ uygulaması ise en fazla aromatik üretirlerken, karboksilik asit fraksiyonunda önemli bir azalma görülmüştür. Nguyen vd. (2016) biyokütlenin hidro-pirolizini 500°C sıcaklık ve atmosferik basınç altında Al₂O₃ destekli Pt ve Na₂CO₃ katalizörleri ile çalışmış ve Pt-Na/Al₂O₃ katalizörünün Na₂CO₃/Al₂O₃ veya Pt/Al₂O₃ katalizörlerine kıyasla biyoyağ kalitesini etkilemediğini bildirmişlerdir. Behrens vd. (2017) farklı biyokütle bileşenleri (selüloz, guaiacol, Hinoki odun) ve katalizörler (SiO₂/Al₂O₃, ZrO₂, TiO₂, ZSM-5) arasındaki etkileşimleri daha iyi anlamak için, izole edilmiş biyokütle bileşenlerinin katalitik pirolizini gerçekleştirmişlerdir. Silikaların, levoglukozanın hidroksil grupları ile güçlü bir etkileşime sahip olduğu ve hem selüloz hem de Hinoki odun pirolizinde şekerleri önemli ölçüde azalttığı bulunmuştur. ZrO₂ ve TiO₂, Hinoki odun pirolizi ile siklopentanon ve aromatik miktarını arttırmış, ayrıca, ZSM-5 aromatik hidrokarbonları ve Hinoki odun pirolizi ile oksijenli hidrokarbonları arttırmıştır.

Rahman vd. (2018) çam ağacı talaşının pirolizinde asidik (ZSM-5) ve bazik (CaO) katalizörlerin aromatik hidrokarbon üretimi üzerindeki etkisini Py-GC/MS ile değerlendirmişler ve ZSM-5'in aromatik hidrokarbon verimini (%42.19) arttırdığını ifade

etmişlerdir. Diğer yandan, bazik CaO katalizörü aromatik hidrokarbon için seçici olmamış, fakat ZSM-5 katalizörüne kıyasla piroliz buharında yüksek deasidifikasyon reaksiyonu sağlamıştır. Che vd. (2019) iyileştirme (upgrading) çalışmasında metal oksitler (CaO, Al₂O₃, ZnO) ve ZSM-5 katalizörlerinin etkilerini incelemişlerdir. CaO karboksilik organikleri ve metoksifenollerini etkin bir şekilde uzaklaştırmış, ürün verimi 0 (sıfır) H/C oranı ve fenol bileşiklerinin varlığı ile azalmıştır. Al₂O₃ büyük molekülü metoksifenoller ve şekerler gibi 10⁹ g/mol üzerinde moleküler ağırlığa sahip oksijenli bileşiklerin çatlamasını büyük ölçüde teşvik etmiştir. Yükseltilmiş piroliz uçucularının aromatlara dönüştürülmesinde ZSM-5'in daha elverişli olduğu bulunmuştur. CaO ksilenin (%15.9), Al₂O₃ ise toluenin (%18.3) seçiciliğini arttırmıştır. En yüksek aromatik verimi saf ZSM-5'e kıyasla CaO/ZSM-5 katalizör sisteminde %6.14 oranında daha fazla elde edilmiştir. Ren vd. (2019) BTEXN (benzen, tolüen, etilbenzen, ksilen, naftalen) dahil olmak üzere hafif aromatikler elde etmek için farklı SiO₂/Al₂O₃ oranlarındaki ZSM-5 zeolitlerinin linyit pirolizinde uçucu maddeler üzerine etkisini incelemişlerdir. Yüksek Al içeren ZSM-5'in (SiO₂/Al₂O₃ = 50) muhtemelen asidik bölgelerindeki uçucuların O atomunu çıkararak BTEXN'nin (20.8 mg/g) üretiminde daha etkili olduğu gözlenmiştir. Yüksek SiO₂/Al₂O₃ oranı poliamatik eliminasyonu için elverişli bulunmuştur. Bununla birlikte, SiO₂/Al₂O₃ oranı 25 olan sentezlenmiş ZSM-5, alifatik C-C bağlarının kırılmasında daha az etkili olmuştur. SiO₂/Al₂O₃ oranının artmasıyla birlikte yüksek büyüme ve ikizlenme yapıları gözlenmiştir. Zeolitin kristal morfolojisinden bağımsız olarak, SiO₂/Al₂O₃ oranının aromatik türler üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu belirlenmiştir.

Li vd. (2020) sera atık plastik filmleri ve pirinç kabuğunun katalitik hızlı eş-pirolizi sırasında hiyerarşik bir HZSM-5/MCM-41 katalizörünün etkisini analitik bir Py-GC/MS kullanarak araştırmışlar ve maksimum hidrokarbon içeriğini 600°C'de elde etmişlerdir. Biyokütle: plastik film kütle oranı 1:1.5 olduğunda, hidrokarbon içeriği (%71.1) maksimum seviyesine ulaşmış ve bu durumun kullanılan hiyerarşik mikro-mezopozoz kompozit moleküllerden kaynaklandığı ifade edilmiştir. Nishu vd. (2020) biyoyağdaki oksijenli bileşikleri hidrokarbonlara ve daha az reaktif bileşiklere dönüştürmek için, ZSM-5'in hızlı pirolize etkisini incelenmişlerdir. ZSM-5 yüksek alifatik ve aromatik hidrokarbon ve düşük oksijenli bileşikler içeren yüksek kaliteli biyoyağ üretme potansiyeli sebebiyle büyük bir dikkat çekmiştir. Piroliz ara ürünlerinin ZSM-5 gözeneklerine nüfuz ettiği ve aktif bölgelerde katalitik çatlamaya maruz kaldığı, C-O ve C-C bağlarının kırılmasının O'ı serbest bıraktığı ve daha fazla dönüşümün aromatik hidrokarbonlar ve küçük moleküler ağırlıklı bileşikler ürettiği ortaya koyulmuştur. Ayrıca, ZSM-5'in toplam asitliği ve asit sahalarının sayısı (Bronsted ve Lewis asidi) katalitik hızlı piroliz için diğer asit katalizörlerden daha umut vericidir. Wu vd. (2020) lignin/HZSM-5'in katalitik pirolizinde NaOH katalizörü ile piroliz sıcaklığı ve NaOH/lignin oranının aromatik hidrokarbonların verimine etkisini araştırmışlar, ayrıca NaOH'a bağlı aromatik hidrokarbon oluşumunun desteklenmesinin altında yatan mekanizmayı model bileşik olarak guaiacol kullanarak incelemişlerdir. NaOH hidrojen verimini arttırmış ve metoksil gruplarını azaltmış, dolayısıyla monosiklik aromatik hidrokarbon içeriğini %54.95'ten 66.92'ye yükseltmiştir.

Gong vd. (2020) katalizörsüz ve katalizörlü (KCl, KOH, K₂CO₃, Al₂O₃, CaO, MgO, biochar) şartlarda mikroalglerin piroliz özelliklerini termal analizörü ve tüp fırın reaktörü kullanılarak değerlendirilmiş ve BV'yi artırma etkisi sırasıyla biochar > Al₂O₃

> CaO > K₂CO₃ > MgO > KCl > KOH olarak gerçekleşmiştir. Katalizör ilavesi piroliz ürünlerinde ağır metallerin potansiyel ekolojik riskini ve piroliz gazındaki CO₂ içeriğini azaltabilir, ayrıca CO ve hidrokarbon içeriğini arttırabilir. KCl, MgO ve Al₂O₃ ilavesi biyoyağdaki benzin bileşenlerinin içeriğini arttırabilir. KCl ilavesi mikroalglerin pirolizi sırasında biyoyağ ve gaz verimini ve kalitesini iyileştirmiştir. Ngo vd. (2020) fosfor modifiye karbon mikroküreler (mCM) üzerinde desteklenen Ni-Cu katalizörleri üç Ni/Cu kütle oranında hazırlamış ve Napier çimenin (*Pennisetum purpureum*) atmosferik basınç altında katalitik pirolizine uygulamışlardır. Ni-Cu/mCM katalizörleri üretilen alkil-fenollerini dört kata kadar arttırmış ve bu ürünlerin, yüksek oktan sayıları sebebiyle mükemmel bir benzin kaynağı olduğu görülmüştür. Aynı zamanda, alkol, ketonlar ve furanlar dahil olmak üzere biyoyağdaki istenmeyen bileşikler katalizörsüz duruma göre önemli ölçüde azalmıştır. Biyoyağın oksijen içeriği, katalizörsüz duruma kıyasla %24'e kadar azaltılmıştır. Ni-Cu/mCM katalizöründe NiO'nun varlığı, daha fazla alkil-fenol verecek şekilde alkilasyon reaksiyonunu arttırmıştır. Bhoi vd. (2020) biyokütlenin katalitik pirolizinden elde edilen biyoyağdaki hidrokarbon bileşiklerin geliştirilmesi için katalizör uygulamalarındaki son gelişmeleri incelemişlerdir. İstenmeyen bileşikler gidermek ve biyoyağdaki hidrokarbon verimini arttırmak için zeolit-bazlı katalizörler, desteklenen geçiş ve asil metal katalizörler ile metal oksit katalizörleri gibi gelişmiş katalizörlerin geliştirilmesi tasarlanmıştır. Asil metal destekli katalizörler ile asil olmayan metal katalizörlere kıyasla daha düşük miktarda oksijenli bileşik içeren biyoyağ üretilmiş, ancak maliyetleri ve erişilebilirlikleri sebebiyle asil olmayan metal destekli katalizörlerin daha yaygın kullanıldığı belirtilmiştir.

Bu çalışmada kullanılan Millet biyokütlesi ile ilgili çalışmalar daha ziyade onun gıda olarak değerlendirilmesi ile ilgilidir. Bununla birlikte, Cui vd. (2015) Millet bitkisinin bir melezi (*Pennisetum purpureum* x *Pennisetum glaucum*) olan Banagrass bitkisi ve ondan elde edilen ürünlerin karakterizasyonunu çalışmışlardır. Camelo vd. (2018) Millet bitkisinin diğer bir melezi (*Pennisetum glaucum* [L.] R. Br. x *Pennisetum purpureum* Schumacher) olan Napier grass bitkisinin piroliz ile biyoenerji potansiyeli araştırılmıştır. Reddy ve Ghatak (2018) Millet saplarından elde edilen ligninin ısıl bozunmasını TGA ile incelemişlerdir. Bu çalışmada kullanılan diğer biyokütle (Sida) ile ilgili çalışmalar genellikle geleneksel veya modern ilaç endüstrisi ile ilgilidir (Jain vd. 2011). Bununla birlikte, Katagi vd. (2015) ekstraksiyon yöntemiyle Sida tohumlarından biyodizel üretimini çalışmışlardır. Manimaran vd. (2018) Sida'nın dallarından elde edilen liflerin pirolitik ısıl davranışlarını TGA yöntemiyle incelemişlerdir.

Yukarıda verilen literatür araştırması Millet ve Sida biyokütlelerinin piroliz veya yakma proseslerindeki ısıl davranışlarının kinetik ve/veya termodinamik parametrelerinin ayrıntılı bir şekilde çalışılmadığını ortaya koymaktadır. Ayrıca, bu biyokütleler kullanılarak elde edilecek olan BV'yi maksimize etmek amacıyla piroliz proses parametre (RS, ısıtma hızı, PB, AGAH, alıkonma süresi, vb.) değerlerinin CYY'inde MKT kullanılarak optimize edilmesine yönelik herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Buna ek olarak, dolayısıyla optimize edilmiş parametre değerleri kullanılarak farklı katalizörlerin piroliz ürünlerinin dağılımı ve biyoyağ kalitesine etkilerinin araştırıldığı bir çalışmaya da rastlanmamıştır. Nijer'de bol miktarlarda bulunan ve halihazırda yeterince değerlendirilmeyen bu iki bitkinin atıklarının biyokütle termokimyasal dönüşüm yöntemlerinden biri olan hızlı piroliz yöntemi ile biyoyağ üretimi amacıyla biyokütle

hammaddesi olarak kullanılması hem atıkların bertarafı hem de atıktan enerji elde etme açılarından önemlidir.

Bu doktora tez çalışması üç aşamada gerçekleştirilmiştir. Birinci aşamada, Millet ve Sida biyokütlelerin ısı/termal davranışları ve enerji potansiyellerini belirlemek amacıyla TGA yapılmış ve FWO ve KAS modellerinde TGA verileri kullanılarak kinetik ve termodinamik parametreler belirlenmiştir. İkinci aşamada, CYY’de MKT kullanılarak hızlı piroliz proses parametreleri (PB, RS, AGAH) yüksek BV elde etmek için optimize edilmiştir. Üçüncü aşamada, optimize edilmiş hızlı piroliz proses parametre değerleri kullanılarak beş farklı katalizörün (ZSM-5, ZnO, Na₂CO₃, ZrO₂, CeO₂) hızlı piroliz ürünlerinin dağılımı ve biyoyağ kalitesi üzerine etkilerini araştırmak amacıyla katalitik hızlı piroliz deneyleri gerçekleştirilmiştir. Optimum proses şartlarında kontrol ve katalitik hızlı piroliz deneylerinden elde edilen biyoyağ numuneleri elementel ve GC-MS analizleri ile karakterize edilmiştir. Deneyler sonrasında katalizörler ve optimum şartlarda elde edilen biochar SEM/EDX ve XRD analizleri ile karakterize edilmiştir.

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Materyal

3.1.1. Millet ve Sida

Batı Afrika'nın coğrafi merkezi *Pennisetum glaucum* (L.) R. Br.) (Pearl Millet) bitkisinin kültüre alındığı yer olarak bilinmektedir (Dupuy 2017). Afrika'da insanların temel besin maddelerinden biri olan Millet, kumsal topraklarda yetişen, kurağa dayanıklı ve ilkbaharda ekilen yazlık bir bitkidir. Millet bitkisi veya inci darı, 45 ile 180 günlük bir sürede yetişen yıllık bir bitkidir. Millet bitkisi hafif ve organik madde bakımından zengin olan topraklarda yetişmektedir. İklim ve bitki çeşidine bağlı olarak ince uzun gövdesi bazen 2.5 m'ye, hatta 4.5 m'ye kadar uzayabilir. Pearl Millet diğer tahıllar kadar yağış istemeyen ve en verimsiz topraklarda bile yetişebilen bir sıcak iklim bitkisidir. Örneğin kurağa çok dayanıklı olduğu için ekim alanı Sahra Çölü'nün çevresine kadar yayılan Pearl Millet, özellikle Afrika'nın en önemli tarım bitkileri arasında yer alır (FAOSTAT 2017). Afrika ve Hindistan'ın yarı kurak tropik bölgelerinde, bir tahıl bitkisi olarak yetiştirilmektedir (FAO 2014). Nijer dünyanın en büyük Millet üreticilerinden biri olup, 2016 yılında 7 230 288 ha'lık bir alanda yapılan 3 886 079 tonluk bir üretim, Batı Afrika'daki üretimin 1/3'ünden daha fazlasını oluşturmaktadır (FAOSTAT 2017). Nijer'de yetiştiriciliği el ile yapılan Milletin hasattan sonra tarlada kalan atıklarının (genellikle saplar ve kökler) bir sonraki ekim döneminde ekimi kolaylaştırmak için tarlalardan temizlenmesi / bertaraf edilmesi gerekmektedir. Çiftçiler tarafından tarlada terk edilen bu kalıntılar, depolama alanı yetersizliğinden açık havada yakılmakta, toprak katkı maddesi olarak kullanılmakta veya hayvan yemi olarak kullanılmaktadır.

Nijer'de Sida, istilacı özelliğinden dolayı tarım ve mera alanları için tehdit oluşturan bir bitkidir. Nadas alanlarındaki kolonilerde yetişmekte, ancak dikenli yapısından dolayı hayvanlar tarafından daha az tüketilmektedir. Mera alanlarındaki varlığı ve hızlı büyümesi, hayvan yemi olarak tüketilen diğer bitki türlerinin yetişme alanlarını kısıtlamaktadır (Şekil 3.1). Hayashi vd. (2013) göre, Sida çiftçiler için toprak verimliliğinin bir göstergesi olup, Sida'nın yetiştiği yerlerde Millet bitkisi de toprak asitliği ve düşük çimlenmeye karşı toleranslı bir şekilde iyi bir verim verebilir.



Şekil 3.1. Nijer'de bir mera alanında *Sida cordifolia* bitkisinin bir görünüşü

Bu doktora tezi çalışmasında, bir yandan Nijer'de geniş alanlarda yetişen ve bol miktarda atık oluşturan Millet bitkisi, diğer yandan tarıma elverişli olmayan veya mera

alanlarında bol miktarda yetişen Sida bitkisi biyokütle kaynağı olarak kullanılmıştır. Millet ve Sida bitkileri Nijer'in Dosso İli Koré Mairoua İlçesi Garin Zaroumey Köyü yakınlarında sırasıyla tarla ve mera alanından toplanıp açık havada kurutulduktan sonra havayolu ile Türkiye'ye getirilmiştir. Akdeniz Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü Laboratuvarına gelen biyokütller (Şekil 3.2) bitki öğütme değirmeninde öğütüldükten sonra istenen biyokütle PB'nu elde etmek amacıyla elek sallama cihazı kullanarak elenmiştir. Bu amaçla, farklı açıklıklara sahip 10 elek (2000, 1700, 1500, 1000, 800, 500, 425, 212, 180, 100 μ m) kullanılmıştır. 212-180 μ m arasındaki PB ön ve bileşenler analizi için kullanılırken; < 100 μ m'lik PB elementel, TGA ve FT-IR analizleri için kullanılmıştır. Hızlı piroliz deneyleri için üç farklı PB kullanılmıştır. 1700-1500 μ m arasındaki PB 1.5 mm, 1000-800 arasındaki PB 1.0 mm ve 500-425 μ m arasındaki PB ise 0.5 mm olarak kabul edilmiştir. Nijer'den temin edilmiş olan biyokütller; doğal yöntemler ile kurutulup, öğütülüp, elendikten sonra; analizler ve hızlı piroliz deneyleri yapılmaya kadar hava sızdırmaz kaplarda muhafaza edilmiştir.



Millet



Sida

Şekil 3.2. Çalışmada kullanılan biyokütller

3.1.2. Katalizör

Bu çalışmada, Millet ve Sida biyokütllerinin hızlı piroliz ürünlerinin dağılımı ve elde edilen biyoyağ kalitesi üzerindeki etkilerini belirlemek amacıyla kullanılan katalizörler, Nanography Firması tarafından sağlanmış ve bu katalizörlerin bazı özellikleri Çizelge 3.1'de verilmiştir. Toz formunda temin edilen katalizörleri (ZnO, CeO₂, ZrO₂, Na₂CO₃) istenilen partikül boyutuna getirebilmek için yaklaşık 30 g'lık peletler elde etmek amacıyla Akdeniz Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Makine Mühendisliği Laboratuvarında Hidrolik Presleme Makinesi kullanılarak preslenmiştir. Presleme işleminde, toz formundaki 30 g katalizör 50 mm iç çapındaki dairesel silindir içerisine yerleştirildikten sonra, 200-220 birimlik basınç altında 1.5 dakika bekletilerek peletler elde edilmiştir. Elde edilen peletler ve granül formdaki ZSM-5 bir el aleti ile kesilerek veya kırılarak istenilen katalizör büyüklüğü (1-2 mm) elde edilmiştir. Herbir katalitik hızlı piroliz deneyi için 5 g katalizör kullanılmıştır.

Çizelge 3.1. Katalizör özellikleri

Katalizör	Safılık (%)	Parçacık Boyutu (nm)
Seryum Oksit (CeO ₂)	99.98	8-28
Sodyum Karbonat (Na ₂ CO ₃)	99.50	-
Çinko Oksit (ZnO)	99.99	18
Zirkonyum Oksit (ZrO ₂)	99.95	30
Zeolit (ZSM-5)*	-	-

*Özgül alan: 250 m² g⁻¹, SiO₂/Al₂O₃ molar oranı: 38-525 g

3.2. Metod

3.2.1. Biyokütle karakterizasyonu

3.2.1.1. Ön analizler

Nem tayini

Kroze, analizden önce etüve koyularak 105°C'de en az 1 saat kurutulup, desikatörde en az 30 dk soğutulur. Sonra krozenin ağırlığı (W₁) tartılıp kaydedilir. Krozeye yaklaşık 1 g numune koyulduktan sonra tartılıp (W₂) kaydedilir. Numune içeren kroze etüve koyularak 2 saat 105°C'de kurutulur. Etüvden çıkarılan numune en az 30 dk desikatörde soğutulur. Kroze soğuduktan sonra tartılıp (W₃) kaydedilir. Numunenin nem içeriği aşağıdaki eşitlik ile hesaplanmıştır (ASTM D3173-03).

$$\text{Nem (\%)} = \frac{(W_2 - W_3)}{(W_2 - W_1)} \times 100 \quad (3.1)$$

eşitlikte; W₁ krozenin ağırlığı, W₂ krozenin + numunenin ilk ağırlığı ve W₃ krozenin + numunenin etüv sonrası ağırlığını ifade etmektedir.

Kül tayini

Analizden önce kroze fırına koyularak 550°C'de en az 1 saat kurutulup, desikatörde en az 30 dk soğutulur. Krozenin ağırlığı (W₁) tartılıp kaydedilir. Krozeye yaklaşık 1 g numune koyularak tartılıp (W₂) kaydedilir. Numune içeren kroze oda sıcaklığındaki fırına yerleştirilir. Fırının ısıtma hızı 1 saatte 500°C'ye ve bu sürenin sonunda 1 saatte 750°C'ye ulaşacak şekilde ayarlanıp fırın çalıştırılır. Bu sürenin (başlangıçtan 2 saat sonra) sonunda numune içeren kroze 2 saat daha fırında 750°C'de tutulur. Başlangıçtan itibaren toplam 4 saatin sonunda numune fırından çıkarılıp desikatöre yerleştirilir. Desikatörde 1 saat soğutulduktan sonra numune ve krozenin ağırlığı (W₃) tartılıp kaydedilir. Numunenin kül içeriği aşağıdaki eşitlik ile hesaplanmıştır (ASTM D3174-02).

$$\text{Kül (\%)} = \frac{(W_3 - W_1)}{(W_2 - W_1)} \times 100 \quad (3.2)$$

eşitlikte; W₁ krozenin ağırlığı, W₂ krozenin + numunenin ilk ağırlığı ve W₃ krozenin + numunenin fırın sonrası ağırlığını ifade etmektedir.

Uçucu madde ve sabit karbon tayini

Analizden önce yüksek ısıya dayanıklı kroze ve kapağı fırına koyularak 550°C’de en az 1 saat kurutulup desikatörde soğutulur. Soğuyan krozenin ağırlığı (W_1) tartılıp kaydedilir. Krozeye yaklaşık 1 g numune koyulup tartılıp (W_2) kaydedilir. Fırının sıcaklığı 950±20°C’ye ayarlanıp çalıştırılır. Fırın ayarlanan sıcaklığa ulaştıktan sonra, hızlı bir şekilde fırının kapağı açılır ve numune içeren ağzı kapatılmış kroze maşa yardımıyla fırına yerleştirilir ve tam 7 dakika fırında tutulduktan sonra hemen maşa yardımıyla fırından çıkarılır. Fırından çıkarılan ağzı kapalı kroze ~5 dk dışarıda belli bir sıcaklığa kadar soğutulduktan (yanmayı önlemek için) sonra, desikatörde en az 30 dk soğutulduktan sonra, krozenin ve numunenin ağırlığı (W_3) tartılıp kaydedilir. Numunenin ağırlık kaybı ve uçucu madde içeriği aşağıdaki eşitlikler ile hesaplanmıştır (ASTM D3175-07).

$$\text{Ağırlık kaybı (\%)} = \frac{(W_2 - W_3)}{(W_2 - W_1)} \times 100 \quad (3.3)$$

eşitlikte; W_1 krozenin ağırlığı, W_2 krozenin + numunenin başlangıç ağırlığı ve W_3 krozenin + numunenin fırın sonrası ağırlığını ifade etmektedir.

$$\text{Uçucu madde miktarı (\%)} = \% \text{ Ağırlık kaybı} - \% \text{ Nem} \quad (3.4)$$

Sabit karbon tayini

Uçucu madde miktarı belirlendikten sonra sabit karbon miktarı aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Sabit karbon (\%)} = 100 - (\text{Nem} + \text{Kül} + \text{Uçucu Madde}) \quad (3.5)$$

3.2.1.2. Elementel analizi

Biyokütlenin karbon, hidrojen, oksijen, azot ve kükürt içeriklerinin belirlemesi amacıyla elementel analiz, İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Laboratuvarında CHNS-932 (LECO) Elementel Analiz cihazında yapılmıştır. CHNS analizi ile yüksek sıcaklıkta (1000-1100°C) yakma yoluyla numunedeki element içerikleri yüzde olarak tayin edilir. 2 mg’lık numune kalay ve gümüş kapsüller içine yerleştirilip, numune yükleme kısmına konmakta, oksijen gazına maruz kaldığı anda numune fırına düşüp kül haline dönmektedir. Bu dört elementten karbon, hidrojen ve kükürt infrared absorpsiyon dedektörü; azot ise termal iletkenlik dedektörü ile tayin edilmektedir. Oksijen miktarı ise %100’den diğer elementlerin yüzdeleri toplamı çıkarılarak farktan hesaplanmaktadır.

3.2.1.3. Bileşenler analizi

Ekstraktif madde tayini

Herbir biyokütle numunesinden yaklaşık 10 g alınıp tartılır (M_0) ve ekstraksiyon krozesi (kartuş) içine yerleştirilir. Daha sonra bu kroze Soxhlet Ekstraksiyon Cihazına yerleştirilir ve balon joje içerisine 150 mL’lik benzen-etil alkol karışımı ile kroze 6 saat süresince ekstraksiyona tabi tutulur. Ekstraksiyon sıcaklığı 10 dakikada bir sifonlama yapacak şekilde ayarlanır. Ekstraksiyondan sonra krozeden çıkarılan numune açık havada

kurumaya bırakılır. Açık havada kuruyan numune $103\pm 2^{\circ}\text{C}$ 'ye ayarlanmış etüvde çözücü uzaklaşınca kadar kurutulup tartılır (M_1). Balon joje'de kalan çözelti evaporatörde veya etüvde 60°C 'de buharlaştırılır. Ekstraktif madde miktarı yüzde (%) olarak aşağıdaki formül ile hesaplanmıştır (ASTM).

$$\text{Ekstraktif madde (\%)} = \left(\frac{M_0 - M_1}{M_0} \right) \times 100 \quad (3.6)$$

eşitlikte; M_0 numunenin başlangıçtaki ağırlığı ve M_1 numunenin ekstraksiyondan sonraki ağırlığını ifade etmektedir.

Lignin tayini

1 ± 0.1 g ekstrakte edilmiş numune 100 mL'lik beherde tartılıp (W_1) kaydedilir. Behere 15 mL soğuk (4°C) %72'lik H_2SO_4 eklenir. En az 1 dk numune tamamen ıslanana kadar karıştırılır. Numune 10 dk'da bir karıştırılarak oda sıcaklığında (20°C) 2 saat süre ile tutulup hidroliz olması sağlanır. Hidroliz işlemi sonunda numune 560 mL distile su ile yıkanarak 1 L'lik balon jojeye aktarılır. Balon joje geri soğutucu altında 4 saat ± 5 dk kaynatılır. Süre sonunda geri soğutucu bir miktar distile su ile yıkanır. Balon joje eğik pozisyonda tutularak asitte çözünmeyen kısımların çökmesi beklenir. Desikatörde bulunan 3 nolu filtre krozesinin darası tartılıp (W_2) kaydedilir. Çökeltinin karışmamasına dikkat edilerek üst sıvı filtre krozesinden süzülür. Serbest asit artıkları 500 mL sıcak su ile yıkanarak tüm kalıntı filtre krozesinden süzülür. Filtre krozesi 2 saat $103-105^{\circ}\text{C}$ 'de kurutulur. Filtre krozesi desikatörde en az 30 dk soğutulup tartılır (W_3). Numunenin asitte çözünmeyen lignin (AIL) içeriği aşağıdaki eşitlik ile hesaplanmıştır (ASTM D1106-96).

$$\text{AIL (\%)} = \frac{W_3 - W_2}{W_1 \times \frac{\text{TKM}}{100}} \times 100 \quad (3.7)$$

eşitlikte; W_1 numunenin başlangıçtaki ağırlığı, W_2 krozenin + numunenin ağırlığı, W_3 krozenin başlangıçtaki ağırlığı ve TKM numunenin % katı madde içeriğini ifade etmektedir.

Selüloz ve hemiselüloz tayini

Balon jojeye 2 ± 0.1 g ekstrakte edilmiş numune eklendikten sonra tartılıp (W_1) kaydedilir. Numuneye 100 mL asit-alkol karışımı eklenip geri soğutucu altında yavaş yavaş 1 saat kaynatılır. Kaynama süresi sonunda sıvı kısım dikkatlice katı kaybı olmayacak şekilde boşaltılır. Numuneye 50 mL asit-alkol karışımı eklenip geri soğutucu altında 2. defa yavaş yavaş 1 saat kaynatılır. Kaynama süresi sonunda sıvı kısım dikkatlice katı kaybı olmayacak şekilde boşaltılır. Numuneye tekrar 50 mL asit-alkol karışımı eklenip geri soğutucu altında 3. defa yavaş yavaş 1 saat kaynatılır. Üst sıvı faz tekrar boşaltılıp asidin tamamı giderilene kadar numune birkaç kez sıcak su ile yıkanır. Desikatörde bulunan 2 nolu filtre krozesinin darası tartılıp (W_2) kaydedilir. Balondaki numune filtre krozesinde süzülür. Birkaç defa sıcak su ile kroze yıkanır. Filtre krozesi 2 saat $103\pm 3^{\circ}\text{C}$ 'de kurutulur. Desikatörde filtre krozesi soğutulduktan sonra tartılır (W_3). Numunenin selüloz içeriği aşağıdaki eşitlik ile hesaplanmıştır (Kurschner ve Hoffer 1969).

$$\text{Selüloz (\%)} = \frac{W_3 - W_2}{W_1 \times \frac{\text{TKM}}{100}} \times 100 \quad (3.8)$$

eşitlikte; W_1 numunenin başlangıçtaki ağırlığı, W_2 krozenin + numunenin ağırlığı, W_3 krozenin başlangıçtaki ağırlığı ve TKM numunenin % katı madde içeriğini ifade etmektedir.

Hemiselüloz tayini

Hemiselüloz miktarı aşağıdaki formül ile hesaplanır.

$$\% \text{ Hemiselüloz} = \% \text{ Holoselüloz} - \% \alpha\text{-Selüloz} \quad (3.9)$$

3.2.2. Termogravimetrik analiz

Biyokütlenin TGA'sı Akdeniz Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü Laboratuvarında Pyris Series STA-8000 TGA cihazı kullanılarak yapılmıştır. Numune oda sıcaklığından 950°C'ye kadar farklı ısıtma hızlarında (10, 20, 30, 40, 50 °C/dk) taşıyıcı gaz olarak N₂ veya hava (100 mL/dk) kullanılarak ısıtılmıştır. Kütle kaybı sabitleninceye kadar 950°C sıcaklıkta beklenerek analiz sonlandırılmıştır. Elde edilen TGA verilerinden TG, DTG ve DSC eğrileri oluşturularak biyokütlenin ısıl davranışı belirlenmiştir. Kinetik ve termodinamik parametreleri hesaplamak için TGA verileri kullanılmıştır.

3.2.3. Kinetik ve termodinamik parametreler

Aktivasyon enerjisi (E_a) ve üstel faktör (A) gibi kinetik parametreler, temel hız ve Arrhenius denklemlerinin bir kombinasyonundan türetilen kinetik analiz denklemleri kullanılarak belirlenebilir. Bir katı maddenin termal ayrışma reaksiyonları için kinetik denklem aşağıdaki eşitlikte olduğu gibi dönüşüm oranına bağlı olarak ifade edilebilir.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) f(\alpha) \quad (3.10)$$

eşitlikte; α termal ayrışma sırasındaki kütle dönüşüm oranı, $d\alpha/dt$ dönüşüm hızı, t zaman, T mutlak sıcaklık, $k(T)$ sıcaklığa bağlı hız sabiti ve $f(\alpha)$ reaksiyon mekanizmasının fonksiyonunu ifade etmektedir. α aşağıdaki eşitlik ile ifade edilebilir.

$$\alpha = \left(\frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_f} \right) \quad (3.11)$$

eşitlikte; m_0 numunenin başlangıçtaki ağırlığı (mg), m_t t zamanındaki numunenin ağırlığı (mg) ve m_f reaksiyonun sonundaki numunenin son ağırlığıdır (mg). Arrhenius yasasına göre, $k(T)$ reaksiyon hız sabiti olup aşağıdaki eşitlik ile ifade edilebilir.

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3.12)$$

eşitlikte; E_a aktivasyon enerjisi (kJ/mol), A üstel veya frekans faktörü (1/s), R evrensel gaz sabitidir (8.314 J/K/mol). Dönüşüm fonksiyonu $f(\alpha)$ aşağıdaki eşitlik ile ifade edilebilir.

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (3.13)$$

eşitlikte; n reaksiyonun derecesi. $k(T)$ ve $f(\alpha)$ 'yı Eşitlik (3.10) ve $n = 1$ olduğu varsayılarak, Eşitlik (3.14) elde edilir.

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) (1 - \alpha) \quad (3.14)$$

İzotermal olmayan şartlar altında gerçekleştirilen deneyler için sabit ısıtma hızı (β) elde edilebilir $\frac{d\alpha}{dt} = \frac{d\alpha}{dT} \frac{dT}{dt} = \frac{d\alpha}{dT} \beta = \frac{d\alpha}{dT} \beta$, burada $d\alpha/dT$ (K^{-1}) α 'nın sıcaklık ile değişimidir. β ile Eşitlik (3.10) entegre edilip düzenlenirse, Eşitlik (3.15) elde edilir.

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{1}{\beta} A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) (1 - \alpha) \quad (3.15)$$

Eşitlik (3.15) başlangıç şartları $\alpha = 0$ ve $T = T_0$ ve matematiksel yeniden düzenlemelerle entegre edilirse, Eşitlik (3.16) elde edilir.

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{1 - \alpha} = ART^2/\beta E_a [1 - 2RT/E_a] \exp(-E_a/RT) \quad (3.16)$$

eşitlikte; $g(\alpha)$ dönüşümün integral fonksiyonu ve T_0 ($^{\circ}C$) deneyin başlangıç sıcaklığıdır. $2RT/E_a$ terimi 1 değerinden çok küçük olduğundan bu terim ihmal edilebilir (Coats ve Redfern 1964) ve ardından Eşitlik (3.16) Eşitlik (3.17) şekilde ifade edebilir.

$$g(\alpha) = (ART^2/\beta E_a) \exp(-E_a/RT) \quad (3.17)$$

Eşitlik (3.17) kinetik parametreleri belirlemek için izotermal olmayan katı faz ısıtılma bozunma kinetik yöntemlerinin belirlenmesini başlatacak temel eşitliktir.

Kinetik analiz için çeşitli yöntemler genel olarak model uydurma (model-fitting) ve modelsiz (model-free) olmak üzere iki temel gruba ayrılabilir (Collazzo vd. 2017). Modelsiz yaklaşım, spesifik reaksiyon modellerinin ve dönüşüm oranının bir fonksiyonu olarak kombine kinetik parametrelerin varsayılmasını gerektirmez (karşılıklı dönüşüm analizi). Kinetik parametreleri belirlemek için kullanılan yöntemlere modellenmeyen izotermal olmayan yöntemler denir ve çeşitli ısıtma hızlarında bir dizi deneysel test gerekmektedir. Bu çalışmada, biyokütlenin piroliz ve yakma prosesleri sırasında E_a 'lerini belirlemek için, Flynn-Wall-Ozawa (FWO) (Ozawa 1965, Flynn 1966) ve Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) (Akahira ve Sunose 1971, Kissinger 1957) kinetik modelleri kullanılmıştır.

FWO E_a 'yı hesaplamak için kullanılan izo-dönüşümlü modelsiz bir yöntemdir. Bu yöntemin logaritmik formu aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$\ln(\beta) = \ln\left(\frac{AE}{Rg(\alpha)}\right) - 5.331 - 1.052 \frac{E_a}{RT} \quad (3.18)$$

eşitlikte; β ısıtma hızı ($^{\circ}C/dk$), T sıcaklık ($^{\circ}C$), R evrensel gaz sabiti ve $g(\alpha)$ reaksiyon mekanizmasını temsil eder ve α 'nın belirli bir değerinde 1 olarak kabul edilmektedir. Farklı ısıtma hızlarında gerçekleştirilen bir dizi deney için $1/T$ 'ye karşı $\ln(\beta)$ 'nin grafiğinin eğiminden $(-1.052E_a/R)$ E_a hesaplanır.

KAS yöntemi aşağıdaki eşitlik ile ifade edilir.

$$\ln \left(\frac{\beta}{T^2} \right) = \ln \left(\frac{AR}{E_g(\alpha)} \right) - \frac{E_a}{RT} \quad (3.19)$$

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

A, entalpi değişimi (ΔH), entropi değişimi (ΔS) ve Gibbs serbest enerjisi değişimi (ΔG) gibi termodinamik parametreler aşağıdaki eşitlikler kullanılarak hesaplanabilir.

$$A = \beta E_a \exp (E_a/RT_m) / (RT_m^2) \quad (3.20)$$

$$\Delta H = E_a - RT \quad (3.21)$$

$$\Delta G = E_a - RT_m \ln \left(\frac{K_B T_m}{hA} \right) \quad (3.22)$$

$$\Delta S = (\Delta H - \Delta G)/T_m \quad (3.23)$$

eşitlikte; K_B Boltzmann sabiti (1.381×10^{-23} J/K), T_m maksimum ayrışmanın meydana geldiği maksimum sıcaklık (K), h Planks sabiti (6.626×10^{-34} Js) ve R evrensel gaz sabitidir.

3.2.4. Fourier Transform Infrared Rezonans (FT-IR) analizi

Biyokütlenin yapısında bulunan fonksiyonel grupların belirlenmesi amacıyla FT-IR analizi, Akdeniz Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Laboratuvarında Perkin Elmer Spectrum One FT-IR Spectrometer cihazı ile 4 cm^{-1} çözünürlük ve 16 tarama ile $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ aralığında kaydedilmiştir. Spektrumu alınacak katı numuneler önceden kurutulmuş potasyum bromür (KBr) ile %1 numune ve %99 KBr oranında karıştırılarak pellet elde edilmiştir. Az miktarda fırında kurutulmuş biyokütle numunesi (1 saat boyunca 105°C) alınmış ve 1: 100 oranında KBr tozu ile karıştırılmıştır. Spektrum grafiğinde belirgin pikler elde edebilmek için, biyokütle ve KBr'nin iyice karıştırılması önemlidir.

3.2.5. Cevap Yüzey Yöntemi

CYY ampirik modeller oluşturmak ve verilen faktörlerin ölçülen tepkileri üzerindeki etkilerini değerlendirmek için istatistiksel tasarım ve sayısal optimizasyon tekniklerinin bir kombinasyonudur. Başlangıçta, çeşitli girdi değişkenlerinin potansiyel olarak ürünün veya sürecin performans ölçülerini veya kalite özelliklerini etkilediği endüstriyel süreçlerin optimizasyonu için kullanılmıştır (Bridgwater 2012). Bu performans ölçümleri veya kalite karakteristiklerine proses cevabı, girdi değişkenlerine ise bağımsız değişkenler denir (Meyers ve Kaltschnitt 2018). Bununla birlikte, endüstriyel işlemlerin ötesinde CYY, genellikle biyoyağ üretimini en üst düzeye çıkarmak için piroliz ürünlerinin optimizasyonunda giderek daha fazla kullanılmaktadır. Abnisa vd. (2011) palmye kabuğundan biyoyağ üretimi ve daha yakın zamanda Gupta ve Mondal (2019) tarafından sagwan talaşının ürün dağılımının optimizasyonunu amacıyla CYY kullanılmıştır.

CYY'nin amacı, cevapların analizi için deneysel bir tasarım geliştirmek ve optimize edilmiş durumu ortaya koymaktır. CYY, Doehlert matrisi, merkezi kompozit tasarım (MKT) ve Box-Behnken tasarımı (BBT) gibi farklı yöntemler içermektedir. MKT en yaygın uygulanan CYY tasarımlarından biridir, çünkü minimum test sayısını önererek deneysel parametrelerin proses cevabı üzerindeki etkilerinin belirlenmesinde yararlıdır (Hossain vd 2017; Gupta ve Mondal 2019). Proses cevabını bağımsız değişkenler ile ilişkilendirmek için ikinci dereceden bir modele uyar. İkinci derece polinom denkleminin genel formu Eşitlik (3.24)'teki gibi ifade edilir.

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^n \beta_i x_i + \sum_{i=1}^n \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^n \sum_{j>1}^n \beta_{ij} x_i x_j \quad (3.24)$$

eşitlikte; y öngörülen proses cevabı; β_0 , β_i , β_{ii} ve β_{ij} sırasıyla sabit, doğrusal, karesel ve etkileşim terimleri için regresyon katsayıları; x_i ve x_j terimleri kodlanmış bağımsız faktörlerdir. Son adım, modelin yeterliliğini kontrol etmektir. Bu amaca ulaşmak için kullanılan yöntemlerden biri uyum eksikliği test etmektir. Uyumsuzluk, deneysel verileri temsil etmede model başarısızlığının bir ölçüsüdür. Model performansı, ANOVA ile model sonuçları analiz edilerek değerlendirilmektedir.

Bu tez çalışması kapsamında, CYY ve MKT kullanılarak deney tasarımı yapılırken, hızlı piroliz süreci üzerindeki etkileri sebebiyle PB, RS ve AGAH parametreleri bağımsız proses değişkenleri olarak seçilmiştir. Proses cevabı olarak ise BV seçilmiştir. Deney tasarımında üç bağımsız değişken için seçilen en düşük ve en yüksek seviyeler Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Bağımsız değişkenlerin seçilen düzeyleri

Sembol	Bağımsız Değişken	En düşük seviye (-1)	En yüksek seviye (+1)
A	parçacık boyutu (mm)	0.5	1.5
B	sıcaklık (°C)	400	600
C	azot gazı akış hızı (mL/dk)	300	700

Hızlı piroliz deneylerinin tasarımı ve istatistiksel analizi için Design Expert® (sürüm 8.7.0.1) yazılımının (Stat Ease, ABD) deneme sürümü kullanılmıştır. Program tarafından üç bağımsız değişken için 30 deney yapılması önerilmiştir. Sonuçların doğruluğunu kontrol etmek için her deney iki kez tekrarlanmıştır.

3.2.6. Hızlı piroliz deneyleri

Bu çalışmada hızlı piroliz deneyleri serbest-düşme-tüp-reaktörlü piroliz sisteminde gerçekleştirilmiştir. Sistem besleme sistemi, fırın ve yoğunlaştırma sisteminden oluşmaktadır. Besleme sistemi yaklaşık 50 cm uzunluğunda ve 2.5 cm iç çapında paslanmaz çelikten yapılmıştır. Reaktörün biyokütle yatağı ve katalizör yatağını ayrı ayrı ısıtabilmek için fırın iki kısımdan oluşmuştur (split-furnace). Fırın içerisinde çalışan reaktör 110 cm uzunluğunda ve 2.5 cm çapında kuvars camdan oluşmaktadır. Reaktörde oluşan piroliz buharını yoğunlaştırmada kullanılan yoğunlaştırma sistemi ise en az -300°C sıcaklığa dayanan kuvars cam ve onu çevreleyen aseton-sıvı azot karışımından elde edilen yaklaşık (-20)-(-30°C) sıcaklıktaki bir çözeltiyi içeren

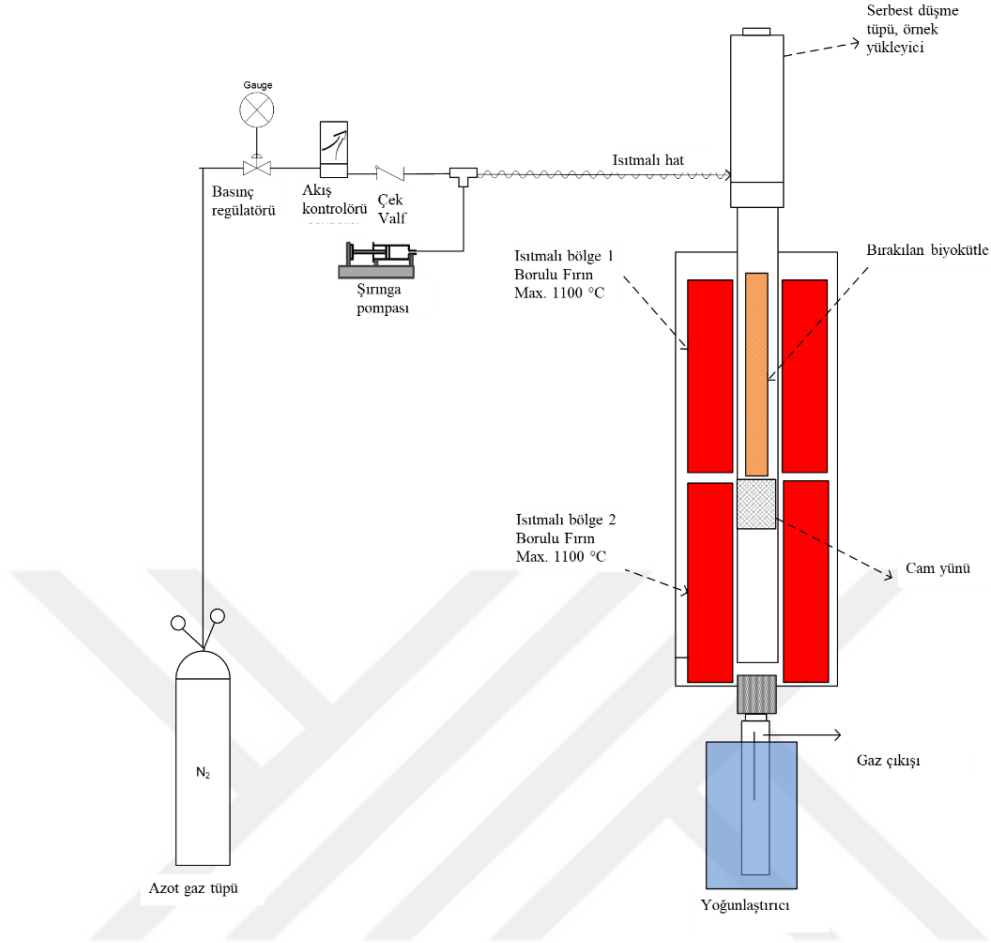
paslanmaz çelik kaptan oluşmaktadır. Ayrıca, hızlı piroliz sistemi reaktör sıcaklığını ölçen iki ısıl-çift, taşıyıcı gaz olarak kullanılan azot gazının ön ısıtma sıcaklığı ve azot gazının akış hızını ölçen kontrol sistemini içermektedir. Piroliz deneyleri sırasında, biyokütleyi reaktörde istenilen yerde tutmak için yaklaşık 10-15 cm'lik seramik yünü kullanılmıştır. Reaktör ve yoğunlaştırıcı sisteme bağlanmadan önce tartılmıştır (reaksiyondan önce reaktör (RÖR), reaksiyondan önce yoğunlaştırıcı (RÖY)). Daha sonra besleme sistemine 15 g biyokütle numunesi dökülüp, besleme sistemi ortamından oksijeni uzaklaştırmak için taşıyıcı gaz vanası açılmıştır. Deney öncesi reaktör ortamındaki oksijeni uzaklaştırmak için 150°C'ye kadar ısıtılmış olan azot gazı akışı için ilgili vana açılarak yaklaşık 5-6 dk süpürme yapılmıştır. Reaktör sıcaklığının istenen düzeye ulaşmasından sonra, besleme sisteminin alt kısmında yer alan vana açılarak biyokütle numunesinin besleme sisteminden reaktör içerisine düşmesi sağlanmıştır. Deneyin başlaması ile birlikte oluşmaya başlayan piroliz buharı da anlık olarak taşıyıcı azot gazı ile yoğunlaştırma sistemine süpürülür. Yoğunlaştırma sisteminde yaklaşık (-20)-(-30°C) sıcaklığa maruz kalan piroliz buharının yoğunlaşabilen kısmı yoğunlaşarak biyoyağa dönüşmekte, yoğunlaşamayan kısmı ise gaz olarak atmosfere verilmektedir. Her deneyde 5 dk'lık reaksiyon süresinden sonra, oluşan biyoyağı içeren yoğunlaştırıcı tartılmıştır (reaksiyondan sonra yoğunlaştırıcı (RSY)). Kapalı bir tüp içinde geri kazanılan biyoyağ reaksiyonları önlemek için buzdolabında saklanmıştır. Biochar verimini belirlemek için reaksiyon sonunda reaktör tartılmıştır (reaksiyondan sonra reaktör (RSR)).

Katalitik hızlı piroliz çalışmalarında, Millet ve Sida'nın hızlı pirolizinden maksimum BV elde etmek için daha önce optimize edilmiş olan piroliz proses parametre değerleri (400°C, 1.5 mm, 200 mL/dk) kullanılmıştır. Herbir deneyde, 1:3 katalizör: biyokütle oranı ile 5 g katalizör kullanılmıştır. Biochar, biyoyağ ve gazlar gibi ürünlerin verimleri Eşitlik (3.25, 3.26, 3.27) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Biochar (\%)} = \frac{\text{RSR} - \text{RÖR}}{15} \times 100 \quad (3.25)$$

$$\text{Biyoyağ (\%)} = \frac{\text{RSY} - \text{RÖY}}{15} \times 100 \quad (3.26)$$

$$\text{Gazlar (\%)} = 100 - (\text{Biochar} + \text{Biyoyağ}) \quad (3.27)$$



Şekil 3.3. Hızlı piroliz deney sistemi

3.2.7. Hızlı piroliz ürünlerin karakterizasyonu

3.2.7.1. Biyoyağ karakterizasyonu

Optimum proses şartlarında Millet ve Sida'nın hızlı pirolizi sırasında üretilen biyoyağ numuneleri, elementel ve Gas Chromatography-Mass Spectroscopy (GC-MS) analizleri ile karakterize edilmiştir. Elementel analiz sonuçları kullanılarak üst ısı değeri (HHV) hesaplanmıştır. GC-MS analizi Perkin Elmer Clarus 600/680 analizörü kullanılarak İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi Laboratuvarında yapılmıştır. GC-MS cihazı, toplam deney süresi 30 dk, 1.0 dk boyunca 40°C'ye ayarlanmış, 10 °C/dk ısıtma hızında sıcaklık 300°C'ye kadar yükselmiştir. Biyoyağ bileşenlerini tanımlamak için elit 5 MS kolonu (0.250 µm çap ve 30 m uzunluk) kullanılmıştır. Biyoyağ, diklorometan (DCM HPLC derecesi) ile seyreltilmiş ve bu seyreltilmiş numunenin 1.0 µL'si kolona enjekte edilmiştir. 0.6 mL/dk akış hızında taşıyıcı gaz olarak helyum kullanılmıştır. MS spektrumları farklı tutma zamanlarında toplanmış ve referans olarak NIST MS kütüphanesi kullanılarak analiz edilmiştir.

3.2.7.2. Biochar karakterizasyonu

SEM/EDX Analizi

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), çok çeşitli materyallerin ve biyolojik numunelerin yapılarının karakterizasyonunda yaygın ve çoğunlukla vazgeçilmez bir yöntem olmuştur. Yaklaşık 50 yıldır yaygın bir şekilde kullanılmakta ve günümüzde çok iyi bilinen bir yöntemdir. SEM'in ilkeleri ve uygulamaları literatürde ayrıntılı olarak açıklanmaktadır (Brandon ve Kaplan 2008; Schatten 2012; Stephen vd 2017).

Kısaca, numune bir vakum odasına yerleştirilir ve numune yüzeyi üzerinde yüksek enerjili bir elektron ışını (tipik olarak 2-20 keV) taranır. Elektron ışını ve numune arasındaki etkileşimler çok sayıda etkileşim sinyali verir. Bu tür ürünler, yaygın olarak ikincil elektronlar, geri saçılmış elektronlar ve karakteristik enerji ve dalga boyu X-ışınları yakalanır ve numunenin yapısı ve kimyasına ilişkin bilgi sağlamak için kullanılır. Biochar gibi malzemeler için SEM, yapılarını değerlendirmek için nispeten hızlı ve basit bir yöntem olup; örneğin gözeneklerin büyüklüğü, şekli ve dağılımı, ayrıca mevcut olabilecek herhangi bir mineral fazının kimliği ve dağılımı hakkında bilgi vermektedir.

BET analizi

Brunauer-Emmett-Teller (BET), 1 g numunenin sahip olduğu yüzey alanıdır ve tipik olarak, sıvı azotun (77K) ısısında biochar yüzeyine bir gazın (N_2 , CO_2) varsayılan tek tabakalı fiziksel emilimi ile ölçülür. Çok sayıda çalışma, biochar'ın genellikle yüksek bir yüzey alanına sahip olduğunu ve spesifik yüzey alanı ile piroliz sıcaklığı arasında pozitif bir ilişki olduğunu göstermiştir (Keiluweit vd. 2010; Kookana vd. 2011). Bununla birlikte, bazı biyokütleler için bu ilişki, yüksek sıcaklıklarda muhtemelen plastik deformasyon, sinterleme veya füzyondan mikro gözenekli yapı kaybı sebebiyle geçerli değildir. Bu sapma, ısıtma hızı, basınç ve alıkonma süresini içeren üretim şartlarının bir fonksiyonudur (Chun vd. 2004; Downie vd. 2009; Fungai vd. 2016).

3.2.8. Katalizör karakterizasyonu

Bu çalışmada kullanılan katalizörler SEM/EDX ve XRD kullanılarak karakterize edilmiştir. X-ışını kırınım analizi (XRD), polimerlerin kristalliğinin tanımlanması, kristal fazların (polimorfizm) tanınması ve polimerlerin yönlendirilmesi için kullanılan mikroyapısal analiz yöntemlerinden biridir. Bu çalışmada SEM/EDX ve XRD analizleri İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi Laboratuvarında yapılmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Biyokütle Karakterizasyonu

4.1.1. Millet

Millet biyokütlesine ilişkin karakterizasyon sonuçları Çizelge 4.1’de görülmektedir. Düşük nem içeriği (%3.51) ve yüksek HHV (17.53 MJ/kg) değerlerine sahip olan Millet biyokütlesinin termokimyasal dönüşüm için uygun olduğu söylenebilir (Braga vd. 2014; Ahmad vd. 2017). Millet’in HHV değeri, sorgum sapları için (17.33 MJ/kg) Galina vd. (2019) ve pamuk sapları (17.40 MJ/kg) için Munir vd. (2009) bulunan değerlere çok yakındır. Ayrıca, Alessandra vd. (2018) melez (millet ve Napier otu) PMN10TX15 (16.44 MJ/kg) ve Ahmad vd. (2017a) tarafından *Urochloa mutica* (15.04 MJ/kg) için bulunanlardan daha yüksektir. Numunede daha yüksek uçucu madde (%61.29) bulunması piroliz sırasında daha fazla piroliz buharı oluşumunu gösterirken, düşük nem ve sabit karbon içeriği hammaddeyi piroliz için daha uygun hale getirmektedir (Saikia vd. 2018).

Elementel analiz, daha az miktarda H, N ve S içeriği daha yüksek C ve O içeriğini ifade etmektedir. Düşük N ve S içeriği yakma sonucu düşük toksik gazların emisyonunu yansıtmaktadır (Mehmood vd. 2017). Elementel analiz sonuçları, literatürde Millet sapı için bildirilen değerler ile iyi bir uyum göstermiştir (Diedhiou 2017). Bununla birlikte, ön ve bileşenler analizi sonuçları literatür değerlerinden bazı farklılıklar göstermektedir. Literatürde kül içeriği tarımsal atıklar için %5-10 arasında değişmektedir (James vd. 2012). Ancak, Diedhiou (2017)’nin yaptığı çalışmada, Millet sapları için %5.30 olduğu sonucundan daha yüksek (%34.51) çıkmıştır. Diğer yandan, hemiselüloz içeriği (%3.16) Diedhiou (2017) tarafından bulunan Millet sapı için elde edilen değerden (%18) farklı çıkmıştır. Bu farklılıklar, literatürdeki çalışmaların sadece Millet saplarını kullanmış olmalarından kaynaklanıyor olabilir, oysa bu çalışmada, köklerin dışında Millet bitkisinin tüm kısımları kullanılmıştır.

Çizelge 4.1. Millet ve Sida biyokütlelerinin karakterizasyonu

Biyokütle Karakterizasyonu	Millet	Sida
<i>Ön Analizler (%)</i>		
Nem	3.61	6.22
Kül	34.51	10.31
Uçucu Madde	61.29	65.15
Sabit Karbon ^a	0.59	18.32
<i>Elementel Analiz (%)</i>		
Karbon	43.66	41.38
Hidrojen	6.30	6.44
Oksijen ^a	49.54	50.89
Azot	0.45	1.15
Kükürt	0.06	0.14
Isıl değer (MJ/kg)	17.53	16.38
<i>Bileşenler Analizi (%)</i>		
Ekstraktifler	4.26	6.25
Selüloz	48.93	49.17
Hemiselüloz ^a	3.16	21.91
Lignin	15.75	12.04

^afarktan hesaplanmış değer

4.1.2. Sida

Nem içeriği (%6.22) (Çizelge 4.1), %10'dan daha az olduğundan, Sida'nın termokimyasal dönüşüm yöntemleri için uygun olduğu görülmektedir (Braga vd. 2014). Uçucu madde içeriği (%65.15), Tahir vd. (2019) tarafından bildirilen muz kabuğu (%66.79) gibi diğer bazı hammaddeler ile karşılaştırılabilir. Bu sonuç, kayın çubuğu (%76.70) için Morin vd. (2018) tarafından bildirilene göre düşüktür. Yüksek uçucu madde içeriği, daha fazla biyoyağ ve gaz ürünlerin oluşumu için elverişlidir (Ahmad vd. 2017). Kül içeriği biyokütle numunesinde mineral maddelerin varlığını ortaya koymaktadır (James vd. 2012). Sida'nın kül içeriği (%10.31), Chong vd. (2019)'nin at gübresi (%10.50) için bulduğu değer ile uyumludur. Büyük ölçekli üretimde, yüksek kül içeriği topaklaşmaya sebep olabilir ve dolayısıyla kütle ve ısı transferini sınırlayabilir. Ancak, külün içerisindeki bazı katalitik elementler (Ca ve K), fonksiyonel gruplarda depolimerizasyon, buharlaşma ve çapraz bağlanmada önemli rol oynar, bu da biyokütlenin ayrışmasını ve kömür oksidasyon oranlarını ciddi bir şekilde etkiler (Tahir vd. 2019).

Sida'nın yüksek sabit C içeriği (%18.32) onun zengin C içeriğine sahip olduğunu göstermekte ve bu sebeple Sida'nın biochar üretimi için uygun olduğu söylenebilir. Bu sonuç, numunenin C içeriğini (%41.38) temsil ettiği elementel analiz sonucu ile doğrulanmıştır. Bu, El-Sayed ve Mostafa (2014)'nin şeker kamışı küspesi ve pamuk sapları için sırasıyla %41.98 ve %41.44 olarak bildirdikleri sonuçlara benzerdir. Buna ek olarak, elementel analiz C ve O'nin Sida'da bulunan temel elementler olduğunu; H, N ve S'ün düşük oranda olduğunu göstermiştir. Sida'nın yüksek O içeriği esas olarak selüloz,

hemiselüloz, lignin ve diğer organik maddeler gibi çok sayıda yüksek oksijenli-bileşiklere bağlanmıştır.

Yakıt bileşimini nitelemede çok önemli parametreler olan ve sıklıkla farklı biyoyakıt ve fosil yakıtları karşılaştırmak için kullanılan O/C ve H/C oranları sırasıyla 1.23 ve 0.16 olarak bulunmuştur. Bu oranlar düşüğe biyokütlenin enerji içeriği artar (McKendry 2002). Bu oran selüloz, hemiselüloz, lignin ve ekstraktifler gibi bileşenlerde sırasıyla %49.17, 21.91, 12.04 ve 6.25 olarak bulunmuştur. Biyokütle numunesinde N ve S'ün varlığı, C-S, H-N, H-S ve C-N gibi yüksek enerjili bağların oluşmasına sebep olduğundan, termokimyasal dönüşüm proseslerinde istenmez. Genellikle reaksiyonun endotermikliğinin arttırılması ve ısı değerinin düşürülmesi için bu bağların (C-O, O-H, C-O) kırılmasından daha fazla enerji gerektirmektedir (Tao vd. 2012). N ve S emisyonları sera gazları oluşumu / sera etkisi ile asit yağmurlarına yol açmakta, burada Sida'nın düşük N ve S içeriği, onu çevre dostu ve rekabetçi bir hale getirmektedir.

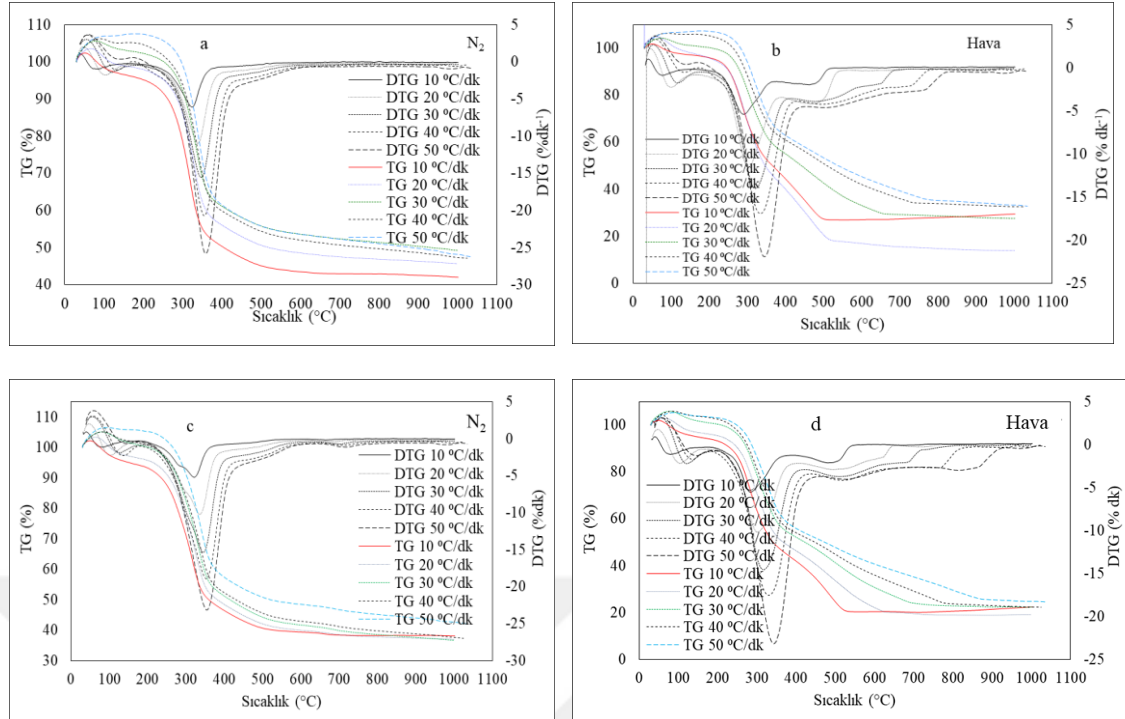
HHV, yakıtın su buharında bulunan gizli ısı da dahil olmak üzere havada yandığında ortaya çıkan toplam enerji içeriğidir ve belirli bir biyokütle kaynağından potansiyel olarak geri kazanılabilir maksimum enerji miktarını ifade etmektedir (McKendry 2002). Yüksek HHV, verilen bir yakıtın yüksek enerji içeriğine karşılık gelmektedir (Zanatta vd. 2016). Ticari biyokütle yakıtlar için HHV 15-19 MJ/kg arasında değişmektedir (Fernandez vd. 2013, Tahir vd. 2019). Sida'nın HHV değeri (16.38 MJ/kg), deve otu (15.00 MJ/kg) ve Para otu (15.04 MJ/kg) değerlerinden daha yüksek bulunmuştur (Mehmood vd. 2017, Ahmad vd. 2017a).

4.2. Millet ve Sida'nın Termogravimetrik Analizi

4.2.1. Millet

4.2.1.1. Piroliz

Termal analiz sonuçları sırasıyla TG, DTG ve DSC eğrileri şeklinde sunulmuş olup burada: TG - termogravimetri, sıcaklık artışına karşı numune başlangıç kütlelerinin ağırlığındaki azalmayı; DTG - termogravimetrimin türevi, ağırlık kaybının oranıdır ve profilleri ağırlık kaybının tespit edilmesini; DSC - diferansiyel taramalı kalorimetre, termal etkilerin (endotermik ve/veya ekzotermik) belirlenmesini ifade etmektedir. Millet'in farklı ısıtma hızlarındaki (10, 20, 30, 40, 50 °C/dk) pirolizinden elde edilen TG ve DTG eğrileri Şekil 4.1a'da sunulmuştur. Isıtma hızının artması ile birlikte, tüm özgül sıcaklıkların yanal olarak daha yüksek bir maksimum sıcaklık bölgesine kaydığı gözlenmiştir. Düşük ısıtma hızına kıyasla yüksek ısıtma hızında, ısı transferi verimliliği daha yüksektir. Düşük ısıtma hızlarında iç kısımlarda ve parçacıklar arasında daha verimli bir ısı transferi gerçekleşebilir, yani biyokütle parçacıklarının daha düşük ısıtma hızlarında ısıtılması, daha yüksek ısıtma hızlarından daha homojen olarak gerçekleşir (Saikia vd. 2018). Benzer şekilde, maksimum ağırlık kaybı oranları da ısıtma hızları 10-50 °C/dk arasında yükseldiğinde, yüksek sıcaklık bölgelerine kaymıştır. Bu durum, zamanla ayrışma ataletinin artan etkisinden kaynaklanabilir (Mohammed vd. 2015). Para otunun (Ahmad vd. 2017a), kırmızı biber atıklarının (Maia ve Morais 2016) ve çok yıllık çimlerin (Saikia vd. 2018) farklı ısıtma hızlarında termal ayrışmaları sırasında da benzer sonuçlar gözlenmiştir.



Şekil 4.1. Millet ve Sida'nın farklı ısıtma hızlarındaki (β) pirolizi ve yakması sırasında elde edilen TG ve DTG eğrileri

Sıcaklıktaki artıştan kaynaklanan kütle kaybı, başlıca üç aşamaya ayrılabilir. Oda sıcaklığı ile 252°C arasındaki kütle kaybı (%0-8.31) ilk aşamayı oluşturmaktadır (Çizelge 4.2), biyokütlenin hücre içi ve hücreler arasındaki nemin buharlaşma evresi olarak kabul edilir. DTG_{max} 'ın evriminin aksine, kütle kaybı oranı ısıtma hızlarına göre azalan bir şekilde değişmiştir. Termokimyasal dönüşümler için uygun olan biyokütlenin nem içeriği $< \%10$ olmalıdır (Braga vd. 2014). Bu sonuç, Millet'in piroliz, yakma veya gazlaştırma ile dönüştürülebileceğini göstermektedir. İkinci aşama, 252-700°C arasında, en yüksek kütle kaybı (%48.23-52.26) oranına sahiptir (Çizelge 4.2). Termal reaksiyonların çoğu bu aşamada gerçekleşmektedir. Bu aşamada, selüloz bozulması 220-315°C arasında gerçekleşir. Genel olarak, biyokütlerde selüloz ve hemiselülozdan türetilen tüm uçucu maddeler bu aşamada dönüşür (Mehmood vd. 2017). Üçüncü aşama (700-1035°C), ligninin bozulmasına ve biochar oluşumuna karşılık gelmekte (Ahmad vd. 2017), bu aşamada, kütle kaybı ısıtma hızına bağlı olarak %1.43'ten 4.86'ya, biochar üretimi ise 42.03'ten %49.26'ya yükselmiştir.

4.2.1.2. Yakma

Yakma, bir numunenin bir oksitleyici (hava, oksijen) ile reaksiyonu olarak adlandırılır (Haykiri-Açma 2003). Şekil 4.1b ısıtma hızının bir fonksiyonu olarak Millet'in yakma profilini göstermektedir. Kütle kaybı, pirolizde olduğu gibi üç aşamaya ayrılabilir. İlk aşama veya ilk pik (30-250°C) nemin buharlaşmasına ve bazı hafif uçuculara karşılık gelir. İkinci aşamada (250-500°C) numunede ani bir kütle kaybı söz konusudur. Bu aşama bazı uçucu maddelerin serbest bırakılmasını ve yanmalarını temsil eder. Yakma profilinin en önemli karakteristik sıcaklıklarından ikisi "tutuşma sıcaklığı" ve "pik sıcaklık"tır. *Tutuşma sıcaklığı*, yakma profilinin ani bir yükselme geçirdiği

noktaya karşılık gelir. Numunelerin tutuşma, sıcaklıkları yakma profillerinden farklı ısıtma hızları (10, 20, 30, 40, 50 °C/dk) için sırasıyla 291, 304, 310, 336 ve 346°C ve kütle kaybı ise %66.25-80.53 arasında bulunmuştur. Üçüncü aşamada, kütle kaybı yavaş olmuş ve kalan atıklar numunenin yüksek kül içeriğine sahip olduğunu doğrulamıştır.

Çizelge 4.2. Millet ve Sida'nın farklı ısıtma hızlarında pirolizi ve yakması sırasında farklı ayrışma aşamalarındaki kütle kayıpları ve sıcaklıklar

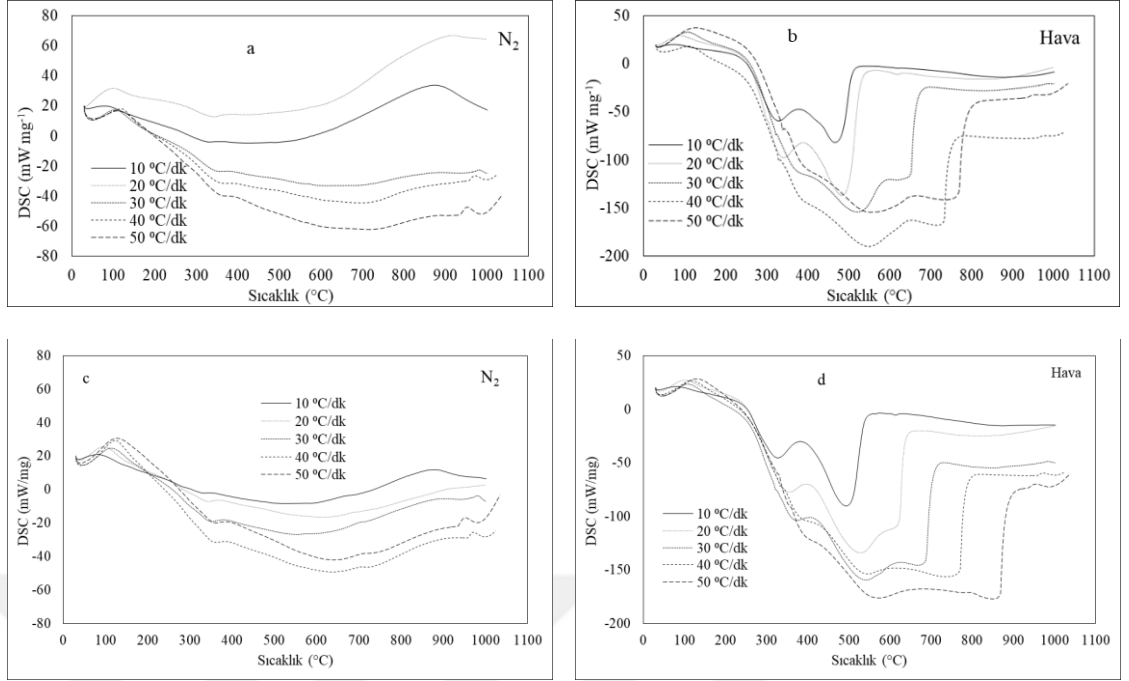
Biyokütle	β	T_{min}	KK-I	T_1	KK-II	T_2	KK-III	T_{max}	KF
	°C/dk	°C	%	°C	%	°C	%	°C	%
Millet - Piroliz	10	30	8.31	250	48.23	600	1.43	1001	42.03
	20		2.58	215	49.47	650	2.27	1000	45.68
	30		0.01	252	47.06	650	3.67	1002	49.26
	40		0.00	250	48.83	660	4.07	1024	47.10
	50		0.00	250	52.26	700	4.86	1035	47.40
Millet - Yakma	10	30	5.87	230	67.02	650	-	1002	29.45
	20		4.19	200	80.53	725	2.38	1005	13.90
	30		0.05	210	71.15	770	1.25	1002	27.55
	40		0.00	250	66.25	815	1.30	1026	32.45
	50		0.00	250	65.74	900	1.50	1035	32.76
Sida - Piroliz	10	30	5.89	180	55.72	700	3.26	1002	38.13
	20		4.25	200	57.44	720	1.31	1000	37.00
	30		0.27	210	60.60	750	2.42	1001	36.71
	40		0.09	215	59.90	780	2.65	1024	37.36
	50		00	266	54.14	750	3.85	1034	42.01
Sida - Yakma	10	30	7.42	210	72.56	720	-2.4	1002	22.42
	20		5.30	215	75.76	800	-0.22	1001	19.16
	30		0.21	215	76.99	810	0.50	1002	22.30
	40		0.15	233	76.60	860	0.98	1025	22.27
	50		0.09	250	74.73	930	0.71	1035	24.47

β ısıtma hızı, KK kütle kaybı; KF kalıntı fraksiyonu

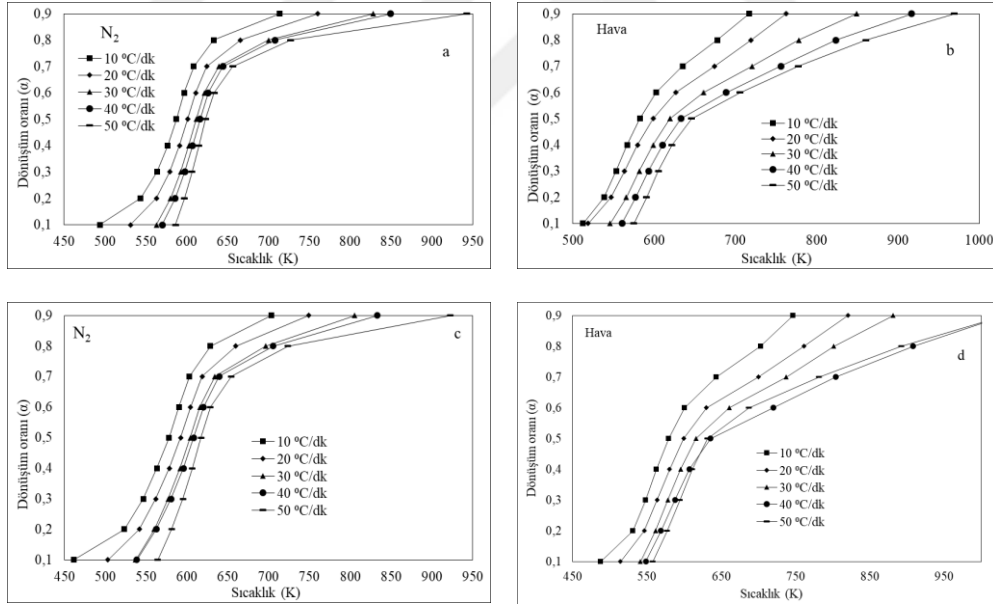
4.2.1.3. DSC

Piroliz ve yakma sırasında DSC tarafından ölçülen Millet ısı akışı Şekil 4.2'de sunulmuştur. Piroliz sırasında Millet'in ısı akışı (Şekil 4.2a), tüm ısıtma hızları için 150°C'ye kadar ekzotermiktir. İlk iki ısıtma hızı (10, 20 °C/dk) için ekzotermik olmaya devam ederken, son üç ısıtma hızı (30, 40, 50 °C/dk) için endotermik hale gelmiştir. Bu son ısıtma hızları için, ısı akışı sıcaklık artışıyla azalmıştır. Yakma işlemi sırasında 250°C'den sonra (Şekil 4.2b) reaksiyon, numunelerdeki nem buharlaşması ve numunenin sıcaklığının artırılması amacıyla ısı gerekliliği sebebiyle tüm ısıtma hızları için endotermiktir. Tüm ısıtma hızlarında DSC eğrileri iki pik noktasına sahiptir. Farklı sıcaklıklarda selüloz/hemiselüloz ve ligninin ayrışmasına atfedilebilecek bu pikler, DTG eğrisindeki pikler ile tutarlıdır (Collazzo vd. 2017).

Piroliz ve yakma için kütle dönüşüm oranı (α), sıcaklık ve ısıtma hızı (β) arasındaki ilişkiler Şekil 4.3a & b'de verilmiştir. Dönüşüm oranı ve reaksiyon sıcaklığı arasında açık bir ilişki olduğu görülmektedir. Sıcaklık arttıkça α da artmaktadır. Benzer şekilde, belirli bir α değeri için, ısıtma hızı ve sıcaklık artmaktadır. Piroliz ve yakma için bu durum neredeyse aynıdır. Bu eğriler, piroliz reaksiyonunun çoğunun 400-700°C arasında gerçekleştiğini açıkça göstermektedir.



Şekil 4.2. Farklı ısıtma hızlarındaki (β) pirolizi ve yakmasının DSC eğrileri, Millet (a, b) ve Sida (c, b)



Şekil 4.3. Farklı ısıtma hızlarında (β) kütle dönüşüm oranı (α) ile piroliz veya yakma sıcaklığı arasındaki ilişkiler, Millet (a, b) ve Sida (c, d)

4.2.2. Sida

4.2.2.1. Piroliz

Şekil 4.1c Sida'nın pirolizinden elde edilen TGA ve DTG eğrilerini göstermektedir. Bu eğrilerde üç ana aşama olduğu görülebilir. Birinci aşama, 30-266°C

aralığında numunede bulunan nemin buharlaşmasına karşılık gelmektedir (Ahmad vd. 2017). Kütle kaybı (%0-5.89) ile Sida'nın nem içeriği (%6.22) birbirine çok yakındır (Çizelge 4.2). II. Aşama / ana reaksiyon, 266-780°C aralığında ve kütle kaybı %54.14-60.60 arasında gerçekleşmiştir. Bu aşama, uçucu maddeleri oluşturan selüloz ve hemiselülozun bozulmasına karşılık gelmektedir (Chandrasekaran vd. 2017). DTG eğrileri β değerleri ile değişen ve sırasıyla kaybedilen neme ve yüksek kütle kaybına karşılık gelen 2 pik noktasına sahiptir. Sıcaklık piklerinin β değerleri ile arttığı gözlenmiştir. Uçucu maddeler, biyoyağın oluşmasını sağlayan piroliz buharının kaynağıdır (Mehmood vd. 2017). %65.15 oranında uçucu madde içeren Sida'nın piroliz için elverişli bir biyokütle ve önemli bir biyoenerji kaynağı olduğu söylenebilir. III. Aşama (1035°C'ye kadar), ligninin bozulmasına ve biochar oluşumuna karşılık gelmektedir (Ahmad vd. 2018). Bu aşamada kütle kaybı çok düşük olup %1.31-3.85 arasında değişmektedir. %37-42.01 arasında değişen kalıntı fraksiyonu (KF), Sida'nın biochar üretiminde kullanılabileceğini göstermektedir.

4.2.2.2. Yakma

Oksitleyici şartlar altında elde edilen TGA ve DTG eğrilerinin eğilimleri, pirolizinkinden farklıdır. Pirolizdeki gibi β , TGA eğrilerinin piklerini, maksimum sıcaklıkları ve kütle kaybı hızlarını etkilemiştir (Şekil 4.1d). Nem ve hafif uçucuların buharlaşmasını gösteren I. Aşama (30-250°C) farklı β değerleri (10, 20, 30, 40, 50 °C/dk) için sırasıyla 81, 108, 129, 138 ve 145.45°C'de pik yapmıştır. %0.09-7.42 arasında değişen kütle kaybı (Çizelge 4.2) nem içeriğine (%6.22) yakındır. II. Aşama; farklı β değerleri (10, 20, 30, 40, 50 °C/dk) için pikler sırasıyla 291, 306, 318, 331 ve 346°C'de tutuşma sıcaklığı reaksiyonun ana aşamasıdır. En yüksek kütle kaybındaki bu sıcaklık, numunenin reaktivitesinin bir ölçüsü olarak kabul edilmektedir (Haykiri-Acma, 2003). Bu aşama, selüloz bileşenlerinin ayrışmasını ve sonraki tutuşmalar ile ilişkili olup, biyokütle parçacıklarındaki gözenekliliği artırır. Ek olarak, oksijen biyokütle parçacıklarına yayılır (Munir vd. 2017) ve bu bölge uçucu maddelerin serbest bırakıldığı ve yakıldığı bir yakma bölgesi olarak tanımlanır (Haykiri-Acma 2003). β arttıkça pik sıcaklıklarda da artmıştır. Biyokütle yüzeyinin iç kısmına ısı aktarımı düşük β değerlerinde etkilidir (Ahmad vd. 2017). Bu aşamada kütle kaybı oranı en yüksek olup, 930°C'ye kadar sıcaklık için %72.56-76.99 arasında değişmiştir. Bu aşama, selüloz ve hemiselülozun bozulmasına karşılık gelmektedir. III. Aşama, 1035°C'ye kadar olup, kül ve diğer yanmayan ürünlerin oluşumunu gösterir. Bu aşamada, kütle kaybı neredeyse sıfırdır ve KF %19.16-24.47 arasında değişmiştir.

4.2.2.3. DSC

Piroliz ve yakma için farklı β değerlerinde sıcaklığa karşı DSC eğrileri değişimi Şekil 4.2c & d'de sunulmuştur. DSC eğrileri, ekzotermik bölgede, pirolizde 290°C'ye kadar olan tüm β değerler için başladığını göstermektedir (Şekil 4.2c). Daha sonra, β değerleri (10, 20, 30, 40, 50 °C/dk) için sırasıyla 290, 280, 262, 237 ve 271°C'den sonra endotermik hale gelmiştir. İlk iki β değeri için (10 ve 20 °C/dk) reaksiyon ekzotermik bölgede sırasıyla 747 ve 900°C'de geri dönmüş, son üç β değeri (30, 40, 50°C/dk) için endotermik olmuştur. Pirolizde olduğu gibi, reaksiyon 238°C'ye kadar ekzotermik bölgede başlamış ve daha sonra yakma sırasında endotermik hale gelmiştir (Şekil 4.2d). DSC eğrileri ayrıca DTG eğrilerindeki gibi iki farklı sıcaklık pik noktası sunmuştur.

α sıcaklık ile doğru orantılı olarak artmaktadır (Şekil 4.3c). Piroliz sırasında reaksiyonların çoğu 450-750°C arasında gerçekleşmiş, ancak yakma 800°C'ye kadar devam etmiştir (Şekil 4.3d). Hem piroliz hem yakmada α 'nın β ile orantılı olduğu gözlenmiştir.

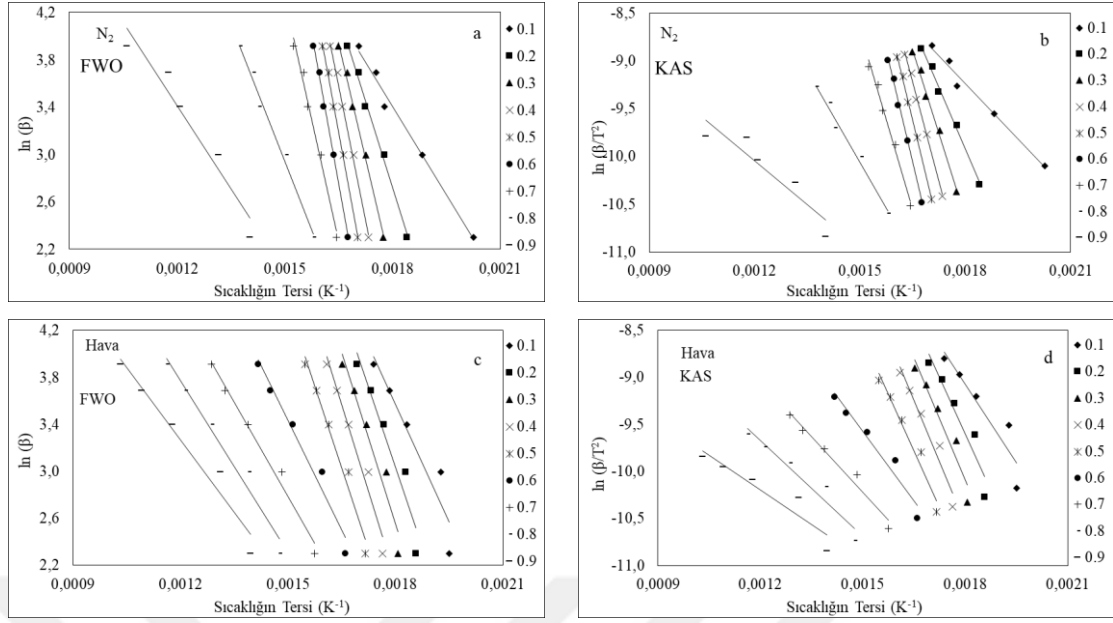
4.3. Kinetik ve Termodinamik Parametreler

4.3.1. Millet

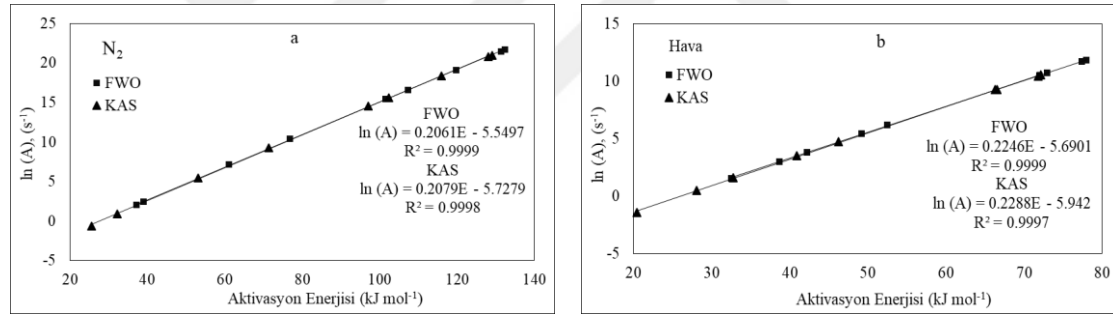
4.3.1.1. Kinetik

Kinetik parametreler FWO ve KAS modelleri için sırasıyla $\ln(\beta)$ ve $\ln(\beta/T^2)$ değerlerinin proses sıcaklığının tersi ($1/T$) ile grafikleri çizilerek değerlendirilmiştir. Bu kapsamda, elde edilen doğrular (Şekil 4.4 ve 4.5), α ve β 'nin bir fonksiyonu olarak E_a değerlerini hesaplamak için kullanılmıştır. Hesaplanan E_a değerleri α ile değişmekte, daha yüksek α değerlerinde, α arttığında E_a azalmıştır (Şekil 4.6). Millet'in pirolizi ve yakmasında, E_a ile α arasındaki ilişki hemen hemen aynıdır (Şekil 4.7). Pirolizde FWO ve KAS için E_a ile α arasında ortalama R^2 sırasıyla 0.99 ve 0.98 iyi bir ilişki bulunmuştur. E_a 'nın α ile değişmesi, katı numune içinde meydana gelen çok adımlı mekanizmaları içeren ayrışma sırasında karmaşık reaksiyonların varlığını göstermektedir (Chong vd. 2019).

Millet'in pirolizinde, FWO ve KAS için E_a sırasıyla 37.18-132.39 (ortalama 89.63 kJ/mol) ve 25.56-129.06 (ortalama 83.89 kJ/mol) arasında değişmiş ve farklı α değerlerinde değişiklik göstermiştir (Çizelge 4.3). Millet'in ortalama E_a değerlerinin; maize straw (276.2 kJ/mol), para grass (151.45 kJ/mol), *Saccharum ravannae* (153.0 kJ/mol) ve reed canary (161.293 kJ/mol) değerlerinden daha düşüktür (Naihao vd. 2010, Ahmad vd. 2017a, Saikia vd. 2018, Alhumade vd. 2019). Bununla birlikte, Millet'in ortalama E_a değerlerinin pamuk saplarından (77 kJ/mol) daha yüksektir (Munir vd. 2009).

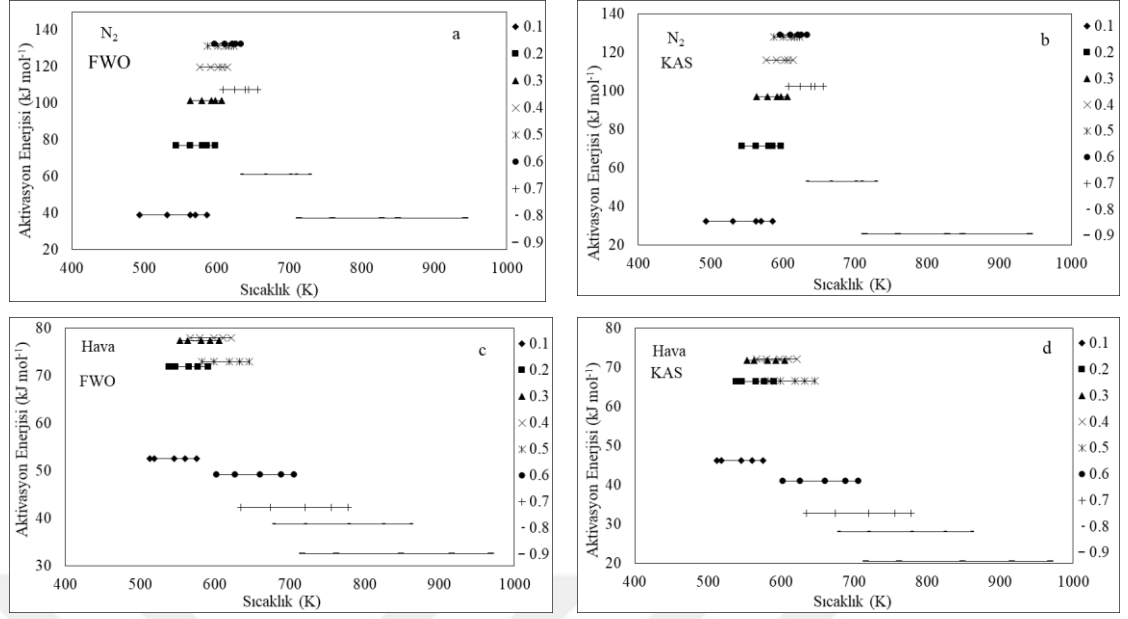


Şekil 4.4. Millet'in pirolizi ve yakmasında FWO (a, c) ve KAS (b, d) modellerini kullanarak farklı kütle dönüşüm oranları (α) için aktivasyon enerjilerini (E_a) hesaplamada kullanılan grafikler

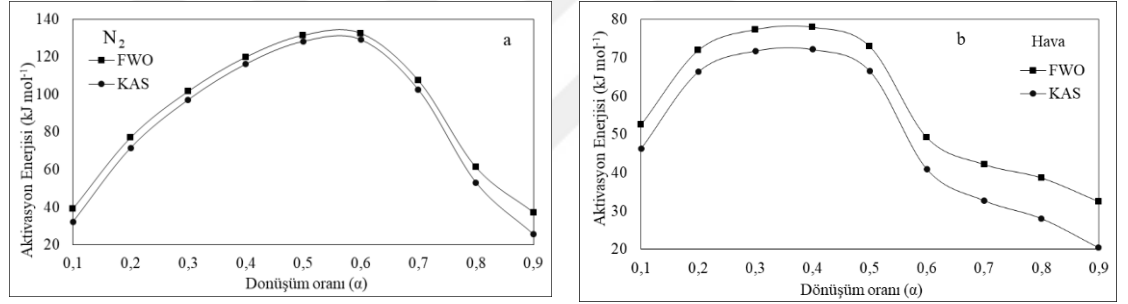


Şekil 4.5. Millet'in pirolizi (a) ve yakmasında (b) KAS ve FWO modelleri ile hesaplanan üstel faktör (A) ile aktivasyon enerjisi (E_a) arasındaki telafi etkileri için doğrusal uyum grafikleri

Yakmada da E_a α 'nın bir fonksiyonu olup, ortalama R^2 FWO ve KAS için sırasıyla 0.96 ve 0.93 olarak bulunmuştur. Millet'in yakmasında FWO ve KAS için E_a sırasıyla 32.53-77.98 (ortalama 57.27 kJ/mol) ve 20.45-72.17 (ortalama 49.47 kJ/mol) arasında değişmiştir (Çizelge 4.3). Bu çalışmada elde edilen E_a değerleri, farklı biyokütle türleri kullanılarak yapılan çalışmalarda elde edilen E_a değerlerinden daha düşüktür (Çizelge 4.4). E_a , reaksiyona giren türlerin belirli bir reaksiyona girebilmesi için sahip olması gereken minimum enerji miktarı olduğundan; elde edilen sonuçlar düşük E_a değerli Millet biyokütlesinin alternatif bir biyoenerji kaynağı olarak kullanılabileceğini göstermektedir.



Şekil 4.6. Millet'in pirolizi ve yakmasında FWO ve KAS modelleri için farklı kütle dönüşüm oranlarında (α) sıcaklık ile aktivasyon enerjisi (E_a) arasındaki ilişki



Şekil 4.7. Millet'in pirolizi (a) ve yakmasında (b) FWO ve KAS modelleri için kütle dönüşüm oranına (α) ile aktivasyon enerjisi (E) arasındaki ilişki

Çizelge 4.3. Aktivasyon enerjisinin karşılaştırılması

Biyokütle	Aktivasyon enerjisi, Ea (kJ/mol)	Kaynak
Millet	89.63 - 83.89	Bu çalışma
	57.27 - 49.47	
Sida	80.74 - 74.74	
	58.91 - 51.08	
<i>Wolffia arrhiza</i>	136 - 172	Ahmad vd. (2017)
<i>Saccharum ravannae L</i>	151.45	Saikia vd. (2018)
Para çimi	103 - 233	Ahmad vd. (2017a)
Pamuk	221.7	Wang et al. (2016)
Sorgum	116.15 - 136.65	Dhyani ve Bhaskar (2017)
Napier çimi	276.2	Braga vd. (2014)
Hayvan gübresi	126 - 123.8	Chen vd. (2017)
Pamuk sapları	77.00	Munir vd. (2009)
Mısır	153 - 148.7	Naihao vd. (2010)
Babui çimi	118 - 240	Ahmad vd. (2017b)
Camel çimi	169.01 - 168.57	Mehmood vd. (2017)
Reed Canary	161.293 - 159.6136	Alhumade vd. (2019)
<i>Prosopis juliflora</i>	203.2 - 219.3	Chandrasekaran vd. (2017)

4.3.1.2. Termodinamik parametreler

Termodinamik parametre değerleri, piroliz ve yakma için FWO ve KAS modelleri kullanılarak hesaplanmış ve sonuçlar Çizelge 4.5'te verilmiştir. Üstel faktör (A), bir biyokütlenin termokimyasal dönüşüm süreçlerini optimize ederken bilinmesi kritik önem taşıyan reaksiyon kimyasını açıklar. Pirolizde A değerleri FWO ve KAS için sırasıyla $8-20.93 \times 10^8$ 1/s ve $5-13.30 \times 10^4$ 1/s arasında, yakmada ise $1-13.16 \times 10^8$ 1/s ve $0-37.30 \times 10^3$ 1/s arasında bulunmuştur. Pirolizde A değerleri, $\alpha = 0.6$ değerine kadar artmış ve sonrasında azalmıştır. Benzer şekilde, yakmada A değerleri, $\alpha = 0.4$ değerine kadar artmış ve sonrasında azalmıştır. Yüksek A değeri yüksek moleküler çarpışmanın aktarılması için daha fazla ısı gerektiğini, düşük A değeri ($\leq 10^9$) ise aktifleştirilen kompleksin parçacık dönüşümünde başlangıç reaktifine kıyasla bir kısıtlama olduğu ve büyük bir yüzey reaksiyonu gösterdiğini belirtir. Bu karmaşıklığın biyokütle PB ile artması beklendiğinden, komşu moleküller arasındaki etkileşim daha yoğun hale gelir (Fong vd. 2019). Millet için FWO ve KAS modelleri kullanılarak hesaplanan A ve Ea arasındaki telafi etkileri için doğrusal uyum grafikleri Şekil 4.5'te sunulmuştur. Hem piroliz (Şekil 4.5a) hem de yakma (Şekil 4.5b) için A ve Ea arasında $R^2 = 0.99$ ile iyi bir pozitif ilişki bulunmuştur. Piroliz ve yakma yöntemleri ile FWO ve KAS modellerinden bağımsız olarak, A'nın en yüksek değeri Ea'nın en yüksek değerine karşılık gelmektedir.

Entalpi değişimi (ΔH), bir sistemin toplam ısı içeriğini temsil eden termodinamik bir özelliktir. Piroliz için ΔH , biyokütle numunesinin biochar, biyoyağ ve gaz gibi çeşitli ürünlere dönüştürülmesi için tüketilen toplam enerji anlamına gelir (Kaur vd. 2018). Bu çalışmada ΔH 'ın Ea ile orantılı olarak değiştiği ve en yüksek ΔH ve Ea değerlerinin aynı α değerinde bulunmuştur (Çizelge 4.5). FWO ve KAS ile hesaplanan Ea ve ΔH değerleri

arasındaki farkların α değerlerinden bağımsız olarak yaklaşık 5 kJ/mol olduğu bulunmuştur. E_a ve ΔH değerleri arasındaki fark, reaksiyonun olup olmayacağı hakkında fikir verir. Bu fark ne kadar büyük olursa, reaksiyonun ortaya çıkma ihtimali o kadar düşüktür (Müsellim vd. 2018). Bu sonuçlar, Ahmad vd. (2017a)'nın para çimi ve Chong vd. (2019) tarafından at gübresi için bulunanlar ile uyumludur.

Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG), seçilen numunenin belirli bir kısmından elde edilebilecek en yüksek mekanik enerji miktarını ifade eder. ΔG 'deki fark, reaktiflerin birbirlerine yaklaşmaları ve aktive edilmiş kompleksin oluşumu sırasında bu değerlerin enerji üretimi analizlerinde faydalı olacağı, sistemin enerjisindeki toplam artıştır. Millet'in pirolizinde FWO ve KAS modelleri kullanılarak hesaplanan ΔG değerleri sırasıyla 176.58-183.16 (ortalama 179.10 kJ/mol) ve 166.84-171.08 (ortalama 168.57 kJ/mol) arasında, yakmada ise 176.71-185.10 (ortalama 179.65 kJ/mol) ve 167.22-173.33 (ortalama 169.47 kJ/mol) arasında değişmiştir. ΔG değerleri her iki model ve α değerleri için fazla değişmemiştir. Termodinamik dengede, ΔG 'deki değişim sıfırdır (Rony vd. 2019). ΔG değerleri hint kalıntıları için 150.59-154.65 kJ/mol (Kaur vd. 2018), babui çimi için 171.75 kJ/mol (Ahmad vd. 2017b) ve *Wolffia arrhiza* için 171 kJ/mol (Ahmad vd. 2018) olarak hesaplanmıştır.

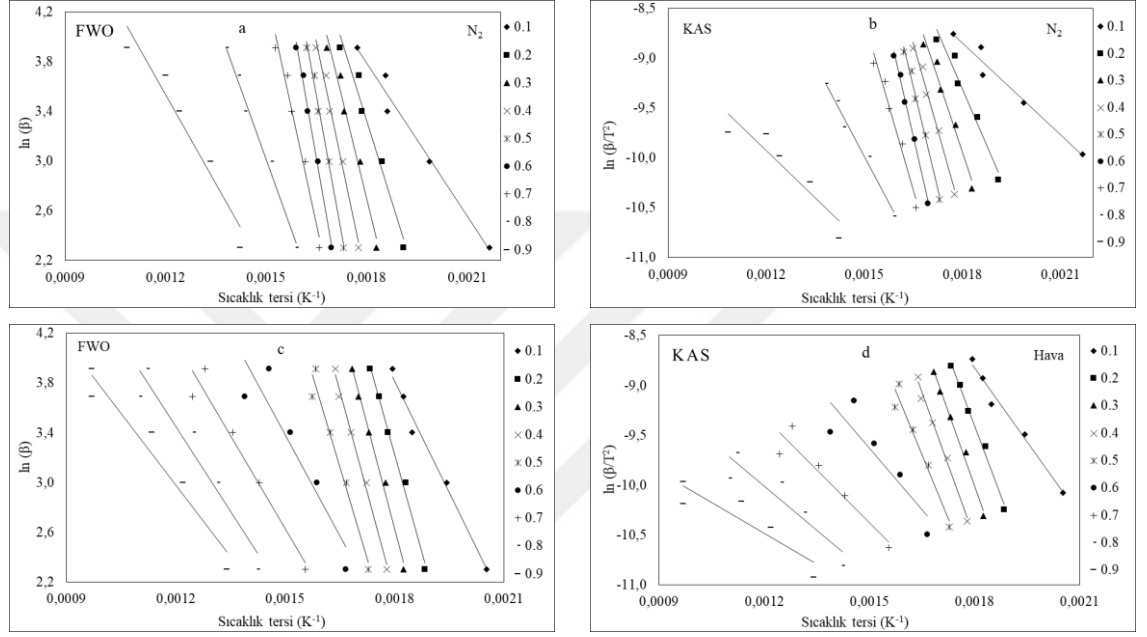
Entropi değişimi (ΔS), bir sistemin kendi termodinamik dengesine yakınlığını açıkladığı düzensizlik derecesinin bir ölçüsüdür. Millet için ΔS değerleri, piroliz ve yakma ile FWO ve KAS modellerinden bağımsız olarak, negatiftir. Millet için FWO ve KAS kullanılarak hesaplanan ΔS değerleri sırasıyla (-245.90)-(-79.22) ve (-270.49)-(-84.78) arasında değişmiştir. Negatif ΔS değerleri, heterojen yapısı ile daha kararsız olan biyokütleyle kıyasla oluşan ürünlerin kararlılık / düzensizlik derecesini gösterir.

4.3.2. Sida

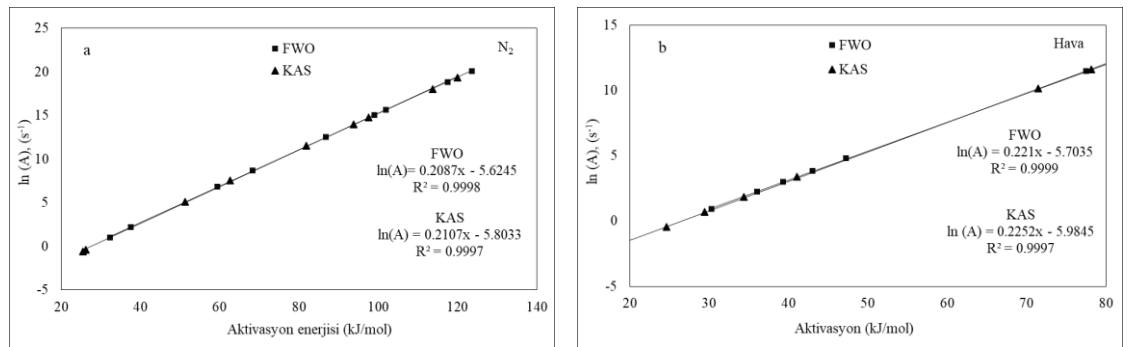
4.3.2.1. Kinetik

E_a değerleri FWO ve KAS için sırasıyla $\ln(\beta)$ ve $\ln(\beta/T^2)$ 'ye karşı $1/T$ doğrularının eğimlerinden hesaplanmıştır (Şekil 4.8 ve 4.9). Biyokütlenin termal bozunmasının kinetik analizi için FWO ve KAS modelleri yaygın olarak kullanılmaktadır (Bach ve Chen 2017, Rony vd. 2019). Reaksiyonun başlaması için gerekli olan minimum enerji talebini ifade eden E_a değerlerinin yüksek olması, reaksiyonun daha zor başlamasını; düşük olması da reaksiyonun daha kolay başlamasını ifade eder (Cao vd. 2016). Farklı α değerleri için E_a ve termodinamik parametrelerin değerleri Çizelge 4.5'te verilmiştir. Piroliz ve yakma için α ile E_a arasında güçlü bir ilişki vardır. Genel olarak, sıcaklıkla E_a değerindeki artışın, herbiri farklı E_a değerlerine sahip olan paralel reaksiyonların bir sonucu olduğu değerlendirilmektedir (Zhang vd. 2017). Bununla birlikte, pirolizde E_a değerleri $\alpha = 0.1-0.6$ arasındaki değerlerde artmakta, 0.6 'dan sonraki değerlerde ise azalmaktadır (Şekil 4.10). E_a , α 'nın bir fonksiyonu olarak reaksiyon sıcaklığı ile değişmekte (Şekil 4.11) ve bu durum FWO ve KAS için aynıdır. Rahib vd. (2019) argan kabuğu için benzer sonuçları bulmuşlardır. Yakma sırasında maksimum E_a , $\alpha = 0.3$ değerinde bulunmuş ve bu değerden sonra modellerden bağımsız olarak α 'nın artışıyla azalmıştır. E_a 'daki bu düzensiz eğilim, genellikle paralel, rekabetçi ve karmaşık reaksiyonlara bağlanmaktadır (Özsın ve Pütün 2017). E_a değerleri $\alpha = 0.1-0.9$ arasındaki değerlerde değişmektedir. Pirolizde FWO ve KAS ile hesaplanan E_a sırasıyla 32.32-123.65 kJ/mol ve 25.56-119.96 kJ/mol arasında değişmiştir. Bu çalışmada, FWO ve KAS

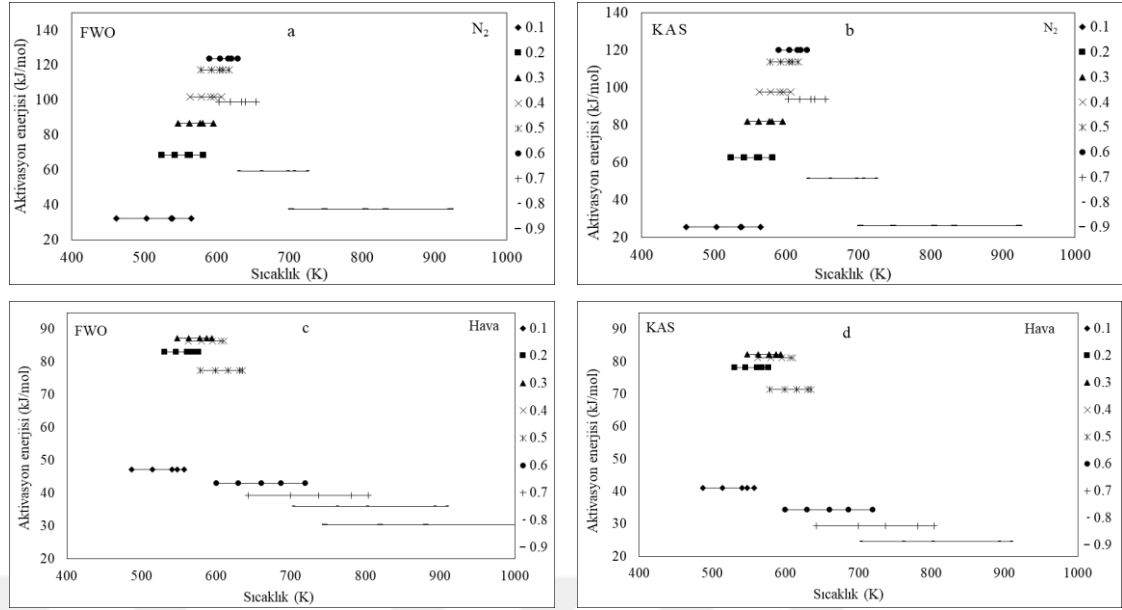
için sırasıyla ortalama 80.74 ve 74.74 kJ/mol olarak bulunan E_a değerleri, İslâm vd. (2016) tarafından *Pongamia pinnata* için bildirilen ortalama E_a (62.13 ve 68.53 kJ/mol) değerlerinden daha yüksektir. Yakmada FWO ve KAS ile hesaplanan ortalama E_a sırasıyla 58.91 ve 51.08 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Piroliz ve yakmada elde edilen ortalama E_a değerleri, *Eulaliopsis binata*'nın değerlerinden (FWO için 189.54 ve KAS için 189.60 kJ/mol) daha düşüktür (Ahmad vd. 2017b). Sida'nın pirolizi ve yakmasında E_a değerlerini hesaplamada kullanılan FWO ve KAS modellerindeki sırasıyla $\ln(\beta)$ ve $\ln(\beta/T^2)$ 'ye karşı $1/T$ değerleri arasındaki ilişkiler neredeyse doğrusaldı ($R^2 = 0.99$) (Şekil 4.9).



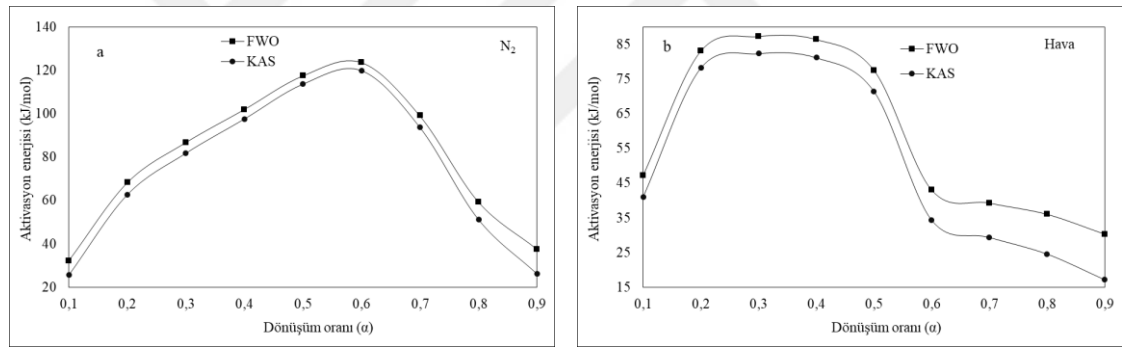
Şekil 4.8. Sida'nın pirolizi ve yakmasında FWO ve KAS modellerini kullanarak farklı kütle dönüşüm oranları (α) için aktivasyon enerjilerini (E_a) hesaplamada kullanılan grafikler



Şekil 4.9. Sida'nın pirolizi ve yakmasında KAS ve FWO modelleri ile hesaplanan üstel faktör (A) ile aktivasyon enerjisi (E_a) arasındaki telafi etkileri için doğrusal uyum grafikleri



Şekil 4.10. Sida'nın pirolizi ve yakmasında FWO ve KAS modelleri için farklı kütle dönüşüm oranlarında (α) sıcaklık ile aktivasyon enerjisi (E_a) arasındaki ilişki



Şekil 4.11. Sida'nın pirolizi ve yakmasında FWO ve KAS modelleri için kütle dönüşüm oranına (α) ile aktivasyon enerjisi (E) arasındaki ilişki

4.3.2.2. Termodinamik parametreler

Üstel fatör A ve termodinamik parametrelerin (ΔH , ΔG , ΔS) değerleri Çizelge 4.5'te sunulmuştur. Piroliz reaksiyonu daha fazla enerji gerektirdiğinden, $\alpha = 0.6$ değerinde yüksek bir E_a değeri elde edilmiştir. Pirolizde FWO ve KAS ile hesaplanan A değerleri sırasıyla $3-5.25 \times 10^8$ 1/s ve $1-2.48 \times 10^8$ 1/s arasında, yakmada ise $2-7.72 \times 10^5$ 1/s ve $0-2.66 \times 10^5$ 1/s arasında değişmiştir.

Sida'nın pirolizinde FWO ve KAS ile hesaplanan ΔH değerleri sırasıyla 27.17-118.50 (ortalama 75.59 kJ/mol) ve 20.42-114.81 (ortalama 69.59 kJ/mol) arasında, yakmasında ise 25.41-82.35 (ortalama 53.99 kJ/mol) ve 12.28-77.40 (ortalama 46.16 kJ/mol) arasında değişmiş, at gübresi (ortalama 186.0 kJ/mol) ve vulgaris (ortalama 144 kJ/mol) değerlerinden düşüktür (Chong vd. 2019, Fong vd. 2019). Sida pirolizinin pozitif ΔH değerleri, ısı enerjisinin moleküller tarafından absorbe edildiğini ve yeni kimyasal bağların oluştuğu endotermik bir reaksiyon olduğunu DSC eğrileri ile doğrulamıştır.

Piroliz reaksiyonunun gerçekleşmesinin önündeki engeli açıklayan E_a ve ΔH arasındaki farkın yaklaşık 5 kJ/mol olduğu bulunmuş ki, bu sonuç at gübresi için bulunan değere benzerdir (Chong vd. 2019).

ΔG , aktive edilmiş kompleksin oluşumu için gerekli olan enerjidir. Ayrıca, pirolizdeki biyokütlerde mevcut olan enerjidir (Rony vd. 2019). Pirolizde FWO ve KAS ile hesaplanan ortalama ΔG değerleri sırasıyla 178.37 ve 178.97 kJ/mol, yakmada ise 171.09 ve 172.11 kJ/mol olarak bulunmuş ki, bu değer *Wolffia arrhiza*'nın değerine çok yakındır (Ahmad vd. 2018). Piroliz ve yakma için FWO ve KAS ile hesaplanan ΔG değerleri, α 'ya bağlı olarak anlamlı bir şekilde değişmemiştir. Benzer sonuçlar Rony vd. (2019) ve Ahmad vd. (2018) tarafından sırasıyla *Zea mays* ve *Wolffia arrhiza* için bildirilmiştir. Bu çalışmada yüksek ΔG değerleri, Sida'nın önemli bir biyoenerji potansiyeline sahip olduğunu göstermiştir.

Değerine bağlı olarak ΔS , sorbentin adsorpsiyonunu ve çekim kuvvetini belirtir. Pozitif değer, sorbentin yüksek çekim kuvvetini gösterirken; negatif değer, adsorpsiyon işleminin esas olarak ΔS tarafından yönlendirildiğini gösterir. Sida'nın pirolizi ve yakmasında kullanılan FWO ve KAS modellerinden bağımsız olarak negatif ΔS değerleri, Sida'nın bir biyoenerji kaynağı olarak kullanılabileceğini göstermektedir. E_a , ΔH ve A değerleri pirolizde $\alpha = 0.6$ ve yakmada $\alpha = 0.3$ değerlerinde en yüksek olmuştur.

Çizelge 4.4.a Millet'in pirolizi ve yakmasında elde edilen kinetik ve termodinamik parametreler

	Piroliz						Yakma					
α	E	R ²	ΔH	A	ΔG	ΔS	E	R ²	ΔH	A	ΔG	ΔS
	kJ mol ⁻¹		kJ mol ⁻¹	s ⁻¹	kJ mol ⁻¹	J mol ⁻¹	kJ mol ⁻¹		kJ mol ⁻¹	s ⁻¹	kJ mol ⁻¹	J mol ⁻¹
FWO												
0.1	39.10	0.99	33.92	11	182.89	-239.06	52.52	0.91	47.67	47.0E1	168.76	-207.64
0.2	76.91	0.99	71.73	33.3E3	179.39	-172.77	71.95	0.93	67.10	35.5E3	167.23	-171.71
0.3	101.50	0.99	96.32	50.7E5	177.95	-131.00	77.40	0.95	72.55	11.7E4	166.88	-161.76
0.4	119.72	1.00	114.54	20.14E7	177.10	-100.39	77.98	0.97	73.14	13.3E4	166.84	-160.69
0.5	131.37	1.00	126.19	20.9E8	176.62	-80.92	72.94	0.97	68.10	44.2E3	167.17	-169.89
0.6	132.39	1.00	127.21	25.7E8	176.58	-79.22	49.18	0.97	44.33	221	169.08	-213.92
0.7	107.28	0.99	102.10	16.3E6	177.67	-121.27	42.22	0.99	37.37	45	169.82	-227.13
0.8	61.19	0.99	56.01	12.8E2	180.57	-199.90	38.71	0.97	33.86	20	170.24	-233.86
0.9	37.18	0.94	32.00	8	183.16	-242.57	32.53	0.96	27.69	5	171.08	-245.90
Ortalama	89.63	0.99	84.45		179.10		57.27	0.96	52.42		168.57	
KAS												
0.1	32.23	0.98	27.05	3	183.90	-251.70	46.25	0.87	41.40	11.4E1	169.38	-219.46
0.2	71.45	0.99	66.26	10.8E3	179.77	-182.15	66.33	0.91	61.48	10.3E3	167.63	-182.02
0.3	97.07	0.99	91.89	20.6E5	178.18	-138.48	71.80	0.93	66.96	34.4E3	167.24	-171.97
0.4	116.06	0.99	110.87	96.2E6	177.26	-106.53	72.17	0.96	67.33	37.3E3	167.22	-171.30
0.5	128.15	1.00	122.97	11E8	176.74	-86.29	66.54	0.97	61.69	10.8E3	167.61	-181.63
0.6	129.06	1.00	123.88	13.16E8	176.71	-84.78	40.90	0.95	36.05	33	169.97	-229.64
0.7	102.36	0.98	97.18	60.4E5	177.91	-129.54	32.75	0.97	27.90	5	171.05	-245.48
0.8	53.11	0.98	47.93	2.3E2	181.31	-214.03	28.06	0.94	23.22	2	171.80	-254.79
0.9	25.56	0.86	20.38	1	185.10	-264.34	20.45	0.88	15.60	0	173.33	-270.49
Ortalama	83.89	0.98	78.71		179.65		49.47	0.93	44.62		169.47	

Çizelge 4.4. (Devam)

	Piroliz						Yakma					
α	E	R ²	ΔH	A	ΔG	ΔS	E	R ²	ΔH	A	ΔG	ΔS
	kJ mol ⁻¹		kJ mol ⁻¹	s ⁻¹	kJ mol ⁻¹	J mol ⁻¹	kJ mol ⁻¹		kJ mol ⁻¹	s ⁻¹	kJ mol ⁻¹	J mol ⁻¹
FWO												
0.1	32.32	0.98	27.17	3	182.60	-251.04	47.25	0.99	42.33	12.2E1	171.79	-219.00
0.2	68.27	0.97	63.13	61.67E2	178.75	-186.75	83.05	0.99	78.14	31.2E4	169.02	-153.74
0.3	86.77	0.97	81.62	28.48E4	177.52	-154.88	87.27	0.99	82.35	77.23E4	168.78	-146.20
0.4	102.00	0.99	96.85	64.51E5	176.68	-128.94	86.39	0.99	81.48	64.02E4	168.83	-147.76
0.5	117.49	0.99	112.34	15.05E7	175.96	-102.75	77.52	0.96	72.60	94.43E3	169.36	-163.67
0.6	123.65	0.99	118.50	52.45E7	175.69	-92.37	43.03	0.86	38.12	47	172.25	-226.91
0.7	99.09	0.97	93.95	35.64E5	176.83	-133.87	39.28	0.95	34.37	20	172.70	-234.01
0.8	59.43	0.99	54.28	9.63E2	179.47	-202.18	36.05	0.97	31.14	10	173.12	-240.19
0.9	37.63	0.94	32.49	9	181.82	-241.19	30.33	0.94	25.41	2	173.97	-251.31
Ortalama	80.74	0.98	75.59		178.37		58.91	0.96	53.99		171.09	
KAS												
0.1	25.56	0.96	20.42	1	183.81	-263.90	41.05	0.98	36.14	30	172.49	-230.65
0.2	62.67	0.96	57.52	19.06E2	179.19	-196.51	78.18	0.99	73.26	10.89E4	169.32	-162.49
0.3	81.81	0.97	76.66	10.25E4	177.82	-163.38	82.32	0.99	77.40	26.63E4	169.07	-155.06
0.4	97.59	0.98	92.45	26.23E5	176.91	-136.42	81.14	0.99	76.22	20.64E4	169.14	-157.17
0.5	113.67	0.99	108.53	69.45E6	176.13	-109.18	71.46	0.95	66.55	25.38E3	169.76	-174.60
0.6	119.96	0.99	114.81	24.84E7	175.85	-98.59	34.36	0.78	29.45	6	173.36	-243.44
0.7	93.81	0.97	88.67	12.10E5	177.12	-142.86	29.40	0.90	24.49	2	174.13	-253.13
0.8	51.33	0.98	46.18	1.72E2	180.22	-216.48	24.61	0.85	19.69	1	175.00	-262.72
0.9	26.26	0.86	21.11	1	183.67	-262.55	17.20	0.81	12.28	0	176.76	-278.23
Ortalama	74.74	0.96	69.59		178.97		51.08	0.92	46.16		172.11	

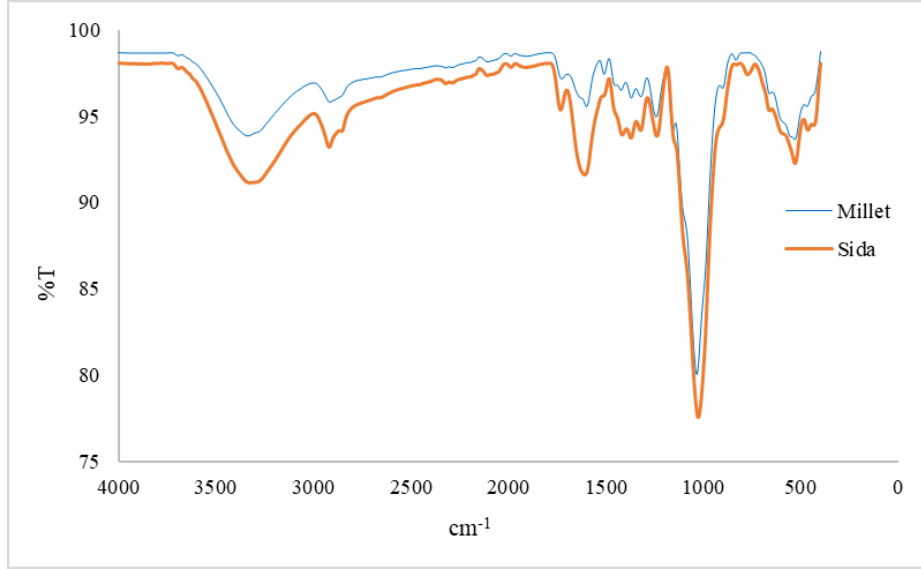
4.4. FT-IR Analizi

4.4.1. Millet

TGA ile birleştirilmiş FT-IR spektrometre, katı yakıtların termal prosesinden açığa çıkan gaz ürünlerin cinsi ve miktarı hakkında yararlı ve gerçek-zamanlı bilgi sağlayabilir. Buna ek olarak, FT-IR spektrometre adsorpsiyon özelliklerinin değerlendirilmesi için çok önemli olan malzeme yüzeyinde oluşan fonksiyonel gruplar hakkında bilgi sağlar. Millet biyokütlesinin su, alkoller, fenoller ve yapısal hidroksil grupları gibi serbest ve ilişkili hidroksil gruplarının varlığı ile ilişkili $3000-3660\text{ cm}^{-1}$ (Şekil 4.12) arasında geniş bir bant spektrumuna sahiptir ($-\text{COOH}$ ve $-\text{COH}$). 2920 cm^{-1} civarında görünen pikler, selüloz ve hemiselülozdaki CH ve CH_2 'den kaynaklanan alkanların titreşimi, C-H bağlarına atfedilir. 1720 ve 1600 cm^{-1} civarındaki pikler; aldehitler, ketonlar ve karboksilik asitlerin varlığını gösteren $\text{C}=\text{O}$ bağlarının varlığına atfedilebilir. $1250-1600\text{ cm}^{-1}$ arasındaki pikler, biyokütlerde bulunan alken ve aromatiklerin $\text{C}=\text{C}$ bağının varlığına işaret eder. Biyokütlerde selüloz ve ligninin termal ayrışması, alifatik alkil ($-\text{CH}_2$), hidroksil ($-\text{OH}$), ester, karbonil ve aromatik $\text{C}=\text{O}$ fonksiyonel gruplarının maruz kalmasına sebep olabilir (Ferreira vd. 2017). Alkenlerde ve aromatiklerde bulunan $\text{C}=\text{C}$ bağı, 1514 ve 1608 cm^{-1} 'deki titreşimden açıkça görülmektedir. $1280-1522\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenen titreşimler, alkan gruplarının C-H bozunmasını gösterir. C-O gerilme titreşimi ile ilişkili $530-1040\text{ cm}^{-1}$ arasındaki pikler Millet'in lignoselülozik karakterini göstermektedir.

4.4.2. Sida

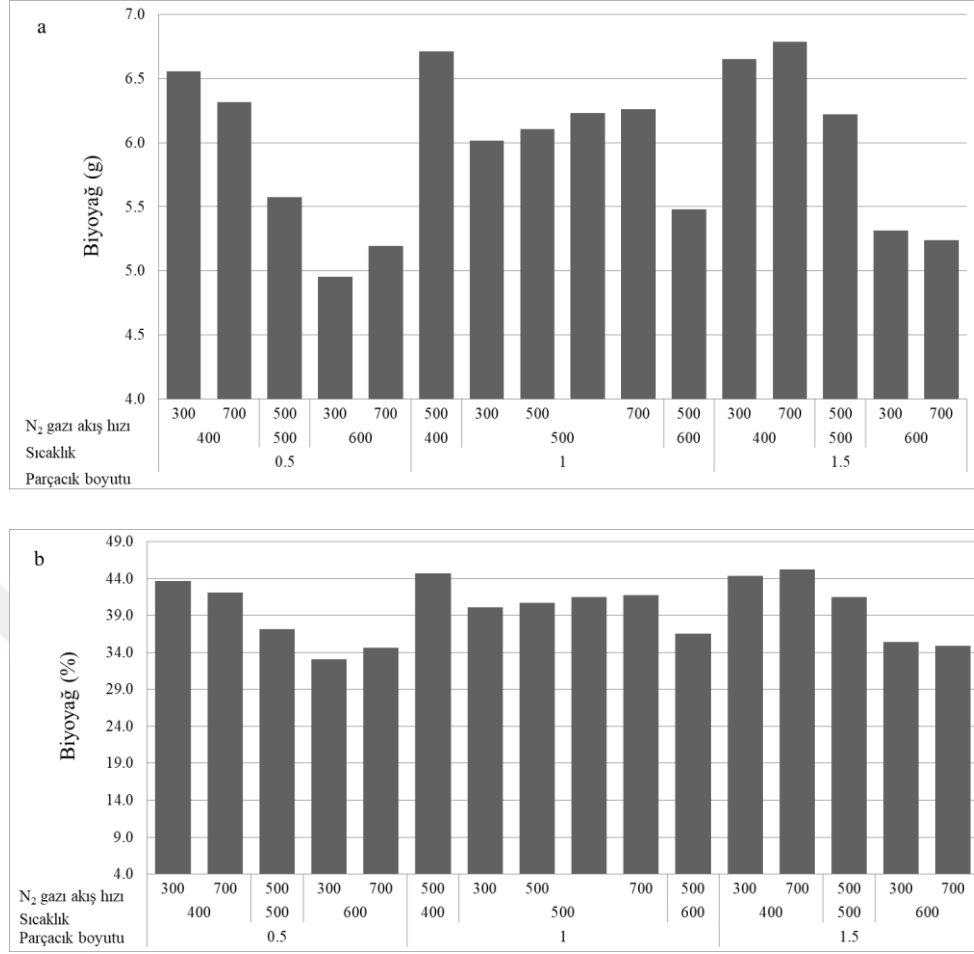
Şekil 4.12'de görüldüğü gibi, Sida spektrumunda birçok fonksiyonel grup vardır. Spektrumda $3660-2920\text{ cm}^{-1}$ arasındaki büyük bantlar fenol, karboksilik asitler ve karboksilik asit türevleri gibi yüzey gruplarının ve ayrıca malzeme yüzeyinde fiziksel olarak adsorbe edilmiş suyun varlığını gösterebilir. Bu bantlar O-H gerilmesi ile üretilir, ancak genellikle karboksilik asitlerin O-H gerilme bantlarının sinyali geniş bir spektrumda yoğundur. 1420 cm^{-1} civarındaki pik, $=\text{CH}$ 'nin metil, metilen ve metilen gruplarında gerilme titreşimini gösterir. Yaklaşık 1025 cm^{-1} 'deki pik eter ve fenollerin C-O gerilmesi ile ilişkili olabilir. Sida'daki fenolik bileşiklerin varlığı Dinda vd. (2015) ve Soumana vd. (2016) tarafından bildirilmiştir. 532 cm^{-1} 'deki pik, CO'nun ana ürün olduğunu gösterir.



Şekil 4.13. FT-IR analiz sonuçları

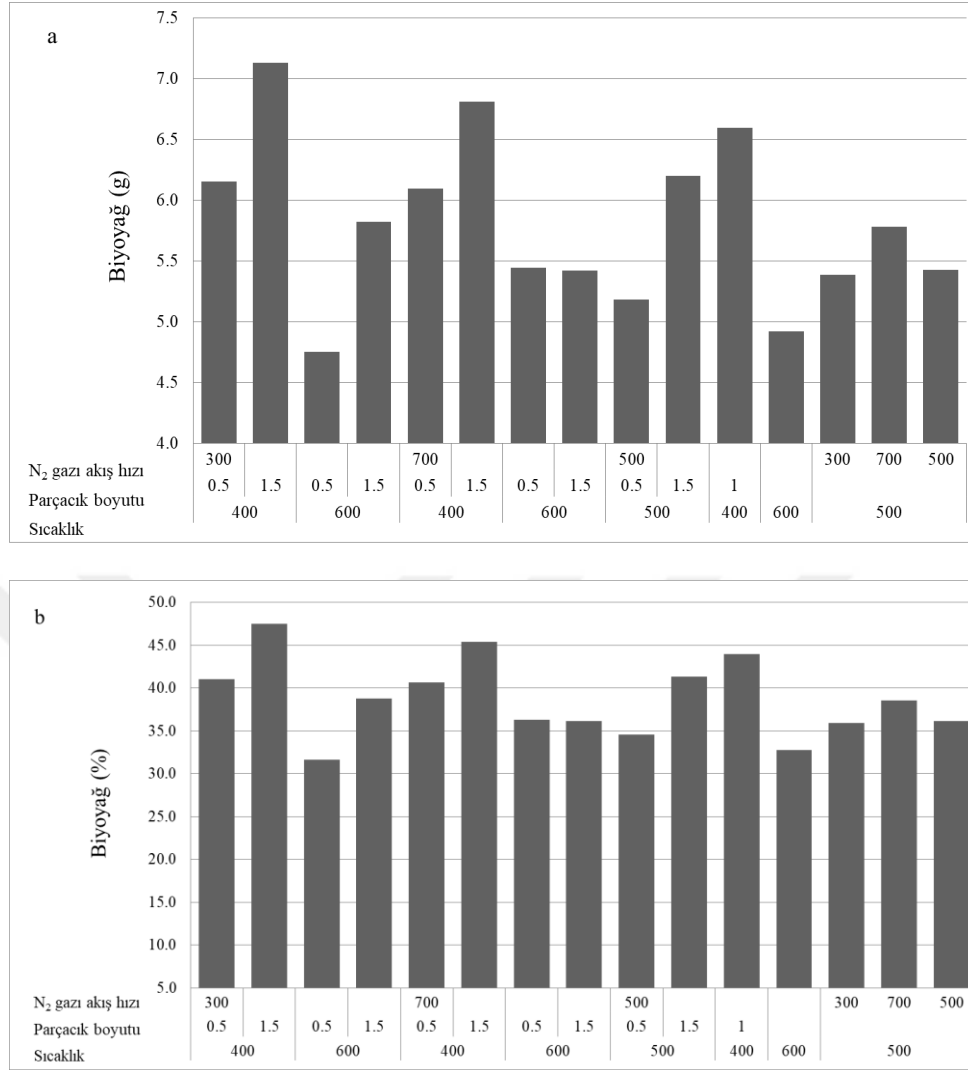
4.5. Hızlı Piroliz Deneyleri

Şekil 4.13a ve b’de verildiği gibi, 1.5 mm PB, 400°C RS ve 700 mL/dk AGAH parametre değerleri kullanılarak hızlı piroliz uygulandığında, Millet için 6.79 g veya %45.26 maksimum BV elde edilmiştir. 0.5 mm’lik PB için BV’nin artan RS ile azaldığı görülebilir. Minimum BV 4.75 g (%31.66), 0.5 mm PB, 600°C RS ve 300 mL/dk AGAH’ta bulunmuştur.



Şekil 4.14. Millet'in proses optimizasyonu için Merkezi Kompozit Tasarım matrisi ve (a) biyoyağ miktarı (g) ve (b) biyoyağ verimi (%)

Sida'nın hızlı pirolizi sırasında, 1.5 mm PB, 400°C RS ve 300 mL/dk AGAH'ta maksimum 7.13 g veya %47.53 BV'ye ulaşılmıştır (Şekil 4.14a ve b). Aynı sıcaklık için, artan PB ile BV'nin arttığı görülebilir. En düşük BV, 0.5 mm PB, 600°C RS ve 300 mL/dk AGAH'ta elde edilmiştir.



Şekil 4.15. Sida'nın proses optimizasyonu için Merkezi Kompozit Tasarım matrisi ve (a) biyoyağ miktarı (g) ve (b) biyoyağ verimi (%)

4.6. Merkezi Kompozit Tasarım ve İstatistiksel Analiz

4.6.1. Millet'in hızlı pirolizi

Proses cevabı, BV'nin maksimuma çıkarılması olarak seçilmiştir. Millet ve Sida için bağımsız değişkenler (parçacık boyutu-PB, sıcaklık-RS ve azot gazı akış hızı-AGAH) ile proses cevabı (biyoyağ verimi-BV) arasındaki ilişkiler, regresyon modelleri analiz edilerek elde edilmiştir. Kübik modelin, regresyon katsayısı (R^2) 0.9925 ve düzeltilmiş R^2 0.9859 ile, Millet'in hızlı pirolizine çok iyi uyduğu bulunmuştur. Kodlanmış faktörler açısından Millet'in BV için kübik (üçüncü dereceden) model Eşitlik (4.1)'de verilmiştir.

$$y_{\text{biyoyağ}} = + 6.10 + 0.33A - 0.62B + 0.11C - 0.073AB - 0.034AC + 0.076BC - 0.20A^2 - 8.726 \times 10^{-004} B^2 + 0.027C^2 - 0.044 ABC - 0.14A^2B - 0.14 A^2C - 0.25 AB^2 + 0.10 AC^2 \quad (4.1)$$

eşitlikte; $y_{\text{biyoyağ}}$ biyoyağ verimi (g), A parçacık boyutu (mm), B reaksiyon sıcaklığı (°C) ve C azot gazı akış hızını (mL/dk) ifade etmektedir. Olumlu ve olumsuz sinerjik etkiler sırasıyla eşitlikteki pozitif ve negatif terimler ile gösterilmektedir.

Kübik modelin ANOVA sonuçları, Millet'in hızlı pirolizinden elde edilen BV için Çizelge 4.5'da verilmiştir. Herhangi bir modelin uygunluğu Fischer test değerine (F-değeri) ve olasılık değerine (p-değeri) bağlıdır. Daha yüksek bir F değeri modelin daha yüksek güvenilirliğini, daha düşük p değeri ise modelin daha yüksek önemini belirtir (Gupta ve Mondal, 2019). Bu sebeple, etkilerin istatistiksel önemi %95 güven düzeyi F-testi ve kübik model için ANOVA ile analiz edilmiştir (Çizelge 4.5).

Çizelge 4.5. Millet'in kübik modeli için ANOVA

Kaynak	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması	F-değeri	p-değeri
Model	14.01	1.00	151.12	< 0.0001
A - Parçacık boyutu	0.42	0.42	63.80	< 0.0001
B - Sıcaklık	1.51	1.51	228.45	< 0.0001
C - Gaz akış hızı	0.046	0.046	6.98	0.0178
AB	0.076	0.076	11.46	0.0038
AC	0.017	0.017	2.53	0.1316
BC	0.081	0.081	12.26	0.0030
A ²	0.20	0.20	29.56	< 0.0001
B ²	3.88x10 ⁻⁶	3.88x10 ⁻⁶	5.87x10 ⁻⁴	0.9810
C ²	3.62x10 ⁻³	3.62x10 ⁻³	0.55	0.4705
ABC	0.028	0.028	4.25	0.0560
A ² B	0.059	0.059	8.98	0.0085
A ² C	0.063	0.063	9.48	0.0072
AB ²	0.029	0.029	4.44	0.0512
AC ²	6.46x10 ⁻³	6.46x10 ⁻³	0.98	0.3381
Model uyumsuzluğu	3.60x10 ⁻⁴	3.60x10 ⁻⁴	0.051	0.8241
Standard Sapma	0.081	R ²	0.9925	
Ortalama	6.03	Adj. R ²	0.9859	
CV %	1.35	Pred. R ²	0.9665	
Press	0.47	Adeq. Precision	40.378	

Modelin 151.12 olan F değeri modelin anlamlı olduğunu göstermektedir. Veri kirliliği sebebiyle bu büyüklükte bir "Model F-değeri" oluşması ihtimali sadece %0.01'dir. Ayrıca, katsayıların önemini kontrol etmek için "p > F" değerleri de incelenmiştir. 0.0500'den küçük p değeri ilgili model teriminin anlamlı olduğunu gösterir. ANOVA kübik regresyon modeli, modelin F testinin p değeri < 0.0001 olan biyoyağ üretimi için anlamlı olduğunu göstermiştir. PB (A), RS (B) ve AGAH (C) parametrelerinin önemli model terimleri olduğu belirlenmiştir. p değeri 0.0500'den düşük olan AB, BC, A², A²B ve A²C terimleri de önemli model terimleridir. Bu terimler biyoyağ

üretiminde farklı doğrusal parametreler arasındaki etkileşimleri göstermektedir. Sırasıyla F değeri 63.80 ve 228.45 olan PB ve RS'nın, F değeri 6.98 olan AGAH'ndan daha belirleyici olduğu bulunmuştur. İyi ve mükemmel bir model uyumu için uyum eksikliğinin önemli olmadığı varsayılmaktadır. 0.051 “Uygun F-değeri eksikliği” saf hataya göre anlamlı bulunmamıştır. Veri kirliliği sebebiyle bu kadar büyük bir “Uygun F Değeri Eksikliği” oluşması ihtimali %82.41'dir. 0.9925 korelasyon katsayısı (R^2) ve 0.9665 öngörülen R^2 değeri, farklı deneysel çalışmaların yüksek hassasiyet ve güvenilirliği sebebiyle elde edilen 0.9859 düzeltilmiş R^2 değeri ile makul bir uyum içindedir. Düşük bir değişim katsayısı (CV) değeri (%10) regresyon modelinin daha yüksek güvenilirliğini ve iyi tekrarlanabilirliğini tanımladığından (Mohammed vd. 2017), bu çalışmada %1.35'lik düşük CV daha yüksek güvenilirlik olduğunu göstermiştir. “Adeq Precision”, 4'ten büyük olduğunda istenen sinyal / kirlilik oranını gösterir. Bu çalışmada, 40.378 oranı yeterli bir sinyal olduğundan, kübik modelin tasarım alanında kullanılabilir olduğu belirlenmiştir.

4.6.2. Sida'nın hızlı pirolizi

Sida'nın hızlı pirolizi için kuadratik (ikinci dereceden) model R^2 (0.9530) ve düzeltilmiş R^2 (0.9000) ile deneysel verilere çok iyi uymaktadır. Sida'nın hızlı pirolizinin deneysel sonuçları Şekil 4.14'te sunulmaktadır. BV için kodlanmış faktörler açısından kuadratik model eşitliği, Eşitlik (4.2)'de görülmektedir.

$$y_{\text{biyoyağ}} = + 5.49 + 0.35A - 0.61B + 0.053C - 0.045AB - 0.14AC + 0.057BC + 0.14A^2 + 0.21B^2 + 0.096C^2 \quad (4.2)$$

eşitlikte; $y_{\text{biyoyağ}}$ biyoyağ verimi (g), A parçacık boyutu (mm), B sıcaklık (°C) ve C azot gazı akış hızıdır (mL/dk). Olumlu ve olumsuz sinerjik etkiler sırasıyla eşitlikteki pozitif ve negatif terimler ile gösterilmektedir.

İkinci dereceden modelin uyarlanabilirliğini değerlendirmek için uygulanan ANOVA testi sonuçları Çizelge 4.6'de verilmiştir. 18.01 model F-değeri modelin anlamlı olduğunu göstermektedir. Bu kadar büyük bir “Model F-değeri” nin veri kirliliğinden kaynaklanma olasılığı sadece %0.02'dir. Bu çalışmada PB (A) ve sıcaklık (B) anlamlı model terimleri olarak bulunmuştur. Bununla birlikte, modele göre AGAH (C) düşük p değeri (0.4709) nedeniyle tek başına biyoyağ üretimi açısından istatistiksel olarak anlamlı değildir.

Model uyumsuzluğu F değeri (16.07), bu büyüklüğün “Parazit F Değeri Eksikliği”nin gürültüden kaynaklanma olasılığı %5.97'dir. Uyum eksikliği önemli olmadığından, modelin kullanılabilir olduğu belirlenmiştir. R^2 , toplam değişkenlerin ve model sonuçlarının %95.30'unun önerilen model ile açıklanabileceğini göstermektedir. Ek olarak, R^2 'ye yakın düzeltilmiş R^2 (0.9000) değeri, modele ek terimler eklemenin gerekli olmadığını göstermektedir. “Adeq Precision” değeri (13.650) yeterli sinyali belirtir. Böylece, kuadratik modelin tasarım alanında kullanılabileceği belirlenmiştir.

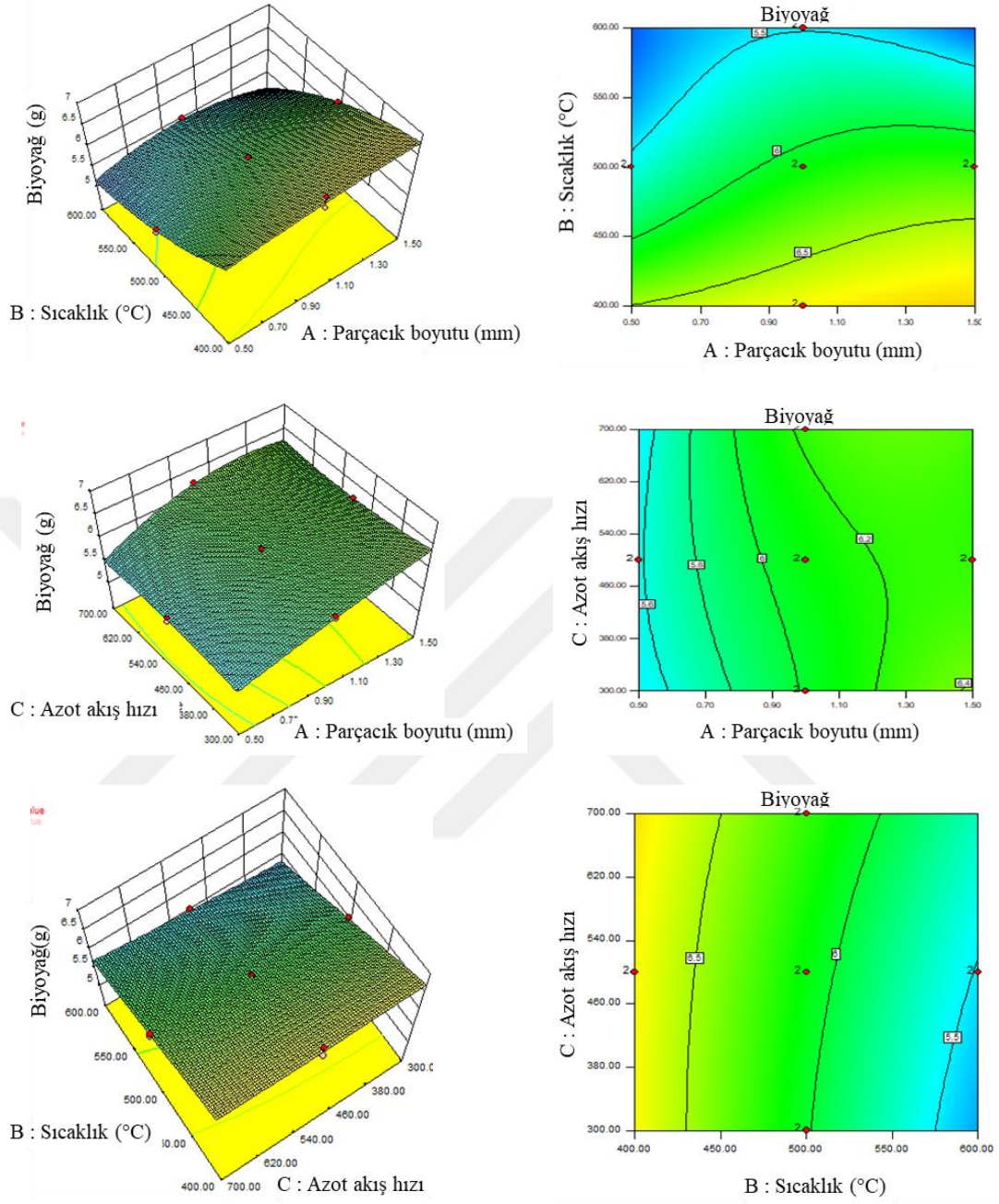
Çizelge 4.6. Sida'nın kuadratik modeli için ANOVA

Kaynak	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması	F-değeri	p-değeri
Model	8.43	0.94	18.01	0.0002
A - Parçacık boyutu	1.32	1.32	25.33	0.0010
B - Sıcaklık	4.12	4.12	79.16	< 0.0001
C - Gaz akış hızı	0.030	0.030	0.57	0.4709
AB	0.018	0.018	0.35	0.5709
AC	0.17	0.17	3.34	0.1050
BC	0.027	0.027	0.52	0.4897
A ²	0.053	0.053	1.03	0.3405
B ²	0.12	0.12	2.25	0.1720
C ²	0.025	0.025	0.49	0.5054
Model uyumsuzluğu	0.41	0.068	16.07	0.0597
Standard Sapma	0.23	R ²		0.9530
Ortalama	5.90	Adj. R ²		0.9000
CV %	3.86	Pred. R ²		0.5255
Press	4.20	Adeq. Precision		13.650

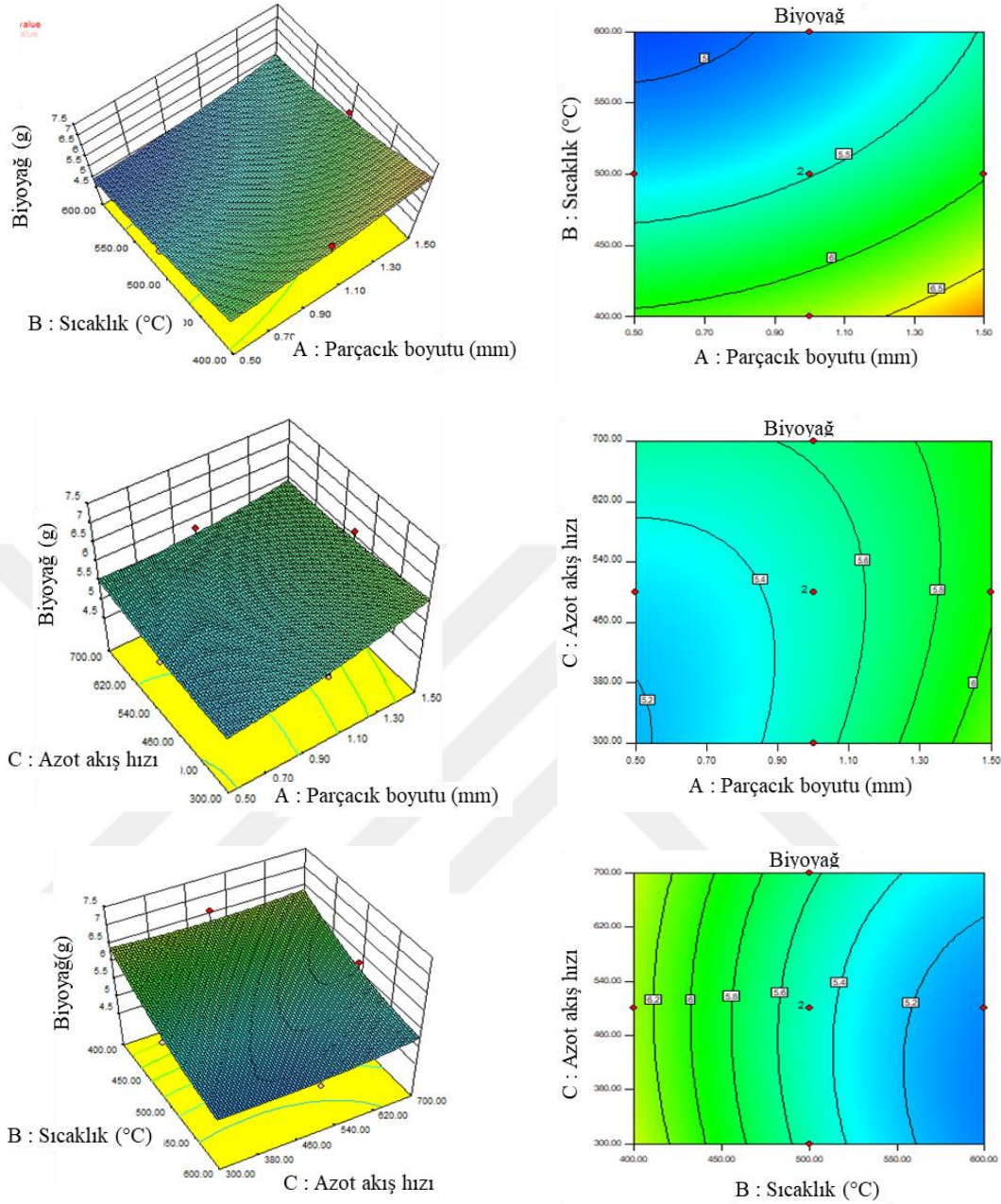
4.7. Hızlı Piroliz Proses Parametrelerinin Biyoyağ Verimi Üzerine Etkileri

Millet ve Sida'nın hızlı pirolizi sırasında BV'yi optimize etmek için sayısal optimizasyon uygulanmıştır. MKT, iki parametreye göre proses cevabını gösteren ancak diğer parametreleri sabit tutan 3 boyutlu çizimi (3D) görselleştirmeye izin verir. PB ve RS, PB ve AGAH, RS ve AGAH gibi farklı etkileşimlerin 3D grafikleri Millet için Şekil 4.15'te ve Sida için Şekil 4.16'da sunulmuştur.

Genel olarak, sabit RS ve PB'de, BV artan AGAH ile azalmıştır. Sabit RS ve AGAH'ta, BV PB ile artmıştır. Bununla birlikte, sabit bir PB ile, AGAH'taki artışın BV üzerinde bir etkisi olmamıştır. Sabit PB ve AGAH'ta, BV artan RS ile azalmıştır. Diğer yandan, sabit bir RS'de, AGAH'taki artışın BV üzerinde bir etkisi olmamıştır.



Şekil 4.16. RS ve PB, AGAH ve PB, RS ve AGAH'ın Millet'in hızlı pirolizi üzerindeki etkilerini gösteren 3D ve cevap yüzey grafikleri



Şekil 4.17. RS ve PB, AGAH ve PB, RS ve AGAH'ın Sida'nın hızlı pirolizi üzerindeki etkilerini gösteren 3D ve cevap yüzey grafikleri

4.7.1. Parçacık boyutunun biyoyağ verimine etkisi

Roy ve Dias (2017), hızlı piroliz sırasında biochar, biyoyağ ve gaz verimlerinin PB'den etkilendiğini bildirmiştir. Bu çalışmada, büyük bir F değeri 63.80 olan PB Millet modelinin en önemli terimlerinden biridir. PB ne kadar büyük olursa, BV'nin de o kadar yüksek olduğu bulunmuştur. Demirbas ve Balat (2007), biyokütlenin hızlı pirolizinden %40-75 arasında BV'nin elde edilebileceğini bildirmiştir. Bu çalışmada, 1.5 mm PB, 400°C RS ve 700 mL/dak AGAH'ta elde edilen maksimum BV (6.79 g veya %45.27) literatür ile uyumludur (Demirbas ve Balat 2007). Abnisa vd. (2011), 1.50 mm'lik PB'de

palmye kabuğunun pirolizinden maksimum BV (%45.7) ile de benzer sonuçlar elde edilmiştir.

1 mm'lik sabit PB'de, Millet'in BV'si AGAH ile artmıştır (Şekil 4.15). En yüksek BV (6.71 g veya %44.73), 1 mm PB için 400°C RS ve 500 mL/dak AGAH'ta elde edilmiştir. 0.5 mm PB, 400°C RS ve 300 mL/dak AGAH'ta en yüksek BV 6.55 g veya %43.67 olarak bulunmuştur. BV, RS ve AGAH'taki eşzamanlı artış ile azalmıştır. Maksimum BV'nin elde edildiği 1.5 mm'lik PB'de, RS'deki artış ile verimin azaldığı bulunmuştur (Şekil 4.15). Bu sebeple, Millet'in hızlı pirolizinden biyoyağ üretiminde PB ve RS arasındaki etkileşimin anlamlı ve etkili olduğu açıkça görülmektedir. Aslında AB, F değeri 11.46 ve p değeri 0.0038 olduğu için modelin önemli bir terimidir. Hossain ve Davies (2013) PB'nin ve AGAH'ın bichar, biyoyağ ve gazlar gibi piroliz ürünleri için önemli faktörler olduğunu bildirmiştir. Bununla birlikte, bu çalışmada, PB ve AGAH arasındaki etkileşim için F değeri 2.53 ve p değeri 0.1316 olarak belirlenmiş olup, model tarafından önemsiz oldukları belirlenmiştir. Bu durum, faktörlerin BV'yi ayrı ayrı etkilediği anlamına gelir.

Sida'nın hızlı pirolizi sırasında, BV PB ile artmıştır. Maksimum BV (7.13 g veya %47.53) 1.5 mm PB, 400°C RS ve 300 mL/dk AGAH'ta elde edilmiştir. Sabit bir PB'de, BV RS ve AGAH'taki eş-zamanlı düşüş ile artmıştır. Sabit bir AGAH'ta PB ve RS arasındaki etkileşim (Şekil 4.16), RS ve AGAH sabit olduğunda, PB'deki artışın BV'de artışa yol açtığını göstermiştir. AGAH 500 mL/dk olarak sabit olduğunda, PB arttıkça ve RS azaldıkça BV artmıştır. 1.0 mm PB'de, 400°C RS'de ve 500 mL/dak AGAH'ta elde edilen maksimum BV (6.60 g); 1.5 mm PB'de, 500°C RS'de ve 500 mL/dak AGAH'ta elde edilen maksimum BV'nden (6.20 g) daha yüksek bulunmuştur. Bu, PB ve RS'nin aynı anda arttığında, BV'nin azaldığını göstermektedir. 1.0 mm PB ve 500°C RS'de, BV AGAH ile artmıştır (Şekil 4.16). Sabit bir RS ve AGAH'ta, maksimum BV'ye 1.5 mm'lik PB'de ulaşılmış, bu da BV'nin PB'ye bağlı olduğunu doğrulamaktadır. Minimum BV'ye (4.75 g), 0.5 mm PB, 600°C RS ve 300 mL/dk AGAH'ta ulaşılmıştır.

4.7.2. Sıcaklığın biyoyağ verimine etkisi

Cevap-yüzey grafikleri (Şekil 4.15), RS ve PB, RS ve AGAH arasındaki etkileşimi göstermektedir. F değeri 228.45 ve p değeri 0.0001 olan RS, modelin önemli bir terimi olup, Millet'in hızlı pirolizinden biyoyağ üretiminde belirleyici bir parametredir. Genel olarak, RS ne kadar yüksek olursa, BV o kadar düşüktür. BV, artan gaz verimine yol açan ikincil reaksiyonlar sebebiyle optimum sıcaklık düşene kadar sıcaklıkla artar (Acıkalın vd. 2012). Bu çalışmada, optimum RS 400°C olarak bulunmuştur. Maksimum BV 1 mm PB, 400°C RS ve 500 mL/dk AGAH'ta elde edilmiştir. 400°C RS'de, PB artarken BV artmakta, ancak maksimum BV hariç AGAH azalmaktadır. PB ve RS arasındaki etkileşim (AB), 11.46 F değeri ve 0.0038 p değeri ile önemli bir terimdir. Bu iki terim BV'yi ters yönde etkilemiştir. Aslında, sabit bir AGAH için BV, PB'deki artış ve RS'deki düşüş ile orantılıdır. RS ve AGAH arasındaki etkileşim (BC), F değeri 12.26 olan modelin önemli terimlerinden biridir. Bu iki değişkenin artışı, BV'deki düşüş ile örtüşmektedir.

Sida'nın hızlı pirolizinde, BV, artan RS ile azalmıştır. Maksimum BV'ye minimum 400°C RS'de ulaşılmıştır. Sabit bir RS'de, PB'deki artış ve AGAH'taki azalma, BV'de artışa sebep olmuştur. RS ve PB sabit olduğunda BV'nin, 0.5 ve 1.5 mm PB için

AGAH'ın azalmasıyla arttığı ve 1.0 mm PB için AGAH ile azaldığı bulunmuştur. Aynı AGAH değeri için, BV RS'deki düşüş ile artmıştır. Diğer yandan, PB sabit olduğunda, RS'deki artış BV'yi düşürmüştür. Sabit bir RS'de BV, aynı AGAH için PB ile artmıştır.

4.7.3. Azot gazı akış hızının biyoyağ verimine etkisi

AGAH ve PB hızlı piroliz ürünlerine etki eden önemli faktörlerdir. Bu süreçte azot, piroliz buharının reaksiyon ortamından taşınmasını kolaylaştırmak ve ikincil reaksiyonların oluşmasını engellemek için taşıyıcı gaz olarak kullanılmaktadır (Hossain ve Davies 2013). Bu çalışmada F değeri 6.98 ve p değeri 0.0178 olan AGAH modelin önemli bir terimidir. Millet'in hızlı pirolizinden elde edilen BV 1 mm PB ve 500°C RS'de, AGAH ile artmıştır. PB ve AGAH arasındaki etkileşim (AC), p değeri 0.0500'dan büyük olduğu için modelin anlamsız bir terimidir. Diğer yandan, RS ve AGAH arasındaki etkileşim (BC), modelin önemli terimlerinden biri olarak BV'yi etkilemiştir. 700 mL/dk AGAH'ta, BV RS azalması ile artmış ve aynı RS'de PB ile artmıştır. Genel olarak BV; RS'deki düşüş, PB'deki artış ve AGAH'taki azalma (optimum AGAH hariç) ile artmıştır. Üç parametrenin eş-zamanlı etkileşimi (ABC) anlamlı değildir. Bununla birlikte, A^2B ve A^2C etkileşimleri modelin anlamlı terimleri, AB^2 ve AC^2 anlamlı değildir. Genel sonuçlar, Millet'in hızlı pirolizinden elde edilen BV'nin PB'nin bir fonksiyonu olduğunu göstermiştir.

F değeri 0.57 ve p değeri 0.4709 olan AGAH, Sida modelinin anlamlı olmayan bir terimidir. PB ve AGAH ile RS ve AGAH arasındaki etkileşimler (AC ve BC) model için anlamsız bulunmuştur. Bununla birlikte, sabit PB ve RS'de, BV AGAH ile bazı değişiklikler göstermiştir (Şekil 4.16). 1.5 mm PB, 600°C RS ve 700 mL/dk AGAH'ta en düşük BV (5.42 g) elde edilmiştir. En yüksek BV'ye 300 mL/dk AGAH'ta ulaşılmış ve AGAH'ın azalmasıyla BV'nin arttığı gözlenmiştir.

4.8. Cevap Yüzeyi Yöntemi ile Optimizasyon

Maksimum BV ile sonuçlanan hızlı piroliz proses parametreleri, CYT'de matematiksel modeller değerlendirilerek optimize edilmiştir. Millet'in hızlı pirolizinden maksimum BV'yi tahmin etmede en iyi modelin Kkbik model olduğu belirlenmiştir. AGAH, optimizasyonun başlangıcından önce 300-700 mL/dk aralığındayken, Design Expert yazılımı tarafından 200-700 mL/dk aralığı önerilmiştir. 1.5 mm PB, 400°C RS ve 200 mL/dk AGAH optimum parametreler olarak bulunmuştur. Ölçülen maksimum BV (7.24 g veya %48.27) modelin tarafından hesaplanan BV'den (7.29 g) %0.03 daha düşük bulunmuştur. Önerilen modelin güvenilirliğini doğrulamak için bu optimum şartlarda doğrulama (validasyon) deneyleri gerçekleştirilmiştir.

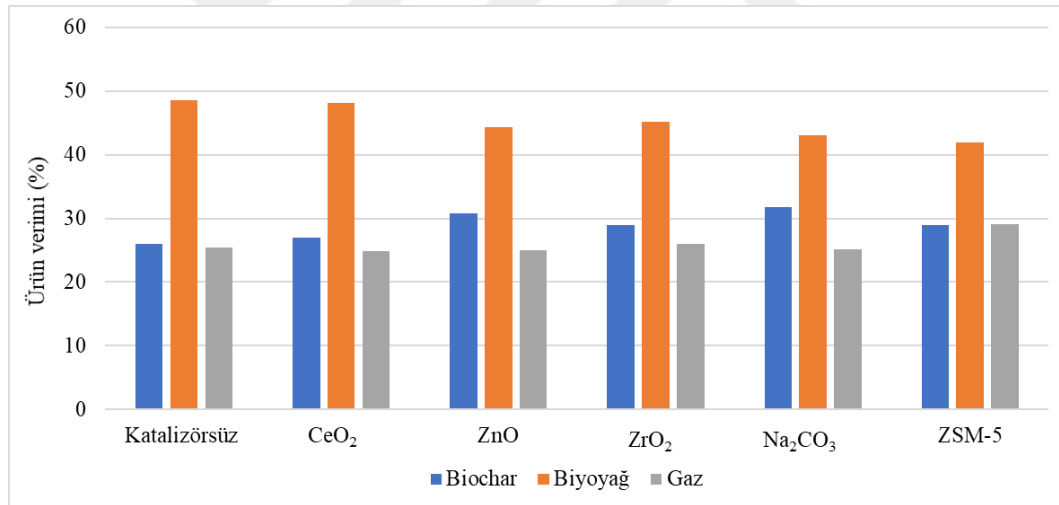
Sida'nın hızlı pirolizinde, BV ile AGAH arasında ters bir ilişki gözlemlendiğinden, optimizasyon için 200-700 mL/dk aralığı seçilmiştir. En yüksek BV (7.20 g veya %48), 1.5 mm PB, 400°C RS ve 200 mL/dk AGAH'ta elde edilmiştir. Doğrulama deneylerinde, ölçülen maksimum BV (7.20 g veya %48.00) model tarafından hesaplanan BV'den (7.27g veya %48.46) %0.005 daha düşük bulunmuş, bu da modelin deneysel verilere iyi uyduğunu göstermiştir.

4.9. Katalitik Hızlı Piroliz

Katalitik hızlı piroliz (KHP) deneyleri, her iki biyokütle için optimize edilmiş olan optimum hızlı piroliz proses parametre değerleri (1.5 mm, 400°C ve 200 mL/dk) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kontrol deneyleri (katalizörsüz) de aynı şartlar altında yapılmıştır.

4.9.1. Millet

Maksimum BV (%48.60) kontrol deneyleri sırasında elde edilmiştir (Şekil 4.17). Bu sonuç, hızlı piroliz sırasında katalizör kullanıldığında literatürde olduğu gibi BV'nin düştüğü gözlenmiştir (Yaman vd. 2018, Tan vd. 2019). Örneğin, Millet'in katalizörsüz hızlı pirolizinde BV (%48.60), ZSM-5 katalizörü kullanıldığında BV'den (%41.93) daha yüksektir. Paysepar vd. (2018), hızlı piroliz sırasında ZSM-5'in katalizör olarak uygulanmasının BV'yi azalttığını bildirmişlerdir. KHP sırasında en yüksek BV CeO_2 uygulandığında bulunmuştur. Katalizör kullanımı BV'yi azaltırken, biochar verimini arttırmıştır. Kontrol deneylerinde biochar verimi %25.93'ten Na_2CO_3 uygulandığında %31.73'e yükselmiştir. Beklendiği gibi, CeO_2 uygulamasında en düşük biochar verimi elde edilmiştir. Azalan biyoyağ veya artan biochar verimi ile karşılaştırıldığında, gaz verimi açısından katalizörler arasında farklı eğilimler gözlenmiştir. Gaz verimi, ZrO_2 ve ZSM-5 uygulaması ile artmış; CeO_2 , ZnO ve Na_2CO_3 uygulaması ile azalmıştır.

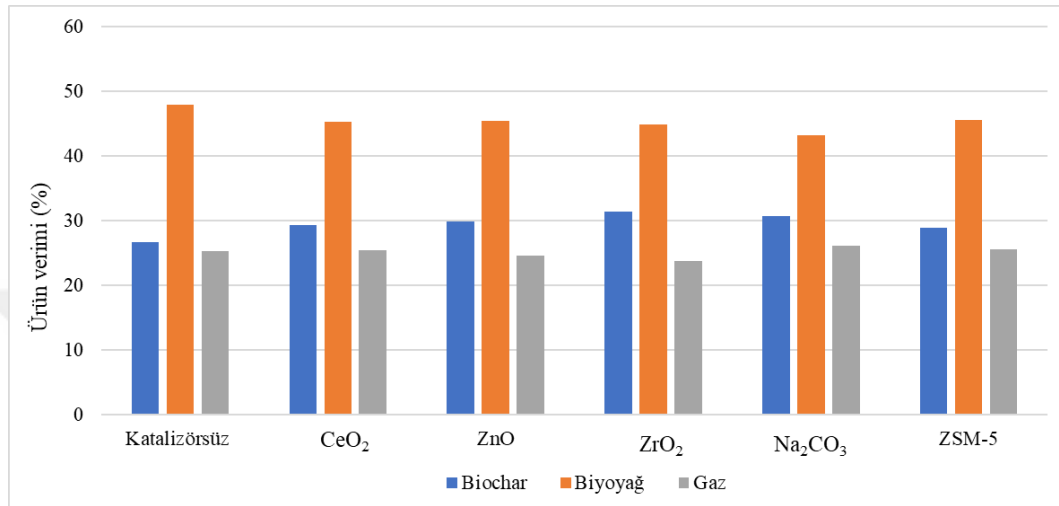


Şekil 4.18. Millet'in katalitik hızlı pirolizi ve kontrol deneylerinden elde edilen ürünlerin verimi

4.9.2. Sida

Sida'nın kontrol ve KHP deneylerinin sonuçları Şekil 4.18'de görülmektedir. Millet'te olduğu gibi Sida'nın kontrol deneyleri sırasında maksimum BV (%47.93) literatüre benzer bulunmuştur (Saraçoğlu vd. 2017; Ateş vd. 2019), burada katalizör kullanıldığında BV azalmıştır. Ayrıca, Sida'nın kontrol deneylerinden elde edilen BV (%47.93) KHP deneylerindeki BV'den daha yüksek olup, en düşük BV Na_2CO_3 (%43.27) uygulamasında elde edilmiştir. ZSM-5 kullanılarak elde edilen BV (%45.60) Maisano vd.

(2017) tarafından deniz bitkisinin KHP'si sırasında ZSM-5 kullanılarak elde edilen sonuçlara benzer bulunmuştur. Biyoyağın aksine, katalizör uygulaması ile biochar verimi artmıştır. Biochar verimi sırasıyla ZSM-5, CeO_2 , ZnO , Na_2CO_3 ve ZrO_2 uygulaması ile artmıştır. Millet'ten farklı olarak, en düşük BV'ye sahip katalizör en yüksek biochar verimine sahip değildir. Gaz verimi, biyoyağ ve biochar verimi ile karşılaştırıldığında farklı eğilimler göstermiştir. Gaz verimi; CeO_2 , Na_2CO_3 ve ZSM-5 uygulamasıyla artarken, ZrO_2 ve ZnO için azalmıştır.



Şekil 4.19. Sida'nın katalitik hızlı pirolizi ve kontrol deneylerinden elde edilen ürünlerin verimi

4.10. Biyoyağ Karakterizasyonu

Bu çalışmada, Millet ve Sida'nın optimize edilmiş hızlı piroliz proses parametre değerlerinde elde edilen biyoyağ (2 kontrol) ve KHP deneylerinden elde edilen biyoyağ (2 biyokütle x 5 katalizör) numuneleri olmak üzere toplam 12 biyoyağ numunesinin elementel ve GC-MS analizleri ile karakterizasyonu yapılmıştır.

4.10.1. Elementel analiz

Millet ve Sida'nın kontrol ve KHP deneylerinden elde edilen biyoyağ numunelerinin elementel analizi sonuçları Çizelge 4.7'de verilmiştir. Millet'in kontrol deneyinden elde edilen biyoyağın C içeriği (%42.34), Mohan vd. (2006) tarafından elde edilen biyoyağınkinden (%54-58) daha düşüktür. O içeriği, HHV üzerindeki olumsuz etkisi sebebiyle biyoyağın en önemli özelliklerinden biridir. Biyoyağ numunesinin O içeriği (%49.94), %35-40 arasında değişen tipik biyoyağ O içeriğinden daha yüksektir. Bununla birlikte, numunenin H içeriği (%7.21) literatür ile benzerdir (Pollard 2009). Genel olarak, Na_2CO_3 uygulaması hariç KHP sırasında biyoyağ numunelerinin O içeriği artmış, H içeriği ise azalmıştır. Bu çalışmada, katalizör uygulaması biyoyağın O içeriğini azaltmasına karşın, literatürde azalmaktadır (Mohan vd. 2006). Bu fark, biyoyağ numunelerinin (sulu ve organik fazlara) ayırma olmadan doğrudan analiz edilmesinden kaynaklanabilir. C içeriği katalizöre bağlı olarak artmış veya azalmıştır. Biyoyağ numunelerinin N ve S içerikleri büyük ölçüde ham biyokütlenin içeriğine bağlıdır.

Biyoyağ numunelerinin HHV'si, elementel analiz sonuçları kullanılarak hesaplanmıştır. HHV, O içeriğinden oldukça etkilendiğinden, yüksek O içeriğine sahip numune düşük HHV göstermiştir. ZnO ile elde edilen biyoyağ numunesi en yüksek O (%62.71) ve en düşük C ve H içeriğine, en düşük HHV'ye (12.01 MJ/kg) sahiptir. ZSM-5 uygulamasında, O içeriği (%51.32) ve en yüksek H içeriği (%8.26) diğer katalizörlerden elde edilen biyoyağa kıyasla en yüksek HHV değerine sahiptir. Kontrol deneyi biyoyağının HHV'si (18.11 MJ/kg); ZnO, CeO₂ ve ZrO₂ uygulamalarından elde edilen biyoyağınkinden daha yüksek, ancak Na₂CO₃ ve ZSM-5 ile elde edilenden daha düşüktür.

Sida'nın kontrol ve KHP deneylerinden elde edilen biyoyağ numunelerinin elementel analizi, muhtemelen biyokütlenin bileşiminden dolayı Millet'e kıyasla farklı eğilimler göstermektedir. Sida'nın biyoyağ numunesinin C içeriği Millet'inkinden daha düşük, ancak H içeriği ZSM-5 dışında daha yüksektir. Ayrıca, Sida'nın biyoyağ numunesinin O içeriği daha yüksek ve bu da numunelerde gözlenen düşük HHV'ye yol açmaktadır. Sida'nın KHP deneylerinden elde edilen biyoyağ numunelerinin C ve S içerikleri azalırken, O ve H içerikleri artmıştır. Na₂CO₃ uygulamasından elde edilen biyoyağ numunesi en düşük C ve en yüksek O içeriğine, dolayısıyla en düşük HHV'ye sahiptir. Biyoyağ numunelerinin HHV değerleri sırasıyla Na₂CO₃ < ZSM-5 < CeO₂ < ZrO₂ < ZnO < kontrol uygulamalarından elde edilmiştir. Sida'nın tüm biyoyağ numunelerinin N içerikleri neredeyse sıfır, S içerikleri ise %1 civarındadır. Her iki biyokütle için ZSM-5 uygulamasında, en yüksek H içeriğine sahip biyoyağ elde edilmiştir.

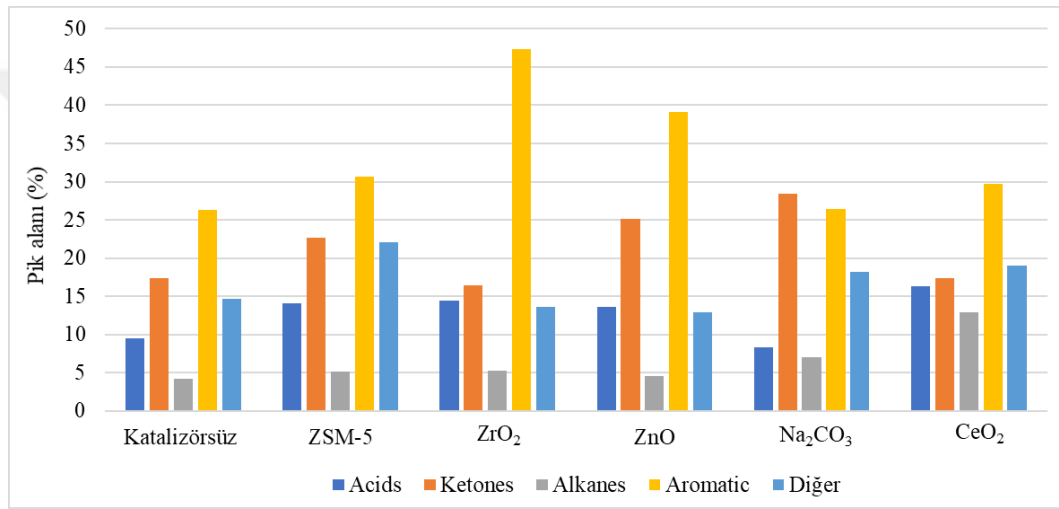
Çizelge 4.7. Kontrol ve katalitik hızlı piroliz deneylerinden elde edilen biyoyağın elementel analizi

Biyokütle	Biyoyağ Numunesi	%					HHV (MJ/kg)
		C	H	O	N	S	
Millet	Kontrol	42.34	7.21	49.94	0.47	0.04	18.11
	CeO ₂	35.80	7.03	56.78	0.35	0.04	14.91
	ZnO	30.25	6.73	62.71	0.27	0.04	12.01
	ZrO ₂	41.57	7.06	50.87	0.44	0.07	17.57
	Na ₂ CO ₃	43.36	7.03	49.03	0.49	0.09	18.35
	ZSM-5	39.96	8.26	51.32	0.34	0.13	18.38
Sida	Kontrol	37.70	7.39	53.47	1.29	0.15	16.34
	CeO ₂	27.79	7.78	63.41	0.97	0.05	12.29
	ZnO	32.90	7.77	58.10	1.16	0.06	14.60
	ZrO ₂	32.47	7.59	58.82	1.07	0.06	14.18
	Na ₂ CO ₃	21.84	7.71	69.09	1.27	0.09	9.54
	ZSM-5	26.08	7.83	65.16	0.86	0.08	11.55

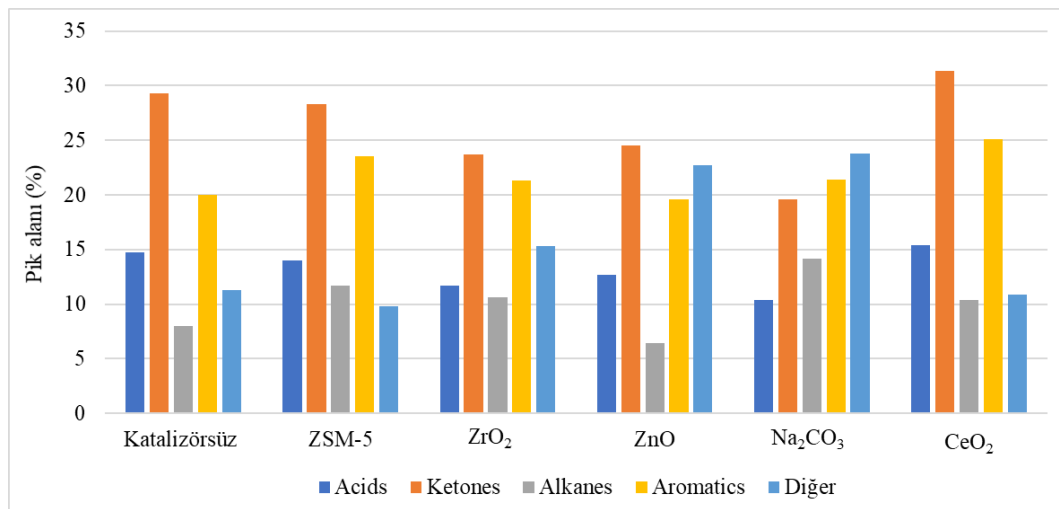
4.10.2. GC-MS analizi

Biyoyağ numunelerinde bulunan farklı kimyasal bileşikler belirlemek için GC-MS analizi yapılmıştır. Biyokütlenin hızlı pirolizinden elde edilen biyoyağ, yaklaşık 400'e kadar kimyasal bileşik içeren çok karmaşık bir sıvı olarak bilinmektedir (Paysepar

vd. 2018). Millet ve Sida'nın hızlı pirolizinden elde edilen biyoyağ numuneleri asitler, ketonlar, hidrokarbonlar, aromatikler (fenol, benzen) ve diğerleri (aminler, alkoller, aldehytler, eterler, esterler, vb.) olarak gruplandırılabilen çok sayıda bileşik içermektedir. Bu kimyasal grupların biyoyağ içindeki oranları, biyokütle bileşimi ve hızlı piroliz proses parametreleri ile değişmektedir. Yüksek lignin içeriğine sahip biyokütlenin, yüksek aromatik içerikli biyoyağ ürettiği iyi bilinmektedir (Jeong vd. 2016). Biyoyağın kalitesi veya biyoyağdaki kimyasal grupların oranları katalizörün varlığından veya yokluğundan etkilenir. Bu çalışmada kullanılan beş farklı katalizör biyoyağın bileşimini etkilemiştir. Biyoyağdaki çok sayıda kimyasal bileşik sebebiyle, sadece pik alanları $\geq \%1$ olan kimyasallar bu çalışmada incelenmiştir. Biyoyağ numunelerinin asitler, ketonlar, alkanlar, aromatikler (fenol, toluen, benzen) ve diğerleri (alkoller, aminler, aldehytler) içerikleri; Millet ve Sida'nın hızlı pirolizinden herbir bileşiğin üretimi için en iyi katalizörü belirlemek amacıyla incelenmiştir.



Şekil 4.20. Millet'in kontrol ve katalitik hızlı piroliz deneylerinden elde edilen biyoyağ numunelerinin kimyasal bileşimi



Şekil 4.21. Sida'nın kontrol ve katalitik hızlı piroliz deneylerinden elde edilen biyoyağ numunelerinin kimyasal bileşimi

4.10.2.1. Katalizörün asit üretimine etkisi

Biyoyağ numunelerinin asit içerikleri, Millet ve Sida'nın hızlı pirolizinden asit üretimi için en uygun katalizörü belirlemek amacıyla incelenmiştir. Yüksek korozyon etkisi sebebiyle asitler, biyoyağda istenmeyen ürünler olarak kabul edilmektedir (Saraçoğlu vd. 2017). Biyoyağ numunelerinde asetik, propanoik ve butanoik asitler ana karboksilik asitler olarak bulunmuştur. Asetik asit, ksiloz ünitesinde bulunan asetil gruplarının çıkarılmasından kaynaklanmaktadır (Lv vd. 2010). Rasrendra vd. (2010) alkol karbonilasyonu yoluyla asetik asit üretmişlerdir. Millet'in hızlı pirolizinden elde edilen biyoyağ numunelerinin karboksilik asit içerikleri, Na_2CO_3 hariç katalizör uygulamasıyla artmıştır. Kontrol numunesi ve ZnO , ZSM-5 ve ZrO_2 katalizörleri uygulandığında, asetik asit içerikleri sırasıyla %9.47, 13.60, 14.05 ve 14.45 bulunmuştur. En yüksek ve en düşük asit içeriği sırasıyla CeO_2 ve Na_2CO_3 uygulamalarında gözlenmiştir. Karboksilik asitler arasında, tüm biyoyağ numunelerinde asetik asit en fazla bulunmuştur. Örneğin, ZSM-5 uygulamasında asetik, propanoik ve butanoik asitlerin oranı sırasıyla %6.59, 5.11 ve 2.35 olmuştur. Sırasıyla en düşük ve en yüksek asit içeriğine sahip Na_2CO_3 ve CeO_2 uygulamalarından elde edilen biyoyağ numuneleri butanoik asit içermemiştir. CeO_2 uygulamasından elde edilen biyoyağda, pentanoik asit (%2.26) ve oktadekanoik asit (%3.50) de tespit edilmiştir. Genel olarak, CeO_2 'nin Millet'in hızlı pirolizinden karboksilik asit üretimi için en uygun katalizör olduğu bulunmuştur. Bununla birlikte, asetik asit verimi %7.04 ile en yüksek kontrol numunesinde gözlenmiştir.

Sida'nın hızlı pirolizinden elde edilen biyoyağ numunelerinin asit içerikleri, Millet'e kıyasla farklı eğilimler göstermiştir. Aslında, CeO_2 uygulaması hariç asit içeriği katalizör uygulaması ile azalmıştır. Sida'nın biyoyağ numunelerinin asit içeriği $\text{Na}_2\text{CO}_3 < \text{ZrO}_2 < \text{ZnO} < \text{ZSM-5} < \text{kontrol} < \text{CeO}_2$ olarak gerçekleşmiştir. Sida'dan elde edilen biyoyağ numuneleri, Millet'ten elde edilenlere kıyasla daha fazla karboksilik asit çeşidi içermiştir. Katalizöre bağlı olarak değişen asitler; asetik, oktadekanoik, n-heksadekanoik, propanoik, butanoik, benzoik ve valerik asit türlerini içermektedir. Kontrol biyoyağ numunesi asetik asit içeriği (%7.73) Na_2CO_3 uygulaması ile %2.20'ye düşmüş, ancak ZSM-5 uygulaması ile %8.13'e yükselmiştir. Bu farklılıklar katalizörün yapısı ve kimyasal bileşiminden kaynaklanabilir (Kabir ve Hameed 2017; Bhoi vd. 2020). Millet ve Sida'dan elde edilen biyoyağ numunelerinde sırasıyla %16.28 ve %15.39'luk en yüksek asit içeriği CeO_2 uygulamasında gözlenmiştir. Dolayısıyla, CeO_2 'nin Millet ve Sida'nın hızlı pirolizinden karboksilik asitler üretmek için en iyi katalizör olduğu söylenebilir.

4.10.2.2. Katalizörün keton üretimine etkisi

Keton, iki atom grubunu bağlayan bir karbonil fonksiyonel grup içeren bir bileşiktir (Jerry 2013). Ketonlar, güçlü bir oksidan kullanılarak ikincil bir alkolün dikkatlice oksidasyonu ile elde edilebilir. Endüstride, ketonlar esas olarak havadaki oksijen ile hidrokarbonların oksidasyonu ile sentezlenir. Naylonun öncüsü olan sikloheksanon, sikloheksandan bu şekilde elde edilir. Aseton veya propanon, ketonların en basit bileşeni olduğundan, ketonlar plastik üretimi endüstrisinde çok önemlidir (Anonym 2018).

Millet'in kontrol deneyinden elde edilen biyoyağ numunesinin keton içeriği %17.38 olarak bulunmuş, CeO_2 uygulamasıyla önemli ölçüde değişmemiş (%17.35) fakat ZrO_2 uygulamasıyla azalmıştır (%16.44). ZSM-5, ZnO ve Na_2CO_3 uygulamalarında

sırasıyla %22.71, 25.07 ve %28.46 keton içerikleri elde edilmiştir. Keton bileşikleri arasında, butanon ve pentanon tüm biyoyağ numunelerinde en fazla bulunan bileşiklerdir. Sida'dan elde edilen biyoyağ numunelerinin keton içerikleri kontrol (%29.30) değerinden; Na_2CO_3 , ZrO_2 , ZnO ve ZSM-5 uygulamalarında sırasıyla 19.61, 23.67, 24.51 ve 28.34'e düşmüş; ancak CeO_2 uygulaması ile %31.33'e yükselmiştir. Asitler gibi ketonlar da Millet biyokütlesinde olduğu gibi Sida'da da farklı eğilimler göstermiştir. Kontrol ve katalizör uygulamalarında Sida'dan elde edilen biyoyağ numuneleri Millet'ten daha fazla keton içerdiğinden, Sida Millet'ten daha umut verici görünmektedir.

4.10.2.3. Katalizörün hidrokarbon üretimine etkisi

Hidrokarbonlar, biyoyağdan yakıtlar ve değerli kimyasalların üretimi için oldukça arzu edilir (Fu vd. 2014). Biyokütlenin hızlı pirolizinden elde edilen biyoyağ doğrudan yakıt olarak kullanımını sınırlayan karboksilik asitler ve oksijenli bileşikler içermektedir (Bhoi vd. 2020). Bu çalışmada, Millet ve Sida'nın hızlı pirolizinden elde edilen biyoyağ numunelerinin alkan (hidrokarbon) içerikleri incelenmiştir. Millet'in hızlı pirolizinden elde edilen biyoyağ numunelerinin alkan içeriği KHP sırasında artmıştır. En yüksek ve en düşük alkan içeriği sırasıyla CeO_2 ve ZnO uygulamalarında %12.92 ve %4.54 olarak bulunmuştur. Zeolit, düşük maliyet ile yüksek hidrokarbon verimi elde etmek için en uygun katalizör olarak bilinmektedir. ZSM-5 uygulanarak elde edilen biyoyağ %5.15 alkan içermiştir. Zeolitin seçiciliğinin gözenek yapısına ve asidik bölgelerine bağlı olduğunu belirtmek önemlidir. Zeolit içindeki Brønsted asidik sahalar aromatik üretirken, Lewis asidik sahaları alkanlar üretmekte ve biyoyağ içindeki aromatik bileşiklerin seviyesini maksimuma çıkarmaktadır (Shun vd. 2013). Sida'nın hızlı pirolizinden elde edilen biyoyağ numunelerinin alkan içeriği %8.01'den (kontrol) ZnO uygulamasında %6.43'e düşmüş ve diğer katalizör uygulamalarında artmıştır. Millet'ten elde edilen biyoyağ numunesinden farklı olarak, en yüksek alkan içeriği (%14.15) Na_2CO_3 uygulamasında gözlenmiştir. Alkan içerikleri açısından, katalizörler $\text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{ZSM-5} > \text{ZrO}_2 > \text{CeO}_2 > \text{ZnO}$ olarak sıralanmıştır. Sida'nın hızlı pirolizinden elde edilen biyoyağ numunelerinin alkan içerikleri genel olarak Millet'e göre daha yüksek bulunmuştur.

4.10.2.4. Katalizörün aromatik üretimine etkisi

Biyoyağın fenoller, benzenler ve tolüenler gibi aromatikler içerdiği literatürde bildirilmiştir (Kabir ve Hameed 2017). Biyoyağdaki tüm kimyasallar arasında fenolik bileşikler önemli endüstriyel bileşiklerden olup, solventler veya fenolik bazlı yapıştırıcılar (novolak ve rezol reçineleri) üretmek için kullanılabilir. Aromatikler kimya endüstrisinde plastik ve diğer katma değerli kimyasalların üretimi için önemlidir. Ayrıca, biyoyağın fenolik reçinelerin sentezinde fosil fenolün (%25'e kadar) yerini alabileceği de bildirilmiştir (Saraçoğlu vd. 2017). Millet'in kontrol deneyinden elde edilen biyoyağ numunesinin aromatik içeriği (%26.27) KHP sırasında daha da artmış, örneğin, ZrO_2 uygulandığında %26.27'den %47.30'a yükselmiştir. Jeong vd. (2016) biyoyağ fenol içeriğinin katalizör uygulamasıyla arttığını bildirmişlerdir. Nair ve Vinu (2016) hızlı piroliz sırasında ZrO_2 uygulamasının biyoyağ numunesinin guaiacol (bir fenol türü) içeriğini iyileştirdiğini bildirmişlerdir. En düşük aromatik içeriği (%26.39) Na_2CO_3 uygulamasında gözlenmiştir. CeO_2 , ZSM-5 ve ZnO uygulamalarından elde edilen biyoyağın aromatik içerikleri sırasıyla %29.77, 30.68 ve 39.10 olarak bulunmuştur. Sida'nın hızlı pirolizinden elde edilen biyoyağ numunelerinin aromatik içerikleri, ZnO hariç katalizör uygulamasıyla artmıştır. Biyoyağın aromatik içeriği CeO_2 ve ZSM-5 için

sırasıyla %25.11 ve 23.56 olarak bulunmuştur. Sida'dan elde edilen biyoyağ Millet'e kıyasla daha az aromatik içermiştir. Dolayısıyla, özellikle ZrO_2 kullanılarak hızlı piroliz yoluyla aromatik üretimi için Millet'in en uygun biyokütle olduğu görülmektedir.

4.10.2.5. Katalizörün diğer bileşiklere etkisi

Alkoller, aminler/amidler, aldehytler, eterler ve esterler; biyoyağ numunelerindeki düşük oranları sebebiyle diğer bileşikler olarak kabul edilmiştir. Alkoller, biyokütlenin hızlı pirolizinden elde edilen yakıtlar ve katma değerli kimyasalların üretimi için oldukça arzu edilmektedir (Iliopoulou vd. 2012). Amidler, esnek yapısal malzemeler (naylon, kevlar) oluşturmak için kullanılabilir. Amidler arasında dimetilformamid genellikle ilaç üretiminde kullanılan en önemli organik çözücülerden biridir (Jerry 2013). Eter, bir oksijen atomu tarafından iki alkil veya aril grubu içeren ve tıpta kullanılan organik bir bileşiktir (Anonym 2019). Millet'in hızlı pirolizi sırasında Na_2CO_3 , ZnO ve CeO_2 katalizörleri uygulanarak elde edilen biyoyağdan etanol ve metanol gibi alkollerin üretimi artmıştır. Biyoyağ numunelerinin amin içerikleri, Na_2CO_3 ve ZSM-5 uygulaması ile önemli ölçüde artmış ve diğer katalizörler ile azalmıştır. Aldehit içeriği ise sadece CeO_2 uygulandığında artmıştır. Sida'nın hızlı pirolizi sırasında biyoyağ numunelerinin alkol içerikleri Na_2CO_3 , ZnO ve ZrO_2 uygulaması ile artmış, ancak ZSM-5 ve CeO_2 uygulaması ile azalmıştır. Amin içerikleri, katalizör türüne bakılmaksızın KHP sırasında artmıştır. En yüksek amin içeriği, Na_2CO_3 uygulamasından elde edilen biyoyağ numunesinde gözlenmiştir.

4.11. Biochar Karakterizasyonu

Biochar'ın yüzey alanı, gözenekliliği ve gözenek hacmi gibi fiziksel özellikleri rutin olarak analiz edilir. Biochar'ın yüzey alanı Brunauer-Emmet-Teller (BET) analizörü kullanılarak tahmin edilebilirken, yüzey topografisi ve parçacık yapısının profilini oluşturmak için taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılabilir (Yu vd. 2019). Biochar'ın yapısını ve morfolojisini karakterize etmek için enerji dağıtıcı spektrometre ile donatılmış bir taramalı elektron mikroskobu kullanılır (SEM/EDX). Bu çalışmada, optimum hızlı piroliz proses parametreleri ile üretilmiş olan biochar'ın elementel, BET ve SEM/EDX analizleri yapılmıştır. Hızlı piroliz sırasında katalizörün biochar özellikleri üzerine etkisi olmadığı için, KHP'den elde edilen biochar incelenmemiştir.

4.11.1. Elementel analiz

Millet ve Sida'nın hızlı pirolizinden elde edilen biochar'ın elementel analizi, sırasıyla %63.73 ve 52.19 C içermektedir (Çizelge 4.8). Sida'dan elde edilen biochar Millet'inkinden daha yüksek O içeriğine sahiptir. Biyokütle içindeki O'nun kararsız fraksiyonu, ilk ısıtmadan sonra hızla kaybedilirken, diğer O fraksiyonu biochar'ın nihai ürününde tutulmaktadır (Chen vd. 2018). Millet ve Sida'dan elde edilen biochar'ın H/C oranı sırasıyla 0.059 ve 0.055 iken, O/C oranı ise 0.496 ve 0.810'dur. Biyokütlelerin N içerikleri düşük iken, termal ayrışma sırasında N içeren fonksiyonel grupların oluşumu ile biraz artmıştır. Biochar numunelerinin S içerikleri biyokütlelere kıyasla azalmıştır. Biochar numunelerinin HHV değerleri biyokütlelerinkinden daha yüksek bulunmuştur. Bu durum, biochar numunelerinin yüksek C ve düşük O içerikleri ile açıklanabilir. Linyit (23.35 MJ/kg), odun (20.50 MJ/kg) (Chen vd. 2018) gibi yaygın olarak kullanılan katı

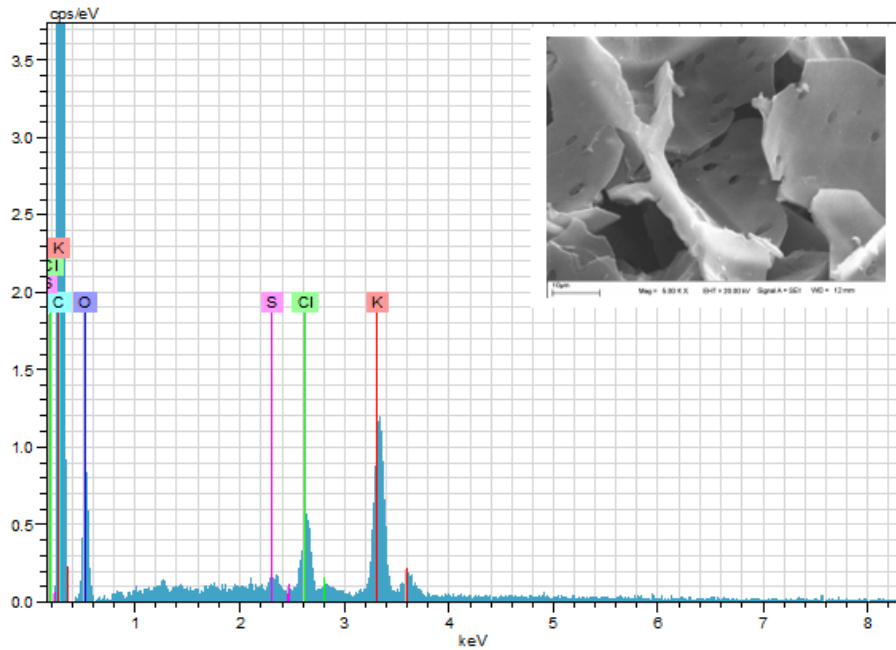
yakıtlar ile karşılaştırıldığında, bu çalışmadan elde edilen biochar yakıt olarak kullanım için iyi bir potansiyele sahiptir.

Çizelge 4.8. Millet ve Sida'nın hızlı pirolizinden elde edilen biochar'ın elementel analizi

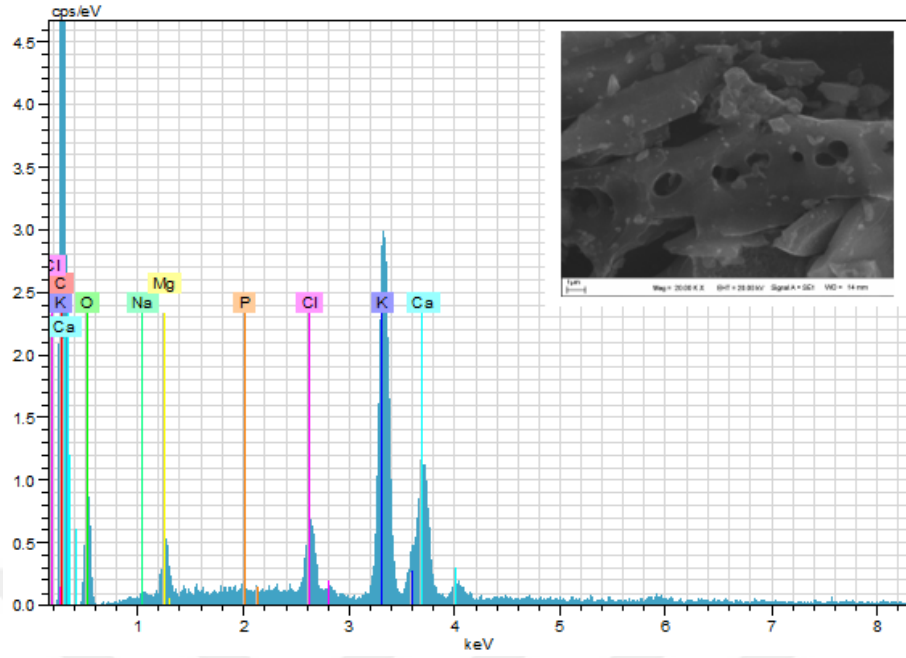
Örnek	%					HHV (MJ/kg)
	C	H	O	N	S	
Millet	63.73	3.74	31.63	0.77	0.12	23.38
Sida	52.19	2.89	43.12	1.72	0.08	17.15

4.11.2. SEM/EDX

Millet ve Sida'nın hızlı pirolizinden elde edilen biochar numunelerinin SEM/EDX analizleri gerçekleştirilmiş ve sonuçlar sırasıyla Şekil 4.21 ve 4.22'de verilmiştir. Sida'dan elde edilen biochar Millet'inkinden daha fazla mineral madde içermektedir. K, Cl, O ve C gibi ortak elementlere ek olarak, Sida'dan elde edilen biochar Mg, P, Ca ve Na içermektedir. Bununla birlikte, Millet'in biochar'ı S içerirken, Sida'nın biochar'ı Na içerip S içermediğinden, Millet'in biochar'ının toprak uygulamalarında umut verici olduğu söylenebilir.



Şekil 4.22. Millet'ten elde edilen biochar'ın SEM/EDX analizi



Şekil 4.23. Sida'dan elde edilen biochar'ın SEM/EDX analizi

4.11.3. BET

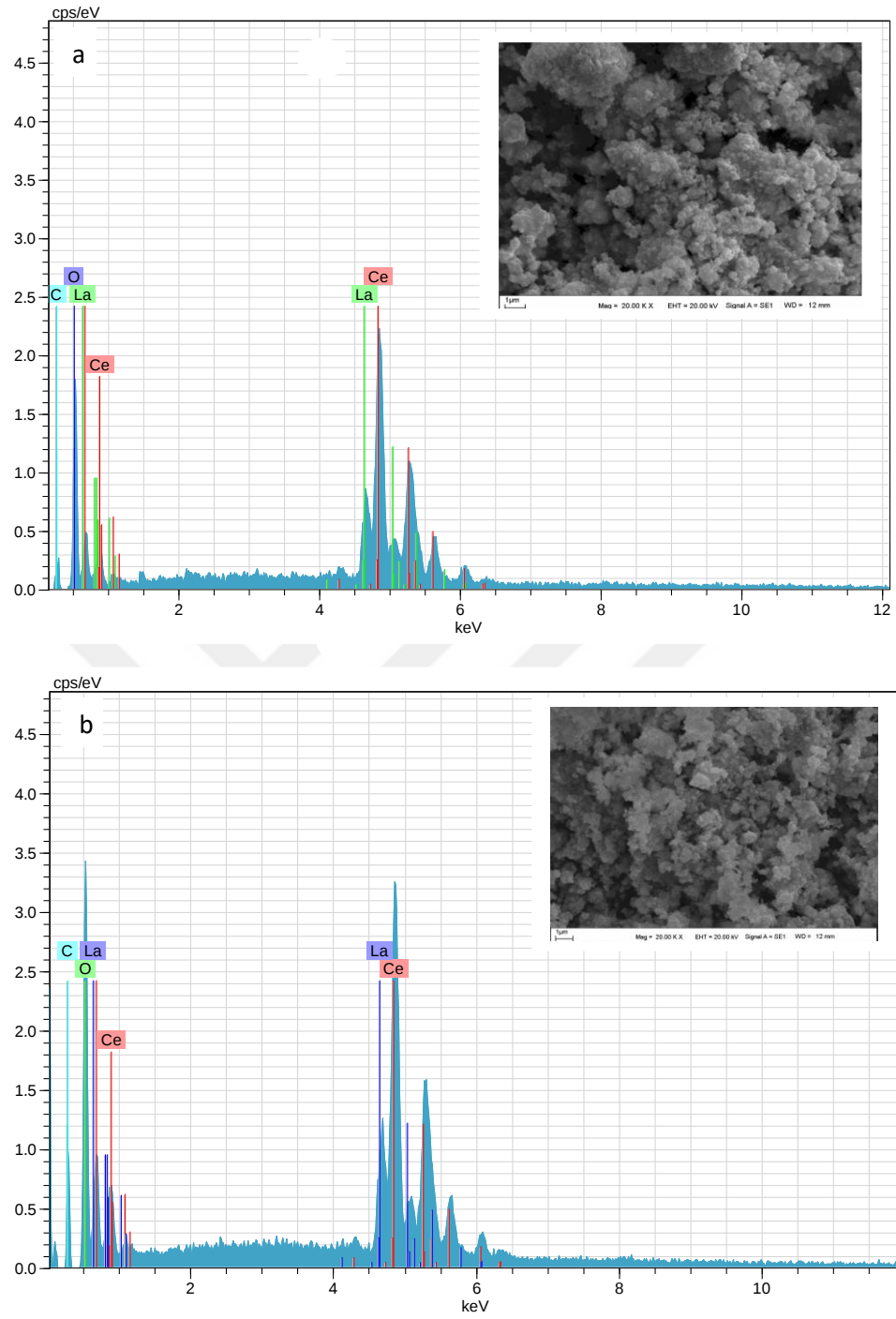
Millet ve Sida biyokütlelerinin hızlı pirolizlerinden elde edilen biochar numunelerinin BET analizleri negatif değerli sonuçlar üretmiştir ki, bu fiziksel olarak mümkün değildir. Bu olumsuz sonuçların ya biochar'ın özelliğinden, ya uygulanan metottan, ya kullanılan cihazdan, ya da analiz yapan kişinin tecrübesinden kaynaklanabileceği değerlendirilmektedir.

4.12. Katalizör Karakterizasyonu

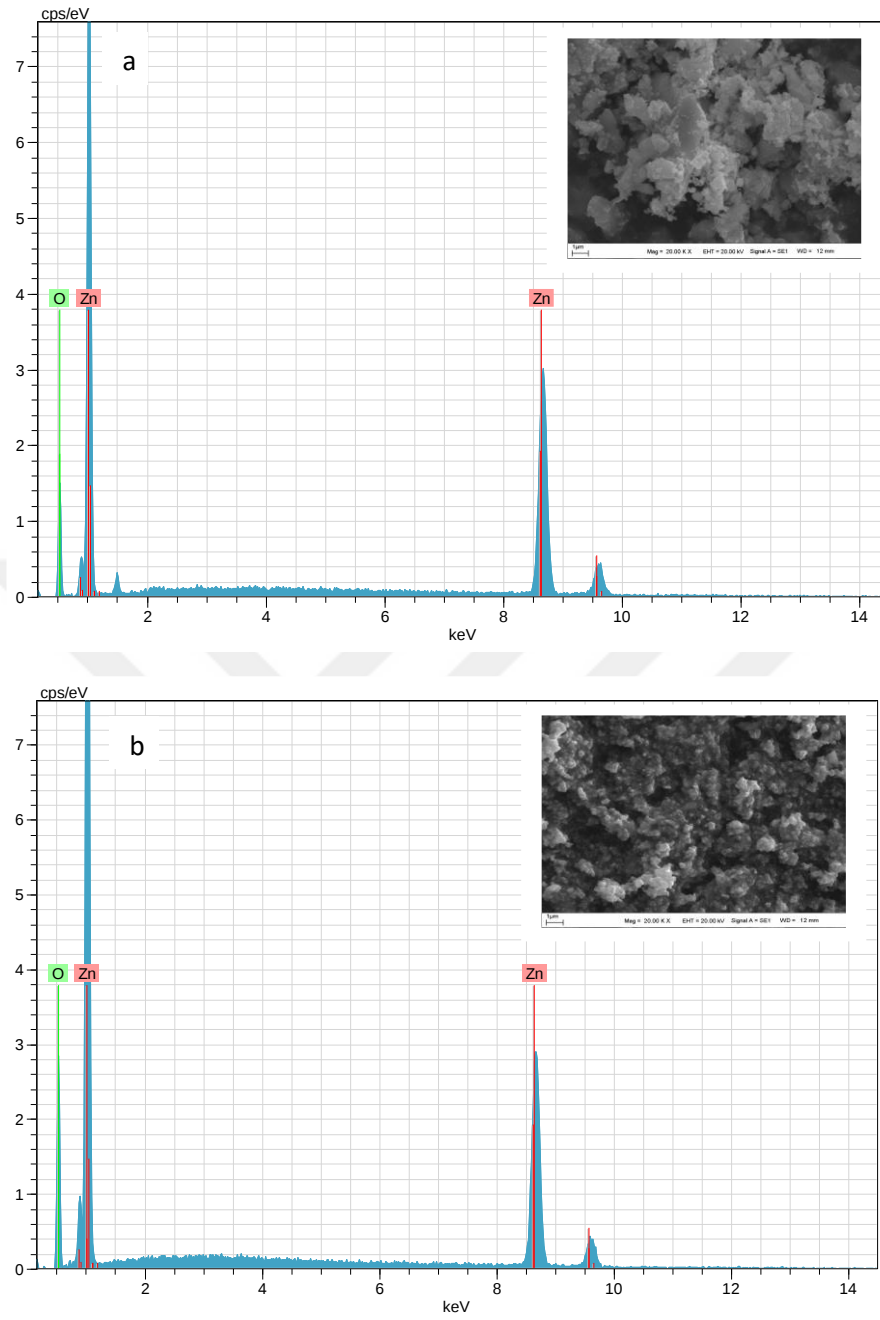
Bu çalışmada kullanılan beş farklı katalizörü karakterize etmek için SEM/EDX ve XRD analizleri yapılmıştır.

4.12.1. SEM/EDX

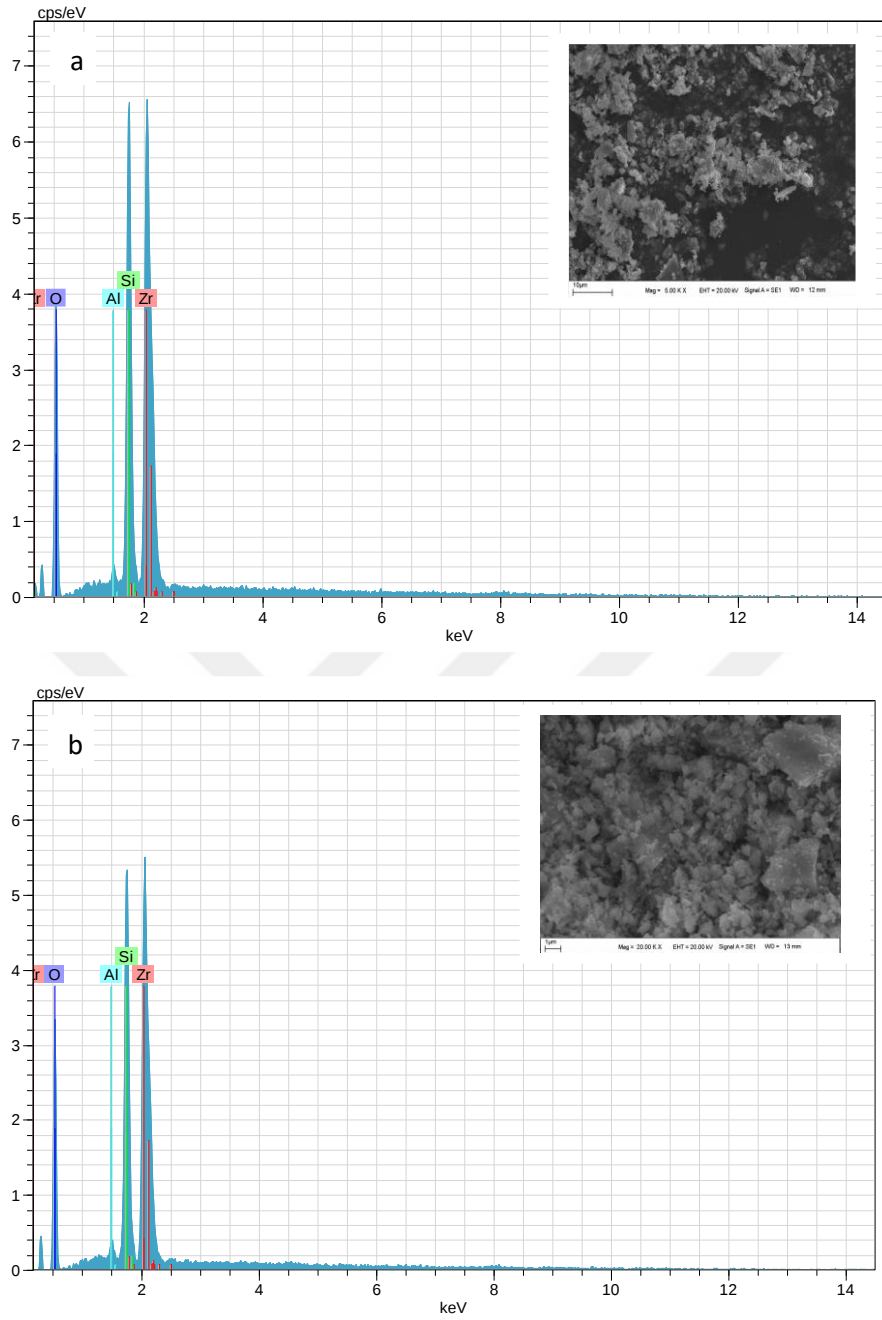
SEM/EDX, reaksiyondan sonra katalizörün maruz kaldığı çeşitli değişiklikleri gözlemlemek amacıyla yapılmaktadır. Katalizörün reaksiyon öncesi ve sonrası yüzey özelliklerindeki değişimlerin gözlenmesi amacıyla SEM analizi yapılmaktadır. Katalizörün yüzeyinde çeşitli sinyaller üretmek için enerji yayımlı X-Işını analizi (EDX)'nde, katalizörün yüzeyindeki kimyasal bileşimler ve numuneyi oluşturan kristal yapı hakkında bilgi elde edilmektedir. Sonuçlar Şekil 4.23, 4.24, 4.25, 4.26 ve 4.27'de görülmektedir.



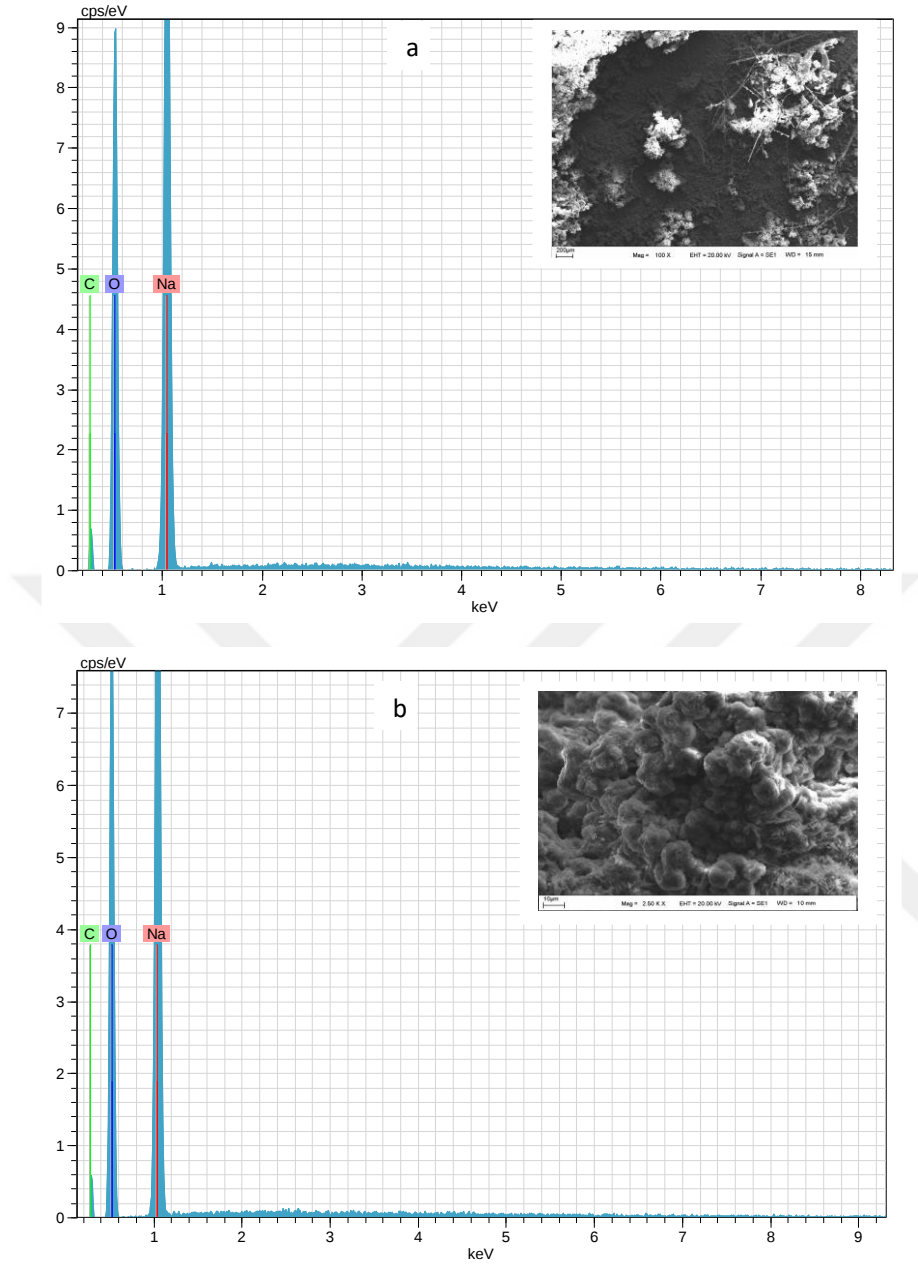
Şekil 4.24. CeO_2 katalizörünün SEM/EDX grafikleri, a) Millet ve b) Sida



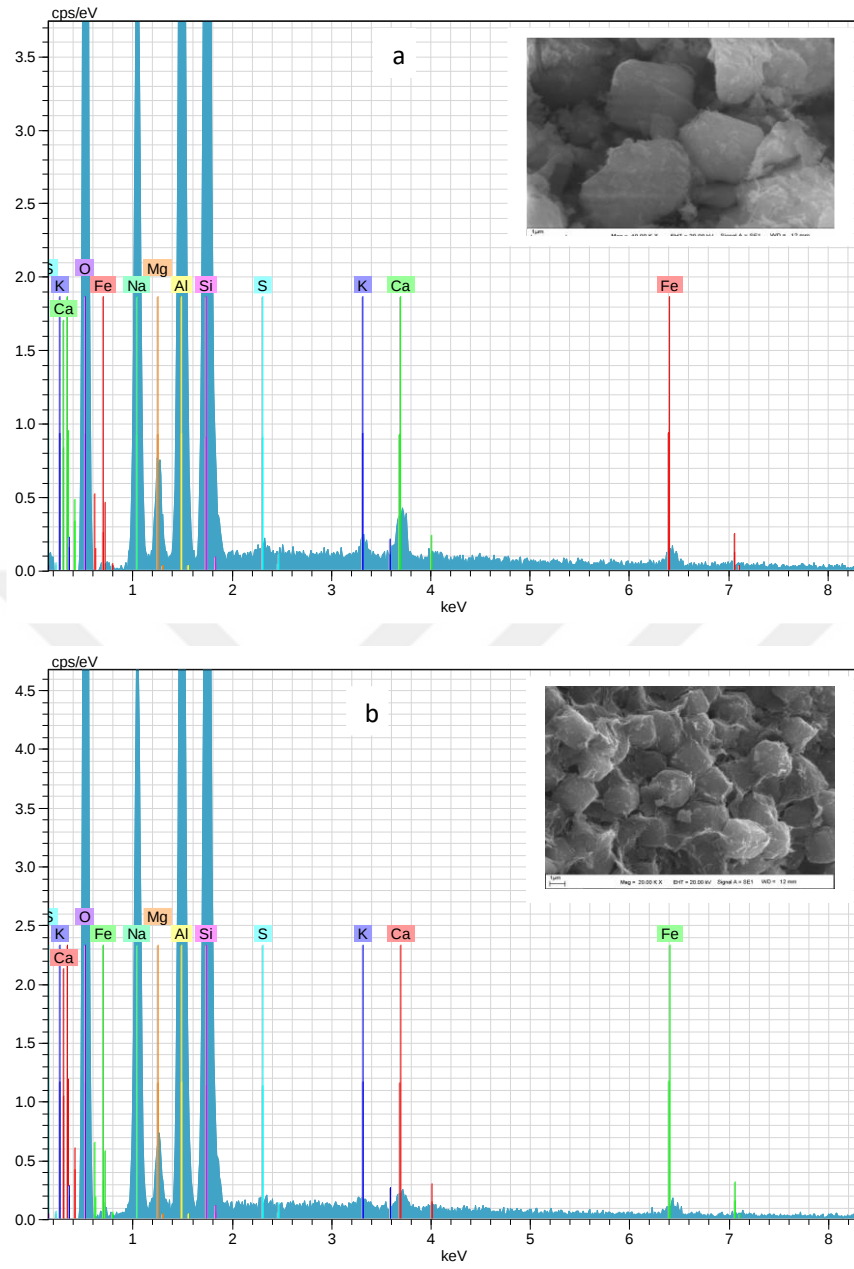
Şekil 4.25. ZnO katalizörünün SEM/EDX grafikleri, a) Millet ve b) Sida



Şekil 4.26. ZrO₂ katalizörünün SEM/EDX grafikleri, a) Millet ve b) Sida



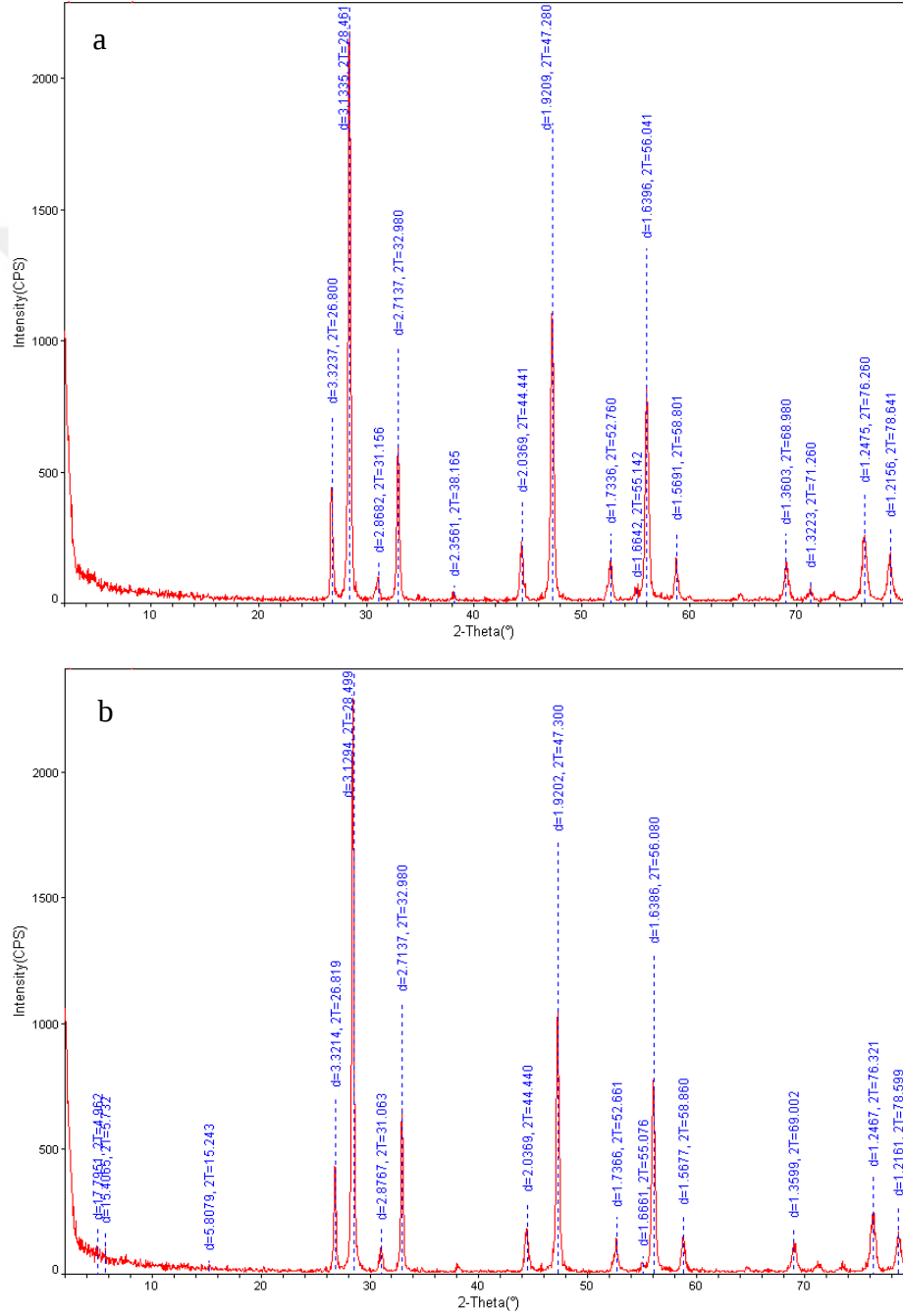
Şekil 4.27. Na_2CO_3 katalizörünün SEM/EDX grafikleri, a) Millet ve b) Sida



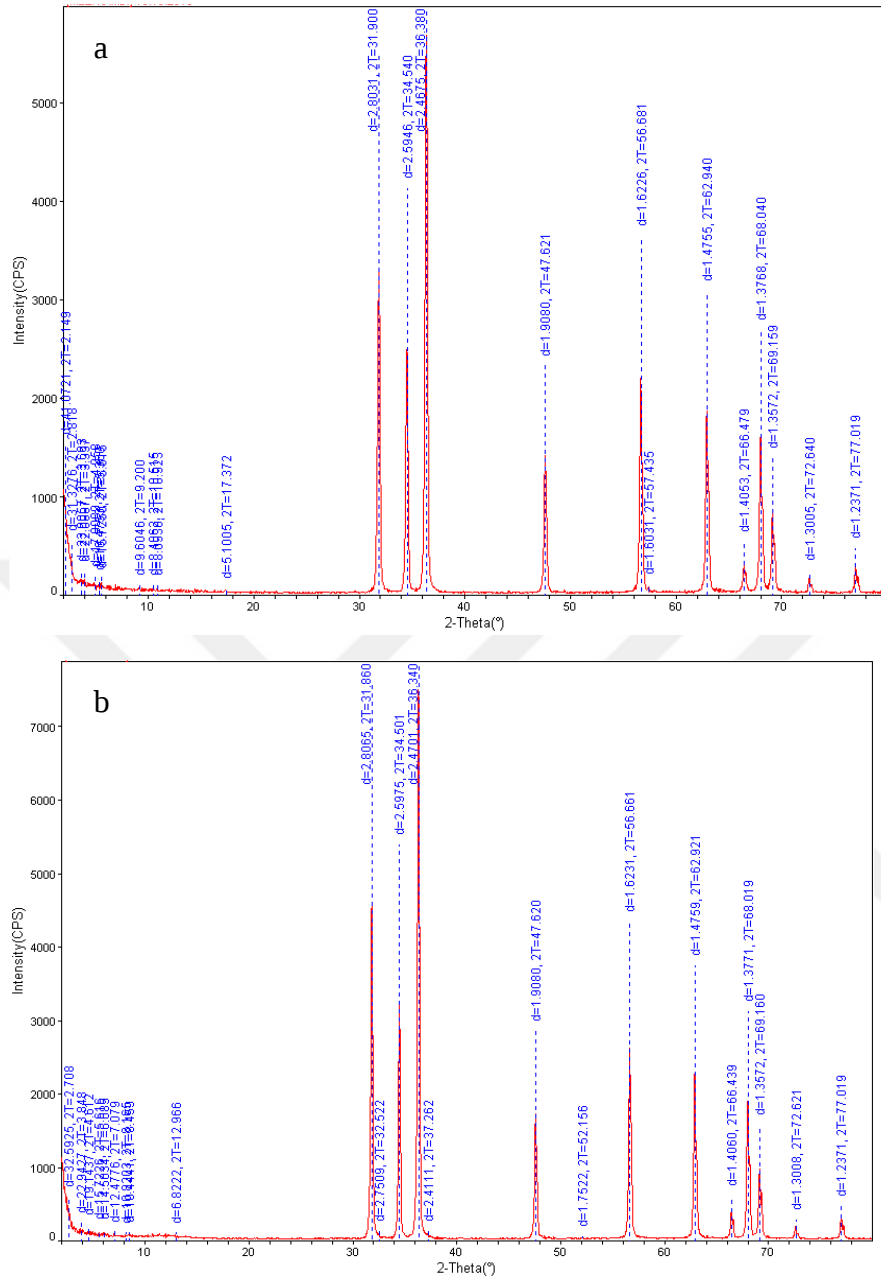
Şekil 4.28. ZSM-5 katalizörünün SEM/EDX grafikleri, a) Millet ve b) Sida

4.12.2. XRD analizi

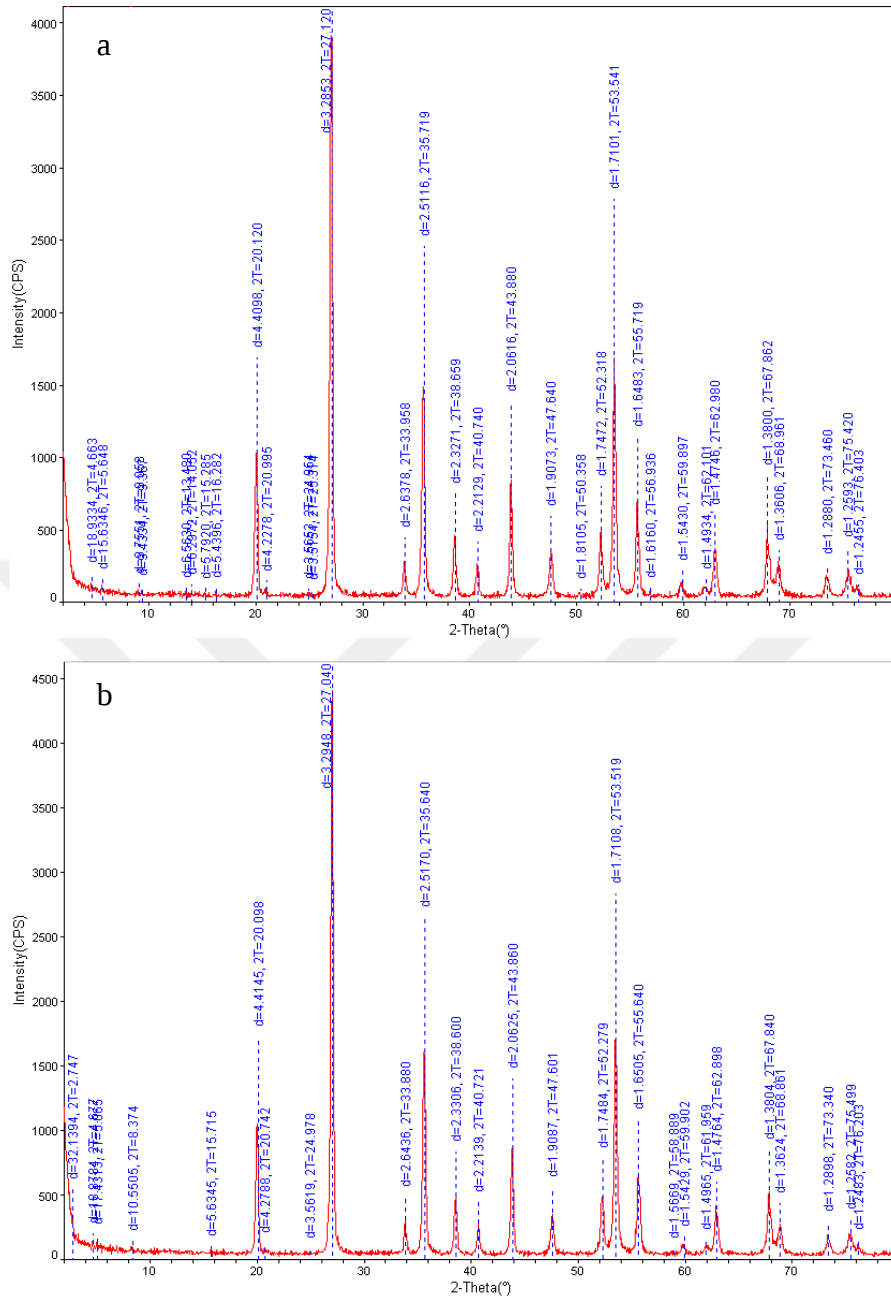
Hızlı piroliz deneylerinde kullanılan katalizörlerin atomik dizilimlerini görmek amacıyla X-ışını kırılım (XRD) analizleri gerçekleştirilmiştir. XRD analizlerinde katalizördeki her bir kristal fazın kendine özgü atomik dizilimlerini görmek amacıyla, X-ışınları karakteristik bir düzen içerisinde gönderilmektedir. Elde edilen X-ışınları kırınım desenleri ile katalizörlerin kristal yapısı ve boyutu belirlenmektedir (Şekil 4.28, 4.29, 4.30, 4.31, 4.32).



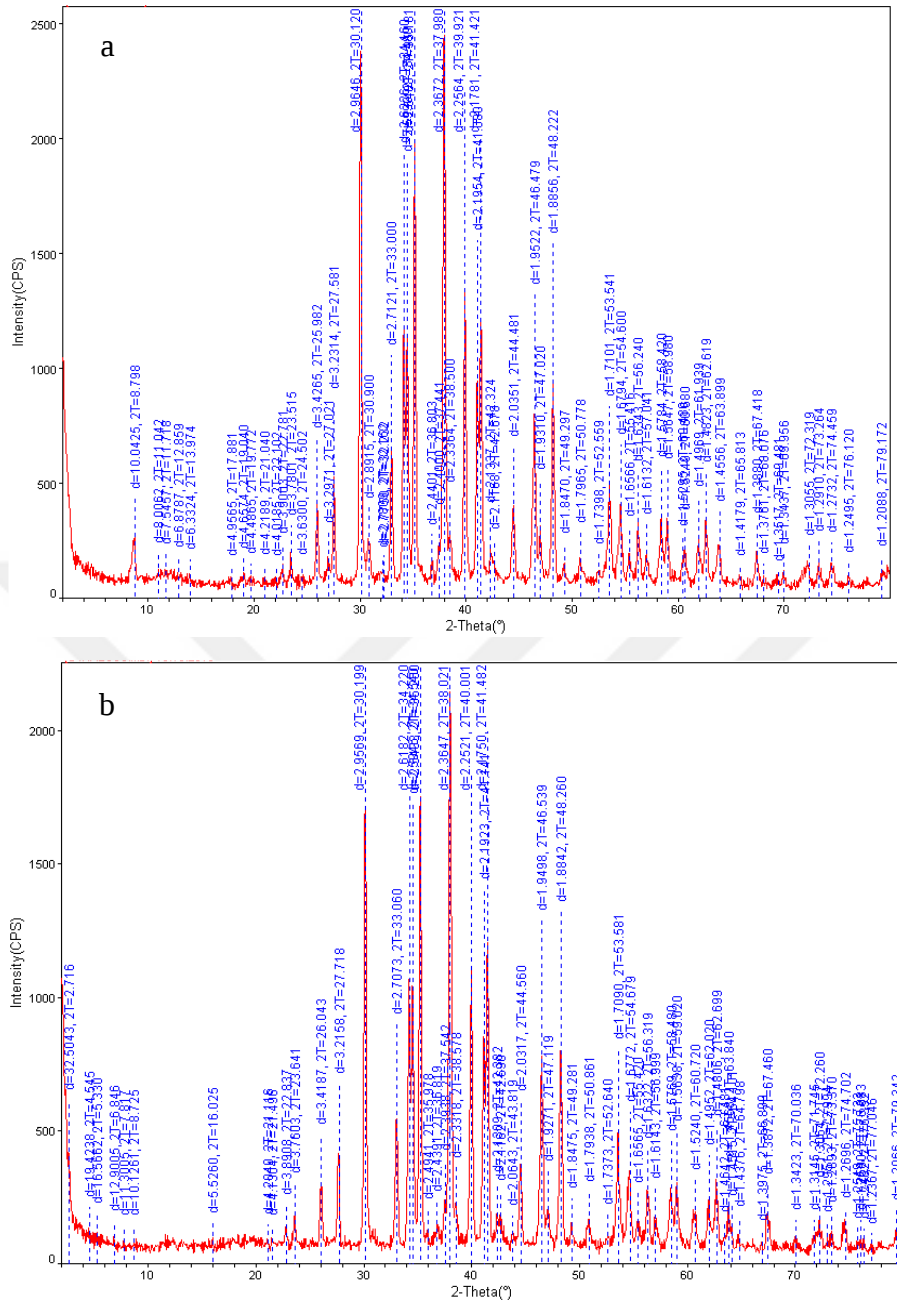
Şekil 4.29. CeO₂ katalizörünün XRD grafikleri, a) Millet ve b) Sida



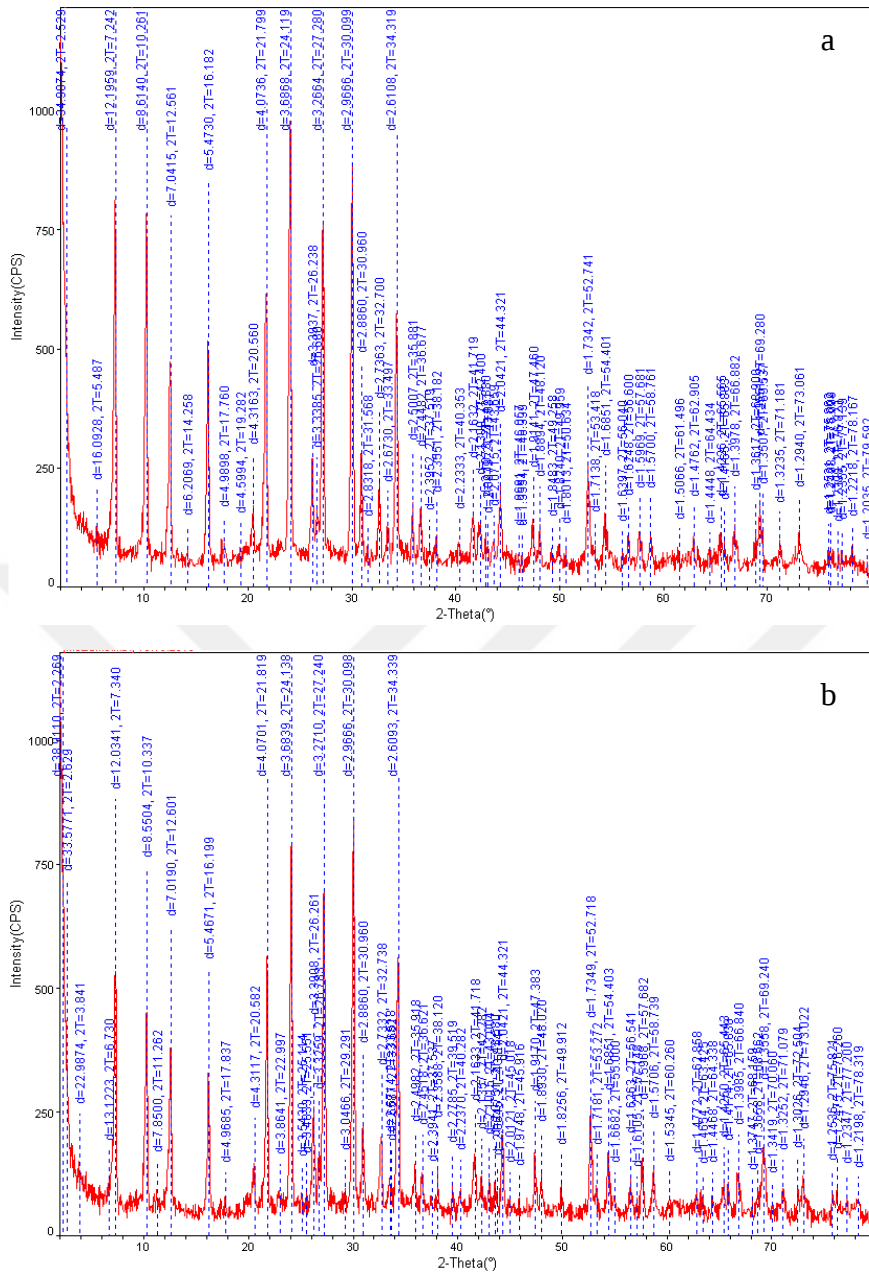
Şekil 4.30. ZnO katalizörünün XRD grafikleri, a) Millet ve b) Sida



Şekil 4.31. ZrO₂ katalizörünün XRD grafikleri, a) Millet ve b) Sida



Şekil 4.32. Na_2CO_3 katalizörünün XRD grafikleri, a) Millet ve b) Sida



Şekil 4.33. ZSM-5 katalizörünün XRD grafikleri, a) Millet ve b) Sida

5. SONUÇLAR

Bu çalışmada, Nijer’de bol miktarda bulunan, ancak yeterince değerlendirilmeyen Millet ve Sida biyokütleleri atıklarının enerji/biyoenerji potansiyelini belirlemek amacıyla, termokimyasal dönüşüm yöntemlerinden olan hızlı piroliz yöntemi uygulanmıştır. Bu amaçla, bu tez çalışması üç ana aşamadan oluşmaktadır.

Birinci aşamada, Millet ve Sida biyokütlelerinin karakterizasyonu ısıl/termal davranışları incelenmiştir. Piroliz ve yakma proseslerini temsilen azot gazı ve hava ortamlarında TGA deneyleri $< 100 \mu\text{m}$ PB’de yaklaşık 10 mg biyokütle numunesi kullanılarak, oda sıcaklığı-1000°C arasındaki sıcaklıkta, farklı ısıtma hızlarında (10, 20, 30, 40, 50 °C/dk) ve 100 mL/dk azot gazı ve hava akış hızlarında gerçekleştirilmiştir. Kinetik ve termodinamik parametreler FWO ve KAS modellerinde TGA verileri kullanılarak hesaplanmıştır. Millet’in pirolizinde FWO ve KAS modelleri kullanılarak hesaplanan ortalama E_a değerleri sırasıyla 89.63 ve 83.89 kJ/mol, yakmasında ise 57.27 ve 49.47 kJ/mol olarak bulunmuştur. Sida’nın pirolizinde FWO ve KAS modelleri kullanılarak hesaplanan ortalama E_a değerleri sırasıyla 80.74 ve 74.74 kJ/mol, yakmasında ise 58.91 ve 51.08 kJ/mol olarak bulunmuştur. Millet ve Sida’nın yüksek HHV ile düşük E_a ve ΔS değerleri, bu iki biyokütlenin piroliz ve yakma gibi termokimyasal dönüşüm proseslerinde değerlendirilmek için önemli biyoenerji potansiyellerine sahip olduklarını göstermektedir.

İkinci aşamada, Millet ve Sida’nın hızlı pirolizinden elde edilen BV’yi optimize etmek amacıyla, CYY’de MKT kullanılmıştır. PB, RS ve AGAH hızlı piroliz proses parametreleri bağımsız değişkenler olarak seçilmiştir. Genel olarak, tüm bağımsız değişkenler biyoyağ üretimi için modelde önemli faktörler olarak belirlenmiştir. Büyük PB ile düşük RS ve AGAH, Millet ve Sida’nın hızlı pirolizinden yüksek BV elde etmek için önemli parametreler olarak belirlenmiştir. Kübik modelin Millet’in, kuadratik modelin ise Sida’nın deneysel verilerine uygun olduğu bulunmuştur. Millet ve Sida’nın hızlı pirolizinden optimum proses parametre değerlerinde (1.5 mm, 400°C, 200 mL/dk) elde edilen maksimum BV sırasıyla %48.27 ve %48 olmuştur.

Üçüncü aşamada, optimize edilmiş hızlı piroliz proses parametre değerleri kullanılarak, beş farklı katalizörün (ZSM-5, ZnO, Na₂CO₃, ZrO₂, CeO₂) hızlı piroliz ürünlerinin dağılımı ve biyoyağ kalitesine etkilerini incelemek amacıyla KHP deneyleri gerçekleştirilmiştir. Biyoyağın elementel bileşenleri elementel analiz, kimyasal bileşikler ise GC-MS analizi ile belirlenmiştir. Ürün dağılımı katalizör uygulamasından etkilenmiştir. Katalizörlerin uygulanması BV’yi azaltırken, biochar ve gaz verimleri katalizöre bağlı olarak artmış veya azalmıştır. Millet ve Sida’nın hızlı pirolizinden elde edilen biyoyağ numunelerindeki kimyasal bileşiklerin oranları da katalizörden etkilenmiştir. Millet ve Sida’nın hızlı pirolizinde elde edilen biyoyağ numunelerinin karboksilik asit içerikleri en yüksek CeO₂ katalizörü uygulamasında sırasıyla %16.28 ve 15.39 olarak elde edilmiştir. Millet ve Sida’nın biyoyağ numunelerinin maksimum keton içeriği sırasıyla Na₂CO₃ ve CeO₂ uygulamalarında %28.46 ve 31.33 olarak bulunmuştur. Millet ve Sida’nın biyoyağ numunelerinin alkan içerikleri CeO₂ ve Na₂CO₃ uygulamalarında yüksek olmuştur. Millet ve Sida’nın KHP’sinden maksimum aromatikler üretmek için, ZrO₂ ve CeO₂’nin en uygun olduğu bulunmuştur. Sonuç olarak, Millet ve Sida’nın hızlı piroliz yoluyla yakıtlar ve katma değerli kimyasallar üretmek için uygun biyokütleler olduğu söylenebilir.

6. KAYNAKLAR

- Abbasi, Tasneem, Abbasi, S.A., 2010, Biomass energy and the environmental impacts associated with its production and utilization, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14(3), 919-937.
- Abnisa, F., Wan Daud, W. M. A., Sahu, J. N. 2011, Optimization and characterization studies on bio-oil production from palm shell by pyrolysis using response surface methodology. *Biomass and Bioenergy*, 35(8), 3604-3616.
- Acaroğlu, M., Oğut, H., Örnek, N., 2002, Biyokütlenin biriketlenmesi ve biyokütle biriketlenlerinin fiziksel özellikleri üzerine bir araştırma, IV. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, İstanbul, 819-832.
- Açıkalın, K., Karaca F., Bolat, E., 2012, Pyrolysis of pistachio shell: Effects of pyrolysis conditions and analysis of products, *Fuel* 95,169-177,
- Acıkgöz, C., Onay, O. ve Kockar, O.M., (2004), Fast Pyrolysis of Linseed: Product Yields and Compositions, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 71:417-429.
- Ahmad M.S, M.A.Mehmood, G. Ye, O.S. Al-Ayed, M. Ibrahim, U. Rashid, H. Luo, G. Qadir, I. A.Nehdi. 2017b. Thermogravimetric analyses revealed the bioenergy potential of *Eulaliopsis binata*, *J Therm Anal Calorim*, 130 :1237-1247 DOI 10.1007/s10973-017-6398-x.
- Ahmad, M.S., Mehmood, M.A., Liu, C.-G., Tawab, A., Bai, F.-W., Sakdaronnarong, C., Xu, J., Rahimuddin, S.A., Gull, M., 2018, Bioenergy potential of *Wolffia arrhiza* appraised through pyrolysis, kinetics, thermodynamics parameters and TG-FTIR-MS study of the evolved gases. *Bioresour. Technol.*, 253, 297-303.
- Ahmad, M.S., Mehmood, M.A., Omar, S.A.A., Ye, G., Luo, H., Ibrahim, M., Rashid, U., Nehdi, I.A., Qadir, G., 2017a. Kinetic analyses and pyrolytic behavior of Para grass (*Urochloa mutica*) for its bioenergy potential. *Bioresource Technology* 224 (2017) 708-713.
- Ahmed F. Ramesh C. 2011, Handbook Of Renewable Energy Technology ; Copyright © 2011 by World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.
- Akahira T, Sunose T. Trans. Joint convention of four electrical institutes, paper no. 246 (1969). Research report, *China Institute of Technology. Sci. Technol.* 1971 ;16 :22-31.
- Akhtar, J. and N. A. S. Amin (2011). A review on process conditions for optimum bio-oil yield in hydrothermal liquefaction of biomass. *Renewable & Sustainable Energy Reviews* 15(3): 1615–1624.
- Akhtar, J., Amin, N.S., 2012, A review on operating parameters for optimum liquid oil yield in biomass pyrolysis, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16, 5101-5109.
- Alauddin, Z. A. B. Z.; Lahijani, P.; Mohammadi, M.; Mohamed, A. R. (2010). Gasification of lignocellulosic biomass in fluidized beds for renewable energy development: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14: 2852–2862.

- Alén R. Structure and chemical composition of wood. *Forest Products Chemistry*. 2000:35.
- Alhumade H., J. C. Gomes.da Silva, M. S. Ahmad, G. Çakmane, A. Yıldız, S. Ceylane, A. Elkamel, 2019. Investigation of pyrolysis kinetics and thermal behavior of Invasive Reed Canary (*Phalaris arundinacea*) for bioenergy potential, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 140 (2019) 385-392.
- Alvarez, J. G. Lopez, M. Amutio, J. Bilbao, M. Olazar, Bio-oil production from rice husk fast pyrolysis in a conical spouted bed reactor, *Fuel* 128 (2014) 162–169.
- American Society for Testing and Materials, “Standard Practice for Proximate Analysis of Coal and Coke”, ASTM Standarts D3172-07a.
- American Society for Testing and Materials, “Standard Test Method for Moisture in the Analysis Sample of Coal and Coke”, ASTM Standarts D3173-03.
- American Society for Testing and Materials, “Standard Test Method for Ash in the Analysis Sample of Coal and Coke from Coal”, ASTM Standarts D3174-02.
- American Society for Testing and Materials, “Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis Sample of Coal and Coke”, ASTM Standarts D3175-07.
- American Society for Testing and Materials, “Standard Test Method for Ethanol-Toluene Solubility of Wood”, ASTM Standarts D1107-96.
- American Society for Testing and Materials, “Standard Test Method for Acid-Insoluble Lignin in Wood”, ASTM Standarts D1106-96.
- Angın, D. ve Şensöz, S. (2004), “Aspir (*Carthamus Tinctorius* L.) Tohumu Pres Küspesinden Sentetik Sıvı Yakıt Eldesi ve Sıvı ürün (Katron) Karakterizasyonu”, 5. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, 26-28 Mayıs 2004, İstanbul, 439-448.
- Angın, D., 2005. Aspir (*Charthamus tinctorius* L.) Tohumu Pres Küspesinin Alternatif Enerji Kaynağı Olarak Değerlendirilmesi (doktora tezi). Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Anonym, 2019, <https://www.futura-sciences.com/sciences/definitions/chimie-cetone-683/> [Accessed on 14 January 2020].
- Anonym, 2019, <https://www.thoughtco.com/definition-of-ether-605107> [Accessed on 15 January 2020].
- Antal MJ, Allen SG, Dai X, Shimizu B, Tam MS, Grønli M., 2000, Attainment of the Theoretical yield of carbon from biomass. *Ind Eng Chem Res*, 39 (11),4024-4031
- Antal MJ, Mok WSL. *Am Chem Soc J* 1990 ;4(3):0–4.
- Apaydin-Varol, E., Pütün, E. ve Pütün, A.E., (2007), “Slow Pyrolysis of Pistachio Shell”, *Fuel*, 86:1892-1899.
- Babu, S. P. (1995). Thermal gasification of biomass technology developments: End of task report for 1992 to 1994. *Biomass & Bioenergy* 9: 271–285.
- Bach, Q.-V., Chen, W.H., 2017, A comprehensive study on pyrolysis kinetics of microalgal biomass. *Energy Convers. Manage.* 131, 109-116. <https://doi.org/10.1016/J. ENCONMAN.2016.10.077>.

- Banchorndhevakul S., (2002), Effect of urea and urea gamma treatments on cellulose degradation of Thai rice straw and corn stalk Rad *Phys Chem*, 64, pp. 417-422.
- Barreiro, D. L., W. Prins et al. (2013). Hydrothermal liquefaction (HTL) of microalgae for biofuel production: State of the art review and future prospects. *Biomass & Bioenergy* 53: 113–127.
- Baş, C., 2010. Cevap yüzeyi tasarımları ve sinir ağları yaklaşımı, Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara Üniversitesi, Ankara.
- Baş, D. and Boyacı, Ğ.H. 2007. Modelling and optimization II: Comparison of estimation capabilities of Response Surface Methodology with artificial neural networks in a biochemical reaction, *Journal of Food Engineering*, 78, 846-854.
- Basu P, 2013, Biomass gasification, pyrolysis and torrefaction: practical design and theory [2nd ed.] book 551p
- Basu P., 2013. Biomass gasification, pyrolysis and torrefaction: practical design and theory [2nd ed.] book 551p.
- Basu, P. (2010). Biomass Gasification and Pyrolysis: Practical Design and Theory. Elsevier Inc.; Kidlington, Oxford, UK.
- Basu, P. 2010. Biomass Gasification And Pyrolysis Practical Design And Theory, Academic Press is an imprint of Elsevier, USA, pp. 75-78.
- Behrens, M., Cross, J.S., Akasaka, H., Ohtake, N., 2017, A study of guaiacol, cellulose, and Hinoki wood pyrolysis with silica, ZrO₂ & TiO₂ and ZSM-5 catalysts, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 125, 178-184.
- Beis SH, Onay O, Koc-kar O M. Fixed-bed pyrolysis of saf flower seed: influence of pyrolysis parameters on product yields and compositions. *Renewable Energy* 2002; 26, 21–32.
- Bello OM. : Consommation des ménages en énergies domestiques dans la ville de Niamey au Niger; Université Abdou Moumouni de Niamey Niger - Master es sciences agronomiques 2012.
- Bera, T., Purakayastha, T.J., Patra, A.K., Datta, S.C., 2018, Comparative analysis of physicochemical, nutrient, and spectral properties of agricultural residue biochars as influenced by pyrolysis temperatures, *Journal of Materials Cycles and Waste Management*, 20, 1115-1127.
- Bhattacharya, S.C., Pham, H.L., Shrestha, R.M. and Vu, Q.V., 1993. CO₂ emissions due to fossil and traditional fuels, residues and wastes in Asia, AIT Workshop on Global Warming Issues in Asia, 8-10 September 1992, AIT, Bangkok, Thailand.
- Bhoi, P.R., Ouedraogo, A.S., Soloiu, V., Quirino, R., 2020, Recent advances on catalysts for improving hydrocarbon compounds in bio-oil of biomass catalytic pyrolysis, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 121, 109676.
- Boubacar, H., 2010. Caractérisation biophysique des ressources ligneuses dans les zones dégradées et reverdies au Sahel: cas du département de Mayahi, Département de Biologie, Faculté des Sciences et Techniques, Université Abdou Moumouni Niamey, Thesis of MSc, Niger (in French).

- Braga R.M., T. R. Costa, J. C. O. Freitas, J. M. F. Barros D. M. A. Melo, M. A. F. Melo. 2014 Pyrolysis kinetics of elephant grass pretreated biomasses, *J Therm Anal Calorim* (2014) 117 :1341-1348.
- Bridgewater, A.V. 2004. Biomass fast pyrolysis. *Thermal Science*: Vol. 8 (2004), No.2; 29: 21-49.
- Bridgewater, A.V. 2012. Upgrading biomass fast pyrolysis liquids. *Environmental Progress and Sustainable Energy*; 31: 261-268.
- Bridgewater, A.V., Peacocke, G.V.C. 2000. Fast Pyrolysis processes for biomass. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*: 1-73.
- Bridgewater, T. 2018. Challenges and opportunities in fast pyrolysis of biomass: Part I Introduction to the technology, feedstocks and science behind a promising source of fuels and chemicals. *Johnson Matthey Technology Review*; 62: 118-130.
- Bridgewater, T. 2018. Challenges and opportunities in fast pyrolysis of biomass: Part II Upgrading options and promising applications in energy, biofuels and chemicals. *Johnson Matthey Technology Review*; 62: 150-160.
- Bridgewater, A. V. 2012, Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and Bioenergy*, 38, 68-94.
- Bridgewater, A. V.; Czernik, S.; Piskorz, J. The Status of Biomass Fast Pyrolysis. In *Fast Pyrolysis of Biomass: A Handbook*; Bridgewater, A. V., Ed.; CPL Press: Newbury, U.K., 2002; Vol. 2, pp 1–22.
- Bridgewater, A. V.; Peacocke, G. V. C. Fast Pyrolysis Processes for Biomass. *Renewable Sustainable Energy Rev.* 2000, 4, 1–73.
- Brown, N. C. The Hardwood Distillation Industry in New York; The New York State College of Forestry at Syracuse University: Syracuse, NY, 1917.
- Bunbury, H. M. The Destructive Distillation of Wood; Benn Brothers: London, 1923.
- Butler E, Devlin G, Meier D, et al. Characterisation of spruce, salix, miscanthus and wheat straw for pyrolysis applications. *Bioresource Technology*. 2013;131(3):202-209.
- Camelo A., D. A. Genuino, A. L. Maglinao Jr. S. C. Capareda, J. L. Paes, J. Owkusumsirisakul, 2018. Pyrolysis of Pearl Millet and Napier Grass Hybrid (PMN10TX15): Feasibility Byproducts, and Comprehensive Characterization, *International Journal of Renewable Energy Research*, Vol.8, No.2, June, 2018.
- Cao X. H. J., X. Zhao, J. Wang, X. Fan, Y.P. Zhao, X.Y. Wei, 2016, Pyrolysis kinetics of soybean straw using thermogravimetric analysis, *Fuel* 169, 93-98.
- Ceylan S., 2015, Kinetic analysis on the non-isothermal degradation of plum stone waste by thermogravimetric analysis and integral Master-Plots method, *Waste Management & Research*, 33(4) 345-352.
- Ceylan, S., Y. Topçu, 2014, Pyrolysis kinetics of hazelnut husk using thermogravimetric analysis, *Bioresource Technology* 156, 182-188.

- Chandrasekaran A, S Ramachandran, S Subbiah. 2017. Determination of kinetic parameters in the pyrolysis operation and thermal behavior of *Prosopis juliflora* using thermogravimetric analysis, *Bioresource Technology* 233 (2017) 413-422.
- Charusiri, W., Numcharoenpinij, N. 2017, Characterization of the optimal catalytic pyrolysis conditions for bio-oil production from brown salwood (*Acacia mangium* Willd) residues. *Biomass and Bioenergy*, 106, 127–136.
- Che, Q., Yang, M., Wang, X., Chen, X., Chen, W., Yang, Q., Yang, H., Chen, H., 2019, Aromatics production with metal oxides and ZSM-5 as catalysts in catalytic pyrolysis of wood sawdust, *Fuel Processing Technology*, 188, 146-152.
- Chen G., Sirong He, Z. Cheng, Y. Guan, B. Yan, W. Ma, D. Y.C. Leung, 2017. Comparison of kinetic analysis methods in thermal decomposition of cattle manure by thermogravimetric analysis, *Bioresource Technology* 243 (2017) 69-77.
- Chen, G.B., Li, Y.H., Chen, G.L., Wu, W.T. 2016. Effects of catalysts on pyrolysis of castor meal. *Energy* 119 (2017) 1-9.
- Chen, X., Chen, Y., Yang, H., Wang, X., Che, Q., Chen, W., Chen, H., 2019, Catalytic fast pyrolysis of biomass: Selective deoxygenation to balance the quality and yield of bio-oil, *Bioresource Technology*, 273, 153-158.
- Cheng, J.J. 2017, Biomass to Renewable Energy Processes Second Edition, International Standard Book Number-13: 978-1-4987-7879-4.
- Chong C.T., G. R. Mong, Jo-Han Ng, W. W F Chong, F. N. Ani, S.S. Lam, H. C. Ong., 2019. Pyrolysis characteristics and kinetic studies of horse manure using thermogravimetric analysis, *Energy Conversion and Management* 180 (2019) 1260-1267.
- Collard, F.X., Blin, J., 2014, A review on pyrolysis of biomass constituents: mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 38, 594-608.
- Collazzo G.C., C.C. Broetto, D. Perond, J. Junges, A. Dettmer, A.A. Dornelles Filho, E.L. Foletto, M. Godinho. 2017. A detailed non-isothermal kinetic study of elephant grass pyrolysis from different models, *Applied Thermal Engineering* 110 (2017) 1200-1211
- Cui, H., Turn, S. Q., Tran, T., Rogers, D. 2015, Mechanical dewatering and water leaching pretreatment of fresh banagrass, guinea grass, energy cane, and sugar cane: Characterization of fuel properties and byproduct streams. *Fuel Processing Technology*, 139, 159–172.
- Cummer, K. R.; Brown, R. C. (2002). Ancillary equipment for biomass gasification. *Biomass & Bioenergy* 23: 113–128.
- Czernik, S.; Bridgwater, A. V. Overview of Applications of Biomass Fast Pyrolysis Oil, *Energy Fuels* 2004, 18 (2), 590–598.
- Dabros, T.M.H., Stummann, M.Z., Høj, M., Jensen, P.A., Grunwaldt, J.-D., Gabrielsen, J., Mortensen, P.M., Jensen, A.D., 2018, Transportation fuels from biomass fast pyrolysis, catalytic hydrodeoxygenation, and catalytic fast hydropyrolysis, *Progress in Energy and Combustion Science*, 68, 268-309.

- Demiral I, Sensoz S., 2006, Fixed-bed pyrolysis of hazelnut (*Corylus avellana* L.) bagasse: influence of pyrolysis parameters on product yields. *Energy Source Part A*, 28, 1149-1158.
- Demirbaş A. 2007, Bio-fuels from agricultural residues, *Energy Sour, Part A Recover Util Environ Eff*, 30(2),101-109.
- Demirbaş, A. (2000). Mechanisms of liquefaction and pyrolysis reactions of biomass. *Energy Conversion and Management* 41(6): 633–646.
- Demirbas, F.M., Biorefineries for biofuel upgrading: A critical review. *Applied Energy*, 2009. 86(Supplement 1): p. S151-S161.
- Demirbaş, A., 2017, The social, economic, and environmental importance of biofuels in the future, *Energy Sources*, 12, 47-55.
- Demirbaş, M. F., Balat, M. 2007, Biomass pyrolysis for liquid fuels and chemicals: A review. *Journal of Scientific and Industrial Research*, 66(10), 797-804.
- Dhyani, V., and Bhaskar, T., 2017. A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass, *Renewable Energy* 1-22.
- Dhyani, V. T. Bhaskar 2018: A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass; *Renewable Energy* 129 (2018) 695-716.
- Diebold, J. P.; Bridgwater, A. V. Overview of Fast Pyrolysis of Biomass for the Production of Liquid Fuels. In *Fast Pyrolysis of Biomass: A Handbook*; Bridgwater, A. V., Ed.; CPL Press: Newbury, U.K., 1999; pp 14–32.
- Diedhiou A. 2017. Étude hydrodynamique et valorisation énergétique pour transformation par transformation thermochimique de déchets de biomasse pour l'alimentation d'une briqueterie, Université De Technologie De Compiègne (UTC) France, Thèse de Doctorat ; 193 p.
- Dinda B., N. Das, S. Dinda, M. Dinda, I. SilSarma, 2015, The genus *Sida* L. A traditional medicine: Its ethnopharmacological, Phytochemical and pharmacological data for commercial exploitation in herbal drugs industry, *Journal of Ethnopharmacology*, 176, 135-176.
- Duku, M.H., S. Gu, and E.B. Hagan, A. 2011. Comprehensive review of biomass resources and biofuels potential in Ghana. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15, 404-415.
- Dupuy, C. 2017. La domestication du mil et ses implications sociétales. Le Saharien, Paris : La Rahla : Amis du Sahara, <halshs-01619027>.
- Edouard M. Donatien N. 2013. Biomass resources assessment and bioenergy generation for a clean and sustainable development in Cameroon, *Biomass and Bioenergy* 118 (2018) 16-23.
- El-Sayed S. A. M.E.Mostafa, 2014, Pyrolysis characteristics and kinetic parameters determination of biomass fuel powders by differential thermal gravimetric analysis (TGA/DTG), *Energy Conversion and Management* 85, 165-172.
- Emrich, W. Handbook of Charcoal Making: The Traditional and Industrial Methods; D. Reidel: Dordrecht, The Netherlands, 1985.

- Encinar, J.M., Beltran, F.J., Ramiro, A., Gonzales, J.F. 1995. Combustion kinetics of agricultural wastes. *J. Chem. Tech. Biotech.* 64: 181-187.
- Energy Information Administration (2017), US Department of Energy. <http://www.eia.doe.gov/> National Renewable Energy Laboratory (NREL) (2000). Sustainable transportation. <https://www.nrel.gov/docs/fy15osti/64046.pdf>.
- FAOSTAT, 2019, FAO statistics division, <http://www.faostats.fao.org>. [Accessed 05.01.2020].
- Faravelli T, Frassoldati A, Migliavacca G, 2010, Detailed kinetic modeling of the thermal degradation of lignins, *Biomass and Bioenergy*, 34(3), 290-301.
- Fermoso J., Hernando H., Jana P., Moreno I., Prech J., Ochoa-Hernandez C., Pizarro P., Coronado JM., Cejka J., Serrano DP. 2016. Lamellar and pillared ZSM-5 zeolites modified with MgO and ZnO for catalytic fast-pyrolysis of eucalyptus woodchips. *Elsevier Science*; 277: 171-181.
- Fernandez-Lopez M. G.J. Pedrosa-Castro, J.L. Valverde, L. Sanchez-Silva, 2016 Kinetic analysis of manure pyrolysis and combustion processes, *Waste Management*, 58, 230-240.
- Ferreira S. D., I. P. Lazzarotto, J. Junges, C. Manera, M. Godinho, E. Osório., 2017, Steam gasification of biochar derived from elephant grass pyrolysis in a screw reactor; *Energy Conversion and Management*, 153, 163 -174.
- Flynn, J.H., Wall, L.A., 1966, A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys*, 4, 323-328.
- Fong M. J. B., A.C. M. Loy, B. L. Fui Chin, M K Lam, S Yusup, Z A. Jawad, 2019. Catalytic pyrolysis of *Chlorella vulgaris*: Kinetic and thermodynamic analysis, *Bioresource Technology* 289, 121689.
- Galina N. R., C. M. R. Luna G.L.A.F. Arce, I. Avila, 2019. Comparative study on combustion and oxy-fuel combustion environments using mixtures of coal with sugarcane bagasse and biomass sorghum bagasse by the thermogravimetric analysis, *Journal of the Energy Institute*, 92, 741-754.
- García-Ibañez P., Cabanillas A., et al., (2004), Gasification of leached orujillo (olive oil waste) in a pilot plant circulating fluidised bed reactor. Preliminary results, *Biomass and Bioenergy*, 27, 83- 194.
- Garcia-Nunez, J.A, Pelaez-Samaniego, M. R., Garcia-Perez, M. E., Fonts, I., Abrego, J., Westerhof, R. J. M. and Garcia-Perez M, 2017, Historical Developments of Pyrolysis Reactors: A Review, *Energy Fuels*, 31, 5751-5775.
- Gaur S. and Reed TB; (2001), An Atlas of Thermal Data For Biomass and Other Fuels NREL/TP- 433-7965.
- Gong, Z., Fang, P., Wang, Z., Li, Q., Li, X., Meng, F., Zhang, H., Liu, H., 2020, Catalytic pyrolysis of chemical extraction residue from microalgae biomass, *Renewable Energy*, 148, 712-719.

- Gopakumar, S.T., 2012, Bio-oil Production through Fast Pyrolysis and Upgrading to “Green” Transportation Fuels, A dissertation submitted to the Graduate Faculty of Auburn University.
- Grams, J., Niewiadomski, M., Ruppert, A.M., Kwapin, W. 2015 Catalytic performance of a Ni catalyst supported on CeO₂, ZrO₂ and CeO₂–ZrO₂ in the upgrading of cellulose fast pyrolysis vapors, *C. R. Chimie*, 18, 1223-1228.
- Gupta, G. K., Mondal, M. K. 2019, Bio-energy generation from sagwan sawdust via pyrolysis: Product distributions, characterizations and optimization using response surface methodology, *Energy*, 170, 423-437.
- Hamadou M., S. Idrissa, C. Mahamadou, S. Oumarou, K. Valentin, 2017. Potentialités fourragères du mil (*Pennisetum glaucum* (L.) R. Br) : Revue de littérature, *Journal of Animal & Plant Sciences*, 34, (2), 5424-5447.
- Hassan, H., Lim, J.K., Hameed, B.H., 2016, Recent progress on biomass co-pyrolysis conversion into high quality bio-oil, *Bioresource Technology*, 221, 645-655.
- Hayashi, K., Hayashi, E.T., Fatondji, D., 2013. Evaluation of the indigenous use of the weed *sida cordifolia* L. in the Sahelian Zone of West Africa. *JARQ* 47 (4), 389–396.
- Haykiri-Acma, H., 2003. Combustion characteristics of different biomass materials. *Energy Conversion and Management* 44, 155-162.
- Heo HS., Park HJ., Park SH., Kim S., Suh DJ., Suh YM., et al. 2010. Fast pyrolysis of rice husks under different reaction conditions, *Industrial & Engineering Chemistry*; 16: 27–31.
- Heo, H.S., Park, H.J., Park, Y.-K., Ryu, C., Suh, D.J., Suh, Y.-W., Yim, J.-H., Kim, S.-S., 2010. Bio-oil production from fast pyrolysis of waste furniture sawdust in a fluidized bed, *Bioresour. Technol.* 101, S91-S96.
- Hornung A, Apfelbacher A, Sagi S., 2011, Intermediate pyrolysis: a sustainable biomass-to-energy concept – *biothermal valorisation of biomass (BtVB) process*, 70, 664–677.
- Hossain A., Ganesan M., Jewaratnam, P., J., Chinna, K. 2017, Optimization of process parameters for microwave pyrolysis of oil palm fiber (OPF) for hydrogen and biochar production, *Energy Conversion and Management*, 133, 349-362.
- Hossain, A. K., Davies, P. A. 2013, Pyrolysis liquids and gases as alternative fuels in internal combustion engines - A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 21, 165-189.
- Hu, C., Xiao, R., Zhang, H., 2017, Ex-situ catalytic fast pyrolysis of biomass over HZSM-5 in a two-stage fluidized-bed-fixed-bed combination reactor, *Bioresource Technology*, 243, 1133-1140.
- Hu, Z., Chen, Z., Li, G., Chen, X., Hu, M., Laghari, M., Wang, X., Guo, D., 2015, Characteristics and kinetic studies of *Hydrilla verticillata* pyrolysis via thermogravimetric analysis, *Bioresource Technology*, 194, 364-372.
- Huang, X. J. Cao, P. Shi, X. Zhao, X. Feng, Influences of pyrolysis conditions in the production and chemical composition of the bio-oils from fast pyrolysis of sewage sludge, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 110 (2014) 353–362.

- Huang, X., Cao, J.P., Zhao, X.Y., Wang, J.X., Fan, X., Zhao, Y.P., Wei, X.Y., 2016, Pyrolysis kinetics of soybean straw using thermogravimetric analysis, *Fuel*, 169, 93-98.
- Huber GW, Iborra S, Corma A. Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering, *Chemical Reviews*. 2006;106(9):4044–4098.
- Iakovou, E., A. Karagiannidis, D.Vlachos, A.Toka, A.Malamaki, 2010, Waste biomass-to-energy supply chain management: A critical synthesis, *Waste Management*, 30,(10), 1860-1870.
- Iliopoulou, E.F., Stefanidis, S.D., Kalogiannis, K.G., Delimitis, A., Lappas, A.A., Triantafyllidis, K.S., 2012, Catalytic upgrading of biomass pyrolysis vapors using transition metal-modified ZSM-5 zeolite, *Applied Catalysis B: Environmental*, 127, 281-290.
- Indian Institute of Science. Technologies for Biomass Utilisation. <http://cgpl.iisc.ernet.in/site/Portals/0/Publications/Presentations/Gasification%20&%20Power/Technology%20for%20Biomass%20Utilisation.pdf>. Accessed January 2013.
- Institut National de la Statistique (INS) Annuaire Statistique 2013-2017, Edition 2018
- International Energy Agency, “IEA statistics: Key World Energy Statistics 2017” www.iea.org/publications/freepublications/publication/KeyWorld2017.pdf. [Son erişim tarihi: 27.06.2019]
- Isahak, W.N.R.W. M.W.M. Hisham, M.A. Yarmo, T.Y. Yun Hin, A review on bio-oil production from biomass by using pyrolysis method, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 16 (2012) 5910–5923.
- Islam Md.A., M. Auta, G. Kabir, B.H. Hameed, 2016, A thermogravimetric analysis of the combustion kinetics of karanja (*Pongamia pinnata*) fruit hulls char, *Bioresource Technology*, 200, 335-341.
- Islam MR., Parveen M., Haniu H. 2010. Properties of sugar cane waste-derived bio-oils obtained by fixed-bed fire-tube heating pyrolysis. *BioresourceTechnology*; 101: 4162–4168.
- Jain, A., Choubey, S., Singour, P. K., Rajak, H., Pawar, R. S. 2011, *Sida cordifolia* (Linn) - An overview, *Journal of Applied Pharmaceutical Science*, 1(2), 23–31.
- James A.K, Ronald W. T, S. Helle and H. S. Ghuman 2012: Ash Management Review Applications of Biomass Bottom Ash, *Energies*, 5, 3856-3873.
- Jeong, J.Y., Lee, U.D., Chang, W.S., Jeong. S.H., 2016, Production of bio-oil rich in acetic acid and phenol from fast pyrolysis of palm residues using a fluidized bed reactor: Influence of activated carbons, *Bioresource Technology*, 219, 357-364.
- Jerry M., 2013, advanced organic chemistry, reaction mechanisms and structure, book, Wiley 7th edition. ISBN 978-0470462591.
- Jing ZY. Carbohydrate chemistry. Chemical Industry Press, Beijing; 2008.
- Junzo Nakano, Takayoshi H, Masashi S, et al. Wood chemistry. Chinese Forestry Publishing House, Beijing; 1989.

- Kabir, G., Hameed B.H., 2017, Recent progress on catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass to high-grade bio-oil and bio-chemical, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 70, 945-967.
- Kadlimatti, H. M., Raj Mohan, B., Saidutta, M. B., 2019, Bio-oil from microwave assisted pyrolysis of food waste-optimization using response surface methodology, *Biomass and Bioenergy*, 123, 25-33.
- Kambo, H. S., Dutta, A., 2015, "A Comparative Review of Biochar and Hydrochar in Terms of Production, Physico-Chemical Properties and Applications", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 45, pp. 359–378.
- Kan, T. V. Strezov, T.J. Evans, 2016 Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 57, 1126-1140.
- Kang B.S., Jung, S.H. J.S. Kim, 2008, Production of bio-oil from rice straw and bamboo sawdust under various reaction conditions in a fast pyrolysis plant equipped with a fluidized bed and a char separation system, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 82, 240-247.
- Kar, Y., 2008, Çörekotu (*Nigella sativa* L.) tohumunun doğal antioksidan ve alternatif enerji kaynağı olarak incelenmesi, Doktora tezi Kimya Anabilim Dalı, Selçuk Üniversitesi, 226 sayfa.
- Katagi, K.S., Mahesh A., Mohankumar H.B., Bangari, V.K., Shiradoni, S.B.,Munnoli, R.S.,2015 Oleo Chemistry of Seed Oils of *Sida Cordifolia* and *Ervatamia Coronaria*: Assessment For Their Biodiesel Profile. 4(4), 1264–1272.
- Kaur R., P. Gera, M. Kumar J, T. Bhaskar, 2018. Pyrolysis kinetics and thermodynamic parameters of castor (*Ricinus communis*) residue using thermogravimetric analysis, *Bioresource Technology*, 250, 422-428.
- Kebelmann K, Hornung A, Karsten U, Griffiths G. 2013, Intermediate pyrolysis and product identification by TGA and Py-GC/MS of green microalgae and their extracted protein and lipid components. *Biomass and Bioenergy*,49 (0), 38-48.
- Kersten, S. R. A.; Wang, X.; Prins, W.; van Swaaij, W. P. M., 2005, Biomass pyrolysis in a fluidized bed reactor. Part 1: literature review and model simulations. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, 8773-85.
- Kiliç, M., Pütün, E., Pütün, A. E. 2014, Optimization of *Euphorbia rigida* fast pyrolysis conditions by using response surface methodology. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 110(1), 163-171.
- Kim, M., and Day, D.F., 2011, Composition of sugar cane, energy cane, and sweet sorghum suitable for ethanol production at Louisiana sugar mills. *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* 38(7), 803.
- Kirkels, A. F.; Verbong, G. P. J. (2011). Biomass gasification: Still promising? A 30-year global overview, *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 15, 471-481.
- Kissinger H E, 1957, Reaction kinetics in differential thermal analysis, *Anal. Chem.* 29, 1702-1706.
- Kissinger, H., 1956, Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis, *J Res Nat Bur Stand*, 57,217-221.

- Klar, M.; Rule, A. The Technology of Wood Distillation; Chapman & Hall: London, 1925.
- Klass, D. L., 1995, Biomass energy in North American policies. *Energy Policy* 23: 1035–1048.
- Klass, D.L. (1998), Biomass for Renewable Energy, Fuels, and Chemicals, Academic Press, USA.
- Koçer, N., Ünlü, A., 2007. Doğu Anadolu Bölgesinin Biyokütle Potansiyeli ve Enerji Üretimi, Doğu Anadolu Bölgesi Araştırmaları, Fırat Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü - Elazığ.
- Krishnamachari P, Hashaikh R, Tiner M. 2011. Modified cellulose morphologies and its composites; SEM and TEM analysis. *Micron*. 42(8):751-761.
- Kristoferson, L.A. and Bokalders V. (1991), Renewable Energy Technologies: Their application in Developing Countries, IT Publications, London.
- Kunaver, M. 2019. Biomass Waste-A Source of Raw Materials, In Bionanotechnology to Save the Environment. Plant and Fishery's Biomass as Alternative to Petrol; Pierfrancesco Morganti, Ed.; MDPI: Basel, Switzerland, 2018; 18-38.
- Lazzari, E., T. Schena, C.T. Primaz, G.P. da Silva Maciel, M.E. Machado, C.A.L. Cardoso, R.A. Jacques, E.B. Caramão, Production and chromatographic characterization of bio-oil from the pyrolysis of mango seed waste, *Ind. Crops Prod.* 83 (2016) 529–536.
- Lee J. (2003), Biological conversion of lignocellulosic biomass to ethanol. *Journal of Biotechnology* 56-1, 1-24.
- Leemhuis R. J. and DE Jong R. M.: Biomass: (1997), Biochemische samenstelling en conversiemethoden (confidential report, in Dutch), Petten, ECN, ECN 7.2072-GR 2, 16.
- Li, Z., Zhong, Z., Zhang, B., Wang, W., Seufitelli, G.V.S. Resende, F.L.P., 2020, Effect of alkali-treated HZSM-5 zeolite on the production of aromatic hydrocarbons from microwave assisted catalytic fast pyrolysis (MACFP) of rice husk, *Science of the Total Environment*, 703, 134605.
- Li, Z., Zhong, Z., Zhang, B., Wang, W., Seufitelli, G.V.S., Resende, F.L.P., 2020, Catalytic fast co-pyrolysis of waste greenhouse plastic films and rice husk using hierarchical micro-mesoporous composite molecular sieve, *Waste Management*, 102, 561-568.
- Liew, R.K., Chong, M.Y., Osazuwa, O.U., Nam, W.L., Phang, X.Y., Su, M.H., 2018, Production of activated carbon as catalyst support by microwave pyrolysis of palm kernel shell: a comparative study of chemical versus physical activation, *Res Chem Intermed*, 44, 3849-3865.
- Liu, N.R., Rahman, Md.M., Sarker, M., Chai, M., Chong Li, Cai, J., 2020, A review on the catalytic pyrolysis of biomass for the bio-oil production with ZSM-5: Focus on structure, *Fuel Processing Technology*, 199, 106301.

- Lok, C.M., Doorn J.V., Almansa, G.A., 2019, Promoted ZSM-5 catalysts for the production of bio-aromatics, a review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 113, 109248.
- Lu, Q., Li, W., Zhang, X., Liu, Z., Cao, Q., Xie, X., Yuan, S., 2020, Experimental study on catalytic pyrolysis of biomass over a Ni/Ca-promoted Fe catalyst, *Fuel*, 263, 116690.
- Lv, G.J., Wu, S.B., Lou, R., 2010, Characteristics of corn stalk hemicellulose pyrolysis in a tubular reactor, *BioResources*, 5, 2051-2062.
- Ly, H.V. S.S. Kim, H.C. Woo, J.H. Choi, D.J. Suh, J. Kim, Fast pyrolysis of macroalga *Saccharina japonica* in a bubbling fluidized-bed reactor for bio-oil production, *Energy* 93 (2015) 1436–1446.
- Mabrouki, J., Abbasi, M.A., Guedri, K., Omri, A., Jeguirim, M., 2015, Simulation of biofuel production via fast pyrolysis of palm oil residues, *Fuel*, Volume 159, 9448, 819-827.
- Mahmood ASN, Brammer JG, Hornung A, Steele A, Poulston S. 2011, The intermediate pyrolysis and catalytic steam reforming of Brewers spent grain. *J Anal Appl Pyrolysis*, 103, 328-42.
- Maia, A.A.D., de Moraes, L.C., 2016, Kinetic parameters of red pepper waste as biomass to solid biofuel. *Bioresour. Technol.* 204, 157-163.
- Manimaran, P., Prithiviraj, M., Saravanakumar, S.S., Arthanarieswaran, V.P., Senthamaraikannan, P., 2018, Physicochemical, tensile, and thermal characterization of new natural cellulosic fibers from the stems of *Sida cordifolia*, *Journal of Natural Fibers*, 15(6), 860-869.
- Manyà JJ, Roca FX, Perales JF. TGA study examining the effect of pressure and peak temperature on biochar yield during pyrolysis of two-phase olive mill waste. *J Anal Appl Pyrolysis* 2013;103,86–95.
- McGowin, C. R.; Wiltsee, G. A. (1996). Strategic analysis of biomass and waste fuels for electric power generation. *Biomass & Bioenergy* 10: 167–175.
- Mckendry, P. 2002a. "Energy production from biomass. Part 1. Overview of biomass", *Bioresource Technology*, 83, 37-46.
- Mckendry, P. 2002b. "Energy production from biomass. Part 2. Conversion technologies", *Bioresource Technology*, 83, 47-54.
- McKendry, P., Energy production from biomass (part 1): Overview of biomass. *Bioresour. Technol.* 83, 37, 2002.
- Mehmood M. A., G. Ye, H. Luo, C. Liu, S. Malik, I. Afzal, J. Xu, M.S. Ahmad, 2017, Pyrolysis and kinetic analyses of Camel grass (*Cymbopogon schoenanthus*) for bioenergy, *Bioresour. Technol.*, 228, 18-24.
- Meyers, R. A., Kaltschnitt, M. 2018, Encyclopedia of Sustainability Science and Technology Series: Energy from Organic Materials (Biomass). Retrieved from.
- Mohammad I., Abakr Y., Kabir F., Yusuf S., Alshareef I., Chin S., 2015, Pyrolysis of Napier grass in a fixed bed reactor: effect of operating conditions on product yields and characteristics, *BioResources*, 10, 6457-6478.

- Mohammed, I. Y., Abakr, Y. A., Xing Hui, J. N., Alaba, P. A., Morris, K. I., Ibrahim, M. D. 2017, Recovery of clean energy precursors from Bambara groundnut waste via pyrolysis: Kinetics, products distribution and optimisation using response surface methodology. *Journal of Cleaner Production*, 164, 1430–1445.
- Mohan, D., Pittman, C.U. ve Steele, P.H. 2006. Pyrolysis Of Wood /Biomass For Bio-Oil: A Critical Review, *Energy and Fuels*: 848-889.
- Mollinedo, T.E. Schumacher, R. Chintala, Influence of feedstocks and pyrolysis on biochar's capacity to modify soil water retention characteristics, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 114 (2015) 100-108.
- Morin M., S. Pecate, M. Hemati, 2018, Experimental study and modelling of the kinetic of biomass char gasification in a fluidized bed reactor, *Chemical Engineering Research and Design* 131, 488-505.
- Mortensen, P. M., J. D. Grunwaldt et al. (2011). A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels. *Applied Catalysis A-General* 407(1–2): 1–19.
- Mothé C. G.I., C. de Miranda, 2013, Study of kinetic parameters of thermal decomposition of bagasse and sugarcane straw using Friedman and Ozawa–Flynn–Wall isoconversional methods, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 113, (2), 497-505.
- Munir H, H. Sattar, A. Nadeem, and M. Azam, 2017, Thermal and kinetic performance analysis of corncobs, Falsa sticks, and Chamalang coal under oxidizing and inert atmospheres, *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, And Environmental Effects*, 39, (8), 775-782.
- Munir S., S.S. Daood, W. Nimmo, A.M. Cunliffe, B.M. Gibbs, 2009. Thermal analysis and devolatilization kinetics of cotton stalk, sugarcane bagasse and shea meal under nitrogen and air atmospheres, *Bioresource Technology*, 100, 1413-1418.
- Müsellim E., M. H. Tahir, M. S. Ahmad, Selim Ceylan, 2018. Thermokinetic and TG/DSC-FTIR study of pea waste biomass pyrolysis, *Applied Thermal Engineering* 137 (2018) 54-61.
- Myers, R.H., Khuri, A.I. 1981. Design related robustness of tests in regression models." *Commun. Statist.*, A10: pp. 223-235.
- Naihao Y., D. Li, L. Chen, X. Zhang, D. Xu, 2010. Comparative Studies of the Pyrolytic and Kinetic Characteristics of Maize Straw and the Seaweed *Ulva pertusa*, September 2010 Volume 5 Issue 9 -12641.
- Nair, V., Vinu, R., 2016 Production of guaiacols via catalytic fast pyrolysis of alkali lignin using titania, zirconia and ceria, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 119, 31-39.
- Ngo, S.D., Tran, T.T.V., Kongparakul, S., Reubroycharoen, P., Kidkhuntod, P., Chanlek, N., Wang, J., Guan, G., Samart, C., 2020, Catalytic pyrolysis of Napier grass with nickel-copper core-shell bifunctional catalyst, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 145, 104745.
- Nguyen, T. S., He, S., Raman, G. & Seshan, K., 2016, Catalytic hydro-pyrolysis of lignocellulosic biomass over dual Na₂CO₃/Al₂O₃ and Pt/Al₂O₃ catalysts using n-butane at ambient pressure, *Chemical Engineering Journal*, 299, 415-419.

- Nishu, Liu, R., Rahman, Md.M., Sarker, M., Chai, M., Li, C., Cai, J., 2020, A review on the catalytic pyrolysis of biomass for the bio-oil production with ZSM-5: Focus on structure, *Fuel Processing Technology*, 199, 106301.
- Nussbaumer, T. (2003). Combustion and co-combustion of biomass: Fundamentals, technologies, and primary measures for emission reduction. *Energy & Fuels* 17: 1510–1521.
- Omar, R. A. Idris, R. Yunus, K. Khalid, M.I. Aida Isma, 2011. Characterization of empty fruit bunch for microwave-assisted pyrolysis, *Fuel*, 90,1536–1544.
- Önal, E., 2007, Farklı biyokütlelerin ve bunların sentetik polimerlerle birlikte pirolizi, elde edilen ürün özelliklerinin belirlenmesi, Doktora Tezi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Anadolu Üniversitesi. 153p
- Onay, Ö. S.H. Beis, Ö.M. Koçkar, 2001. Fast pyrolysis of rape seed in a well-swept fixedbed reactor, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 58 (59), 995-1007.
- Onay, Ö., Samanlı, S. 2016. Zonguldak ince kömürlerinin kaba flotasyon parametrelerinin Cevap Yüzeyi Metodu ile optimizasyonu, *Scientific Mining Journal*, Vol.55, No.4, pp 3-13, December 2016.
- Orozco A, Ahmad M, Rooney D, 2007. Dilute acid hydrolysis of cellulose and cellulosic biowaste using a microwave reactor system. *Process Safety and Environmental Protection*, 85(5):446–449.
- Ozawa, T., 1965, A new method of analyzing thermogravimetric data. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 38, 1881-1886.
- Özsin G., A. E. Pütün, 2017, Kinetics and evolved gas analysis for pyrolysis of food processing wastes using TGA/MS/FT-IR, *Waste Management* 64, 315-326.
- Öztürk Z., Ay, N., 2012: Yanıt Yüzey Metodu ile porselen karo küçülmesinde ergiticilerin optimizasyonu, *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi Cilt : XXV, Sayı : 2.*
- Paenpong, C. A. Pattiya, 2016. Effect of pyrolysis and moving-bed granular filter temperatures on the yield and properties of bio-oil from fast pyrolysis of biomass, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 119, 40–51.
- Palmisano, P. and Piglion, M.C. 2018. Cellulose and Lignin: The Abundant Renewable Polymers from Plant Biomass, In *Bionanotechnology to Save the Environment. Plant and Fishery's Biomass as Alternative to Petrol*; Pierfrancesco Morganti, Ed.; MDPI: Basel, Switzerland, 82-104.
- Patel, M., 2013, Pyrolysis and gasification of biomass and acid hydrolysis residues, PhD thesis in Chemical Engineering, Aston University, 220 Pages.
- Pattiya, A. S. Sukkasi, V. Goodwin, 2012. Fast pyrolysis of sugarcane and cassava residues in a free-fall reactor, *Energy* 44, 1067–1077.
- Pavlovic, I., Z. Knez et al. 2013. Hydrothermal reactions of agricultural and food processing wastes in sub- and supercritical water: A review of fundamentals, mechanisms, and state of research. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 61(34): 8003–8025.

- Paysepar, H. K.T.V. Rao, Z. Yuan, H. Shui, C.C. Xu, 2018. Improving activity of ZSM-5 zeolite catalyst for the production of monomeric aromatics/phenolics from hydrolysis lignin via catalytic fast pyrolysis, *Appl. Catal. A Gen.* 563, 154–162.
- Pereira H, Graca J, Rodrigues JC. 2004. Wood chemistry in relation to quality. *Cheminform.*, 35(46):53–86.
- Peterson, A. A., F. Vogel et al. (2008). Thermochemical biofuel production in hydrothermal media: A review of sub- and supercritical water technologies. *Energy & Environmental Science* 1(1): 32–65.
- Peterson, D.; Haase, S. (2009). Market Assessment of Biomass Gasification and Combustion Technology for Small- and Medium-Scale Applications. Technical Report NREL/TP-7A2-46190, National Renewable Energy Laboratory, Cole Boulevard, Golden, Colorado, USA.
- Pollard, A. S. 2009, Comparison of bio-oil produced in a fractionated bio-oil collection system. Mechanical Engineering, 182. Retrieved from
- Prassad, S., Singh, A., and Joshi, H.C., Ethanol as an alternative fuel from agricultural, industrial and urban residues. *Resour. Conserv. Recy.* 50, 1, 2007.
- Puig-arnavat M, Bruno JC, Coronas A. 2010. Review and analysis of biomass gasification models. *Renew Sustain Energy Rev*, 14(9):2841–51.
- Pujari, G.R.S, Subramanian, V., Rao, S.R., 2019, Effects of *Celastrus paniculatus* Willd. And *Sida cordifolia* Linn. in kainic acid induced Hippocampus damage in rats, *Indian Journal of Pharmaceutical Education and Research*, 53(3), 537-544.
- Putun E, Ates F, Putun AE., 2008, Catalytic pyrolysis of biomass in inert and steam atmospheres. *Fuel*, 87, 815-824.
- Rahib Y., B. Sarh, S. Bostyn, S. Bonnamy, T. Boushaki, J. Chaoufi, 2019, Non-isothermal kinetic analysis of the combustion of argan shell biomass, *Materials Today: Proceedings*, 7, 437.
- Rahman, Md.M., Chai, M., Sarker, M., Nishu, Liu, R., 2020, Catalytic pyrolysis of pinewood over ZSM-5 and CaO for aromatic hydrocarbon: Analytical Py-GC/MS study, *Journal of the Energy Institute*, 93, 425-435.
- Rahman, Md.M., Liu, R., Cai, J., 2018, Catalytic fast pyrolysis of biomass over zeolites for high quality bio-oil – A review, *Fuel Processing Technology*, 180, 32-46.
- Raja, S.A. Z.R. Kennedy, B.C. Pillai, C.L.R. Lee, 2010, Flash pyrolysis of jatropha oil cake in electrically heated fluidized bed reactor, *Energy*, 35, 2819–2823.
- Raquel E. G. Aderval S. L. Alexandre R.T 2018. Operating parameters for bio-oil production in biomass pyrolysis: A review, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 129, 134–149
- Rasrendra, C.B., Makertihartha, I.G.B.N., Adisasmito, S., Heeres, H.J., 2010, Green chemicals from D-glucose: systematic studies on catalytic effects of inorganic salts on the chemo-selectivity and yield in aqueous solutions, *Topics in Catalysis*, 53, 1241-1247.

- Razuan, R. Q. Chen, X. Zhang, V. Sharifi, J. Swithenbank, 2010. Pyrolysis and combustion of oil palm stone and palm kernel cake in fixed-bed reactors, *Bioresour. Technol.* 101, 4622–4629.
- Reddy, I. A. K., Ghatak, H. R. 2018, Low-temperature thermal degradation behaviour of non-wood soda lignins and spectroscopic analysis of residues. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 132(1), 407-423.
- Reed, T. (2002). Encyclopedia of Biomass Thermal Conversion: The Principles and Technology of Pyrolysis, Gasification & Combustion. Biomass Energy Foundation Press; Golden, CO.
- Ren, X.Y., Cao, J.P., Zhao, X.Y., Yang, Z., Wang, Y.J., Chen, Q., Zhao, M., Wei, X.Y., 2019. Catalytic conversion of lignite pyrolysis volatiles to light aromatics over ZSM-5: SiO₂/Al₂O₃ ratio effects and mechanism insights, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 139, 22-30.
- REN21, 2018. The Global Renewable Energy Transition 2018. Renewable Energy Policy Network For The 21st Century, book 52p.
- REN21. 2016. Renewables 2016 Global Status Report, Renewable Energy Policy Network for the 21st Century.
- Richard T., Trautmann N., (2002), Substrate Composition Table, Cornell University Ithaca, NY 14853., www.cfe.cornell.edu/compost Composition élémentaire de la coque d'arachide.
- Rony A.H., L. Kong, W. Lu, M. Dejam, H. Adidharma, K. A.M. Gasem, Y. Zheng, U.Norton, M. Fan 2019. Kinetics, thermodynamics, and physical characterization of corn stover (*Zea mays*) for solar biomass pyrolysis potential analysis, *Bioresource Technology* 284, 466-473.
- Roy, P., Dias, G. 2017, Prospects for pyrolysis technologies in the bioenergy sector: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 77, 59-69.
- Ruiz, H. A., R. M. Rodriguez-Jasso 2013. Hydrothermal processing, as an alternative for upgrading agriculture residues and marine biomass according to the biorefinery concept: A review. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 21: 35-51.
- Sabancı, A., Ören, M.N., Yaşar, B., Öztürk, H. H., Atal, M., 2010. Türkiye’de Biyodizel ve Biyoetanol Üretiminin Tarım Sektörü Açısından Değerlendirilmesi. Türkiye Ziraat Mühendisliği 7. Teknik Kongresi. 11-15 Ocak 2010.
- Saidura, R. Abdelaziz, A. A. Demirbas M.S. Hossain, Mekhilef, A., 2011, A review on biomass as a fuel for boilers, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15,(5), 2262-2289.
- Saikia R., B. Baruah, D. Kalitab, K. K. Pant, N. Gogoi, R. Katakia, 2018. Pyrolysis and kinetic analyses of a perennial grass (*Saccharum ravennae* L.) from north-east India: Optimization through response surface methodology and product characterization, *Bioresource Technology* 253, 304-314.
- Salasovich J, Geiger J, Healey V, Mosey G (2013) Feasibility study of economics and performance of solar photovoltaics at the Brisbane Baylands Brownfield Site in Brisbane, California.

- Sami, M.; Annamalai, K.; Wooldridge, M. (2001). Co-firing of coal and biomass fuel blends. *Progress in Energy and Combustion Science*, 27: 171–214.
- Saracoglu, E., Burcu, B., Apaydin-Varol, E., 2017, Upgrading of fast pyrolysis bio-oil over Fe modified ZSM-5 catalyst to enhance the formation of phenolic compounds, *International Journal of Hydrogen Energy*, 42, 21476-21486.
- Sarker, S., 2016, Thermochemical gasification of local lignocellulosic biomass via fixed-bed and fluidized-bed reactors, PhD Thesis, University of Agder Faculty of Engineering and Science, 205 Pages.
- Sensoz S, Kaynar I., 2006, Bio-oil production from soybean (*Glycine max* L.); fuel properties of Bio-oil. *Ind. Crop. Prod*, 23, 99-105.
- Şensöz, S. D. Angin, 2008. Pyrolysis of safflower (*Charthamus tinctorius* L.) seed press cake: part 1. The effects of pyrolysis parameters on the product yields, *Bioresour. Technol.* 99, 5492–5497.
- Sharifzadeh, M., Sadeqzadeh, M., Guo, M., Borhani, T.N., Konda, N.M., Garcia, M.C., Wang, L., Hallett, J., Shah, N., 2019, The multi-scale challenges of biomass fast pyrolysis and bio-oil upgrading: review of the state of art and future research directions, *Progress in Energy and Combustion Science*, 71, 1-80.
- Sharma AK, Sharma C, Mullick SC, Kandpal TC (2017) Potential of solar industrial process heating in dairy industry in India and consequent carbon mitigation. *J Clean Prod*, 140, 714-724.
- Sharma BD (2011) Performance of solar power plants in India. <http://www.cercind.gov.in/2011> Testa A, De Caro S, La Torre R, Scimone T (2010) Optimal size selection of step-up transformers in PV plants. In: XIX International Conference on Electrical Machine-CEM 2010, IEEE, pp 1–6.
- Shu-Lai M. and Antal M.J. 1992. Uncatalyzed solvolysis of whole biomass hemicellulose by hot compressed liquid water. *Ind. Eng. Chem. Res.* 31, 1157-1161.
- Skevas, T., Swinton, S.M., Hayden, N.J., 2014, What type of landowner would supply marginal land for energy crops? *Biomass Bioenergy*, 67, 252-259.
- Sluiter JB, Ruiz RO, Scarlata CJ, 2010. Compositional analysis of lignocellulosic feedstocks. Review and description of methods. *J Agric Food Chem.* 58(16), 9043-9053.
- Smets K, Roukaerts, Czech J, Reggers G, Schreurs S, Carleer R, Yperman J. 2013. Slow catalytic pyrolysis of rapeseed cake : product yield and characterization of the pyrolysis liquid. *Biomass Bioenergy*, 57, 180–90.
- Socorro, M.B. F & Dulce M. A. Melo & Lúcio A. O. F & Renata M. Braga & Cíntia C. Costa, E. Martinelli, 2019, Ex situ catalytic biomass pyrolysis using mesoporous Ti-MCM-41, *Environmental Science and Pollution Research*, 26, 5983-5989.
- Soumana, I., Ayssiwede, S.B., Guero, S. Issa, Missohou, A., 2016. Effets de la complémentarité avec des blocs multi-nutritionnels concentrés à base de *Sida cordifolia* L., une plante invasive, sur les performances zootechnico-économiques des antenais de race Balami à Déréki/Dosso (Niger). *Int. J. Innovation Appl. Stud.* 2028–9324 (15), 716–730.

- Souza-Santos, M. L. (2004). Solid Fuels Combustion and Gasification—Modeling, Simulation, and Equipment Operation. Marcel Dekker Inc.; New York.
- Stefanidis SD, Kalogiannis KG, Iliopoulou EF, Lappasaa, Pilavachi Pa. 2011. In-situ upgrading of biomass pyrolysis vapors: catalyst screening on a fixedbed reactor. *Bioresour Technol.* ; 102(17), 8261-8267.
- Steiner, C. Biochar Carbon Sequestration, Univ. Georg. Biorefining Carbon Cycl. Program, Athens, GA. 30602, 2008.
- Strezov, V. Anawar, H.M., 2019, Renewable Energy Systems from Biomass, Efficiency, Innovation, and Sustainability, International Standard Book Number-13: 978-1-4987-6790-3.
- Strezov, V., & Evans, T. J. 2014, Biomass processing technologies. In Biomass Processing Technologies.
- Sun XF, Sun RC, Fowler P, 2004. Isolation and characterisation of cellulose obtained by a two stage treatment with organosolv and cyanamide activated hydrogen peroxide from wheat straw. *Carbohydrate Polymers*. 2004;55(4), 379-391.
- Susastriawan, A.A.P., Saptoadi, H., Purnomo, 2017, Small-scale downdraft gasifiers for biomass gasification: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 76, 989-1003.
- Swart, J.A.A., Jiang, J., and Ho, P., Risk perceptions and GM crops: The case of China. *Tailoring Biotechnol. Soc. Sci. Technol.* 33, 11, 2008.
- T. Ozawa. 1965. A new method of analyzing thermogravimetric data. *B Chem Soc Jpn.*, 38, 1881-1886.
- Taarning, E., Osmundsen, C.M., Yang, X., Voss, B., Andersen, S.I., Christensen, C.H., 2011, Zeolite-catalyzed biomass conversion to fuels and chemicals, *Energy and Environmental Sciences*, 4, 793-804.
- Tahir M. H., Z. Zhao, J. Renc, T. Rasool, S. Raza Naqvi. 2019. Thermo-kinetics and gaseous product analysis of banana peel pyrolysis for its bioenergy potential, *Biomass and Bioenergy*, 122, 193–201.
- Tao G., T.A. Lestander, P. Geladi, S. Xiong, 2012, Biomass properties in association with plant species and assortments I: a synthesis based on literature data of energy properties, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 16, 3507-3522.
- Toor, S. S., L. Rosendahl et al. (2011). Hydrothermal liquefaction of biomass: A review of subcritical water technologies. *Energy* 36(5): 2328-2342.
- Tripathi M, J.N.Sahu, P.Ganesan 2016 : Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 55, 467-481.
- Tsai, W.T. M.K. Lee, Y.M. Chang, 2006. Fast pyrolysis of rice straw, sugarcane bagasse and coconut shell in an induction-heating reactor, *J. Anal. Appl. Pyrolysi*, 76, 230-237.
- Tsai, W.T., M.K. Lee, Y.M. Chang, 2007. Fast pyrolysis of rice husk: product yields and compositions, *Bioresour. Technol.* 98, 22–28.

- Türe, S. 2001. Biyokütle Enerjisi. Temiz Enerji Vakfı Yayınları: 1-5.
- Ültanır, M.Ö., ‘‘Hidrojen Enerjisi ve Türkiye’de Hidrojene Geçiş Sorunları’’, Türkiye 6. Enerji Kongresi, Teknik Oturum Tebliğleri (1), İzmir, 549-563, 1994.
- Ültanır, M.Ö., 1994. Hidrojen Enerjisi ve Türkiye’de Hidrojene Geçiş Sorunları. Türkiye 6. Enerji Kongresi, İzmir.
- Uzun BB, Putun AE, Putun E., 2006, Fast pyrolysis of soybean cake: product yields and compositions. *Bioresour Technol*, 97,569-576.
- Uzun, B., 2005. Pirinanin iki kademeli pirolizi ve ürünlerinin karakterizasyonu, Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir.
- Wang S. and Z. Luo, 2017. Pyrolysis of Biomass, GREEN Alternative Energy Resources book 1. Volume, 268.
- Wang, J., Jiang, J., Zhong, Z., Wang, K., Wang, X., Zhang, B., Ruan, R., Li, M., Ragauskas, A. J., 2019, Catalytic fast co-pyrolysis of bamboo sawdust and waste plastics for enhanced aromatic hydrocarbons production using synthesized CeO₂/γ-Al₂O₃ and HZSM-5, *Energy Conversion and Management*, 196, 759-767.
- Wang, S., Dai, G., Yang, H., Luo, Z., 2017, Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: a state-of-the-art review. *Prog. Energy Combust. Sci.* 62, 33-86.
- Williams, A., Jones, J. M., Ma, L., Pourkashanian, M., 2012. Pollutants from the combustion of solid biomass fuels. *Progress in Energy and Combustion Science*, 38, 113-137.
- Wu, J., Chang, G., Li, X., Li, J., Guo, Q., 2020, Effects of NaOH on the catalytic pyrolysis of lignin/HZSM-5 to prepare aromatic hydrocarbons, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 146, 104775.
- Wu, W., Mei, Y., Zhang, L., Liu, R., Cai, J., 2015, Kinetics and reaction chemistry of pyrolysis and combustion of tobacco waste. *Fuel*, 156, 71-80.
- Xiu, S. N. and A. Shahbazi (2012). Bio-oil production and upgrading research: A review. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 16(7), 4406-4414.
- Yang H, Yan R, Chen H, 2007, Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, 86(12):1781-1788.
- Yang H, Yan R, Chen H, 2006. In-depth investigation of biomass pyrolysis based on three major components: hemicellulose, cellulose and lignin. *Energy & Fuels*, ;20(1), 388-393.
- Yang, Y. B., Sharifi, V. N., Swithenbank, J., Ma, L., Darvell, L. I., Jones, J. M., Pourkashanian, M.; Williams, A. (2008). Combustion of a single particle of biomass. *Energy & Fuels*, 22, 306-316.
- Zanatta E. R., T. O. Reinehr, J. A. Awadallak, S. J. Kleinubing, J. B. O. dos Santos, R. A. Bariccatti, P. A. Arroyo, E. A. da Silva, 2016, Kinetic studies of thermal decomposition of sugarcane bagasse and cassava bagasse, *J Therm Anal Calorim* 125,437-445.

- Zaror, C.A., Pyle, D.L. 1982. The pyrolysis of biomass: A general review, *Proc. Indian Acad. Sci.*, 5, 269-285.
- Zhang B., Zhong ZP., Li T., Xue ZY., Ruan R. 2018. Bio-oil production from sequential two-step microwave-assisted catalytic fast pyrolysis of water hyacinth using Ce-doped gamma-Al₂O₃/ZrO₂ composite mesoporous catalyst. *Elsevier Science Bv*; 132,143-150.
- Zhang C., Q. Dong, L. Zhang, Y. Xiong 2016, Effects of water washing and torrefaction on the pyrolysis behaviour and kinetics of rice husk through TGA and Py-GC/MS, *Bioresource Technology*, 199, 352–361.
- Zhang H., Xiao, R., Huang H., Xiao, G. 2009. Comparison Of Non-Catalytic And Catalytic Fast Pyrolysis Of Corncob In A Fluidized Bed Reactor. *Bioresource Technology*; 100: 1428–34.
- Zhang, B., M. von Kcitz et al. (2008). Maximizing the liquid fuel yield in a biorefining process. *Biotechnology and Bioengineering*, 101(5), 903-912.
- Zhang, B., Zhong, Z., Li, T., Xue, Z., Ruan, R., 2018, Bio-oil production from sequential two-step microwave-assisted catalytic fast pyrolysis of water hyacinth using Ce-doped γ -Al₂O₃/ZrO₂ composite mesoporous catalyst, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 132,143-150.
- Zhang, M., Resende, F.L.P., Moutsoglou, A. 2014. Catalytic fast pyrolysis of aspen lignin via Py-GC/MS, *Fuel*, 116, 358-369.
- Zohuri B., 2019, Hydrogen Energy: Challenges and Solutions for a Cleaner Future, Book, Springer International Publishing.

7. EKLER

Ek-1





Case Study

Pyrolysis and combustion kinetics of *Sida cordifolia* L. using thermogravimetric analysis

Zakari Boubacar Laougé, Hasan Merdun*

Akdeniz University, Faculty of Engineering, Department of Environmental Engineering, Antalya 07058, Turkey



ARTICLE INFO

Keywords:
Bioenergy
Thermal analysis
Kinetics modelling
Thermodynamic parameters

ABSTRACT

Sida cordifolia L. (Sida) is an annual invasive plant that remains underutilized in Niger. The goal of this study was to characterize the thermal decomposition of Sida for its valorisation as a source of energy through thermogravimetric analysis (TGA). TGA was carried out under nitrogen and air atmospheres. Thus, five different heating rates were used as 10, 20, 30, 40, 50 °C min⁻¹. Kinetic and thermodynamic parameters were determined by isoconversional models of Kissenger-Akahira-Sunose (KAS) and Flynn-Wall-Ozawa (FWO). The results showed that the average activation energy (Ea) of Sida calculated by KAS and FWO in pyrolysis was found to be 74.74 and 80.74 kJ mol⁻¹ respectively, while it was 51.08 and 58.91 kJ mol⁻¹ in combustion respectively. Kinetic and thermodynamic parameters such as Ea, ΔH, ΔS, and ΔG obtained by KAS and FWO show that Sida is a remarkable feedstock for bioenergy.

1. Introduction

The worldwide energy consumption has continued to increase with the fast and consistent growth of world population and economy and is estimated to rise 28% within the next 20 years because of the increasing residential and commercial energy demand (EIA, 2017). Fossil fuels are currently the predominant energy source around the world. However, the reserves of fossil fuels are limited and will be depleted in the near future at its current consumption rate. Moreover, burning fossil fuels causes environmental concerns such as greenhouse gases (GHGs) emissions, which are generally believed as the major reason of global climate change (EIA, 2017). The increase in energy demand can only be sustained if alternative sources of energy are explored. The negative environmental impacts of burning fossil fuels enforce us to use sustainable and environment-friendly alternative energy sources. Biomass is one such renewable/sustainable energy source and can therefore be an alternative to finite fossil fuels. Moreover, energy obtained from biomass not only has the substantial potential to replace the fossil-based energy sources but also can contribute to sequester the atmospheric carbon emission into biomass, hence mitigating it (Skevas et al., 2014). Energy production from biomass such as crops; herbaceous, woody, and waste materials has a great advantage over fossil fuels. In addition, biomass utilization is environmentally safe compared to fossil fuels (Tahir et al., 2019).

Biomass can be converted into fuels through different methods such

as biochemical, thermochemical, and mechanical (Braga et al., 2014). Among the processes of thermochemical conversion pyrolysis remains the most promising process. Pyrolysis is the transformation of biomass into solid (biochar), liquid (bio-oil), and gas (mixture of different gases) under the effect of heat in the absence of oxygen. The proportions of these products depend on the pyrolysis parameters such as temperature, heating rate, carrier gas flowrate, and reaction time (Wang et al., 2017). Combustion is the reaction of biomass with air under high temperature to produce heat and some gases (carbon oxides: CO, CO₂) (McKendry, 2002).

Biomass has different components such as cellulose, hemicellulose, lignin etc.; and therefore, it is important to know their thermal decomposition behaviour during pyrolysis and combustion processes. Furthermore, sufficient knowledge of the thermal decomposition kinetics of biomass, biomass derived-char, and coal provides pivotal information to evaluate the energy potential of feedstocks (Islam et al., 2016). The information is crucial to the design and operation of efficient and sustainable thermochemical process that convert the biomass to energy (Ceylan and Topçu, 2014). Therefore, a complete understanding of pyrolytic and combustion behaviours of a biomass and the process conditions are necessary prior to utilization of a particular biomass for energy purpose (Maia and de Moraes, 2016). Thermogravimetric analysis (TGA) received immense patronage in the understanding of degradation of solid fuel substrate. The TGA traces the thermal degradation patterns of fresh biomass, char, or hydrochar

* Corresponding author.

E-mail address: merdun@alumni.clemson.edu (H. Merdun).

<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122602>

Received 18 October 2019; Received in revised form 9 December 2019; Accepted 10 December 2019

Available online 13 December 2019

0960-8524/ © 2019 Elsevier Ltd. All rights reserved.

under air and inert environment for subsequent kinetic studies (Mothé and De Miranda, 2013).

Several researchers have already studied the pyrolytic and combustion behaviours of different plants and their wastes such as sawdust (Heo et al., 2010), elephant grass, rice husk (Braga et al., 2014), tobacco waste (Wu et al., 2015), plum stone waste (Ceylan, 2015), red pepper waste (Maia and de Moraes, 2016), soybean straw (Cao et al., 2016); *Pongamia pinnata* (Islam et al., 2016); cassava bagasse (Zanatta et al., 2016); para grass (Ahmad et al., 2017a); Camel grass (Mehmood et al., 2017); *Prosopis juliflora*, (Chandrasekaran et al., 2017); chestnut shells (Özsin and Pütün, 2017); *Saccharum ravennae* L. (Saikia et al., 2018), and banana peel (Tahir et al., 2019). The marginal lands are the preferred option for large-scale biomass production that can reduce competition for land between food and energy crops (Jiang et al., 2018). *Sida* is one of the marginal land species tolerable to soil fertility.

The genus *Sida* (*Malvaceae*) consists of approximately 200 species and distributed throughout the world as weeds in pasture and waste lands of tropical and subtropical regions (Dinda et al., 2015). In Niger, *Sida Cordifolia* L. (*Sida*), a perennial plant of the family *Malvaceae*, also called “Indian mallow” or “mauve des sables” in French, was formerly found in natural vegetation with a low specific contribution. For more than two decades, it has been progressively colonizing abandoned fields, degrading pasture areas, and animal corridors in agricultural and agro-pastoral areas where it is today the most dominant plant (Soumana et al., 2016). This specie unfortunately is not appetized by animals in the green state, or very little in the dry state, which accentuates not only the problem of fodder deficit by the reduction of cover of forage herbs but also of agricultural productions and sustainable livestock in Niger. For Nigerien producers, the presence of this specie is an indicator of poor soil, while for pastoralists it indicates a general degradation of the pastoral value (Boubacar, 2010; Hayashi et al., 2013). In Niger this invasive species is underutilized or very little used by the population. Nevertheless, on a worldwide scale, it is the subject of several uses, particularly in the field of traditional medicine. Different parts of *Sida* plants have been widely used in indigenous medicine systems for thousands of years in the treatment of neurological and uterine disorders, headache, tuberculosis, diabetes, malarial fever, piles, ulcers, wounds, rheumatic and cardiac problems, diarrhea and dysentery, skin diseases etc. (Dinda et al., 2015; Pawar et al., 2016; Pallela et al., 2018; Pujari et al., 2019). On the other hand, biodiesel was produced from seeds of *Sida* by transesterification method and then the obtained biodiesel was characterized in terms of fuel properties (Katagi et al., 2015). Manimaran et al. (2018) studied thermal characterization of fibers from the stems of *Sida* by using TGA under nitrogen atmosphere. In these studies only seeds (Katagi et al., 2015) and stems Manimaran et al. (2018) of *Sida* were used. However, literature survey reveals that no report exists on the detailed investigation of pyrolysis and/or combustion characteristics, and kinetic and thermodynamic parameters of *Sida* biomass including its stems, leaves, and seeds. Due to its abundance and underutilization *Sida* was selected for the detailed thermal characterization and kinetic modelling for the first time.

In this present study, pyrolysis and combustion behaviours, and kinetic and thermodynamic parameters including the apparent activation energy (E_a) and pre-exponential factor (A) of *Sida* were investigated by using TGA. Kinetic parameters of *Sida* in pyrolysis and combustion calculated by using Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) and Flynn-Wall-Ozawa (FWO) methods can provide useful knowledge for pyrolysis and combustion researchers and engineers. Furthermore, these data are expected to help design and scale up the thermochemical conversion processes for *Sida*.

2. Materials and methods

2.1. Materials

Biomass feedstock (*Sida*) used in the present study was collected from a pasture area in Niger. The freshly harvested *Sida* was first dried in open air and then crushed before being brought to the laboratory. The grinding was then carried out using the biomass mill and sieved to obtain the desired particle size used in analyses at the Environmental Engineering Laboratory of Akdeniz University. Thus, three screens were used: 212, 180, and 100 μm . The particles between 212 and 180 μm were used for proximate and components analyses, whereas particles < 100 μm were used for ultimate analysis and TGA.

2.2. Biomass characterization, and TGA analysis

Proximate analysis for *Sida* samples was performed according to the related ASTM standards at the Environmental Engineering Laboratory of Akdeniz University. Ultimate analysis was performed using the Elemental Analyzer (CHNS-932 LECO) at the Scientific and Technological Research Laboratory of İnönü University. The weight percent of carbon (C), hydrogen (H), nitrogen (N), and sulphur (S) in samples were detected simultaneously, and then the weight percent of oxygen (O) was determined by difference. The high heating value (HHV) was calculated from the results of ultimate analysis. Structural analyses were also carried out in order to determine cellulose, hemicellulose, lignin, extractives, and ash contents of *Sida* at the laboratory.

TGA was performed using thermogravimetric analyzer (Pyris Series STA-8000) at the Material Science and Engineering Laboratory of Akdeniz University. Approximately 10 mg of biomass sample with the particle size < 100 μm was used uniformly in a platinum crucible and heated linearly from ambient temperature to 950 $^{\circ}\text{C}$ under nitrogen with flowrate of 100 mL min^{-1} . Also, TGA was carried out under air atmosphere with 100 mL min^{-1} flowrate. The experiments were carried out non-isothermally at five different heating rates (β) of 10, 20, 30, 40, and 50 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ for both processes. Data from TGA was used to calculate kinetic and thermodynamic parameters.

2.3. Kinetic and thermodynamic parameters

Iso-conversional models enable to predict E_a based on mass conversion degree (α) by a model-independent way that uses multiple temperature programs in order to gain data on β at a constant extent of conversion. By this methods, complex processes can be detected via a variation of E_a with α . The α is calculated by using the Eq. (1) as:

$$\alpha = \left(\frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_f} \right) \quad (1)$$

where m_0 is the initial weight of sample, m_t is the weight of sample at time t , and m_f is the weight of sample at equilibrium. The iso-conversional kinetic models applied in this study was KAS (Akahira and Sunose, 1969; Kissinger, 1957) and FWO (Flynn and Wall, 1966; Ozawa, 1965).

In KAS model, E_a (kJ mol^{-1}) was obtained from plot of $\ln(\beta/T^2)$ vs. $1/T$ for a given value of α , where slope is equal to $-E_a/R$. The final form of the equation which was used to determine E_a is as follows:

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

A is the pre-exponential factor, $G(\alpha)$ is an algebraic expression for the integral method; R is the ideal gas constant, and T is the temperature.

In FWO model, E_a was obtained from plot of $\ln(\beta)$ vs. $1/T$, which represents the linear relation with a given value of α at different β values.

$$\ln(\beta) = \ln\left(\frac{AEa}{RG(\alpha)}\right) - 5.331 - 1.052\frac{Ea}{RT} \quad (3)$$

The A as well as thermodynamic parameters (ΔG , ΔS , and ΔH) for both models (KAS and FWO) were also calculated.

3. Results and discussion

3.1. Biomass characterization

Moisture content of Sida sample was 6.22% which was < 10%, being generally considered as acceptable limit for thermochemical conversion processes (Braga et al., 2014). Volatile matter content (65.15%) of Sida was comparable to that of banana peel (66.79%) reported by Tahir et al. (2019). It was low compared to that reported by Morin et al. (2018) for beech stick (76.7%). Such high volatile matter content is favourable to the formation of more pyrolytic liquid and gaseous products (Ahmed et al., 2017a, 2017b). Ash content reveals the presence of mineral elements in biomass sample (James et al., 2012). Ash content (10.31%) of Sida agreed with that found by Chong et al. (2019) for horse manure (10.50%). In large-scale production, a high ash content may result in particle aggregation and limit mass and heat transfer, but some catalytic elements (Ca and K) in ash play important roles in functional groups depolymerization, vaporization, and cross-linking, seriously affecting biomass devolatilization and char oxidation rates (Tahir et al., 2019). Fixed carbon content (18.32%) of Sida indicated rich C content, and therefore, Sida can be used in the production of biochar. This result was confirmed by the ultimate analysis where C represented 41.38% of sample. This agreed with those reported by El-Sayed and Mostafa (2014) as 41.98% and 41.44% respectively for sugarcane bagasse and cotton stalks. Moreover, ultimate analysis showed that O and C were the major elements present in Sida; whereas H, N, and S were found to be in low proportion. The high O content of Sida was mainly attributed to the numerous highly oxygenated biomass components, such as cellulose, hemicellulose, lignin, and other organic substances. The ratios of O/C and H/C, which are crucial parameters to qualify fuel composition and often used to compare different biofuels and fossil fuels, was found to be 1.23 and 0.16, respectively. The lower these ratios are the greater the energy content of the biomass is (McKendry, 2002). The components such as cellulose, hemicellulose, lignin, and extractives were found as 49.17, 21.91, 12.04, and 6.25%, respectively. The presence of N and S in biomass sample is undesirable for a thermochemical conversion process design. Such presence might result in the formation of high-energy bonds, such as CS, H–N, H–S, and C–N. Cracking of these bonds generally needs more energy than that of C–O, O–H, and C–O (Tao et al., 2012), increasing endothermicity of reaction and lowering heating value. The emissions of N and S are the major contributors to greenhouse effects and acid rain. Less amounts of N and S made Sida more environmentally friendly and competitive. HHV is the total energy content released when fuel is burnt in air, including the latent heat contained in water vapour, and therefore, represents the maximum amount of energy potentially recoverable from a given biomass source (McKendry, 2002). Higher HHV corresponds to the greater energy content of a given fuel (Zanatta et al., 2016). It varies between 15 and 19 MJ kg^{−1} for commercial biomass fuels (Fernandez-Lopez et al., 2013; Tahir et al., 2019). HHV of Sida was found as 16.38 MJ kg^{−1}, which was higher than that of Camel grass (15.00 MJ kg^{−1}) and Para grass (15.04 MJ kg^{−1}) (Mehmood et al., 2017; Ahmed et al., 2017a).

3.2. TG and DTG curves

3.2.1. Thermal decomposition in pyrolysis

Fig. 1a displays TGA and DTG curves of Sida for pyrolysis. It can be seen that there were three main zones in these curves. Zone I ranging from 30 to 266 °C corresponds to the phase of evaporation of moisture

contained in sample (Ahmed et al., 2017a, 2017b). Mass loss varied from 0 to 5.89% (Table 1) which was very close to moisture content of Sida determined as (6.22%). The main reaction took place during zone II in the temperature range of 266 and 780 °C, where mass loss was in the range of 54.14 and 60.60%. This zone corresponds to the degradation of cellulose and hemicellulose constituting the volatile materials (Chandrasekaran et al., 2017). DTG curves showed 2 peaks corresponding respectively to moisture lost and the greatest mass loss according to β . It was found that the peaks of temperatures were proportional to β (10, 20, 30, 40, 50 °C min^{−1}). Indeed, the peak of temperature increased with β . Volatile matters are the main source of pyrolysis vapor that gives bio-oil after condensation and non-condensable gases (Mehmood et al., 2017). Sida with a 65.15% volatile matter content was favourable to pyrolysis, and thus, constitutes a very important bioenergetic source. Zone III (up to 1035 °C) corresponds to the degradation of lignin and the formation of biochar (Ahmad et al., 2018). During this phase mass loss was very low and varied from 1.31 to 3.85%. Residual fraction varying from 37 to 42.01% shows that Sida can be used in the production of biochar.

3.2.2. Thermal decomposition in combustion

The trends of TGA and DTG curves obtained under oxidizing conditions were different from that of pyrolysis, where the former showed higher reaction rates. As for pyrolysis process β affected the peak of TGA curve, the location of maximum temperature inflexion points, and maximum decomposition rate (Fig. 1b). Zone I (30 to 250 °C), indicating the evaporation of moisture and other impurities, showed peak at 81, 108, 129, 138, and 145.45 °C respectively for 10, 20, 30, 40, and 50 °C min^{−1} as in DTG curve. The mass loss varying from 0.09 to 7.42% (Table 1) remained close to the rate of moisture content as 6.22%. Zone II; having the peaks at 291, 306, 318, 331, and 346 respectively for different β values; was the main stage of reaction. This temperature at the peak weight loss is considered as a measure of reactivity of sample (Haykiri-Acma, 2003). This zone is associated with the devolatilization of cellulose components and their subsequent ignition, so that porosity in the particles of biomass increases. In addition, oxygen diffuses into biomass particles (Munir et al., 2017) and this zone is described as a burning region in which volatiles are released and burned (Haykiri-Acma, 2003). As β increases, there was an increase in the peak temperature of biomass decomposition. Heat transfer to inner portion of wood surface was efficient and effective at lower β values (Ahmed et al., 2017a, 2017b). Mass loss rate remained the largest and changed from 72.56 to 76.99% for temperature up to 930 °C. This zone corresponds to the degradation of cellulose and hemicellulose. Zone III, up to 1035 °C, indicated the formation of ash and other incombustible products. During this zone mass loss was almost zero. Residual fraction varied from 19.16 to 24.47%.

3.3. DSC curves

Change of DSC vs. temperature at different β values for pyrolysis and combustion is presented in Fig. 2. DSC curves showed that reaction started in exothermic zone for all β values up to 290 °C in pyrolysis (Fig. 2a). Then, the reaction became endothermic after 290, 280, 262, 237, and 271 °C respectively for β values of 10, 20, 30, 40, and 50 °C min^{−1}. For the first two β values (10 and 20 °C min^{−1}) the reaction returned in exothermic zone at 747 and 900 °C respectively, while it was still endothermic for 30, 40, and 50 °C min^{−1}. Like for pyrolysis the reaction started in exothermic zone up to 238 °C then became endothermic in combustion (Fig. 2b). DSC curves also presented two different peaks of temperatures as in DTG curves.

The α was increasing with pyrolysis temperature (Fig. 3), indicating that process temperature and α were directly proportional to each other. The α as a function of temperature showed that most of the reactions occurred between 450 and 750 °C during pyrolysis (Fig. 3a). For combustion reactions occurred up to 800 °C (Fig. 3b). It was also noted

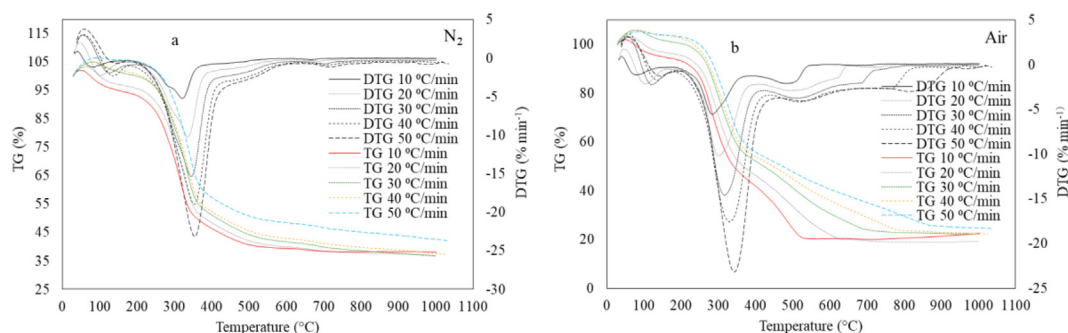


Fig. 1. TG and DTG curves of pyrolysis (a) and combustion (b) of Sida at different heating rates.

Table 1

Characteristic temperatures associated with the mass losses in different stages of decomposition during pyrolysis and combustion of Sida at different heating rates.

Process of biomass	β	$T_{\min}$	ML-I	T_1	ML-II	T_2	ML-III	$T_{\max}$	FR
	$^{\circ}\text{C min}^{-1}$	$^{\circ}\text{C}$	%	$^{\circ}\text{C}$	%	$^{\circ}\text{C}$	%	$^{\circ}\text{C}$	%
Pyrolysis of sida	10	30	5.89	180	55.72	700	3.26	1002	38.13
	20		4.25	200	57.44	720	1.31	1000	37
	30		0.27	210	60.60	750	2.42	1001	36.71
	40		0.09	215	59.90	780	2.65	1024	37.36
	50		00	266	54.14	750	3.85	1034	42.01
Combustion of sida	10	30	7.42	210	72.56	720	-2.4	1002	22.42
	20		5.30	215	75.76	800	-0.22	1001	19.16
	30		0.21	215	76.99	810	0.50	1002	22.30
	40		0.15	233	76.60	860	0.98	1025	22.27
	50		0.09	250	74.73	930	0.71	1035	24.47

β : heating rate; ML: mass losses at the decomposition stages I, II, and III; FR: final residues.

that α was proportional to β in both processes.

3.4. Kinetic analysis

Ea values were calculated from individual slopes of linear model equations $\ln(\beta/T^2)$ and $\ln(\beta)$ versus $1/T$ for KAS and FWO, respectively (Figs. 4 and 5). Both KAS and FWO models for kinetic analysis of biomass material during thermal decomposition processes are becoming popular (Bach and Chen, 2017; Rony et al., 2019). Ea represents the minimum energy demand for a reaction to start; therefore, a reaction starts more difficult in the case of higher Ea values, that is, the lower the Ea is, the faster the reaction rate is (Cao et al., 2016). The values of Ea and thermodynamic parameters for different α values are given in Table 2. There was a high dependence of Ea on α for pyrolysis and combustion. In general, increasing Ea with increasing temperature is considered to occur as a result of parallel reaction routes, each having different Ea values (Zhang et al., 2016). However, in pyrolysis Ea increased with α from 0.1 to 0.6. After α of 0.6 Ea values decreased with the increase of α (Fig. 6a and b). This situation was the same for both KAS and FWO. Similar results were reported for argan shell (Rahib et al., 2019). During combustion the maximum Ea was found at α of

0.3, then it decreased with the increase of α regardless of models. This irregular trend in Ea is generally attributed to the parallel, competitive, and complex reactions (Özsin and Pütün, 2017). When α changed from 0.1 to 0.9, the calculated Ea also changed (Table 2). Ea calculated by KAS and FWO in pyrolysis varied from 25.56 to 119.96 kJ mol⁻¹; and 32.32 to 123.65 kJ mol⁻¹, respectively. The average Ea for KAS (74.74 kJ mol⁻¹) and FWO (80.74 kJ mol⁻¹) was high when compared that reported by Manimaran et al. (2018) as 73.1 kJ mol⁻¹ for stem of Sida and that of *Pongamia pinnata* (62.13–68.53 kJ mol⁻¹) reported by Islam et al. (2016). Moreover, the average Ea of Sida was lower compared to that of elephant grass (227.20 kJ mol⁻¹), hazelnut husk (127.80 kJ mol⁻¹), and tobacco (241 kJ mol⁻¹) reported by Braga et al. (2014), Ceylan and Topçu (2014), and Wu et al. (2015), respectively. The average Ea for KAS and FWO was 51.08 and 58.91 kJ mol⁻¹ respectively in combustion. The average Ea values of both processes were lower than that of tobacco (187.50 kJ mol⁻¹) (Wu et al., 2015), cassava bagasse (192.19 and 137.71 kJ mol⁻¹) (Zanatta et al., 2016), *Eulaliopsis binata* (189.54 and 189.60 kJ mol⁻¹) (Ahmad et al., 2017b), banana peel (105.00 and 96.00 kJ mol⁻¹) (Tahir et al., 2019), for KAS and FWO, respectively. Ea of Sida calculated by KAS and FWO was almost linear (Fig. 5). The R² values were found as 0.99 for KAS and

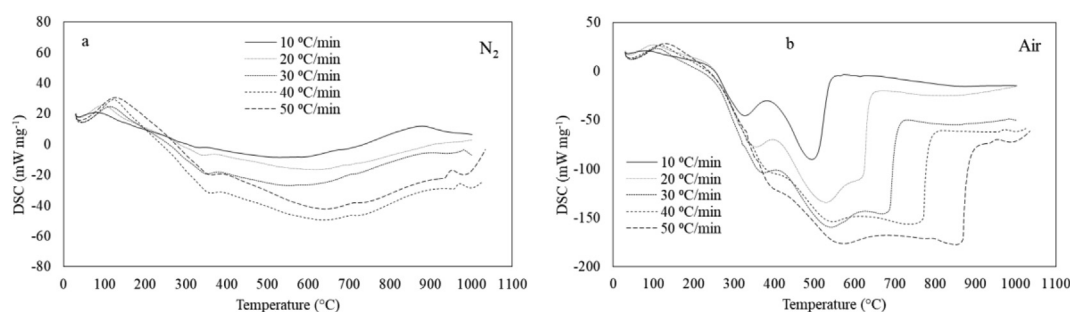


Fig. 2. DSC curves of pyrolysis (a) and combustion (b) of Sida at different heating rates.

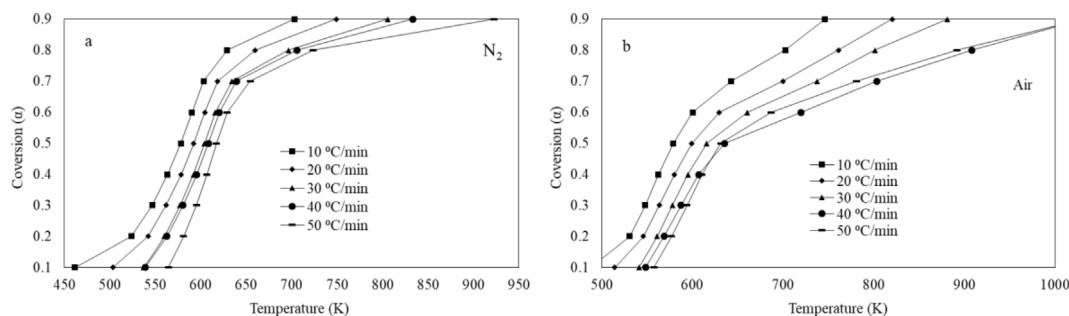


Fig. 3. Relationship between conversion degree and temperature for pyrolysis (a) and combustion (b) of Sida at different heating rates.

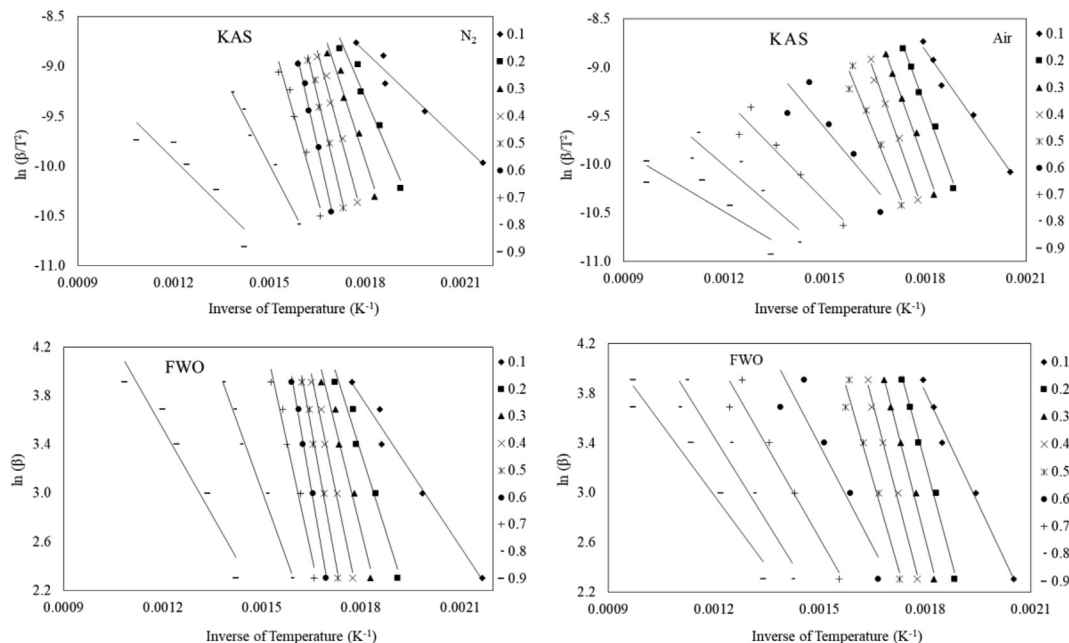


Fig. 4. Linear fit plots to calculate activation energy for pyrolysis (a, b) and combustion (c, d) of Sida at different conversion degrees using KAS and FWO models.

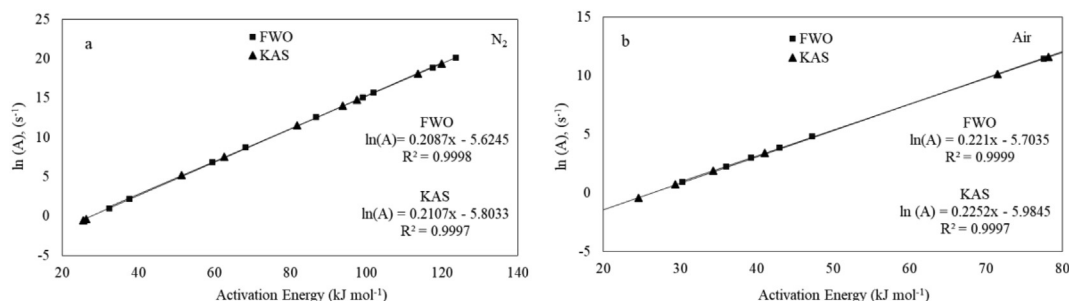


Fig. 5. Linear fit plots for the compensation effects between pre-exponential factor and activation energy of Sida calculated using KAS and FWO models.

FWO of pyrolysis and combustion.

3.5. Thermodynamic parameters

The values of A as well as thermodynamic parameters such as enthalpy (ΔH), change of Gibbs's free energy (ΔG), and change of entropy (ΔS) are tabulated in Table 2. A explains the reaction chemistry which is critically important to know while optimizing thermochemical conversion processes of biomass. A high value of A indicates high molecular collision which requires more heat to be transferred (Fong et al., 2019). As the reaction demands more energy, a high E_a is needed, which was recorded at the α value of 0.6 for pyrolysis. A low A value ($\leq 10^9$) can be explained that there is a restriction in the particle

rotation of the activated complex compared to the initial reagent and it shows a large surface reaction (Zhang et al., 2016). The A values in pyrolysis calculated by KAS and FWO varied respectively from 1 to $2.48 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ and 3 to $5.25 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$. It changed from 0 to $2.66 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ and 2 to $7.72 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ respectively using KAS and FWO in combustion.

ΔH is the measurement of total energy consumed by biomass sample during pyrolysis reaction while converting to valuable products such as biochar, bio-oil, and gas (Fong et al., 2019). ΔH had a change between 20.42 and $114.81 \text{ kJ mol}^{-1}$ (average $69.59 \text{ kJ mol}^{-1}$) and between 27.17 and $118.50 \text{ kJ mol}^{-1}$ (average $75.59 \text{ kJ mol}^{-1}$) respectively using KAS and FWO for pyrolysis. It was in the range from 12.28 to $77.40 \text{ kJ mol}^{-1}$ (average $46.16 \text{ kJ mol}^{-1}$) and from 25.41 to

Table 2
Kinetic and thermodynamic parameters for pyrolysis and combustion of Sida.

α	Pyrolysis						Combustion					
	E	R ²	ΔH	A	ΔG	ΔS	E	R ²	ΔH	A	ΔG	ΔS
	kJ mol^{-1}		kJ mol^{-1}	s^{-1}	kJ mol^{-1}	J mol^{-1}	kJ mol^{-1}		kJ mol^{-1}	s^{-1}	kJ mol^{-1}	J mol^{-1}
KAS												
0.1	25.56	0.96	20.42	1	183.81	−263.90	41.05	0.98	36.14	30	172.49	−230.65
0.2	62.67	0.96	57.52	19.06E2	179.19	−196.51	78.18	0.99	73.26	10.89E4	169.32	−162.49
0.3	81.81	0.97	76.66	10.25E4	177.82	−163.38	82.32	0.99	77.40	26.63E4	169.07	−155.06
0.4	97.59	0.98	92.45	26.23E5	176.91	−136.42	81.14	0.99	76.22	20.64E4	169.14	−157.17
0.5	113.67	0.99	108.53	69.45E6	176.13	−109.18	71.46	0.95	66.55	25.38E3	169.76	−174.60
0.6	119.96	0.99	114.81	24.84E7	175.85	−98.59	34.36	0.78	29.45	6	173.36	−243.44
0.7	93.81	0.97	88.67	12.10E5	177.12	−142.86	29.40	0.90	24.49	2	174.13	−253.13
0.8	51.33	0.98	46.18	1.72E2	180.22	−216.48	24.61	0.85	19.69	1	175.00	−262.72
0.9	26.26	0.86	21.11	1	183.67	−262.55	17.20	0.81	12.28	0	176.76	−278.23
Average	74.74	0.96	69.59		178.97		51.08	0.92	46.16		172.11	
FWO												
0.1	32.32	0.98	27.17	3	182.60	−251.04	47.25	0.99	42.33	12.2E1	171.79	−219.00
0.2	68.27	0.97	63.13	61.67E2	178.75	−186.75	83.05	0.99	78.14	31.2E4	169.02	−153.74
0.3	86.77	0.97	81.62	28.48E4	177.52	−154.88	87.27	0.99	82.35	77.23E4	168.78	−146.20
0.4	102.00	0.99	96.85	64.51E5	176.68	−128.94	86.39	0.99	81.48	64.02E4	168.83	−147.76
0.5	117.49	0.99	112.34	15.05E7	175.96	−102.75	77.52	0.96	72.60	94.43E3	169.36	−163.67
0.6	123.65	0.99	118.50	52.45E7	175.69	−92.37	43.03	0.86	38.12	47	172.25	−226.91
0.7	99.09	0.97	93.95	35.64E5	176.83	−133.87	39.28	0.95	34.37	20	172.70	−234.01
0.8	59.43	0.99	54.28	9.63E2	179.47	−202.18	36.05	0.97	31.14	10	173.12	−240.19
0.9	37.63	0.94	32.49	9	181.82	−241.19	30.33	0.94	25.41	2	173.97	−251.31
Average	80.74	0.98	75.59		178.37		58.91	0.96	53.99		171.09	

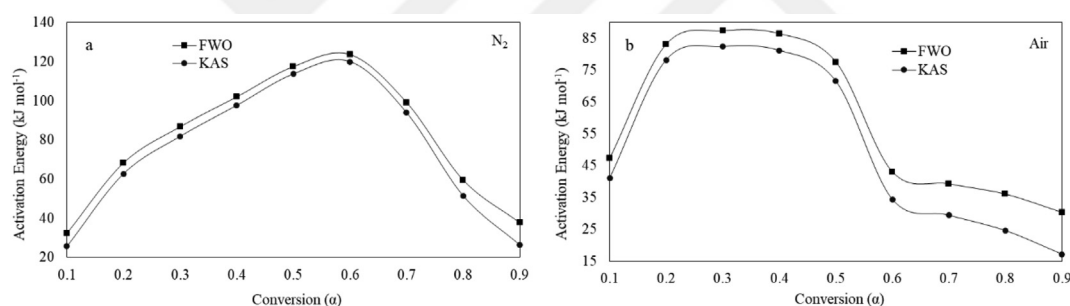


Fig. 6. Activation energy versus conversion degree for pyrolysis and combustion of Sida using KAS and FWO models.

82.35 kJ mol^{-1} (average 53.99 kJ mol^{-1}) respectively for combustion. The average ΔH was low compared to that of horse manure (186.0 kJ mol^{-1}) and vulgaris (144 kJ mol^{-1}) (Chong et al., 2019; Fong et al., 2019). The positive values of ΔH affirmed that pyrolysis of Sida was an endothermic reaction where heat energy was absorbed by molecules to break and form new chemical bonds. This result was confirmed by DSC curves. The difference between E_a and ΔH , which explained the barrier for pyrolysis reaction to take place, was found to be about 5 kJ mol^{-1} . Similar results were reported by Chong et al. (2019) for horse manure.

ΔG may be inferred as the energy for the formation of activated complex. It is also available energy from associated biomass with pyrolysis (Rony et al., 2019). The average ΔG values were 178.97 and 178.37 kJ mol^{-1} respectively for KAS and FWO in pyrolysis, and 172.11 and 171.09 kJ mol^{-1} in combustion. ΔG of pyrolysis was very close to that of Wolffia (Ahmad et al., 2018). ΔG calculated by KAS and FWO for pyrolysis and combustion did not change significantly with α . Similar results were reported by Rony et al. (2019) and Ahmad et al. (2018) for *Zea mays* and Wolffia, respectively. High ΔG values in this study showed that Sida had an important bioenergy potential.

ΔS refers the adsorption and affinity of the sorbent depending upon its value, where positive value indicates high affinity of the sorbent and negative value indicates that adsorption process is mainly driven by ΔS . Its values were negative regardless of the models and processes used in this study, indicating that Sida can be used as a bioenergy source. The values of E_a , ΔH , and A were the highest at α value of 0.6 for pyrolysis

and 0.3 for combustion.

4. Conclusions

Sida have been used as biomass in this study for thermal characterization to determine its kinetic and thermodynamic parameters by using TGA. TGA data obtained from pyrolysis and combustion were used in KAS and FWO models. The results showed that the average E_a of Sida calculated by KAS and FWO models in pyrolysis was 74.74 and 80.74 kJ mol^{-1} respectively, whereas in combustion it was 51.08 and 58.91 kJ mol^{-1} respectively. High HHV, low E_a and ΔS , and low N and S contents of Sida indicates that it has an important bioenergy potential so that it can be used in thermochemical conversion processes like pyrolysis and combustion.

CRediT authorship contribution statement

Zakari Boubacar Laougé: Conceptualization, Data curation, Formal analysis, Investigation, Methodology, Validation, Visualization, Writing - original draft. **Hasan Merdun:** Funding acquisition, Investigation, Project administration, Resources, Software, Supervision, Validation, Writing - review & editing.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial

interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgments

This study has been financially supported by the Scientific Research Project Commission of Akdeniz University in Turkey with the project number of FDK-2019-4430.

References

- Akahira, T., Sunose, T., 1969. Transactions of Joint Convention of Four Electrical Institutes, 246.
- Ahmad, M.S., Mehmood, A.M., Ye, G., Al-Ayed, O.S., Ibrahim, M., Rashid, U., Luo, H., Qadir, G., Nehdi, I.A., 2017a. Thermogravimetric analyses revealed the bioenergy potential of *Eulaliopsis binata*. *J. Therm. Anal. Calorim.* 130, 1237–1247. <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6398-x>.
- Ahmad, M.S., Mehmood, M.A., Liu, C.-G., Tawab, A., Bai, F.-W., Sakdaronnarong, C., Xu, J., Rahimuddin, S.A., Gull, M., 2018. Bioenergy potential of *Wolffia arrhiza* appraised through pyrolysis, kinetics, thermodynamics parameters and TG-FTIR-MS study of the evolved gases. *Bioresour. Technol.* 253, 297–303.
- Ahmad, M.S., Mehmood, M.A., Omar, S.A.A., Ye, G., Luo, H., Ibrahim, M., Rashid, U., Nehdi, I.A., Qadir, G., 2017b. Kinetic analyses and pyrolytic behavior of *Para grass* (*Urochloa mutica*) for its bioenergy potential. *Bioresour. Technol.* 224, 708–713.
- Bach, Q.-V., Chen, W.-H., 2017. A comprehensive study on pyrolysis kinetics of micro-algal biomass. *Energy Convers. Manage.* 131, 109–116. <https://doi.org/10.1016/J.ENCONMAN.2016.10.077>.
- Boubacar, H., 2010. Caractérisation biophysique des ressources ligneuses dans les zones dégradées et reverdiées au Sahel: cas du département de Mayahi, Département de Biologie, Faculté des Sciences et Techniques, Université Abdou Moumouni Niamey, Thesis of MSc, Niger (in French).
- R.M. Braga T.R. Costa J.C.O. Freitas J.M.F. Barros D.M.A. Melo M.A.F. Melo Pyrolysis kinetics of elephant grass pretreated biomasses. *J. Therm. Anal. Calorim.* 117 2014 1341–1348.
- Cao, X.H.J., Zhao, X., Wang, J., Fan, X., Zhao, Y.P., Wei, X.Y., 2016. Pyrolysis kinetics of soybean straw using thermogravimetric analysis. *Fuel* 169, 93–98.
- Ceylan, S., 2015. Kinetic analysis on the non-isothermal degradation of plum stone waste by thermogravimetric analysis and integral Master-Plots method. *Waste Manage. Res.* 33 (4), 345–352.
- Ceylan, S., Topcu, Y., 2014. Pyrolysis kinetics of hazelnut husk using thermogravimetric analysis. *Bioresour. Technol.* 156, 182–188.
- Chandrasekaran, A., Ramachandran, S., Subbiah, S., 2017. Determination of kinetic parameters in the pyrolysis operation and thermal behavior of *Prosopis juliflora* using thermogravimetric analysis. *Bioresour. Technol.* 233, 413–422.
- Chong, C.T., Mong, G.R., Han Ng, J., Chong, W.W.F., Ani, F.N., Lam, S.S., Ong, H.C., 2019. Pyrolysis characteristics and kinetic studies of horse manure using thermogravimetric analysis. *Energy Convers. Manage.* 180, 1260–1267.
- Dinda, B., Das, N., Dinda, S., Dinda, M., SilSarma, I., 2015. The genus *Sida* L. A traditional medicine: its ethnopharmacological, Phytochemical and pharmacological data for commercial exploitation in herbal drugs industry. *J. Ethnopharmacol.* 176, 135–176.
- Mostafa, El-Sayed S. A. M.E., 2014. Pyrolysis characteristics and kinetic parameters determination of biomass fuel powders by differential thermal gravimetric analysis (TGA/DTG). *Energy Convers. Manage.* 85, 165–172. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2014.05.068>.
- Energy Information Administration, 2017. US Department of Energy. <http://www.eia.doe.gov/> National Renewable Energy Laboratory (NREL), 2000. Sustainable transportation. <https://www.nrel.gov/docs/fy15osti/64046.pdf>.
- Fernandez-Lopez, M.G.J., Pedrosa-Castro, J.L., Valverde, L., 2013. Sanchez-Silva Kinetic analysis of manure pyrolysis and combustion processes. *Waste Manage.* 58, 230–240.
- Flynn, J.H., Wall, L.A., 1966. A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 4, 323–328.
- Fong, M.J.B., Loy, Adrian C.M., Chin, B.L.F., Lam, M.K., Yusup, S., Jawad, Z.A., 2019. Catalytic pyrolysis of *Chlorella vulgaris* and thermodynamic analysis. *Bioresour. Technol.* 289.
- Hayashi, K., Hayashi, E.T., Fatondji, D., 2013. Evaluation of the indigenous use of the weed *sida cordifolia* L. in the Sahelian Zone of West Africa. *JARQ* 47 (4), 389–396.
- Haykiri-Acma, H., 2003. Combustion characteristics of different biomass materials. *Energy Convers. Manage.* 44, 155–162.
- Heo, H.S., Park, H.J., Park, Y.-K., Ryu, C., Suh, D.J., Suh, Y.-W., Yim, J.-H., Kim, S.-S., 2010. Bio-oil production from fast pyrolysis of waste furniture sawdust in a fluidized bed. *Bioresour. Technol.* 101, 591–596.
- Islam, Md.A., Auta, M., Kabir, G., Hameed, B.H., 2016. A thermogravimetric analysis of the combustion kinetics of *karanja* (*Pongamia pinnata*) fruit hulls char. *Bioresour. Technol.* 200, 335–341.
- James, A.K., Ronald, W.T., Helle, S., Ghuman, H.S., 2012. Ash management review applications of biomass bottom ash. *Energies* 5, 3856–3873. <https://doi.org/10.3390/en5103856>.
- Jiang, W., Zipp, K.Y., Jacobson, M., 2018. Economic assessment of landowners' willingness to supply energy crops on marginal lands in the northeastern of the United States. *Biomass Bioenergy* 113, 22–30. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2018.03.005>.
- Katagi, K.S., Akki, M., Mohankumar, H.B., Bangari, V.K., Shiradoni, S.B., Munni, R.S., 2015. Oleo chemistry of seed oils of *Sida Cordifolia* and *Ervatamia Coronaria*: assessment for their biodiesel profile. *J. Applicable Chem.* 4 (4), 1264–1272.
- Kissinger, H.E., 1957. Reaction kinetics in differential thermal analysis. *Anal. Chem.* 29, 1702–1706.
- Maia, A.A.D., de Moraes, L.C., 2016. Kinetic parameters of red pepper waste as biomass to solid biofuel. *Bioresour. Technol.* 204, 157–163.
- Manimaran, P., Prithiviraj, M., Saravanakumar, S.S., Arthanarieswaran, V.P., Sentharamaikannan, P., 2018. Physicochemical, tensile, and thermal characterization of new natural cellulosic fibers from the stems of *Sida cordifolia*. *J. Natural Fibers* 15 (6), 860–869.
- McKendry, P., 2002. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. *Bioresour. Technol.* 83 (1), 37–46. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(01\)00118-3](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00118-3).
- Mehmood, M.A., Ye, G., Luo, H., Liu, C., Malik, S., Afzal, I., Xu, J., Ahmad, M.S., 2017. Pyrolysis and kinetic analyses of Camel grass (*Cymbopogon schoenanthus*) for bioenergy. *Bioresour. Technol.* 228, 18–24.
- Morin, M., Pecate, S., Hemati, M., 2018. Experimental study and modelling of the kinetic of biomass char gasification in a fluidized bed reactor. *Chem. Eng. Res. Design* 131, 488–505. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2017.09.030>.
- Mothé, C.G.I., de Miranda, C., 2013 August. Study of kinetic parameters of thermal decomposition of bagasse and sugarcane straw using Friedman and Ozawa-Flynn-Wall isothermal methods. *J. Therm. Anal. Calorim.* 113 (2), 497–505.
- Munir, H., Sattar, H., Nadeem, A., Azam, M., 2017. Thermal and kinetic performance analysis of corncobs, Falsa sticks, and Chamalang coal under oxidizing and inert atmospheres. *Energy Sour. Part A: Recov., Utilization Environ. Effects* 39 (8), 775–782. <https://doi.org/10.1080/15567036.2016.1263254>.
- Ozawa, T., 1965. A new method of analyzing thermogravimetric data. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 38, 1881–1886.
- Özsin, G., Pütün, A.E., 2017. Kinetics and evolved gas analysis for pyrolysis of food processing wastes using TGA/MS/FT-IR. *Waste Manage.* 64, 315–326.
- Pallela, P.N.V.K., Ummey, S., Ruddaraju, L.K., Pammi, S.V.N., Yoon, S.G., 2018. Ultra small, mono dispersed green synthesized silver nanoparticles using aqueous extract of *Sida cordifolia* plant and investigation of antibacterial activity. *Microb. Pathogen.* 124, 63–69.
- Pawar, R.S., Kumar, S., Toppo, F.A., Lakshmi, P.K., Suryavanshi, P., 2016. *Sida cordifolia* Linn. accelerates wound healing process in type 2 diabetic rats. *J. Acute Med.* 6, 82–89.
- Pujari, G.R.S., Subramanian, V., Rao, S.R., 2019. Effects of *Celastrus paniculatus* Willd. And *Sida cordifolia* Linn. in kainic acid induced Hippocampus damage in rats. *Indian J. Pharmaceutical Edu. Res.* 53 (3), 537–544.
- Rahib, Y., Sarh, B., Bostyn, S., Bonnamy, S., Boushaki, T., Chaoufi, J., 2019. Non-isothermal kinetic analysis of the combustion of argan shell biomass. *Mater. Today: Proc.* <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.07.437>.
- Rony, A.H., Kong, L., Lu, W., Dejam, M., Adidharma, H., Gasem, K.A.M., Zheng, Y., Norton, U., Fan, M., 2019. Kinetics, thermodynamics, and physical characterization of corn stover (*Zea mays*) for solar biomass pyrolysis potential analysis. *Bioresour. Technol.* 284, 466–473.
- Saikia, R., Baruah, B., Kalitab, D., Pant, K.K., Gogoi, N., Katakia, R., 2018. Pyrolysis and kinetic analyses of a perennial grass (*Saccharum ravennae* L.) from north-east India: optimization through response surface methodology and product characterization. *Bioresour. Technol.* 253, 304–314.
- Skevas, T., Swinton, S.M., Hayden, N.J., 2014. What type of landowner would supply marginal land for energy crops? *Biomass Bioenergy* 67, 252–259.
- Soumana, I., Ayssiwede, S.B., Guero, S., Issa, Missouhou, A., 2016. Effets de la complémentarité avec des blocs multi-nutritionnels concentrés à base de *Sida cordifolia* L., une plante invasive, sur les performances zootechnico-économiques des antenais de race Balami à Déréki/Dosso (Niger). *Int. J. Innovation Appl. Stud.* 2028–9324 (15), 716–730.
- Tahir, M.H., Zhao, Z., Renc, J., Rasool, T., Raza Naqvi, S., 2019. Thermo-kinetics and gaseous product analysis of banana peel pyrolysis for its bioenergy potential. *Biomass Bioenergy* 122 (2019), 193–201.
- Tao, G., Lestander, T.A., Geladi, P., Xiong, S., 2012. Biomass properties in association with plant species and assortments I: a synthesis based on literature data of energy properties. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 16, 3507–3522.
- Wang, S., Dai, G., Yang, H., Luo, Z., 2017. Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: a state-of-the-art review. *Prog. Energy Combust. Sci.* 62, 33–86. <https://doi.org/10.1016/J.PECS.2017.05.004>.
- Wu, W., Mei, Y., Zhang, L., Liu, R., Cai, J., 2015. Kinetics and reaction chemistry of pyrolysis and combustion of tobacco waste. *Fuel* 156, 71–80.
- Zanatta, E.R., Reinhr, T.O., Awadallak, J.A., Kleinubing, S.J., dos Santos, J.B.O., Baricatti, R.A., Arroyo, P.A., da Silva, E.A., 2016. Kinetic studies of thermal decomposition of sugarcane bagasse and cassava bagasse. *J. Therm. Anal. Calorim.* 125, 437–445. <https://doi.org/10.1007/s10973-016-5378-x>.
- Zhang, C., Dong, Q., Zhang, L., Xiong, Y., 2016. Effects of water washing and torrefaction on the pyrolysis behaviour and kinetics of rice husk through TGA and Py-GC/MS. *Bioresour. Technol.* 199, 352–361.

Ek-2





Full Length Article

Kinetic analysis of Pearl Millet (*Penisetum glaucum* (L.) R. Br.) under pyrolysis and combustion to investigate its bioenergy potential

Zakari Boubacar Laougé, Hasan Merdun*

Akdeniz University, Faculty of Engineering, Department of Environmental Engineering, Antalya 07058, Turkey

ARTICLE INFO

Keywords:
 Pearl Millet
 Bioenergy
 TGA
 Kinetics models
 Thermodynamics

ABSTRACT

Pearl Millet (*Penisetum glaucum* (L.) R. Br.), ranked as the sixth most grown cereal crop in the world, is an important food crop produced in Africa and India. In this study, residues of Pearl Millet were used to evaluate its thermal decomposition characteristics through thermogravimetric analysis (TGA). TGA was made in the presence of nitrogen and air to represent pyrolysis and combustion, respectively. Thus, five different heating rates were used as 10, 20, 30, 40, 50 °C min⁻¹ in the analyses. The kinetics and thermodynamic parameters were determined by using isoconversional models of Flynn-Wall-Ozawa (FWO) and Kissinger-Akahira-Sunose (KAS). The results showed that the average of activation energy during pyrolysis was 89.63 and 83.89 kJ mol⁻¹, respectively, calculated by the FWO and KAS methods; while it was 57.27 and 49.47 kJ mol⁻¹ in combustion. The low activation energies obtained from both models show that millet residues are suitable for pyrolysis and combustion.

1. Introduction

Pearl Millet (*Penisetum glaucum* (L.) R. Br.) ranked as the sixth most grown cereal crop in the world is an important food crop produced in Africa and India. Estimated world total area of Pearl Millet is 32 million ha with approximately 45% of the world's production in West Africa where it is of major importance in 17 countries (FAO, 2018). Pearl Millet accounts for 7 million ha in Niger, which represents 21.82% of world total area with a production of 3.8 million tons [26]. The average yields of Pearl Millet grown in the farmers' fields and agricultural experimental stations are 0.4 t ha⁻¹ and 2.5 t ha⁻¹, respectively, showing a high difference between the two [30]. In West Africa, Pearl Millet is grown primarily as grain used for human consumption, but stems are also of great economic importance for livestock feed, building materials, and fuel. Pearl Millet represents 75% of total cereal consumption in Niger, thus ensuring food security for 85% of the population [5].

Millet is a C4 plant which is tolerant to drought and acidic and poorly fertile sandy soils, more plastic than sorghum and maize [11]. It produces several tillers per plant (Mangat et al., 1999). Pearl Millet is grown in semi-arid to arid zones where soils predominately have sandy textures, low organic matter and nutrient levels; rainfall is limited and erratic; air and soil temperatures are high; and growing season is short and varies greatly across years. Pearl Millet is the most productive millet species under arid and drought conditions [22]. In fact, local

millet ecotypes showed abundant biomass production ranging from 6 to 12 t ha⁻¹ [30]. To estimate the total available residue of millet, residue to production ratio (RPR) is used. RPR indicates the weight of residues produced per unit of crop. Therefore, RPR of 1.0 indicates that there will be one ton of residues for every ton of crop [24]. RPR of Pearl Millet is variable according to authors. It is in the range of 1.10 and 1.95 [9], 1.80 and 2.00 [37], and equal to 1.75 [13]. Thus, Pearl Millet produces a fairly large amount of residue and in most cases stems are burned and leaves are used as livestock feed.

The increase in the world population leads to the increase in the consumption of fossil fuel resources. Since these resources are not renewable and may end up over time [25], it is necessary to look for other sources of energy for the future. Thus, renewable energies have made great progress in recent years [45]. Among these renewable energies, biomass is the most promising source because of its availability around the world [10]. Biomass is the only source of renewable energy that can be converted into solid, liquid, or gaseous fuel, and converted into electricity or heat. Biomass can be converted into fuels through different methods such as direct combustion, biochemical, thermochemical, and mechanical [14]. Among the processes of thermochemical conversion, pyrolysis allowing to have three main products (solid, liquid, and gas) remains the most promising. Pyrolysis is the transformation of biomass into solid (biochar), liquid (bio-oil), and gas (mixture of different gases) under the effect of heat in the absence of

* Corresponding author.

E-mail address: merdun@alumni.clemson.edu (H. Merdun).

oxygen. The proportions of these products depend on the pyrolysis parameters such as temperature, heating rate, carrier gas flow rate, and reaction time [54].

Previously, several plants or their wastes including sawdust [32], elephant grass, rice husk, [14], tobacco waste [55], red pepper waste [38], and Para grass [1,2] have been studied to understand their pyrolysis behavior. The physicochemical, nutritive, and spectral properties of biochar prepared from India's four important agricultural residues (including Pearl Millet) were examined by Bera et al. [12]. Camelo et al. [15] used the hybrid PMN10TX15 (*Pennisetum glaucum* [L.] R. Br. X *Pennisetum purpureum* Schumacher) as feedstock in slow pyrolysis at different temperatures. As far as we know, no study has been found in the literature concerning the thermal decomposition characteristics of Pearl Millet residues through thermogravimetric analysis (TGA) and the kinetic parameters obtained from different kinetic models. However, several studies have focused on certain plants from the same family as millet; elephant grass (*Pennisetum purpureum* Schumacher) [40,21,14,27,48,51], *Pennisetum americanum* (Yua, et al., 2018); perennial grass (*Saccharum ravennae* L.) [47]; Banagrass and *Leucaena* (Morgan et al., 2016). Determination of thermal decomposition characteristics of a biomass is important for defining appropriate biomass conversion temperature for pyrolysis or combustion process. Kinetic studies of thermal and chemical events can be useful in predicting the performance of the reaction and the energy involved. It has become more practical and efficient to use computer programs coupled with thermal analysis techniques. Several mathematical models such as FWO, KAS, and Friedman are proposed for the determination of kinetic parameters such as activation energy, reaction order, and conversion.

The objective of the present study was to investigate thermal decomposition characteristics of Pearl Millet (*Pennisetum glaucum* (L.) R. Br.) through thermogravimetric analysis (TGA) under inert and air atmosphere to represent thermochemical conversion processes such as pyrolysis and combustion, respectively. In addition, kinetic and thermodynamic parameters were determined by using isoconversional models of Flynn-Wall-Ozawa (FWO) and Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) to evaluate the apparent activation energy of Pearl Millet using TGA data.

2. Materials and methods

2.1. Materials

The Pearl Millet used in this study was harvested in October of 2018 in Niger (Latitude: 13°19'0 and Longitude: 4°1'60). The harvested Pearl Millet was dried in open atmosphere. The dried Pearl Millet was crushed, milled, and sieved in Environmental Engineering Laboratory of Akdeniz University to obtain the desired particle size (< 100 µm) for TGA and FT-IR analysis. Biomass samples were packed in an air proof package until the TGA experiments.

2.2. Methods

The biomass samples were characterized according to [6–8] for the determination of moisture, ash, and volatile matter, respectively. Fixed carbon was calculated from the difference. In order to determine the carbon (C), hydrogen (H), nitrogen (N), and sulphur (S) contents of raw material; elemental analysis was carried out in the Elemental Analyzer (CHNS-932 LECO) at İnönü University Scientific and Technological Research Laboratory. Oxygen (O) content was determined from the difference. Higher Heating Value (HHV, MJ kg⁻¹), which reflects the energy to be released from any biomass upon combustion, was calculated by using the Dulong Eq. (1) as [17]:

$$Q_{GVC} = 338.2 C + 1442.8 \left(H - \frac{O}{8} \right) + 94.2 S \text{ kJ kg}^{-1} \quad (1)$$

where C, H, O, and S are the mass fraction of carbon, hydrogen, oxygen,

and sulphur, respectively, determined by elemental analysis results. The analysis of the biomass components (cellulose, hemicellulose, lignin, etc.) was done according to the ASTM standards.

2.2.1. Thermogravimetric analysis

The pyrolysis of Pearl Millet was performed in a thermogravimetric analyzer Pyris Series STA-8000 under the temperature from room to 950 °C, nitrogen atmosphere, five different heating rates of 10, 20, 30, 40, and 50 °C min⁻¹, and carrier gas (N₂) flow rate of 100 mL min⁻¹ by using approximately 10 mg of biomass sample. Combustion tests were carried out under air atmosphere from room temperature to 950 °C, at five different heating rates of 10, 20, 30, 40, and 50 °C min⁻¹. Data obtained from TGA experiments was used to determine kinetic and thermodynamic parameters.

2.2.2. FT-IR analysis

The main groups on the biomass surface were identified by infrared spectroscopy using a FT-IR instrument (FT-IR, Perkin Elmer) and recorded within the range of 4000–400 cm⁻¹, with a 4 cm⁻¹ resolution and 16 scans. A small amount of oven-dried biomass sample (105 °C for 1 h) was taken and mixed with KBr powder [52] at a ratio of 1:100. For receiving clear peaks, complete mixing of biomass and KBr is essential.

2.2.3. Kinetic and thermodynamic parameters

Kinetic parameters such as activation energy and pre-exponential factor can be determined using kinetic analysis equations derived from a combination of the basic rate equation and the Arrhenius equation. Kinetic equation for the thermal decomposition reactions of solid-state matter is expressed based on conversion rate as in Eq. (2):

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (2)$$

where α is the degree of mass conversion during thermal decomposition, $d\alpha/dt$ stands for the rate of conversion, t is time, T is the absolute temperature, $k(T)$ is temperature dependent rate constant, and $f(\alpha)$ is the function of reaction mechanism. Then, α can be expressed as in Eq. (3):

$$\alpha = \left(\frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_f} \right) \quad (3)$$

where m_0 is the initial weight of the sample, m_t is the weight of the sample at time t , and m_f is the final mass of the sample at the end of the reaction. According to Arrhenius law $k(T)$ is the reaction rate constant that may be expressed as in Eq. (4):

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (4)$$

where E_a (kJ mol⁻¹) is the activation energy of the reaction, A is the pre-exponential or frequency factor, R is the universal gas constant. The conversion function $f(\alpha)$ can be expressed as in Eq. (5):

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (5)$$

where n is the reaction order. Substituting $k(T)$ and $f(\alpha)$ into Eq. (2) and assuming $n = 1$, Eq. (6) is obtained as:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)(1 - \alpha) \quad (6)$$

It is possible to introduce the constant heating rate β (°C min⁻¹) for the experiments performed under non-isothermal conditions to obtain $\frac{d\alpha}{dt} = \frac{d\alpha}{dT} \frac{dT}{dt} = \frac{d\alpha}{dT} \beta = \frac{d\alpha}{dT} \beta$, where $d\alpha/dT$ (K⁻¹) is the change of α (degree of mass conversion) with temperature. After introducing β into Eq. (2), Eq. (7) is obtained as:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{1}{\beta} A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)(1 - \alpha) \quad (7)$$

If Eq. (7) is integrated with the initial conditions $\alpha = 0$ and $T = T_0$

and mathematical rearrangements, Eq. (8) is obtained as:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha d\alpha/(1-\alpha) = ART^2/\beta Ea [1 - 2RT/Ea] \exp(-Ea/RT) \quad (8)$$

where $g(\alpha)$ is the integral function of conversion and T_0 (°C) is the initial temperature of the experiment. It is known that the term $2RT/Ea$ is negligible compared to the unity, and therefore, this term can be ignored [20] and then Eq. (8) is rearranged to obtain Eq. (9) as:

$$g(\alpha) = (ART^2/\beta Ea) \exp(-Ea/RT) \quad (9)$$

Eq. (9) is the fundamental equation that preamble the determination of non-isothermal solid-state thermal degradation kinetic methods to determine the kinetic mechanisms parameters.

The various methods for kinetic analysis can be broadly classified into two groups: model-fitting and model-free [21]. The model-free approach does not require assumption of specific reaction models, and the combined kinetic parameters as a function of conversion rate (iso-conversional analysis). The methods used to determine the kinetics parameters are called model free non-isothermal methods and need a set of experimental tests at various heating rates. In this study, two isoconversional methods, namely Flynn-Wall-Ozawa (FWO) method [44], Flynn 1966) and the Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) method [3,35], were used for determination of activation energy of Pearl Millet out of pyrolysis and combustion processes.

FWO method [44] is the isoconversional model-free method used to calculate the apparent activation energy (E_a , kJ mol⁻¹). The logarithmic form of this method is expressed as follows:

$$\ln(\beta) = \ln\left(\frac{A E_a}{R g(\alpha)}\right) - 5.331 - 1.052 \frac{E_a}{RT} \quad (10)$$

where β is the heating rate in °C min⁻¹, T is temperature in K, R is the universal gas constant, and $g(\alpha)$ represents the reaction mechanism and is considered as unity and constant at a given value of the conversion degree [51,36,1,2] and b). This method allows us to calculate E_a from the slope ($-1.052E_a/R$) of the plot of $\ln(\beta)$ versus $1/T$ for a series of experiments performed at different heating rates.

KAS method [35] is based on the following expression:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_a g(\alpha)}\right) - \frac{E_a}{RT} \quad (11)$$

E_a was determined from the slope of straight lines by plotting $\ln(\beta/T^2)$ versus $1/T$ for a set of experiments performed at various heating rates.

The A and the thermodynamic parameters such as enthalpy change (ΔH), entropy (ΔS), and Gibbs free energy (ΔG) can be calculated by using the following equations.

$$A = \beta Ea \exp(Ea/RT_m)/(RT_m^2) \quad (12)$$

$$\Delta H = Ea - RT \quad (13)$$

$$\Delta G = Ea - RT_m \ln\left(\frac{K_B T_m}{hA}\right) \quad (14)$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T_m} \quad (15)$$

where K_B (1.83×10^{-23} J K⁻¹) is the Boltzmann constant, h (6.36×10^{-34} J s) is the plank constant, and T_m is the peak temperature that corresponds to the maximum mass loss in the DTG curve. According to the isoconversional method, the kinetics and thermodynamics parameters are not same for whole decomposition process but show variation with the conversion [1,2].

3. Results and discussion

The results on the characterization of Pearl Millet is shown in Table 1. The low moisture content (3.51%) and high HHV

Table 1
Proximate, ultimate, and components analysis of Pearl Millet.

Biomass Characterization	Pearl Millet
<i>Proximate analysis (mass %)</i>	
Moisture	3.61
Ash	34.51
Volatile matter	61.29
Fixed carbon*	0.59
<i>Ultimate analysis (mass %)</i>	
Carbon	43.66
Hydrogen	6.30
Oxygen*	49.54
Nitrogen	0.45
Sulphur	0.06
HHV (MJ kg ⁻¹)	17.53
<i>Components analysis</i>	
Extractives	4.26
Cellulose	48.93
Hemicellulose*	3.16
Lignin	15.75

* Calculated by difference.

(17.53 MJ kg⁻¹) of Pearl Millet biomass revealed its suitability for thermochemical conversion [14,1,2]. The HHV value of Pearl Millet was very close to those found by Galina et al. [29] for sorghum stems (17.33 MJ kg⁻¹) and Munir et al. [41] for cotton stems (17.40 MJ kg⁻¹). It was also higher than those found by Alessandra et al. (2018) for the hybrid (Pearl Millet and Napier grass) PMN10TX15 (16.44 MJ kg⁻¹) and Ahmed et al. [1,2] for *Urochloa mutica* (15.04 MJ kg⁻¹). Presence of higher volatile matter (61.29%) in the sample indicates the formation of more volatiles during pyrolysis whereas lower moisture and fixed carbon contents make the raw material more appropriate for pyrolysis [47]. The ultimate analysis showed the presence of high oxygen and carbon contents with fewer quantities of hydrogen, nitrogen and sulphur. The low nitrogen and sulphur contents reflect the low emission of toxic gases upon combustion [39]. The results of elemental analysis showed good agreement with the values reported in the literature for Pearl Millet stem [23]. However, proximate and components analysis results showed some differences from the literature values. The ash content varies between 5 and 10% in the literature for agricultural residues [33], but it was 34.51 in this study similar to the result of Galina et al. [29] as 37.5% for coal. The component analysis also showed some differences with the literature, where hemicellulose content was 3.16% while it was 18% for Pearl Millet stem found by Diedhiou [23]. These differences may be due to the fact that in the literature the authors used only the stems of millet, whereas in this study all parts of Pearl Millet were used except the roots.

3.1. TG and DTG curves

The thermal analysis results were presented in the form of TG, DTG, and DSC curves, respectively, where: TG – thermogravimetry presents the weight loss of studied sample in contrast to the initial mass under increasing temperature, DTG – differential thermogravimetry is the rate of the weight loss and its profiles make the weight loss possible to detect, DSC – differential scanning calorimetry additionally allows for the determination of thermal effects (endothermic and/or exothermic). The mass loss pattern during the TG and DTG analyses of Pearl Millet studied under heating rates of 10, 20, 30, 40, and 50 °C min⁻¹ were presented in Fig. 1. It was observed that with the increase of the heating rate, all the specific temperatures were laterally shifted to a higher maximum temperature region. This can be attributed to the fact that when the heating rate is high, the efficiency of the heat transfer is reduced compared to the low heating rate. At lower heating rates, improved and more efficient heat transfer can take place in the inner

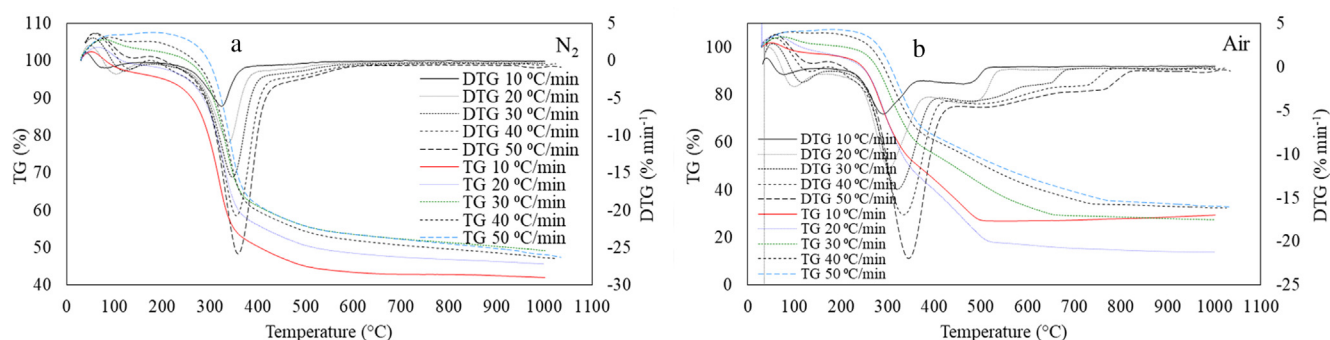


Fig. 1. TG and DTG curves of pyrolysis (a) and combustion (b) of Pearl Millet at different heating rates (β).

portions and between the particles, that is, heating biomass particles at lower heating rates occurs more evenly than higher heating rates [47]. Similarly, the maximum weight loss rates were also shifted to the higher temperature regions when the heating rates increased from 10 to 50 °C min⁻¹. This may be due to the increasing effect of the inertia of devolatilization with time [40]. Similar results were also observed during the thermal decomposition of Para grass [1,2], red pepper waste at different heating rates [38] and perennial grass [47].

The loss of mass due to the increase in temperature is mainly subdivided into three stages. The first stage, starting from room temperature to 252 °C and recording mass loss from 0 to 8.31% (Table 2), is considered as the evaporation phase of the intercellular and intracellular humidity of the biomass. It was noted that contrary to the evolution of DTG_{max} the rate of mass loss varied in a decreasing way according to the heating rates. Biomass suitable for thermochemical transformations must have a moisture content < 10% [14], this result confirms that Pearl Millet can be transformed by pyrolysis, combustion, or gasification. The second stage, from 252 to 700 °C, had the highest mass loss rate in the range of 48.23–52.26% (Table 2). Most of the thermal reactions were in this stage. Cellulose degradation occurs between 220 and 315 °C during this stage. In general, all the volatile matters derived from cellulose and hemicellulose in the biomass are transformed during this stage [1]. The third stage (700–1035 °C) corresponds to the degradation of lignin and the formation of biochar [1,2]. The production of biochar changed from 42.03 to 49.26%. During this stage the mass loss gradually varied from 1.43 to 4.86% depending on the heating rates.

Burning a sample under an oxidizing atmosphere is referred as the burning profile [31]. Fig. 1b shows the combustion profile of Pearl Millet as a function heating rate. Mass loss can be subdivided into three stages as in pyrolysis. The first stage or the first peak (30–250 °C) corresponds to the evaporation of moisture and other impurities. During the second stage (250–500 °C) there was a sudden loss of mass of the sample. This stage represents the release of some volatiles and

their ignition. The two of the most important characteristic temperatures of a burning profile are “ignition temperature” and “peak temperature”. The ignition temperature corresponds to the point at which the burning profile underwent a sudden rise. The ignition temperatures of the samples were determined from their burning profiles. These temperatures were determined as 291, 304, 310, 336, 346 °C, respectively, for the heating rates of 10, 20, 30, 40, 50 °C min⁻¹ and the mass loss was between 66.25 and 80.53%. During the third stage the mass loss was slow. The final residues confirmed the high ash content of the sample as shown in Table 1.

The heat flows during pyrolysis and combustion of Pearl Millet measured by the DSC is presented in Fig. 2. The heat flow of Pearl Millet during pyrolysis (Fig. 2a) was exothermic up to 150 °C for all heating rates. It was still exothermic for the first two heating rates (10, 20 °C min⁻¹) but became endothermic for the last three heating rates (30, 40, 50 °C min⁻¹). For these last heating rates, the heat flow decreased with the increase of temperature. After 250 °C during combustion process (Fig. 2b) the reaction was endothermic for all heating rates because of moisture evaporation in the samples and sensible heat requirements for enhancing temperatures of materials. There were also two peaks of heat flow for all heating rates. The phenomena of peaks were consistent with the two peaks of DTG curves, which can be attributed to devolatilization of hemicellulose/cellulose and lignin at different temperatures [21].

The relationship between conversion degree (α) and reaction temperature for pyrolysis and combustion at different heating rates (β) is displayed in Fig. 3. It was demonstrated that there was a clear correlation between conversion degree and reaction temperature. The conversion degree increased as the reaction temperature increased. Similarly, for a given conversion degree, reaction temperature increased with the heating rates. This situation was almost the same for pyrolysis and combustion. The observation of these curves clearly illustrated that most of the reaction for pyrolysis was between 500 and 700 °C.

Table 2

Characteristic temperatures associated with the mass losses in different stages of decomposition during pyrolysis and combustion of Pearl Millet at different heating rates (β).

	β °C min ⁻¹	T _{min} °C	ML-I %	T ₁ °C	ML-II %	T ₂ °C	ML-III %	T _{max} °C	FR %
Pearl Millet N ₂	10	30	8.31	250	48.23	600	1.43	1001	42.03
	20		2.58	215	49.47	650	2.27	1000	45.68
	30		0.01	252	47.06	650	3.67	1002	49.26
	40		0.00	250	48.83	660	4.07	1024	47.10
	50		0.00	250	52.26	700	4.86	1035	47.40
Pearl Millet Air	10	30	5.87	230	67.02	650	–	1002	29.45
	20		4.19	200	80.53	725	2.38	1005	13.90
	30		0.05	210	71.15	770	1.25	1002	27.55
	40		0.00	250	66.25	815	1.30	1026	32.45
	50		0.00	250	65.74	900	1.50	1035	32.76

β : heating rate; ML: mass losses at the decomposition stages I, II, and III; FR: final residues.

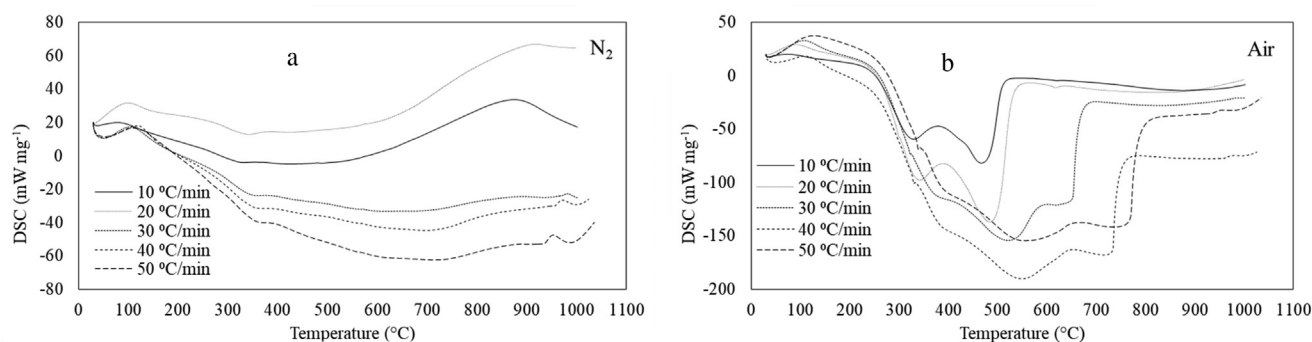


Fig. 2. DSC curves of pyrolysis (a) and combustion (b) of Pearl Millet at different heating rates (β).

3.2. FT-IR analysis

FT-IR spectrometer coupled with TGA can provide useful and real time information about the type and quantity of gaseous products released from the thermal process of solid fuels. Pearl Millet biomass had a broad band spectrum between 3000 and 3660 cm^{-1} (Fig. 4), associated with the presence of free and associated hydroxyl groups such as water, alcohols, phenols, and structural hydroxyl groups ($-\text{COOH}$ and $-\text{COH}$). Peaks that appear around 2920 cm^{-1} are attributed to the C–H vibration of alkanes from CH and CH_2 in cellulose and hemicellulose components. The peaks around 1720 and 1600 cm^{-1} may be attributed to the presence of C=O indicating the presence of aldehydes, ketones, and carboxylic acids. The peaks around 1250–1600 cm^{-1} provides the evidence of C=C bond of alkene and aromatics present in the biomass. Cellulose and lignin thermal destruction in the feedstock may result in the exposure of aliphatic alkyl- CH_2 , hydroxyl $-\text{OH}$, ester, carbonyl, and aromatic C=O functional groups in feedstock [27]. C=C bond present in the alkenes and aromatics are evident from the vibration around 1514 and 1608 cm^{-1} . The vibrations observed in the range 1280–1522 cm^{-1} indicate the presence of C–H deformation of alkane groups. The peaks around 530–1040 cm^{-1} associated with C–O stretching vibration indicate lignocellulosic character of Pearl Millet.

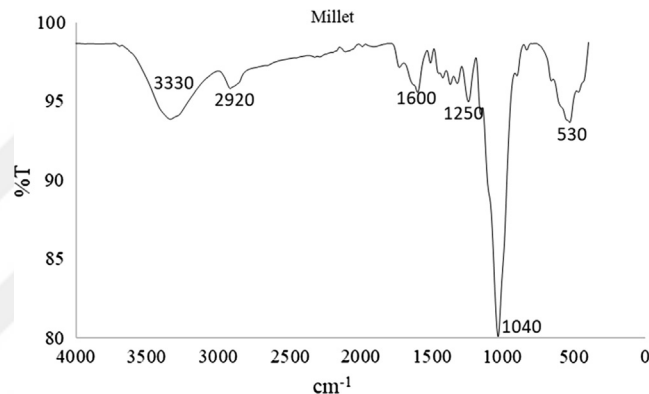


Fig. 4. FT-IR analysis of Pearl Millet.

3.3. Kinetic parameters

Kinetic parameters were evaluated by plotting $\ln(\beta)$ and $\ln(\beta/T^2)$ against the inverse of process temperature ($1/T$) for FWO and KAS methods, respectively. Thus, the straight lines of slopes (Figs. 5 and 6) were used to calculate the values of activation energies (E_a) as a function of conversion degree (α) and heating rate (β). The calculated E_a increased with temperature and α (up to 0.6) and then decreased regardless of the models during pyrolysis. On the other hand, for both models in combustion the calculated E_a increased with temperature and α (up to 0.4) and then decreased. The relationship between E_a and α for pyrolysis and combustion of Pearl Millet showed almost the same

evolution (Fig. 7). There was a good correlation between E_a and α with average R^2 of 0.99 and 0.98, respectively, for FWO and KAS in pyrolysis process. The change of E_a with α indicates the existence of complex reactions during devolatilisation which involves multi-step mechanisms that take place within the solid sample [19].

In the pyrolysis process the E_a of Pearl Millet showed variation at different α values ranging from 37.18 to 132.39 kJ mol^{-1} (89.63 kJ mol^{-1} average) and 25.56 to 129.06 kJ mol^{-1} (83.89 kJ mol^{-1} average) calculated by using FWO and KAS methods, respectively (Table 3). These results showed that the average E_a of Pearl Millet was lower than the E_a of para grass, *Saccharum ravennae* L, reed canary, Jerusalem artichoke, microalgae (Table 4) whose average was, respectively, 276.2, 151.45, 161.293, 168, and 219 kJ mol^{-1} [1,2,47,4,39,49]. However, these results showed that the average E_a of Pearl Millet was higher than that of the cotton stalks (77 kJ mol^{-1}) [41].

In the combustion process the E_a was also a function of α , where the average R^2 was found as 0.96 and 0.93, respectively, calculated by the FWO and KAS methods. The E_a changed between 32.53 and

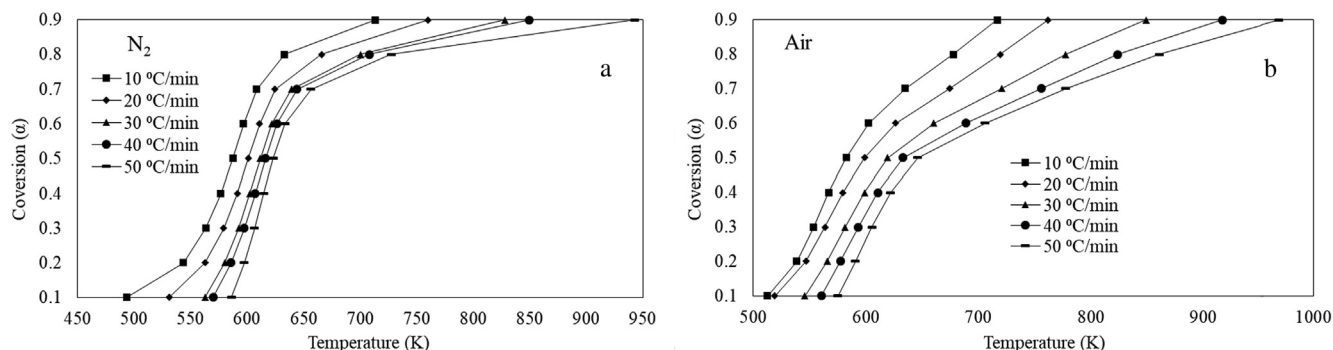


Fig. 3. Relationship between conversion degree (α) and reaction temperature for pyrolysis (a) and combustion (b) of Pearl Millet at different heating rates (β).

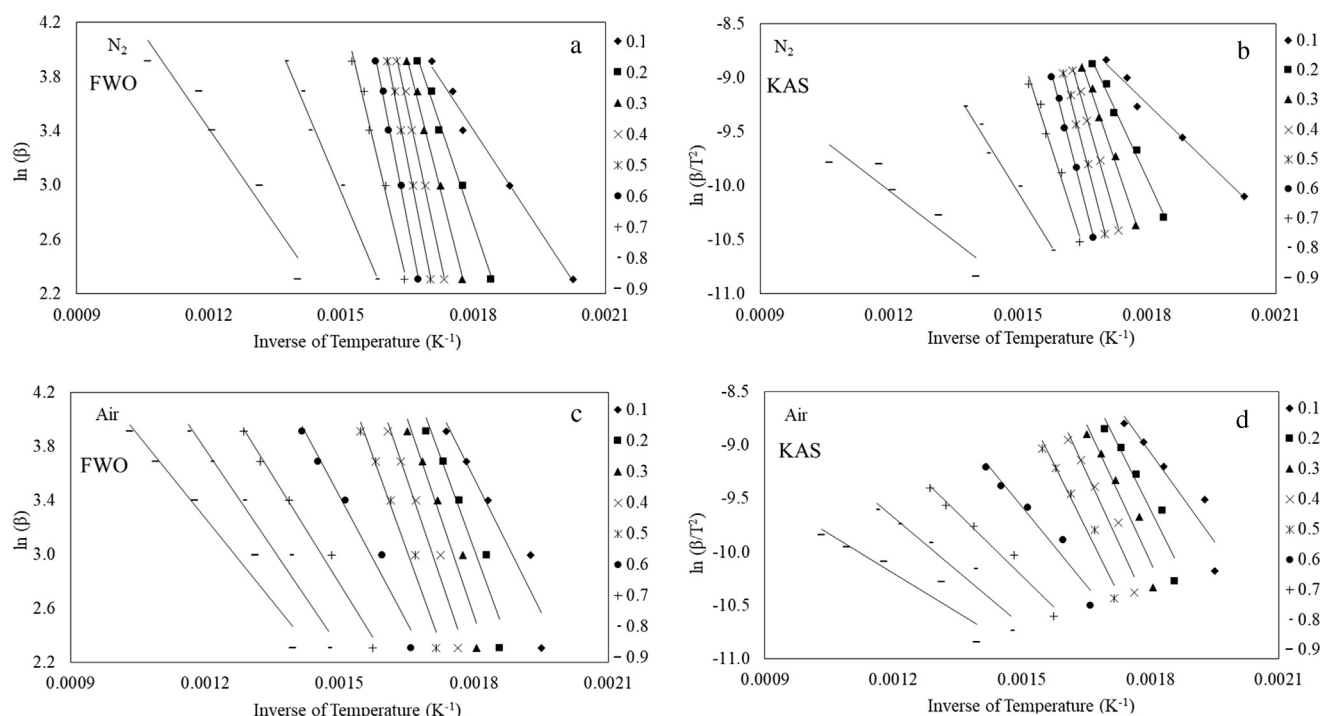


Fig. 5. Linear fit plots to calculate the activation energy (E_a) for pyrolysis (a, b) and combustion (c, d) of Pearl Millet at different conversion degrees (α) using the FWO and KAS methods.

77.98 kJ mol^{-1} (57.27 kJ mol^{-1} average) and 20.45 and 72.17 kJ mol^{-1} (49.47 kJ mol^{-1} average), respectively, calculated by the FWO and KAS methods (Table 3). The E_a obtained in this study was lower than that of found by several authors for different biomass types (Table 4). Since E_a is the minimum quantity of energy, where the reacting species must possess in order to undergo a specified reaction; our results showed that Pearl Millet with low activation energy could be used as an alternative bioenergy source.

3.4. Thermodynamic parameters

The thermodynamic parameter values were calculated using both methods (FWO and KAS) for pyrolysis and combustion processes and the results were tabulated in Table 3. The pre-exponential factor (A) was 8 to $20.93 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ and 5 to $13.30 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ for FWO and KAS, respectively, in pyrolysis; and 1 to $13.16 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ and 0 to $37.30 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ for FWO and KAS, respectively, in combustion. The A values in pyrolysis process increased as the α increased up to 0.6 and then decreased. Similarly, for combustion the A values increased with α till 0.4 but decreased after 0.4 . High value of A indicates high value of

E_a for higher molecular collision to be transferred. However, a low A value ($\leq 10^9$) can be explained that there is a restriction in particle rotation of the activated complex compared to the initial reagent and it shows a large surface reaction [28]. Moreover, the complexity is likely to increase with biomass particle size, and thus, the interaction between neighbour molecules becomes more intense. The linear fit plots for the compensation effects between A and E_a for Pearl Millet calculated by the KAS and FWO methods are presented in Fig. 6. There was a nice positive relationship between A and E_a with R^2 of 0.99 for both pyrolysis (Fig. 6a) and combustion (Fig. 6b). The largest value of A corresponds to the highest value of E_a regardless of methods and process.

Enthalpy (ΔH) is the thermodynamic property which represents the total heat content of a system. For pyrolysis, ΔH means the total energy consumed by the biomass sample for its conversion to various products like biochar, bio-oil, and gas [34]. The ΔH was proportional to the E_a in this study (Table 3). Indeed, the largest value of ΔH was found at α with the largest E_a . By comparing the E_a values calculated by FWO and KAS methods with ΔH value, it was found that the difference between E_a and ΔH was about 5 kJ mol^{-1} for α values (Table 3). The difference between the E_a and ΔH values reflects the feasibility of the reaction or

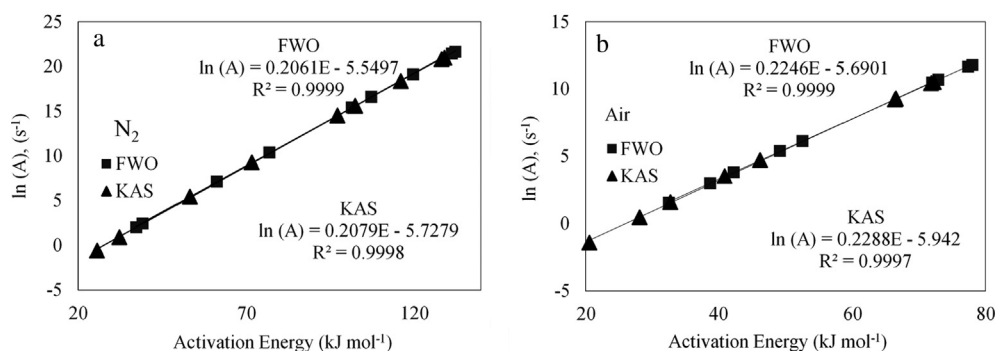


Fig. 6. Linear fit plots for the compensation effects between the pre-exponential factor (A) and the activation energy (E_a) of Pearl Millet calculated by the KAS and FWO methods.

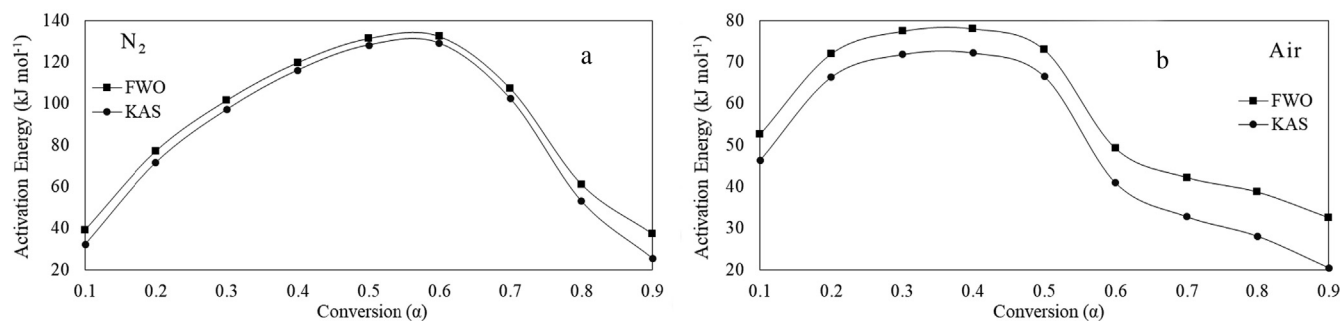


Fig. 7. Activation energy (E_a) versus conversion degree (α) for pyrolysis (a) and combustion (b) of Pearl Millet.

elucidate the barrier for pyrolysis reaction to take place. The larger the difference, the more unlikely that the reaction will occur [42]. These results were in agreement with those found by [1,2] for para grass and Chong et al. [19] for horse manure.

Gibbs free energy (ΔG) is the largest amount of mechanical work that can be harvested from a given portion of the selected sample. The difference in ΔG is the total increase in energy of a system during the approach of reagents and the formation of the activated complex, of which its value will be beneficial for energy production analysis. ΔG values of Pearl Millet calculated by using FWO and KAS methods varied 176.58 to 183.16 kJ mol^{-1} (179.10 kJ mol^{-1} average), 166.84 to 171.08 kJ mol^{-1} (168.57 kJ mol^{-1} average), respectively, for pyrolysis and 176.71 to 185.10 kJ mol^{-1} (179.65 kJ mol^{-1} average), 167.22–173.33 kJ mol^{-1} (169.47 kJ mol^{-1} average), respectively, for combustion. The ΔG did not change much for both methods for different α values. At thermodynamic equilibrium, change in ΔG is 0 [46]. Several authors have calculated the ΔG values as 150.59–154.65 kJ mol^{-1} for castor residue [34], 171.75 kJ mol^{-1} for babui grass (Ahmad et al., 2017b), 171 kJ mol^{-1} for *Wolffia arrhiza* (Ahmad et al., 2018).

Entropy (ΔS) is the measure of degree of disorder of a system, where it elucidates the closeness of a system to its own thermodynamic equilibrium. The ΔS values of Pearl Millet were negative regardless of the methods of calculation and the process (Table 3). The ΔS values calculated by FWO and KAS varied -245.90 to -79.22 , -270.49 to -84.78 , respectively. Negative ΔS values indicate the degree of lower

Table 4

Comparison of activation energies of various biomasses.

No	Feedstock	Activation Energy, E (kJ mol^{-1})	Reference
1	Pearl Millet	89.63–83.89	This study
2	<i>Wolffia arrhiza</i>	136–172	Ahmed et al. [1,2]
3	<i>Saccharum ravennae L</i>	151.45	Saikia et al. [47]
4	Para grass	103–233	Ahmad et al. [1]
5	cotton	221.7	Wang et al. [53]
6	Microalgae	182–256	Shahid et al. [49]
7	Napier grass	276.2	Braga et al. [14]
8	Cattle manure	126–123.8	Chen et al. [18]
9	Cotton stalk	77.00	Munir et al. [41]
10	Maize Straw	153–148.7	Naihao et al. [43]
11	Jerusalem artichoke	160–175	Mehmood et al. [39]
12	Babui grass	118–240	Ahmad et al. [2]
13	Camel grass	169.01–168.57	Mehmood et al. [39]
14	Reed Canary	161.293–159.6136	Alhumade et al. [4]
15	<i>Prosopis juliflora</i>	203.2–219.3	Chandrasekaran et al. [16]

disorder products compared to biomass.

4. Conclusions

Pearl Millet residues were used in this study to determine its

Table 3

Kinetics and thermodynamic parameters for pyrolysis and combustion of Pearl Millet.

α	Pyrolysis E kJ mol^{-1}	R^2	ΔH kJ mol^{-1}	A s^{-1}	ΔG kJ mol^{-1}	ΔS J mol^{-1}	Combustion E kJ mol^{-1}	R^2	ΔH kJ mol^{-1}	A s^{-1}	ΔG kJ mol^{-1}	ΔS J mol^{-1}
FWO												
0.1	39.10	0.99	33.92	11	182.89	-239.06	52.52	0.91	47.67	47.0E1	168.76	-207.64
0.2	76.91	0.99	71.73	33.30E3	179.39	-172.77	71.95	0.93	67.10	35.50E3	167.23	-171.71
0.3	101.50	0.99	96.32	50.70E5	177.95	-131.00	77.40	0.95	72.55	11.70E4	166.88	-161.76
0.4	119.72	1.00	114.54	20.14E7	177.10	-100.39	77.98	0.97	73.14	13.30E4	166.84	-160.69
0.5	131.37	1.00	126.19	20.93E8	176.62	-80.92	72.94	0.97	68.10	44.20E3	167.17	-169.89
0.6	132.39	1.00	127.21	25.70E8	176.58	-79.22	49.18	0.97	44.33	221	169.08	-213.92
0.7	107.28	0.99	102.10	16.30E6	177.67	-121.27	42.22	0.99	37.37	45	169.82	-227.13
0.8	61.19	0.99	56.01	12.80E2	180.57	-199.90	38.71	0.97	33.86	20	170.24	-233.86
0.9	37.18	0.94	32.00	8	183.16	-242.57	32.53	0.96	27.69	5	171.08	-245.90
Average	89.63	0.99	84.45		179.10		57.27	0.96	52.42		168.57	
KAS												
0.1	32.23	0.98	27.05	3	183.90	-251.70	46.25	0.87	41.40	11.40E1	169.38	-219.46
0.2	71.45	0.99	66.26	10.8E3	179.77	-182.15	66.33	0.91	61.48	10.30E3	167.63	-182.02
0.3	97.07	0.99	91.89	20.6E5	178.18	-138.48	71.80	0.93	66.96	34.40E3	167.24	-171.97
0.4	116.06	0.99	110.87	96.2E6	177.26	-106.53	72.17	0.96	67.33	37.30E3	167.22	-171.30
0.5	128.15	1.00	122.97	11E8	176.74	-86.29	66.54	0.97	61.69	10.80E3	167.61	-181.63
0.6	129.06	1.00	123.88	13.16E8	176.71	-84.78	40.90	0.95	36.05	33	169.97	-229.64
0.7	102.36	0.98	97.18	60.4E5	177.91	-129.54	32.75	0.97	27.90	5	171.05	-245.48
0.8	53.11	0.98	47.93	2.3E2	181.31	-214.03	28.06	0.94	23.22	2	171.80	-254.79
0.9	25.56	0.86	20.38	1	185.10	-264.34	20.45	0.88	15.60	0	173.33	-270.49
Average	83.89	0.98	78.71		179.65		49.47	0.93	44.62		169.47	

thermal decomposition characteristics. TGA experiments were conducted under nitrogen and air atmospheres to represent pyrolysis and combustion processes. TGA data were used to calculate kinetic and thermodynamic parameters. The average of E_a values calculated by using FWO and KAS methods were 89.63 and 83.89 kJ mol⁻¹ respectively, for pyrolysis; and 57.27 and 49.47 kJ mol⁻¹ for combustion. High HHV, and low E_a and ΔS show that Pearl Millet is an appropriate biomass for bioenergy production through biomass thermochemical conversion processes such as pyrolysis and combustion.

CRedit authorship contribution statement

Zakari Boubacar Laouge: Conceptualization, Data curation, Formal analysis, Investigation, Methodology, Validation, Visualization, Writing - original draft. **Hasan Merdun:** Funding acquisition, Investigation, Project administration, Resources, Software, Supervision, Validation, Writing - review & editing.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgments

This study has been financially supported by the Scientific Research Project Commission of Akdeniz University in Turkey with the project number of FDK-2019-4430.

References

- Ahmad MS, Mehmood MA, Omar SAA, Ye G, Luo H, Ibrahim M, et al. Kinetic analyses and pyrolytic behavior of Para grass (*Urochloa mutica*) for its bioenergy potential. *Bioresour Technol* 2017;224(2017):708–13.
- Ahmad MS, Mehmood MA, Ye G, Al-Ayed OS, Ibrahim M, Rashid U, Luo H, Qadir G, Nehdi IA. Thermogravimetric analyses revealed the bioenergy potential of *Eulaliopsis binata*. *J Therm Anal Calorim* 2017;130:1237–47. <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6398-x>.
- Akahira T, Sunose T. Trans. Joint convention of four electrical institutes, paper no. 246 (1969). Research report, Chiba Institute of Technology. *Sci. Technol.* 1971;16:22–31.
- Alhumaid H, Gomes da Silva JC, Ahmad MS, Çakman G, Yıldız A, Ceylanc S, Elkamel A. Investigation of pyrolysis kinetics and thermal behavior of invasive reed canary (*Phalaris arundinacea*) for bioenergy potential. *J Anal Appl Pyrol* 2019;140(2019):385–92.
- Amadou I, Gounga ME, Le G-W. Millets: nutritional composition, some health benefits and processing – a review. *Emir J Food Agric* 2013;25:501–8.
- ASTM D3173-03 “Standard Test Method for Moisture in the Analysis Sample of Coal and Coke” American Society for Testing and Materials.
- ASTM D3174-02 “Standard Test Method for Ash in the Analysis Sample of Coal and Coke from Coal” American Society for Testing and Materials.
- ASTM D3175-07 “Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis Sample of Coal and Coke” American Society for Testing and Materials.
- Barnard G, Kristoferson L. Agricultural residues as fuel in the third world. Earthscan – The Beijing Institute Energy Information Programme, Earthscan; 1985.
- P. Basu Biomass gasification, pyrolysis and torrefaction: practical design and theory [2nd ed.] book 2013 551p.
- Bélair G, Dauphinais N, Fournier Y, Dangi OP, Clément MF. Effect of forage and grain pearl millet on *Pratylenchus penetrans* and potato yields in Quebec. *J Nematol* 2005;37:78–82.
- Bera T, Purakayastha TJ, Patral AK, Datta SC. Comparative analysis of physico-chemical, nutrient, and spectral properties of agricultural residue biochars as influenced by pyrolysis temperatures. *J Mater Cycles Waste Manage* 2018;20(20):1115–27.
- Bhattacharya SC, Pham HL, Shrestha RM, Vu QV. CO₂ Emissions Due to Fossil and Traditional Fuels, Residues and Wastes in Asia. AIT Workshop on Global Warming Issues in Asia. Bangkok, Thailand: AIT; 1993.
- Braga RM, Costa TR, Freitas JCO, Barros JMF, Melo DMA, Melo MAF. 2014 Pyrolysis kinetics of elephant grass pretreated biomasses. *J Therm Anal Calorim* 2014;117:1341–8.
- Camelo A, Genuino DA, Maglino AL Jr., Capareda SC, Paes JL, Owkumsirisakul J. Pyrolysis of pearl millet and napier grass hybrid (PMN10TX15): feasibility by-products, and comprehensive characterization. *Int J Renew Energy Res* 2018;8(2).
- Chandrasekaran A, Ramachandran S, Subbiah S. Determination of kinetic parameters in the pyrolysis operation and thermal behavior of *Prosopis juliflora* using thermogravimetric analysis. *Bioresour Technol* 2017;233(2017):413–22.
- Channiwala SA, Parikh PP. A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels. *Fuel* 2002;81:1051–63.
- Chen G, Sirong He Z, Cheng Y, Guan B, Yan W, Ma DY, et al. Comparison of kinetic analysis methods in thermal decomposition of cattle manure by thermogravimetric analysis. *Bioresour Technol* 2017;243(2017):69–77.
- Chong CT, Mong GR, Jo-Han Ng WWF, Chong FN, Ani SS, Lam HC, et al. Pyrolysis characteristics and kinetic studies of horse manure using thermogravimetric analysis. *Energy Convers Manage* 2019;180(2019):1260–7.
- Coats AW, Redfern JP. Kinetic parameters from thermogravimetric data. *Nature* 1964;201:68–9.
- Collazzo GC, Broetto CC, Perond D, Junges J, Dettmer A, Dornelles Filho AA, et al. A detailed non-isothermal kinetic study of elephant grass pyrolysis from different models. *Appl Therm Eng* 2017;110(2017):1200–11.
- Dendy AVD. Sorghum and the millets: production and importance. Minnesota, USA, Minnesota, USA. Paul, Minnesota, USA: American association of cereal chemists, Inc.St Paul; 1995. p. 11–26.
- Diedhiou A. Étude hydrodynamique et valorisation énergétique pour transformation par transformation thermochimique de déchets de biomasse pour l'alimentation d'une briquetterie Thèse de Doctorat France: Université De Technologie De Compiègne (UTC); 2017.
- Edouard M, Donatien N. Biomass resources assessment and bioenergy generation for a clean and sustainable development in Cameroon. *Biomass Bioenergy* 2013;118(2018):16–23.
- Energy Information Administration, (2017). US Department of Energy. Sustainable transportation. National Renewable Energy Laboratory (NREL); 2000.
- FAOSTAT, 2019 FAO statistics division. <http://www.faostat.fao.org>. Accessed 05/10/2019.
- Ferreira SD, Lazzarotto IP, Junges J, Manera C, Godinho M, Osório E. Steam gasification of biochar derived from elephant grass pyrolysis in a screw reactor. *Energy Convers Manage* 2017;153(2017):163–74.
- Fong MJB, Loy ACM, Fui Chin BL, Lam MK, Yusup S, Jawad ZA. Catalytic pyrolysis of *Chlorella vulgaris*: kinetic and thermodynamic analysis. *Bioresour Technol* 2019;289(2019):121689.
- Galina NR, Luna CMR, Arce GLAF, Avila I. Comparative study on combustion and oxy-fuel combustion environments using mixtures of coal with sugarcane bagasse and biomass sorghum bagasse by the thermogravimetric analysis. *J Energy Inst* 2019;92(2019):741–54.
- Hamadou M, Idrissa S, Mahamadou C, Oumarou S, Valentin K. Potentialités fourragères du mil (*Pennisetum glaucum* (L.) R. Br): Revue de littérature. *J Animal Plant Sci* 2017;34(2):5424–47.
- Haykiri-Acma H. Combustion characteristics of different biomass materials. *Energy Convers Manage* 2003;44:155–62.
- Heo HS, Park HJ, Park Y-K, Ryu C, Suh DJ, Suh Y-W, et al. Bio-oil production from fast pyrolysis of waste furniture sawdust in a fluidized bed. *Bioresour Technol* 2010;101:S91–6.
- James AK, Ronald WT, Helle S, Ghuman HS. Ash management review applications of biomass bottom ash. *Energies* 2012;5:3856–73. <https://doi.org/10.3390/en5103856>.
- Kaur R, Gera P, Kumar M, Bhaskar JT. Pyrolysis kinetics and thermodynamic parameters of castor (*Ricinus communis*) residue using thermogravimetric analysis. *Bioresour Technol* 2018;250(2018):422–8.
- Kissinger H. Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis. *J Res Nat Bur Stand* 1956;57:217–21.
- Kongkaew N, Pruksakit W, Patumsawad S. Thermogravimetric kinetic analysis of the pyrolysis of rice straw. *Energy Procedia* 2015;79:663–70.
- Kristoferson LA, Bokalders V. Renewable Energy Technologies: Their application in Developing Countries. London: IT Publications; 1991.
- Maia AAD, de Moraes LC. Kinetic parameters of red pepper waste as biomass to solid biofuel. *Bioresour Technol* 2016;204:157–63.
- Mehmood MA, Ahmad MS, Liu Q, Liu CG, Tahir MH, Alogbi AA, et al. *Helianthus tuberosus* as a promising feedstock for bioenergy and chemicals appraised through pyrolysis, kinetics, and TG-FTIR-MS based study. *Energy Convers Manage* 2019;194:37–45.
- Mohammed IY, Abakr YA, Kazi FK, Yusuf S, Alshareef I, Chin SA. Pyrolysis of napier grass in a fixed bed reactor: effect of operating conditions on product yields and characteristics. *Bioresour Technol* 2015;10:6457–78.
- Munir S, Daoud SS, Nimmo W, Cunliffe AM, Gibbs BM. Thermal analysis and devolatilization kinetics of cotton stalk, sugarcane bagasse and shea meal under nitrogen and air atmospheres. *Bioresour Technol* 2009;100(2009):1413–8.
- Müsellim E, Tahir MH, Ahmad MS, Ceylan Selim. Thermokinetic and TG/DSC-FTIR study of pea waste biomass pyrolysis. *Appl Therm Eng* 2018;137(2018):54–61.
- Naihao Y., D. Li, L. Chen, X. Zhang, D. Xu, 2010. Comparative Studies of the Pyrolytic and Kinetic Characteristics of Maize Straw and the Seaweed *Ulva pertusa*, September 2010 Volume 5 Issue 9 -12641.
- Ozawa T. A new method of analyzing thermogravimetric data. *B Chem Soc Jpn* 1965;38:1881–6.
- REN21, 2018, The Global Renewable Energy Transition 2018. Renewable Energy Policy Network For The 21st Century, book 52p.
- Rony AH, Kong L, Lu W, Dejam M, Adidharma H, Gasem KAM, et al. Kinetics, thermodynamics, and physical characterization of corn stover (*Zea mays*) for solar biomass pyrolysis potential analysis. *Bioresour Technol* 2019;284(2019):466–73.
- Saikia R, Baruah B, Kalitab D, Pant KK, Gogoid N, Katakia R. Pyrolysis and kinetic analyses of a perennial grass (*Saccharum ravennae* L.) from north-east India: optimization through response surface methodology and product characterization. *Bioresour Technol* 2018;253:304–14.

- [48] Santos CC, de Souza W, Anna CS, Brienzo M. Elephant grass leaves have lower recalcitrance to acid pretreatment than stems, with higher potential for ethanol production. *Ind Crops Prod* 2018;111(2018):193–200.
- [49] Shahid A, Ishfaq M, Ahmad MS, Malik S, Farooq M, Hui Z, et al. Bioenergy potential of the residual microalgal biomass produced in city wastewater assessed through pyrolysis, kinetics and thermodynamics study to design algal biorefinery. *Bioresour Technol* 2019;289:121701.
- [50] Słowiecka K, Bartocci P, Fantozzi F. Thermogravimetric analysis and kinetic study of poplar wood pyrolysis. *Appl Energy* 2012;97:491–7.
- [51] Socorro MBF, Melo Dulce MA, Lúcio AOF, Braga Renata M, Costa Cíntia C, Martinelli E. Ex situ catalytic biomass pyrolysis using mesoporous Ti-MCM-41. *Environ Sci Pollut Res* 2018;2019(26):5983–9.
- [52] Tudorachi N, Mustata F. Thermal degradation and evolved gas analysis of some vegetable oils using TG/FT-IR/MS technique. *J Therm Anal Calorim* 2015;119:1703–11.
- [53] Wang X, Hu M, Hu W, Chen Z, Liu S, Hu Z, et al. Thermogravimetric kinetic study of agricultural residue biomass pyrolysis based on combined kinetics. *Bioresour Technol* 2016;219:510–20.
- [54] Wang S. and Z. Luo, 2017. Pyrolysis of Biomass, *GREEN Alternative Energy Resources book 1. Volume, 268*.
- [55] Wu W, Mei Y, Zhang L, Liu R, Cai J. Kinetics and reaction chemistry of pyrolysis and combustion of tobacco waste. *Fuel* 2015;156:71–80.



Ek-3





Full Length Article

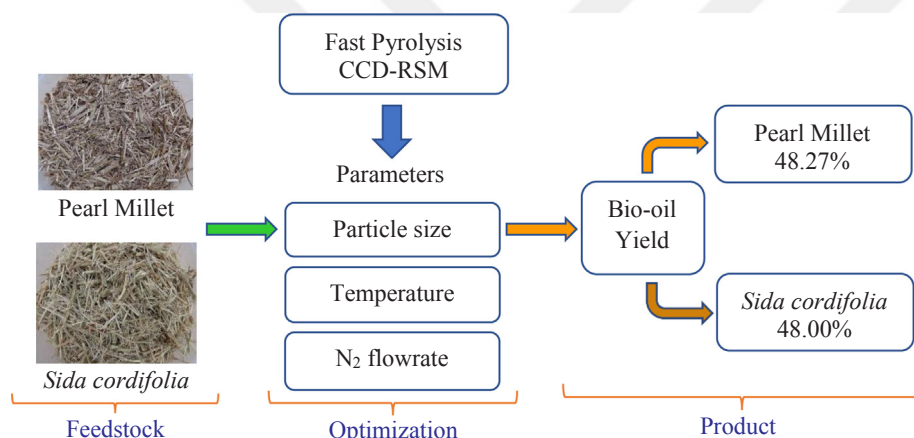
Optimization and characterization of bio-oil from fast pyrolysis of Pearl Millet and *Sida cordifolia* L. by using response surface methodology



Zakari Boubacar Laougé, Aslı Seyhan Çığgın, Hasan Merdun*

Akdeniz University, Faculty of Engineering, Department of Environmental Engineering, Antalya 07058, Turkey

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Keywords:

Pearl Millet
Sida cordifolia
 Fast pyrolysis
 Optimization
 Response surface methodology

ABSTRACT

The objective of this study was to optimize experimental parameters to obtain the maximum bio-oil yield (BOY) from fast pyrolysis of Pearl Millet (PM) and *Sida cordifolia* L. (Sida) by using response surface methodology (RSM) based on the central composite design (CCD). Important fast pyrolysis process parameters such as particle size (PS), reaction temperature (T), and nitrogen gas flowrate (NGF) were optimized. The most influential factor of each experimental design response was identified and an empirical model was derived in terms of factors through ANOVA. The second-order polynomial equation for the BOY was developed to correlate the parameters. The cubic and quadratic models fit the data of PM and Sida the best, respectively. The maximum BOY of 48.27 and 48.00% for PM and Sida respectively were obtained at the optimum parameters of PS of 1.5 mm, T of 400 °C, and NGF of 200 mL min⁻¹ for both biomasses. GC-MS analysis of the optimized bio-oil samples from PM and Sida indicated the presence of many important chemical compounds such as acids, alcohols, aldehydes, aromatics, ketones, phenols, and others. Therefore, PM and Sida can be used as feedstocks for fuels and chemicals production through fast pyrolysis.

* Corresponding author at: Akdeniz University, Faculty of Engineering, Department of Environmental Engineering, Antalya 07058, Turkey.
 E-mail address: merdun@alumni.clemson.edu (H. Merdun).

1. Introduction

Worldwide energy consumption has been steadily increasing since the 1970 s due to the rapid growth of population and industry and technological development, leading to the increased use of fossil fuels, which have a noticeable impact on the environment. In recent years the effects of climate change due to the greenhouse gases produced by burning fossil fuels are perceptible throughout the world ([16]. Therefore, the use of renewable energy sources seems to offer many advantages because of their availability and neutrality in terms of pollution. Biomass is one of the renewable/sustainable energy sources and can therefore be an alternative to finite fossil fuels. In addition, biomass utilization is environmentally safe compared to fossil fuels [13]. Biomass sources such as crops, grasses, woods, agricultural residues, and organic wastes are quite abundant so, there is a great potential to substantially increase energy production from biomass materials. Biomass still contributes with roughly 12 to 14% to cover the overall primary energy consumption [18]. Additionally, it contributes to the global energy system more than nuclear power stations or hydropower. Biomass is used as fuel not only in developing countries but also in highly industrialized countries [35].

Different processes are used in the conversion of biomass to bioenergy/chemicals. The most important ones are biochemical (fermentation and anaerobic digestion) and thermochemical (combustion, pyrolysis, gasification, and liquefaction) [44]. One of the commonly used thermochemical conversion processes is pyrolysis and defined as the degradation of large complex molecule to several smaller molecules under high reaction temperature (T) without oxygen [9]. Pyrolysis is mainly classified as slow, intermediate, and fast pyrolysis. In fast pyrolysis, biomass is heated rapidly at T range of 400 to 600 °C, high heating rate, short residence time (< 2 s) in the absence of oxygen and it is decomposed into biochar, gases, and vapours which quickly condensed to liquid (bio-oil). Fast pyrolysis remains the most suitable process to maximize the bio-oil yield (BOY) [20]. Moreover, bio-oil can be used as a fuel or feedstock for many chemicals production. Since bio-oil contains many types of organic compounds which become a source of some pure chemicals such as alcohol, aldehyde, organic acids, phenols, etc. [2].

In developing countries such as Niger, biomass is the main source of energy in rural areas commonly used in the kitchen as firewood. However, some biomass types like agricultural residues and weeds remain underutilized. Pearl Millet (PM) with the largest cultivable area in the country produces a large amount of residue often left in the field after harvest. The total grown area of PM in the world is around 32 million ha and approximately 45% of the world's production is in the West Africa. In Niger PM is grown in 7 million ha which represents 21.82% of world total area with a production of 3.8 million tons [19]. According to Kristoferson and Bokalders [31], residue to production ratio (RPR) of PM is equal to 2, which means that 2 tons of residue is obtained out of 1 ton of seed production. Thus, PM produces a fairly large amount of residue and in most cases, stems are burned and leaves are used as livestock feed. The studies reported on PM in the literature are mostly related to the agronomic and organoleptic aspects. However, Cui et al. [14] studied the characterization of the properties of Banagrass (*Pennisetum purpureum* × *Pennisetum glaucum*) as a feedstock in thermochemical conversion process as well as derived products. Camelo et al. [11] studied the feasibility and characterization of PM and Napier grass (*Pennisetum glaucum* [L.] R. Br. × *Pennisetum purpureum* Schumacher) hybrid (PMN10TX15) as a source of bioenergy. Reddy and Ghatak [41] examined the thermal degradation of soda lignin from PM stalk using TGA under pyrolysis conditions. They also determined different chemical groups in PM by FTIR analysis.

The genus *Sida* (*Malvaceae*) consists of approximately 200 species and distributed throughout the world as weeds in pasture and marginal lands of tropical and subtropical regions [17]. *Sida cordifolia* L. (*Sida*), one of these species, is commonly named country mallow, grows as

marginal land weed [25,27] and is considered as an invasive plant that threatens the environment and pasture areas by reducing the species consumed by the animals in Niger [38]. This specie unfortunately is not appetized by animals in the green state, or very little in the dry state, which accentuates not only the problem of fodder deficit by the reduction of cover of forage herbs but also of agricultural productions and sustainable livestock in Niger [43]. Until now the most of studies on *Sida* have focused on its valorization in traditional and modern medicine [25]. However, Katagi et al. [27] studied the use of *Sida* seeds in the production of biodiesel by extraction with light petroleum ether (40 to 60 °C) for 24 h. PM and *Sida* can be used in bioenergy production, specifically, bio-oil [11] and biodiesel [27]. Indeed, the presence of the different chemical groups indicated that these plants can also be used in the production of chemicals.

Products distribution during fast pyrolysis depends on different parameters such as feedstock particle size (PS), T, heating rate, residence time, and carrier gas flowrate [9]. To optimize the maximum bio-oil production from fast pyrolysis, the parameters influencing its production should be optimized [2]. Several studies have been reported on the optimization of the BOY during fast pyrolysis of various biomasses by using different softwares such as Design Expert and SuperPro Designer (SPD). Mabrouki et al. [33] optimized fast pyrolysis parameters to produce biofuel from palm oil residues by using SPD simulation, where temperature of 550 °C and residence time of 0.5 s were found as the optimum parameters. Abnisa et al. [2] studied the optimization and characterization of bio-oil production from palm shell by using response surface methodology (RSM). Feedstock PS, T, and reaction time, and nitrogen gas flowrate (NGF) were used as the optimization parameters. The maximum BOY (46.4%) was found at the T of 500 °C, nitrogen flowrate of 2 L min⁻¹, PS of 2 mm, and reaction time of 60 min. Kiliç et al. [28] studied the optimization of *Euphorbia rigida* fast pyrolysis conditions by using RSM. The optimum parameters for the maximum BOY (35.3%) were found at the T of 600 °C, heating rate of 200 °C min⁻¹, and NGF of 100 mL min⁻¹. Charusiri and Numcharoenpinij [12] studied the optimal catalytic pyrolysis conditions for bio-oil production from brown salwood residues by using RSM. Crespo et al. [5] optimized the pyrolysis parameters of *Acacia mangium* and found that the maximum BOY was reached at T of 499.57 °C, heating rate of 12 °C min⁻¹, and PS of 0.46 mm. Abas et al. [1] reported the maximum BOY of 40.66% at T of 500 °C, AC loading of 75 g, and holding time of 22 min during pyrolysis of oil palm fiber. The T of 540 °C, biomass feed rate of 0.45 kg h⁻¹, and NGF of 155 cm³ min⁻¹ were found to be the optimum pyrolysis parameters with the maximum BOY of 44.78%. Gupta and Mondal [21] examined the optimization of products distribution of sagwan sawdust during fast pyrolysis through RSM. The maximum BOY of 48.71% was found at the T of 640 °C, NGF of 180 mL min⁻¹, and packed height of 8 cm. Kadlimatti et al. [26] reported the optimization of process parameters of food waste during microwave assisted pyrolysis by using RSM. The optimum parameters were found as the T of 400 °C, residence time of 30 min, and NGF of 50 mL min⁻¹ with the maximum BOY of 30.24%. As can be seen from the literature mentioned above, to the best of our knowledge, there is no study on the optimization of fast pyrolysis parameters during the production of bio-oil from PM and *Sida* by using RSM. Both biomasses, PM and *Sida*, are abundant and under-utilized in the Western Africa. The optimization of fast pyrolysis process parameters for these biomasses is necessary to maximize BOY by determining the optimum values of these parameters in a laboratory scale which helps to design an industrial scale fast pyrolysis reactor and process.

Therefore, in this study, RSM was used to optimize fast pyrolysis parameters for maximizing BOY from PM and *Sida*. PS, T, and NGF were selected as the optimization parameters. Also, Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS) and elemental analyses of the bio-oil sample obtained at the optimized conditions were performed to determine bio-oil content.

2. Materials and methods

2.1. Materials

PM and Sida used in this study were collected from field and pasture areas respectively in October 2018 in the County of Koré Mairoua, Province of Dosso, Niger (Latitude: 13°19'0 and Longitude: 4°1'60). The freshly harvested biomasses were first dried in the open air and then crushed before being brought to the laboratory. After the grinding by using the biomass mill they were sieved to obtain the desired PS for analyses and fast pyrolysis experiments. PS between 212 and 180 µm was used for proximate, ultimate, and components analyses; whereas PS of 0.5, 1.0, and 1.5 mm were used in fast pyrolysis experiments. Proximate analysis was performed according to the ASTM standards (E 871–82) to investigate the characteristics of raw PM and Sida biomasses. Carbon (C), hydrogen (H), nitrogen (N), and sulphur (S) contents of the samples were determined by using a CHNS-932 (LECO) Elemental Analyser. The oxygen (O) content was determined from the difference. Components analysis was performed to determine cellulose, hemicellulose, lignin, and extractives contents of both biomasses. Analyses were performed based on air-dry basis. The results of proximate, ultimate, and components analyses are given in Table 1.

2.2. Experimental design

Response Surface Methodology (RSM) is a combination of statistical design and numerical optimization techniques in order to build empirical models and evaluate the effects of given factors on their measured responses. It was initially used for optimization of industrial processes where several input variables potentially influence performance measures or quality characteristics of the product or process. These performance measures or quality characteristics are called the process response while the input variables are called independent variables [35]. However, beyond industrial processes, RSM is increasingly used in the optimization of pyrolysis products generally to maximize bio-oil production. It has been used by Abnisa et al. [2] for the production of pyrolytic oil from shell palm, and more recently by Gupta and Mondal [21].

The objective of RSM is to develop an experimental design for the analysis of responses and bring out the optimized condition. RSM includes different methods such as the Doehlert matrix, central composite designs (CCD), and Box-Behnken design (BBD). CCD is considered as one of the recognized RSM designs because it is very useful and efficient when it deals with the effects of experimental parameters on the final output by suggesting the minimum number of test runs [7,21]. The

model performance was evaluated by analyzing the model results with ANOVA. The experiments were once performed by using the predefined independent variables such as PS, T, and NGF; where these parameters were selected as the optimization parameters due to their influences on fast pyrolysis process [10]. The process response (BOY) fit to a second-order model in order to correlate the process response to the independent variables. The general form of the second-degree polynomial equation is expressed as in Eq. (1):

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

where y is the predicted process response; β_0 , β_i , β_{ii} , and β_{ij} are the regression coefficients for the constant, linear, quadratic, and interaction terms, respectively. The terms x_i and x_j are the coded independent factors. The last step is checking the adequacy of the model. One of the methods to achieve this aim is testing the lack-of-fit. The lack-of-fit is a measure of a model failure in representing the experimental data.

The trial version of the Design Expert® (version 8.7.0.1) software (Stat Ease, USA) was used for the design and statistical analysis of the fast pyrolysis process parameters. Thirty (30) experiments were designed by RSM with the CCD for three independent variables (Table 2). Each experiment was repeated twice to check the accuracy of the results. Three levels of -1 , 0 , 1 were used to develop the experimental design.

2.3. Fast pyrolysis experiments

Fast pyrolysis (drop-tube reactor) system used in this study consists of about 10 to 15 cm of glass wool placed into the quartz glass reactor (110 cm long and 2.5 cm in diameter) to retain biomass (Fig. 1). The ready-to-use reactor was hooked to the system with bolts. The reactor was heated from room temperature to the desired temperature through a furnace. Then 15 g of biomass sample is poured into the feed system equipped with a valve and the carrier gas opened to take out oxygen contained in biomass. After that, nitrogen gas heated to 150 °C was introduced to the system in order to remove oxygen inside the reactor. When the desired temperature is reached, the valve at the bottom of the feed system was opened to suddenly drop biomass sample into the reactor. As soon as reaction started pyrolysis vapor was evacuated to the condenser containing a mixture of liquid nitrogen and acetone (~ 25 °C). Thus, condensable gases were recovered in the condenser which had been previously weighed (condenser before reaction); and non-condensable gases were removed from the system through a pipe attached to the condenser. The feed valve was opened in the last position and then closed again as soon as the biomass passes into the system to prevent steam rising due to heat. After 5 min duration of each reaction the condenser containing bio-oil was weighed (condenser after reaction) and then placed in hot water to facilitate its melting. Bio-oil recovered in a sealed tube was placed in refrigerator to avoid reactions. The amount of bio-oil (g) was calculated as follows:

Bio-oil (g) = (Condenser weight after reaction) - (Condenser weight before reaction) (2)

Table 1
Biomass characterization.

Analysis (air-dry basis)	Pearl Millet	Sida cordifolia
Proximate Analysis (mass %)		
Moisture	3.61 ± 0.06	6.22 ± 0.04
Ash	34.51 ± 5.12	10.31 ± 1.15
Volatile matters	61.29 ± 2.46	65.15 ± 0.59
Fixed carbon ^a	0.59 ± 5.16	18.32 ± 1.62
Ultimate Analysis (mass %)		
Carbon	43.66	41.38
Hydrogen	6.30	6.44
Oxygen ^a	49.54	50.89
Nitrogen	0.45	1.15
Sulphur	0.06	0.14
Heating value (MJ kg ⁻¹)	17.53	16.38
Components Analysis		
Cellulose	48.93 ± 1.35	49.17 ± 1.92
Hemicellulose ^a	3.16 ± 0.80	21.91 ± 2.05
Lignin	15.75 ± 0.40	12.04 ± 0.40
Extractives	4.26 ± 0.80	6.25 ± 0.12

^a Calculated by difference.

Table 2
Experimental range and levels of the independent variables.

Symbol	Variable	Lowest Level (-1)	Highest Level (+1)
A	particle size (mm)	0.5	1.5
B	temperature (°C)	400	600
C	nitrogen gas flowrate (mL min ⁻¹)	300	700

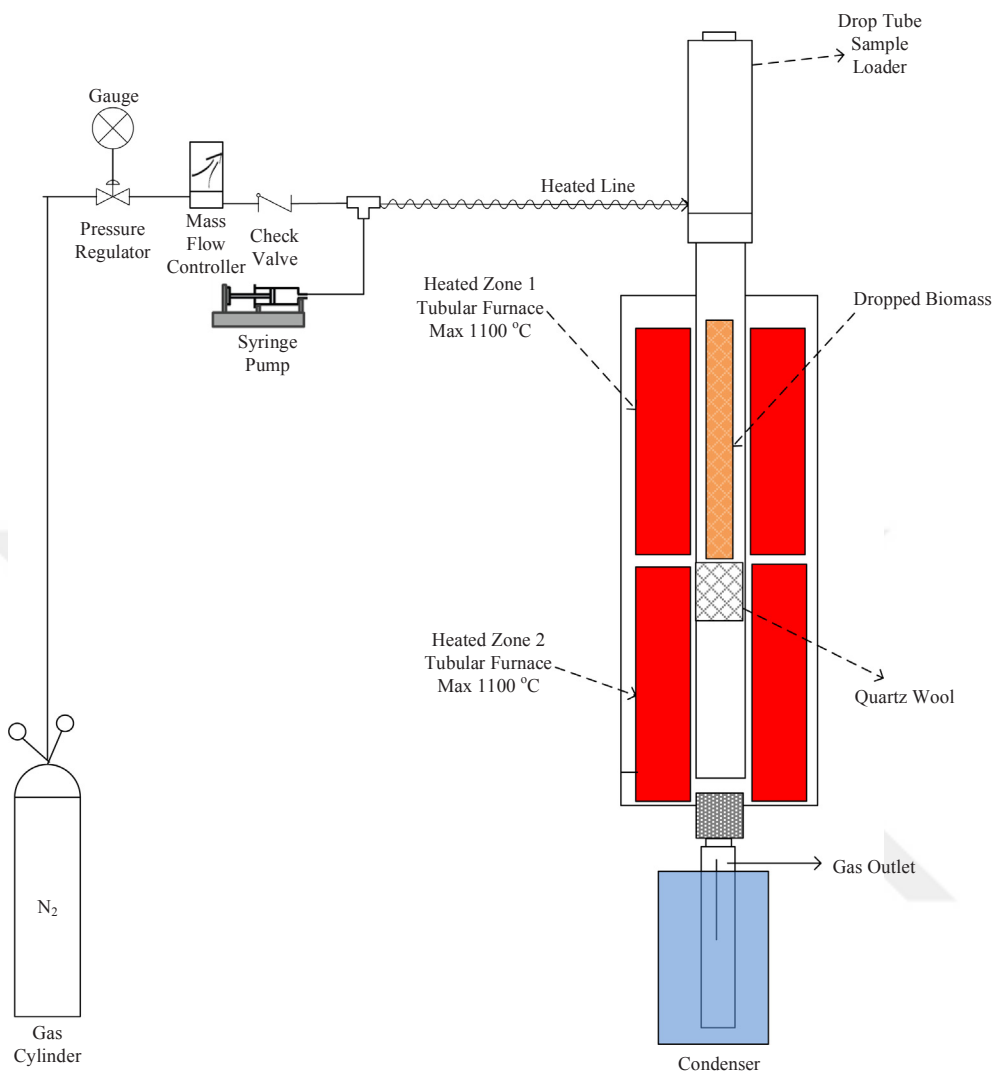


Fig. 1. Schematic diagram of fast pyrolysis experimental system.

2.4. Bio-oil characterization

Bio-oil samples produced during fast pyrolysis of PM and Sida at optimum process conditions were characterized with elemental and GC–MS analyses. Elemental analysis was performed by using a CHNS-932 (LECO) Elemental Analyzer. The weight percents of C, H, N, and S in sample were detected simultaneously, and then the weight percent of O was determined by difference. High heating value (HHV) was calculated from the results of ultimate analysis. GC–MS analysis was performed by using Perkin Elmer Clarus 600/680 analyzer. GC–MS instrument was set at 40 °C for 1.0 min with total experimental time of 30 min. T increased up to 300 °C at a heating rate of 10 °C min⁻¹. Elite 5 MS column (0.250 µm diameter and 30 m length) was used to identify bio-oil constituents. Bio-oil was diluted with dichloromethane (DCM HPLC grade), and 1.0 µL of this diluted sample was then injected into the column. Helium was used as the carrier gas at a flowrate of 0.6 mL min⁻¹. MS spectra were collected at different retention times and further analysed using the NIST MS library as reference.

3. Results and discussion

3.1. Fast pyrolysis experiments

As given in Fig. 2a, the maximum BOY was obtained as 6.79 g (45.26%) for PM when fast pyrolysis was applied with the PS of

1.5 mm, NGF of 700 mL min⁻¹, and T of 400 °C. This result was lower than that reported by Dhanavath et al. [6] from pyrolysis of neem press seed cake as 52.1%. For the PS of 0.5 mm, it can be seen from the Fig. 2a that BOY decreased with increasing T. The minimum BOY of 4.75 g (31.66%) was found at the PS of 0.5 mm, T of 600 °C, and NGF of 300 mL min⁻¹, lower than that reported by Mohammed et al. [36] as 36.49% from fast pyrolysis of bambara groundnut at T of 600 °C.

During fast pyrolysis of Sida the maximum BOY of 7.13 g (47.53%) was reached at the PS of 1.5 mm, T of 400 °C, and NGF of 300 mL min⁻¹. This result was higher than that reported by Crespo et al. [5] as 32.90% from fast pyrolysis of *Acacia mangium*. It can be seen that for the same T, BOY increased with increasing PS. The lowest BOY was obtained at the PS of 0.5 mm, T of 600 °C, and NGF of 300 mL min⁻¹.

3.2. Central composite design and statistical analysis of Bio-oil models

3.2.1. Fast pyrolysis of Pearl Millet

The process response was selected as the maximization of BOY. The relationships between the independent variables (PS, T, and NGF) and process response (BOY) for PM and Sida were obtained by analysing regression models. The cubic model was found to fit very well for fast pyrolysis of PM with the regression coefficient (R^2) of 0.9925 and adjusted R^2 of 0.9859. The cubic model for BOY of PM in terms of coded factors is represented as Eq. (3):

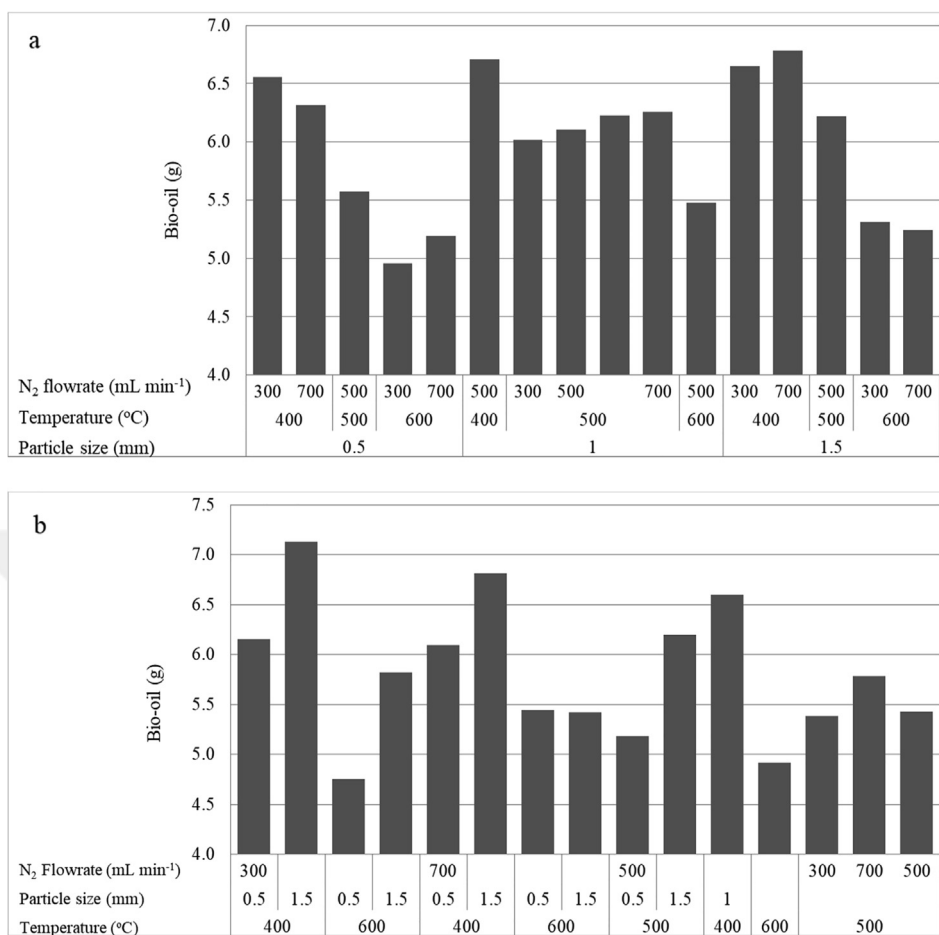


Fig. 2. Central composite design matrix for process optimization of PM (a) and Sida (b).

$$Y_{\text{bio-oil}} = +6.10 + 0.33 A - 0.62 B + 0.11 C - 0.073AB - 0.034AC + 0.076BC - 0.20A^2 - 8.726 \times 10^{-004}B^2 + 0.027C^2 - 0.044ABC - 0.14A^2 B - 0.14A^2 C - 0.25AB^2 + 0.10AC^2 \quad (3)$$

where $y_{\text{bio-oil}}$ is the yield of bio-oil (g), A is the PS (mm), B is the T (°C), and C is the NGF (mL min⁻¹). The effect of synergy and antagonism are respectively shown by the positive and negative signs of the equation.

ANOVA results of the cubic models are tabulated in Table 3 for the BOY from fast pyrolysis of PM. The approval of any model depends on the Fischer test value (F-value) and probability value (p-value). A higher F-value describes the greater reliability of the model whereas lower p-value indicates the higher significance of the model [21]. Thus, the statistical significance of effects was analysed by F-test with a 95% confidence level and the ANOVA for the cubic model as given in Table 3.

The F-value of 151.12 indicated that the model was significant. There is only a 0.01% chance that a “Model F-value” this large could occur due to noise. “P-value > F” values were also used to check the significance of the corresponding coefficients. P-value < 0.0500 indicates that the corresponding model term is significant. The ANOVA cubic regression model indicated that the model was significant for the bio-oil production with P-value < 0.0001 of the F test. The analysis revealed that the linear terms which were parameters such as PS (A), T (B), and NGF (C) were significant model terms. AB, BC, A², A²B, and A²C terms with P-value < 0.0500 were also significant model terms. These show interactions between different linear parameters in the production of bio-oil. It was found that the PS and T with F-value of 63.80 and 228.45 respectively were more determinant than the NGF

with F-value of 6.98. The lack of fit is supposed to be not significant for a good and perfect model fitting. The “Lack of Fit F-value” of 0.051 was not significant relative to the pure error. There is a 82.41% chance that a “Lack of Fit F-value” this large could occur due to noise. The coefficient of determination (R²) of 0.9925 and the predicted R² of 0.9665 were in reasonable agreement with the adjusted R² of 0.9859, which were obtained due to the high precision and reliability of different experimental runs. Since a low value of CV (< 10%) describes higher reliability and good reproducibility of the regression model [36], low CV of 1.35% in this study indicated higher reliability. “Adeq Precision” indicates the signal to noise ratio which is desirable when greater than 4. In this study the ratio of 40.378 indicated an adequate signal. Therefore, the cubic model can be used to navigate the design space.

3.2.2. Fast pyrolysis of *Sida cordifolia*

For fast pyrolysis of Sida, the quadratic model fit very well to the experimental data with the R² of 0.9530 and the adjusted R² of 0.9000. The experimental results of fast pyrolysis of Sida are presented in Fig. 1b. The quadratic model for BOY in terms of coded factors is represented as Eq. (4):

$$Y_{\text{bio-oil}} = +5.49 + 0.35 A - 0.61 B + 0.053 C - 0.045AB - 0.14AC + 0.057BC + 0.14A^2 + 0.21B^2 + 0.096C^2 \quad (4)$$

where the terms of Eq. (4) were defined in Eq. (3).

ANOVA was also used to evaluate the adaptability of the quadratic model and the results are given in Table 4. The model F-value of 18.01 implied that the model was significant. There is only a 0.02% chance that a “Model F-Value” this large could occur due to noise. In this study PS (A) and T (B) were found to be the significant model terms. P-value

Table 3
ANOVA for cubic model of PM.

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	P-value > F	Remark
Model	14.01	14	1.00	151.12	< 0.0001	significant
A - Particle size	0.42	1	0.42	63.80	< 0.0001	significant
B - Temperature	1.51	1	1.51	228.45	< 0.0001	significant
C - Nitrogen gas flowrate	0.046	1	0.046	6.98	0.0178	significant
AB	0.076	1	0.076	11.46	0.0038	significant
AC	0.017	1	0.017	2.53	0.1316	
BC	0.081	1	0.081	12.26	0.0030	significant
A ²	0.20	1	0.20	29.56	< 0.0001	significant
B ²	3.88x10 ⁻⁶	1	3.88x10 ⁻⁶	5.87x10 ⁻⁴	0.9810	
C ²	3.62x10 ⁻³	1	3.62x10 ⁻³	0.55	0.4705	
ABC	0.028	1	0.028	4.25	0.0560	
A ² B	0.059	1	0.059	8.98	0.0085	significant
A ² C	0.063	1	0.063	9.48	0.0072	significant
AB ²	0.029	1	0.029	4.44	0.0512	
AC ²	6.46x10 ⁻³	1	6.46x10 ⁻³	0.98	0.3381	
Residual	0.11	16	6.62x10 ⁻³			
Lack of Fit	3.60x10 ⁻⁴	1	3.60x10 ⁻⁴	0.051	0.8241	not significant
Pure Error	0.11	15	7.04x10 ⁻³			
Cor Total	14.12	30				
Std. Dev.	0.081		R-Squared	0.9925		
Mean	6.03		Adj R-Squared	0.9859		
CV %	1.35		Pred R-Squared	0.9665		
PRESS	0.47		Adeq Precision	40.378		

greater than 0.0500 indicates that the model terms are not significant. However, p-value of NGF (C) of 0.4709 showed that NGF alone was not statistically significant in terms of bio-oil production according to the model.

The “Lack of Fit F-value” of 16.07 implies there is a 5.97% chance that a “Lack of Fit F-value” this large could occur due to noise. Since the lack of fit is not significant, the model can be used. The R² indicated that 95.30% of the total variables and model results could be explained by the proposed model. In addition, the adjusted R² of 0.9000 which was close to the R² indicated that it was not necessary to add additional terms to the model. “Adeq Precision” value of 13.650 indicates an adequate signal. Thus, the quadratic model can be used to navigate the design space.

3.3. Effects of process parameters on Bio-oil yield

Numerical optimization was applied in order to optimize the BOY during fast pyrolysis of PM and Sida. RSM allows to visualize 3-dimensional plot (3D), illustrating the process response according to two parameters but keeping the other parameters constant. The 3D plots of different interactions such as PS and T, PS and NGF, and T and NGF are

presented in Fig. 3 for PM and Fig. 4 for Sida. Fig. 5.

Generally, at constant T and PS, the BOY decreased with increasing NGF. At constant T and NGF, the BOY increased with the PS. However, with a constant PS, the increase in NGF had no effect on the BOY. At constant PS and NGF, the BOY decreased with increasing T. On the other hand, at a constant T, the increase in NGF had no effect on the BOY.

3.3.1. Effect of particle size on Bio-oil yield

Roy and Dias [42] reported that the yields of biochar, bio-oil, and producer gases during fast pyrolysis are affected by the feedstock PS. In this study the PS with a large F-value of 63.80 was one of the most significant terms of the model for PM. It was found that the larger the PS was, the higher the BOY was. Demirbas and Balat [15] reported that the BOY between 40 and 75% could be obtained from fast pyrolysis of biomass. In this study the maximum BOY of 6.79 g (45.27%) obtained at the PS of 1.5 mm, T of 400 °C, and NGF of 700 mL min⁻¹ was in agreement with the literature [15]. Similar results were also reported by Abnisa et al. [2] with the maximum BOY of 45.7% from pyrolysis of palm shell at the PS of 1.50 mm. Charusiri and Numcharoenpinij [12] reported the maximum BOY of 44.78% from brown salwood residues.

Table 4
ANOVA for quadratic model of Sida.

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	P-value > F	Remark
Model	8.43	9	0.94	18.01	0.0002	significant
A - Particle size	1.32	1	1.32	25.33	0.0010	significant
B - Temperature	4.12	1	4.12	79.16	< 0.0001	significant
C - Nitrogen gas flowrate	0.030	1	0.030	0.57	0.4709	
AB	0.018	1	0.018	0.35	0.5709	
AC	0.17	1	0.17	3.34	0.1050	
BC	0.027	1	0.027	0.52	0.4897	
A ²	0.053	1	0.053	1.03	0.3405	
B ²	0.12	1	0.12	2.25	0.1720	
C ²	0.025	1	0.025	0.49	0.5054	
Residual	0.42	8	0.052			
Lack of Fit	0.41	6	0.068	16.07	0.0597	not significant
Pure Error	8.45x10 ⁻³	2	4.23x10 ⁻³			
Cor Total	8.84	17				
Std. Dev.	0.23		R-Squared	0.9530		
Mean	5.90		Adj R-Squared	0.9000		
CV %	3.86		Pred R-Squared	0.5255		
PRESS	4.20		Adeq Precision	13.650		

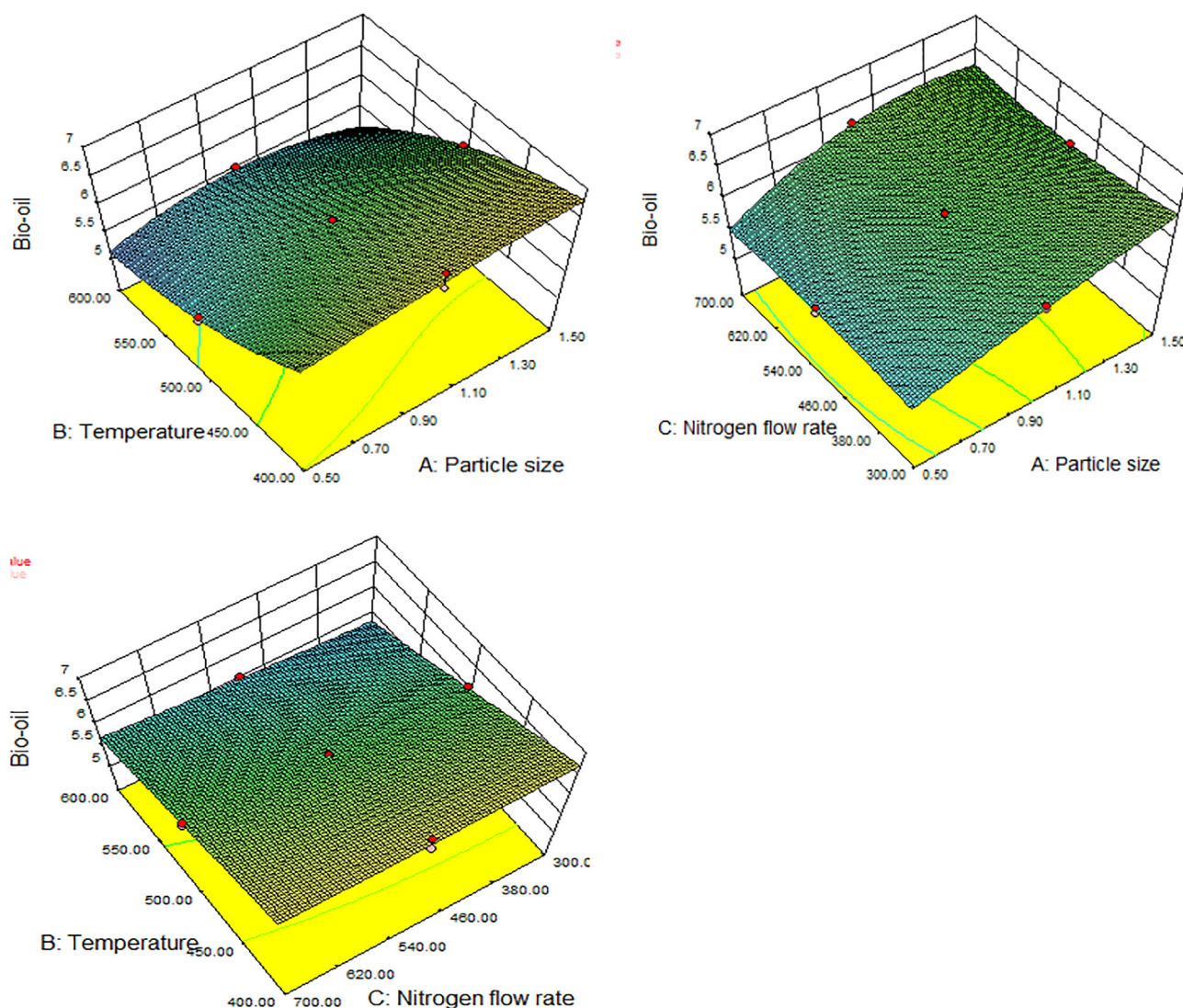


Fig. 3. The 3D response surface plots showing the effects of T and PS, NGF and PS, and T and NGF on fast pyrolysis of PM.

At the constant PS of 1 mm, the BOY of PM increased with the NGF (Fig. 3). The highest BOY of 6.71 g (44.73%) was obtained at the T of 400 °C and 500 mL min⁻¹ for the PS of 1 mm, which was very close to the maximum BOY found in this study as 45.27%. At the PS of 0.5 mm, the BOY of 6.55 g (43.67%) was reached at the T of 400 °C and NGF of 300 mL min⁻¹. The BOY decreased with the simultaneous increase in T and NGF. At the PS of 1.5 mm, where the maximum BOY was obtained, it was found that the yield decreased with the increase in T (Fig. 3). Thus, it was clear that the interaction between PS and T was significant and effective in the bio-oil production from fast pyrolysis of PM. Indeed AB was a significant term of the model with the F-value of 11.46 and p-value of 0.0038. Hossain and Davies [22] reported that PS and NGF were significant factors for pyrolysis products such as biochar, bio-oil, and non-condensable gases. However, in this study, the interaction between PS and NGF (Fig. 3) with the F-value of 2.53 and p-value of 0.1316 was not a significant term of the model, and therefore, it had a very little influence on the BOY. It means that these factors impact the BOY separately.

During fast pyrolysis of Sida, the BOY increased with the PS. The maximum BOY of 7.13 g (47.53%) was reached at the PS of 1.5 mm, T of 400 °C, and NGF of 300 mL min⁻¹. This result was comparable to that reported by Hu et al. [8], where the maximum BOY was 48.8%. At a constant PS, the BOY increased with the simultaneous drop in T and NGF. The interaction between PS and T in a constant NGF (Fig. 4)

showed that when T and NGF were constant, the increase in PS lead to the increase in the BOY. When NGF was constant as 500 mL min⁻¹, the BOY increased as PS increased and T decreased. At the NGF of 500 mL min⁻¹ and T of 400 °C, the maximum BOY of 6.60 g was achieved at the PS of 1.0 mm which was higher than 6.20 g obtained at the T of 500 °C, NGF of 500 mL min⁻¹, and PS of 1.50 mm. This showed that when the T and PS increased simultaneously, the BOY decreased. At the T of 500 °C and PS of 1.0 mm, the BOY increased with NGF (Fig. 4). At a constant T and NGF, the maximum BOY was reached at the PS of 1.5 mm which confirmed the dependence of the BOY on PS. The minimum BOY of 4.75 g was reached at the PS of 0.5 mm, T of 600 °C, and NGF of 300 mL min⁻¹. In general, there is a relation between PS and heat transfer across the particle diameter, a larger PS causes a low rate of heat transfer, resulting in reduced BOY, while smaller PS uniformly heats up and optimize the residence time [24,23].

3.3.2. Effect of temperature on Bio-oil yield

The surface plots (Fig. 3) display the interaction between T and PS and between T and NGF. T with the F-value of 228.45 and p-value of 0.0001 was a significant term of the model and remains decisive in the production of bio-oil from fast pyrolysis of PM. In general, the higher the T was, the lower the BOY was. The BOY increases with T till the optimum T then decreases due to the secondary reactions which lead with increasing gas yield [3]. In this study the optimum T was found as

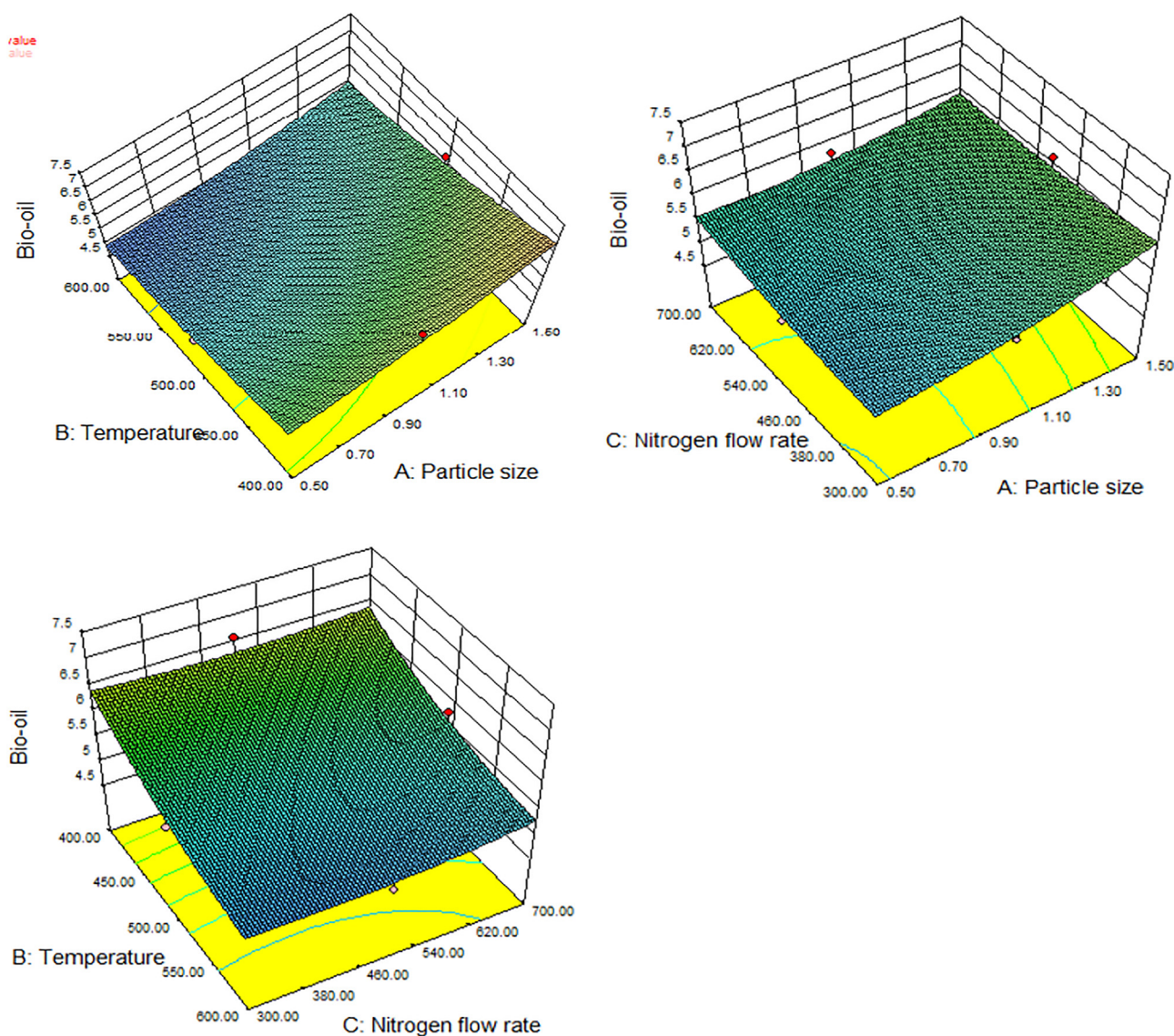


Fig. 4. The 3D response surface plots showing the effects of T and PS, NGF and PS, and T and NGF on fast pyrolysis of Sida.

400 °C. At the PS of 1 mm, the maximum BOY was obtained at the T of 400 °C and NGF of 500 mL min⁻¹. At the T of 400 °C, the BOY increased while PS increased whereas NGF decreased except for the maximum BOY. The interaction between PS and T (AB) was a significant term with the F-value of 11.46 and p-value of 0.0038. These two terms influenced the BOY inversely. Indeed, for a constant NGF, the BOY was proportional to the increase of PS and the drop in T. The interaction between T and NGF (BC) was one of the significant terms of the model with the F-value of 12.26. The increase of these two variables coincided with the decrease in the BOY.

In fast pyrolysis of Sida, the BOY decreased with increasing T. The decrease in BOY at high T may be attributed to the secondary reaction, which becomes dominant with the rise in the pyrolysis T [33]. The maximum BOY was reached at the minimum T of 400 °C. At a constant T, the increase in PS and decrease in NGF resulted in the increase in the BOY. When T and PS were constant, it was found that the BOY increased with the decrease of NGF for the PS of 1.5 and 0.5 mm and decreased with the NGF for the PS of 1.0 mm. For the same value of NGF, the BOY increased with the drop in T. On the other hand, when PS was constant, the increase in T lowered the BOY. At a constant T, the BOY increased with PS for the same NGF. Higher BOY is obtained at the T range of 450–550 °C, but these values change with biomass and other

variables in the process [39,46]. The increase in T has a positive effect on BOY, but at very high T the opposite effect is valid because there is secondary cracking of the volatiles at very high temperatures, resulting in a higher gas yield [24].

3.3.3. Effect of nitrogen gas flowrate on Bio-oil yield

NGF and PS are significant factors on fast pyrolysis products. Nitrogen is used in the process as a carrier gas to facilitate the transportation of pyrolysis gases and avoid the secondary reactions [22]. When nitrogen passes through process and then reduces the residence times of pyrolysis vapors, nitrogen flow prevents repolymerization of vapors and maximizes BOY [45]. To stop secondary reactions occurring in hot vapors rapid quenching of pyrolysis vapors is necessary [34]. However, Akhtar and Amin [4] reported that BOY is not influenced by NGF, then NGF can be considered as a secondary parameter during fast pyrolysis. In this study NGF with the F-value of 6.98 and p-value of 0.0178 was a significant term of the model. Thus, with the PS of 1 mm and constant T of 500 °C, the BOY from fast pyrolysis of PM increased with NGF. The interaction between PS and NGF remained a non-significant term of the model with a p-value greater than 0.0500, and therefore did not affect the BOY. On the other hand, the interaction between T and NGF influenced the BOY as one of the significant terms

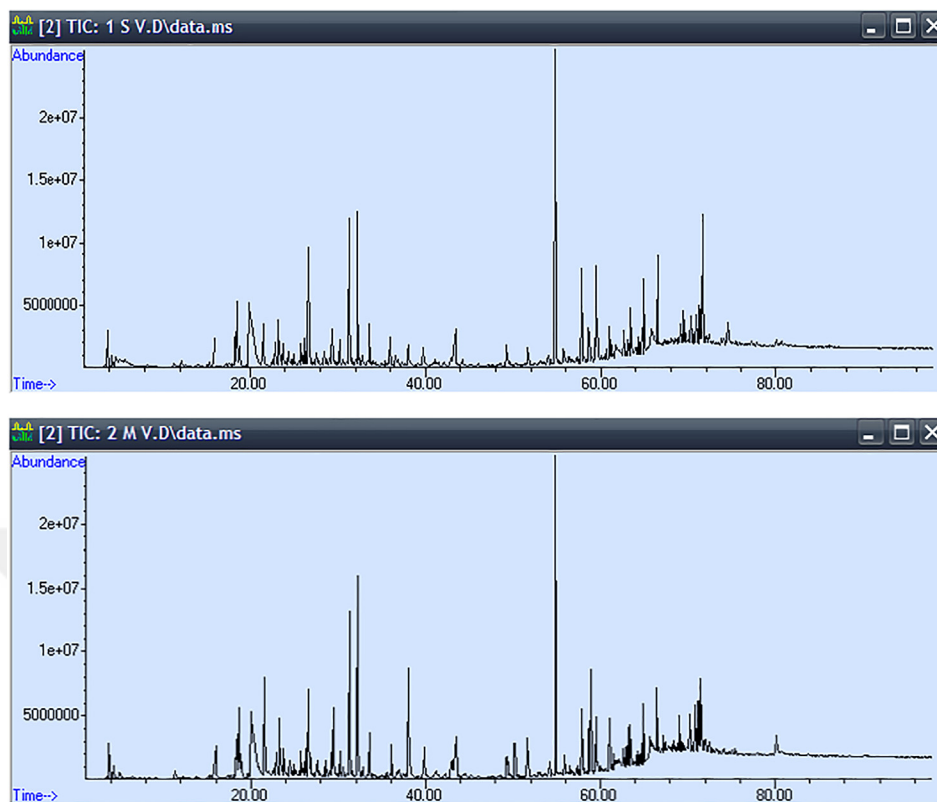


Fig. 5. GC-MS chromatograms of bio-oil obtained from fast pyrolysis of PM (a) and Sida (b).

of the model. At the NGF of 700 mL min^{-1} , the BOY increased with the decrease of T and the BOY increased with PS for the same T. In general the BOY increased with the drop in T, the increase in PS and decrease in NGF with the exception of the optimum NGF. The simultaneous interaction of the three parameters (ABC) was not significant. However, the interactions A^2B and A^2C were significant terms of the model while AB^2 , AC^2 were not significant. The global results showed that that the BOYs from fast pyrolysis of PM was a function of PS. Similar results were reported by Hossain and Davies [22] in a review of pyrolysis liquid and gases.

NGF with the F-value of 0.57 and p-value of 0.4709 was a non-significant term of the model of Sida. It was the same for AC and BC (Fig. 4) interactions respectively, representing the interactions between PS and NGF and between T and NGF. However, at constant PS and T, the BOY showed some changes with NGF. For the PS of 1.5 mm the smallest BOY of 5.42 g was obtained at the T of 600°C and NGF of 700 mL min^{-1} . The maximum BOY was reached at the NGF of 300 mL min^{-1} , it can be said that the BOY increased with the decrease of NGF.

3.4. Optimization by response surface methodology

Fast pyrolysis process parameters that resulted in the maximum BOY were optimized by evaluating the mathematical models by using RSM. The cubic model was used to predict the maximum BOY from fast pyrolysis of PM. NGF had the range between 300- and 700 mL min^{-1} before the beginning of optimization, but the range changed as $200\text{--}700 \text{ mL min}^{-1}$ during the optimization process as prescribed by the Design expert software. The PS of 1.5 mm, T of 400°C , and NGF of 200 mL min^{-1} were found as the optimum parameters. The maximum BOY of 7.24 g (48.27%) was 0.03% lower than that of the model (7.29 g). Validation experiments were carried out at these optimum conditions to verify the accuracy of the model proposed.

In fast pyrolysis of Sida, the inverse relationship was observed

between the BOY and NGF, that was why the range between 200 and 700 mL min^{-1} was chosen for the optimization. The maximum BOY of 7.20 g (48%) was obtained at the PS of 1.5 mm, T of 400°C , and NGF of 200 mL min^{-1} . In the validation experiments, the BOY was 0.005% lower than the predicted 7.27 g (48.46%), which confirmed that the model fit well to the experimental data.

3.5. Bio-oil characterization

3.5.1. Elemental analysis

The results of elemental analysis of bio-oil obtained at the optimum condition of fast pyrolysis of PM and Sida are given in Table 5. Typical carbon content of pyrolysis oil was reported to change between 54 and 58% dry basis [37]. In this study, carbon content of bio-oil from fast pyrolysis of PM (63.73%) exceeded this range while bio-oil from Sida had carbon content near this range. Bio-oil obtained from both PM and Sida had hydrogen content of 3.74 and 2.89% respectively, which were lower than that of typical bio-oil reported in the literature [40]. Oxygen content is one of the most important properties of bio-oil due to its negative effect on HHV. Typical bio-oil has an oxygen content that varies between 35 and 40% by weight [37]. Oxygen content of bio-oil from fast pyrolysis of Sida exceeded this range while that of PM did not reach it. The presence of N and S in bio-oil is viewed as a negative occurrence since they produce NOx and SOx when combusted [40]. Both N and S contents of bio-oil are strongly dependant on N and S contents of biomass. Bio-oil samples of PM and Sida presented low N

Table 5
Elemental analysis of bio-oil produced from fast pyrolysis of PM and Sida.

Sample	% C	H	O	N	S	HHV (MJ kg ⁻¹)
Pearl Millet	63.73	3.74	31.63	0.77	0.12	23.38
<i>Sida cordifolia</i>	52.19	2.89	43.12	1.72	0.08	17.15

Table 6
Major chemical compounds in bio-oil samples identified by GC–MS.

Compounds	Area (%)	
	Pearl Millet	Sida cordofolia
1,1-Dimethyl-2-Oxohydrazine	1.20	–
1,2-Benzenediol	3.11	5.92
1,2-Benzenediol, 3-methoxy-	1.14	1.63
1,2-Cyclopentanedione, 3-methyl-	–	3.64
1,4,7,10,13,16,19-heptaoxacyclohenicosane	1.00	–
1,4,7,10,13,16-Hexaoxacycloicosane – 18,19-Diol	–	5.71
1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecane	1.00	–
1,4-Benzenediol, 2-Methyl-	1.61	–
18,18'-Bi-1,4,7,10,13,16-hexaoxacyclononadecane	3.05	–
1H-Tetrazole, 1-ethyl-5-phenyl-	1.25	–
1-Hydroxy-2-butanone	4.10	3.09
2- Uran carboxy aldehyde	–	1.31
2(5H)-Furanone	–	1.56
2(5 h)-Furanone, 5-Methyl-	3.12	–
2,5-Cyclohexadiene-1,4-Dione, 2-(Methoxymethyl)-3,5-Dimethyl-	–	2.34
2,6-Dimethoxyphenol	5.52	6.04
2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-	–	1.14
2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-	4.07	–
2-Cyclopenten-1-one, 3-ethyl-2-hydroxy	1.36	1.65
2H-Pyran-2,4(3 h)-Dione, 3-Acetyl-6-Methyl-	–	2.28
2-Methoxy-4-vinylphenol	1.06	–
2-Pentanone, 1-(2,4,6-trihydroxyphenyl)	–	10.32
2-Tert-Butyl-4-(Hydroxymethyl)-5-Formylfuran	–	2.35
3,4-dimethylcyclohexan-1-ol	–	3.26
3-pyridinecarbonitrile, 1-ethyl-1	3.03	–
4,11-Dioxo-3,5-Dimethyltetraclou Ndecane Cage Compound	2.08	–
4-Chloro-3-methoxy-1H-2-benzopyran-1-one-	3.46	–
4-Vinylphenol	3.84	–
5-Hydroxy-methyl-dihydro-furan-2-one	1.62	–
5-Hydroxymethyl-dihydrofuran-2-one	–	1.54
5-Tert-Butylpyrogallol	1.35	–
8-Methylspiro (5.5) Undecan-2-One	1.72	1.74
9-Octadecenoic acid, (E)	–	3.48
Acetic Acid	7.04	7.73
Benzaldehyde, 4-hydroxy-3,5-dimethoxy	2.30	–
Butanoic acid	1.02	1.00
Furan, 2-Butyltetrahydro-	1.15	–
Furan, tetrahydro-2-(methoxymethyl)	–	1.15
Furfural	2.90	–
Furfuryl alcohol	2.65	2.44
Guaiacol	4.28	3.28
n-Hexadecanoic acid	–	2.63
Octaethylene glycol	–	1.00
Octane, 3-Methyl-	–	2.30
Phenol	3.71	1.01
Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl) -	4.41	–
Phenol, 2-methoxy-4-methyl-	1.00	1.12
Phenol, 4-(2-aminoethyl)-	2.79	–
Phenol, 4-ethyl-	1.11	–
Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-	1.07	1.00
Propanoic acid	4.91	–
Pyrrolidin-2-one, 1,5-dihydro-3,4- dimethyl-5-(1-piperidyl)-	–	1.00
Thiirane, Methyl-	1.20	–
Tricyclo[6.3.0.0(2,6)]undecan-10-one ne, 3-[(2-methoxyethoxy)methoxy]-2-methyl-	1.06	–
Trimethylamine	2.23	2.23
Urea, methyl-	–	1.02

and S contents. However, bio-oil from Sida contained more N and less S than that from PM. HHV of both bio-oil samples were found as 23.38 and 17.15 MJ kg⁻¹ respectively for PM and Sida. These values were lower than that of conventional fuel oils with HHV typically between 42 and 44 MJ kg⁻¹ [2]. However, HHV of bio-oil from PM (23.38 MJ kg⁻¹) agreed with that reported by Kadlimatti et al. [26] for bio-oil as 23.94 MJ kg⁻¹. It was higher than that of the traditional bio-oil reported as around 17 MJ kg⁻¹ while that of bio-oil from Sida (17.15 MJ kg⁻¹) agreed with the literature [37]. HHV of bio-oil from

both biomasses was lower than that reported by Kraiem et al. [30] for bio-oil from waste frying oil.

3.5.1.1. GC–MS analysis of Bio-oil. GC–MS analysis of bio-oil produced from fast pyrolysis of PM indicated a great number of chemical compounds (Table 6). The spectrums obtained during GC–MS analysis are presented in Fig. 4a and b. As reported in literature, bio-oil from pyrolysis of biomass contains more than 300 compounds [32]. Due to this great number of chemicals detected in bio-oil samples, in this study only compounds with the peak area greater than 1% were considered, those with lower peak areas were not examined. Thus, phenolic and acidic compounds with 18.99 and 10.96% respectively were the most represented functional groups. Among phenolic compounds, 2,6-dimethoxyphenol with 5.52% was the most important, while acetic acid (7.04%) and propanoic acid (4.91%) were the most present acidic compounds. The other compounds such as benzene (5.86%), furfural (5.55%), guaiacol (4.28%), 2-dyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl- (4.07%), trimethylamine (2.23%) were also present. The presence of phenol, hydroxyl, carboxylic acid, and amine in soda lignin of PM had already been reported in the literature [41]. Camelo et al. [11] reported the presence of acid, phenol, alkene, alcohol, ketone, aromatic phenyl, and the other compounds in bio-oil sample obtained from pyrolysis of hybrid PM × Napier grass.

GC–MS analysis of bio-oil obtained from fast pyrolysis of Sida detected some similar compounds compared to that obtained from PM. However, the phenolic compounds (9.18%) were lower and acidic compounds (14.84%) and benzene higher in bio-oil from Sida compared to that of PM. The higher content of carboxylic acids can be attributed to the higher contents of fatty acids in the raw sample [29]. The 2-pentanone, 1-(2,4,6-trihydroxyphenyl) with 10.32% was the major compound present in bio-oil from Sida. The other compounds such as 1,4,7,10,13,16-hexaoxacycloicosane – 18,19-diol (5.71%), guaiacol (3.28%), and urea (1.02%) were also present in bio-oil from Sida. The presence of hexacosanoic acids, 6-phenyl ethyl amine, carboxylated tryptamines, and fatty acids in leave of Sida was reported in the literature [25]. Katagi et al. [27] also reported the presence of oleic acid in extractives of Sida.

4. Conclusions

In this study the CCD by using RSM was used to optimize the BOY from fast pyrolysis of PM and Sida. PS, T, and NGF were selected as independent variables. Generally, all independent variables were determined as significant factors in the model for the production of bio-oil. The large PS, low T and NGF were determined as important parameters for obtaining high BOY from fast pyrolysis of PM and Sida. Especially, low NGF resulted in the slow transportation of pyrolysis vapors in the reactor, leading to the secondary reactions. The cubic and quadratic models were found to fit very well the experimental data. At the PS of 1.5 mm, T of 400 °C, and NGF of 200 mL min⁻¹; the maximum BOYs of 48.27 and 48% were obtained from fast pyrolysis of PM and Sida, respectively. Bio-oil samples obtained at these optimum conditions were characterized by using elemental and GC–MS analyses. The results showed that bio-oil produced from both biomasses contained a large number of chemical compounds such as phenols, alcohols, acids, and others. Thus, PM and Sida can be used to produce fuels and value-added chemicals through fast pyrolysis.

CRedit authorship contribution statement

Zakari Boubacar Laougé: Conceptualization, Data curation, Formal analysis, Investigation, Methodology, Validation, Visualization, Writing - original draft. **Aslı Seyhan Çığgın:** Resources, Data curation, Software, Validation, Writing - review & editing. **Hasan Merdun:** Funding acquisition, Investigation, Project administration, Resources, Software, Supervision, Validation, Writing - review & editing.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgments

This study has been financially supported by the Scientific Research Project Commission of Akdeniz University in Turkey with the project number of FDK-2019-4430.

References

- [1] Abas FZ, Ani FN, Zakaria ZA. Microwave-assisted production of optimized pyrolysis liquid oil from oil palm fiber. *J Cleaner Prod* 2018;182:404–13.
- [2] Abnisa F, Wan Daud WMA, Sahu JN. Optimization and characterization studies on bio-oil production from palm shell by pyrolysis using response surface methodology. *Biomass Bioenergy* 2011;35(8):3604–16. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe>.
- [3] Açıkalın K, Karaca F, Bolat E. Pyrolysis of pistachio shell: Effects of pyrolysis conditions and analysis of products. *Fuel* 2012;95:169–77. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.09.037>.
- [4] Akhtar J, Amin NS. A review on operating parameters for optimum liquid oil yield in biomass pyrolysis. *Renew Sustain Energy Rev* 2012;16:5101–9.
- [5] Crespo YA, Naranjo RA, Quitana YG, Sanchez CG, Sanchez EMS. Optimisation and characterisation of bio-oil produced by *Acacia mangium* Willd wood pyrolysis. *Wood Sci Technol* 2017;51:1155–71.
- [6] Dhanavath KN, Bankupalli S, Sugali CS, Perupogu V, Nandury SV, Bhargava S, et al. Optimization of process parameters for slow pyrolysis of neem press seed cake for liquid and char production. *J Environ Chem Eng* 2019;7:102905.
- [7] Hossain A, Ganesan M, Jewaratnam, P., J., Chinnna, K. 2017, Optimization of process parameters for microwave pyrolysis of oil palm fiber (OPF) for hydrogen and biochar production, *Energy Conversion and Management*, 133, 349–362. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.10.046>.
- [8] Hu G, Li J, Zhang X, Li Y. Investigation of waste biomass co-pyrolysis with petroleum sludge using a response surface methodology. *J Environ Manage* 2017;192:234–42.
- [9] Basu, P. 2010, *Biomass Gasification and Pyrolysis, Handbook*. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-374988-8.00001-5>.
- [10] Bridgewater AV. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass Bioenergy* 2012;38:68–94. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.01.048>.
- [11] Camelo A, Genuino DA, Magliano AL, Capareda SC, Paes JL, Owkumsirisakul J. Pyrolysis of Pearl Millet and Napier Grass Hybrid (PMN10TX15): Feasibility, by-products, and comprehensive characterization. *International Journal of Renewable Energy Research* 2018;8(2):682–91.
- [12] Charusiri W, Numcharoenpinij N. Characterization of the optimal catalytic pyrolysis conditions for bio-oil production from brown salwood (*Acacia mangium* Willd) residues. *Biomass Bioenergy* 2017;106:127–36. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2017.08.030>.
- [13] Couhert C. Pyrolyse flash à haute température de la biomasse ligno-cellulosique et de ses composés : production de gaz de synthèse. *Specialité Energetique: Doctorat Sciences Des Metiers de l'Ingenieur*; 2007. p. 222.
- [14] Cui H, Turn SQ, Tran T, Rogers D. Mechanical dewatering and water leaching pretreatment of fresh banagrass, guinea grass, energy cane, and sugar cane: Characterization of fuel properties and byproduct streams. *Fuel Process Technol* 2015;139:159–72. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.07.027>.
- [15] Demirbas MF, Balat M. Biomass pyrolysis for liquid fuels and chemicals: A review. *J Sci Ind Res* 2007;66(10):797–804.
- [16] Diedhiou A. Étude hydrodynamique et valorisation énergétique pour transformation par transformation thermochimique de déchets de biomasse pour l'alimentation d'une briqueterie. *Université De Technologie De Compiegne (UTC) France, Thèse de Doctorat* 2017;193p.
- [17] Dinda B, Das N, Dinda S, Dinda M, SilSarma I. The genus *Sida* L. A traditional medicine: Its ethnopharmacological, Phytochemical and pharmacological data for commercial exploitation in herbal drugs industry, *Journal of Ethnopharmacology* 2015;176:135–76.
- [18] EIA, 2017, *Energy Information Administration, US Department of Energy*. <http://www.eia.doe.gov/> National Renewable Energy Laboratory (NREL) (2000). Sustainable transportation. <https://www.nrel.gov/docs/fy15osti/64046.pdf>.
- [19] FAOSTAT, 2019 *FAO statistics division*. <http://www.faostat.fao.org>. Accessed 05/10/2019.
- [20] Gopakumar ST. Bio-oil Production through Fast Pyrolysis and Upgrading to "Green" Transportation Fuels, A dissertation submitted to the Graduate Faculty. of Auburn University; 2012.
- [21] Gupta GK, Mondal MK. Bio-energy generation from sagwan sawdust via pyrolysis: Product distributions, characterizations and optimization using response surface methodology. *Energy* 2019;170:423–37. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.12.166>.
- [22] Hossain AK, Davies PA. Pyrolysis liquids and gases as alternative fuels in internal combustion engines - A review. *Renew Sustain Energy Rev* 2013;21:165–89. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.12.031>.
- [23] Imran A, Bramer EA, Seshan K, Brem G. High quality bio-oil from catalytic flash pyrolysis of lignocellulosic biomass over alumina-supported sodium carbonate. *Fuel Process Technol* 2014;127:72–9.
- [24] Isahak WNRW, Hisham MWM, Yarmo MA, Yun Hin TY. A review on bio-oil production from biomass by using pyrolysis method. *Renewable and Sustainable Energy Review* 2012;16:5910–23.
- [25] Jain A, Choubey S, Singour PK, Rajak H, Pawar RS. *Sida cordifolia* (Linn) - An overview, *Journal of Applied Pharmaceutical. Science* 2011;1(2):23–31.
- [26] Kadlimatti HM, Raj Mohan B, Saidutta MB. Bio-oil from microwave assisted pyrolysis of food waste-optimization using response surface methodology. *Biomass Bioenergy* 2019;123:25–33. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.01.014>.
- [27] Katagi KS, Mahesh A, Mohankumar HB, Bangari VK, Shiradoni SB, Munoli RS. Oleo Chemistry of Seed Oils of *Sida Cordifolia* and *Ervatamia Coronaria*. *Assessment For Their Biodiesel Profile* 2015;4(4):1264–72.
- [28] Kiliç M, Pütün E, Pütün AE. Optimization of *Euphorbia rigida* fast pyrolysis conditions by using response surface methodology. *J Anal Appl Pyroly* 2014;110(1):163–71. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.08.018>.
- [29] Kraiem T, Ben Hassen-Trabelsi A, Naoui S, Belayouni H, Jeguirim M. Characterization of the liquid products obtained from Tunisian waste fish fats using the pyrolysis process. *Fuel Process Technol* 2015;138:404–12.
- [30] Kraiem T, Ben Hassen A, Belayouni H, Jeguirim M. Production and characterization of bio-oil from the pyrolysis of waste frying oil. *Environ Sci Pollut Res* 2017;24:9951–61.
- [31] Kristoferson LA, Bokalders V. *Renewable Energy Technologies: Their application in Developing Countries*. London: IT Publications; 1991.
- [32] Lok CM, Doorn JV, Almansa GA. Promoted ZSM-5 catalysts for the production of bio-aromatics, a review. *Renew Sustain Energy Rev* 2019;113:109248. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109248>.
- [33] Mabrouki J, Abbassi MA, Guedri K, Omri A, Jeguirim M. Simulation of biofuel production via fast pyrolysis of palm oil residues. *Fuel* 2015;159:819–27.
- [34] Maggi R, Delmon B. Comparison between "slow" and "flash" pyrolysis oils from biomass. *Fuel* 1994;73:671–7.
- [35] Meyers RA, Kaltschmitt M. *Encyclopedia of Sustainability Science and Technology Series: Energy from Organic Materials (Biomass)*. Retrieved from 2018. <https://link.springer.com/bookseries/15436>.
- [36] Mohammed IY, Abakar YA, Xing Hui JN, Alaba PA, Morris KI, Ibrahim MD. Recovery of clean energy precursors from Bambara groundnut waste via pyrolysis: Kinetics, products distribution and optimisation using response surface methodology. *J Cleaner Prod* 2017;164:1430–45. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.07.068>.
- [37] Mohan D, Pittman CU, Steele PH. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review. *Energy Fuels* 2006;20(3):848–89. <https://doi.org/10.1021/ef0502397>.
- [38] Moutari A. Etude de la croissance et du développement de *Sida cordifolia* L. (Malvacée) au Centre Secondaire d'Elevage Caprin de Maradi. *Faculté des sciences et Techniques Université de Maradi, these de MSc*; 2015.
- [39] Paenpong C, Pattiya A. Effect of pyrolysis and moving-bed granular filter temperatures on the yield and properties of bio-oil from fast pyrolysis of biomass. *J Anal Appl Pyroly* 2016;119:40–51.
- [40] Pollard, A. S. 2009, Comparison of bio-oil produced in a fractionated bio-oil collection system. *Mechanical Engineering*, 182. Retrieved from <http://lib.dr.iastate.edu/etd/10997>.
- [41] Reddy IAK, Ghatak HR. Low-temperature thermal degradation behaviour of non-wood soda lignins and spectroscopic analysis of residues. *J Therm Anal Calorim* 2018;132(1):407–23. <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6912-1>.
- [42] Roy P, Dias G. Prospects for pyrolysis technologies in the bioenergy sector: A review. *Renew Sustain Energy Rev* 2017;77:59–69. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.03.136>.
- [43] Soumana I, S. B. Ayssiwede, S. Issa, Guero, and A. Missohou, 2016, Effets de la complémentarité avec des blocs multi-nutritionnels concentrés à base de *Sida cordifolia* L., une plante invasive, sur les performances zootechnico-économiques des antenais de race Balami à Déréki/Dosso (Niger), *International Journal of Innovation and Applied Studies*, 2028-9324, (15), 716-730.
- [44] Strezov V, Evans TJ. Biomass processing technologies. *Biomass Processing Technologies* 2014. <https://doi.org/10.1201/b17093>.
- [45] Uzun BB, Pütün AE, Pütün E. Fast pyrolysis of soybean cake: product yields and compositions. *Bioresour Technol* 2006;97:569–76.
- [46] Varma AK, Mondal P. Pyrolysis of sugarcane bagasse in semi batch reactor: effects of process parameters on product yields and characterization of products. *Ind Crops Prod* 2017;95:704–17.

ÖZGEÇMİŞ

ZAKARI BOUBACAR LAOUGE laougzak@gmail.com	
--	---

ÖĞRENİM BİLGİLERİ

Doktora 2015-2020	Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Antalya
Yüksek Lisans 2011-2013	Abomey Calavi Üniversitesi, Ziraat Bilimleri Fakültesi, Cotonou - Bénin
Lisans 2007-2011	Abdou Moumouni Üniversitesi Ziraat Fakültesi, Ziraat Mühendisliği Bölümü, Niamey - Niger

Uluslararası hakemli dergilerde yayımlanan makaleler

1. Laougé, B.Z., Merdun, H., 2020, Pyrolysis and combustion kinetics of *Sida cordifolia* L. using thermogravimetric analysis, *Bioresource Technology*, 299, 122602.
2. Laougé, B.Z., Merdun, H., 2020, Kinetic analysis of Pearl Millet (*Penisetum glaucum* (L.) R. Br.) under pyrolysis and combustion to investigate its bioenergy potential, *Fuel*, 267, 117172.
3. Laougé, B.Z., ÇİGGİN, A.S., Merdun, H., 2020, Optimization and characterization of bio-oil from fast pyrolysis of Pearl Millet and *Sida cordifolia* by using response surface methodology, *Fuel*, 274.

Ulusal ve uluslararası bilimsel konferanslarda sunulan bildiriler

1. Merdun, H., Sezgin, I.V., Laougé, B.Z., 2019, Thermogravimetric analysis studies on sludge in Turkey and world - 5th International Conference on Engineering and Natural Sciences, June 12-16, 2019, Prague.
2. Merdun, H., Laougé, B.Z., Sezgin, I.V., 2019, Studies on thermochemical conversion of sludge for bioenergy production in Turkey and World - 5th International Conference on Engineering and Natural Sciences, June 12-16, 2019, Prague.

3. Laougé, B.Z., Merdun, H., Sezgin, I.V., 2019, Bioenergy potentials of biomasses in Niger, Eurasian Conference on Civil and Environmental Engineering, June 17-18, 2019, İstanbul.
4. Sezgin, I.V., Merdun, H., Laougé, B.Z., 2019, Studies on biomass slow pyrolysis in Turkey and world, Eurasian Conference on Civil and Environmental Engineering, June 17-18, 2019, İstanbul.

