



**TERMAL ANALİZ YÖNTEMİ İLE ÇAY
ÇEKİRDEĞİ KABUK KARIŞIMININ YANMA
KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ**

Muhammed Ceyhun Durmaz

Danışman: Prof. Dr. Ayşe Vildan BEŞE

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

2022

(Her hakkı saklıdır)

T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

TERMAL ANALİZ YÖNTEMİ İLE ÇAY ÇEKİRDEĞİ KABUK KARIŞIMININ YANMA
KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ

(Investigation of Combustion Kinetics of Tea Seed Hurt Mixture By Thermal Analysis
Method)

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Muhammed Ceyhun DURMAZ

Danışman: Prof. Dr. Ayşe Vildan BEŞE

Erzurum
Ağustos, 2022

KABUL VE ONAY TUTANAĞI

Muhammed Ceyhun Durmaz tarafından hazırlanan “Termal Analiz Yöntemi ile Çay Çekirdeği Kabuk Karışımının Yanma Kinetiğinin İncelenmesi” başlıklı çalışması 25/ 08 / 2022 tarihinde yapılan tez savunma sınavı sonucunda başarılı bulunarak jürimiz tarafından Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Kimyasal Teknolojiler Bilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı:	Doç. Dr. Ömür ARAS <i>Bursa Teknik Üniversitesi</i>	Aslı Islak İmzalıdır
Danışman:	Prof. Dr. Ayşe Vildan BEŞE <i>Atatürk Üniversitesi</i>	Aslı Islak İmzalıdır
Jüri Üyesi:	Dr. Öğr. Üyesi Hatice BAYRAKÇEKEN <i>Atatürk Üniversitesi</i>	Aslı Islak İmzalıdır

Enstitü Yönetim Kurulunun
.../.../... tarih ve sayılı
kararı.

Bu tezin Atatürk Üniversitesi Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği’nin ilgili maddelerinde belirtilen şartları yerine getirdiğini onaylarım.

Prof. Dr. Saltuk Buğrahan CEYHUN

Enstitü Müdürü

Aslı Islak İmzalıdır

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildiriş, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU

Yüksek Lisans Tezi olarak *Prof. Dr. Ayşe Vildan BEŞE* danışmanlığında sunulan Termal Analiz Yöntemi ile Çay Çekirdeği Kabuk Karışımının Yanma Kinetiğinin İncelenmesi başlıklı çalışmanın tarafımızdan bilimsel etik ilkelere uyularak yazıldığını, yararlanılan eserlerin kaynakçada gösterildiğini, Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından belirlenmiş olan Turnitin Programı benzerlik oranlarının aşılmadığını ve aşağıdaki oranlarda olduğunu beyan ederiz.

Tez Bölümleri	Tezin Benzerlik Oranı (%)	Maksimum Oran (%)
Giriş	1	30
Kuramsal Temeller	12	30
Materyal ve Yöntem	7	35
Bulgular	9	20
Sonuç	0	20
Tezin Geneli	7	25

Not: Yedi kelimeye kadar benzerlikler ile Başlık, Kaynakça, İçindekiler, Teşekkür, Dizin ve Ekler kısımları tarama dışı bırakılabilir. Yukarıdaki azami benzerlik oranları yanında tek bir kaynaktan olan benzerlik oranlarının %5'den büyük olmaması gerekir.

Sunulan bilgilerin doğru olduğunu, aksi halde doğacak hukuki sorumlulukları kabul ettiğimizi beyan ederiz.

Tez Yazarı (Öğrenci)	Tez Danışmanı
Muhammed Ceyhun DURMAZ	Prof. Dr. Ayşe Vildan BEŞE
15.8.2022	15.8.2022
İmza: Aslı Islak İmzalıdır	İmza: Aslı Islak İmzalıdır

* Tez ile ilgili YÖKTEZ'de yayınlamasına ilişkin bir engelleme var ise aşağıdaki alanı doldurunuz.

☐ Tezle ilgili patent başvurusu yapılması / patent alma sürecinin devam etmesi sebebiyle Enstitü Yönetim Kurulunun/....../.... tarih ve sayılı kararı ile teze erişim 2 (iki) yıl süreyle engellenmiştir.

☐ Enstitü Yönetim Kurulunun/....../.... tarih ve sayılı kararı ile teze erişim 6 (altı) ay süreyle engellenmiştir.

TEŞEKKÜR

2008 yılında başlamış olduğum üniversite hayatıma yine aynı çatı altında yüksek lisans öğrencisi olarak devam ederken her türlü desteği veren başta danışman hocam sayın Prof. Dr. Ayşe Vildan Beşe'ye, Dr. Öğretim Üyesi Hatice Bayrakçıken'e, Arş Gör. Dr. Hakan Kızıldaş'a, Arş Gör. Dr. Serdar ARAL'a ve her koşulda maddi – manevi desteklerini esirgemeyen aileme teşekkür ederim. Bu zorlu dönemde Atatürk Üniversitesi Kimya Mühendisliği bölümü gibi büyük bir camiada lisans ve yüksek lisans derecelerimi tamamlamış olmaktan duyduğum mutluluk için bütün bölüm hocalarıma ve yöneticilerime teşekkürlerimi sunarım.

Muhammed Ceyhun DURMAZ

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

TERMAL ANALİZ YÖTEMİ İLE ÇAY ÇEKİRDEĞİ KABUK KARIŞIMININ YANMA KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ

Muhammed Ceyhun DURMAZ

Danışman: Prof. Dr. Ayşe Vildan BEŞE

Amaç: Günümüz de tüketici toplumda ki artış gözle görülebilir dereceye gelmiştir. Fosil yakıtların kullanımının artması hem çevre kirliliğine hem de mevcut fosil yakıtların tükenmesine neden olmaktadır. En önemli etken ise çevre kirliliğidir. Bu günlerde Dünya ülkelerinin üzerinde durduğu bu konuda çeşitli kararlar alınmış ve anlaşmalar yapılmıştır. Biokütleler insanlığın bu problemlerinin çözümünde önemli role sahip olan yenilenebilir enerji kaynaklarıdır. Bu çalışmada çay çekirdeği kabuğunun termal bozunması incelenerek aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır.

Yöntem: Bu çalışmada Doğu Karadeniz ili olan Rize’den elde edilen çay çekirdeği kabuğun ve dışındaki kabuk kısmı karıştırıldı. Deneyler termal analiz yöntemleri kullanılarak hava ortamında 5, 10, 20, 30 K/dak olarak belirlenen dört farklı ısıtma hızında yapıldı. Termal analiz sonucunda bozunmanın çok basamaklı olduğu görüldü. Bu bozunma özellikleri dikkate alınarak kinetik üçlü hesaplandı.

Bulgular: Çay tohumu ve kabuğu karışımının ayrılması için KAS, FWO ve STK yöntemlerinden aktivasyon enerjileri ve üstel faktörler hesaplandı. Bu üç modele göre hesaplanan aktivasyon enerjilerinin ortalama değerleri sırasıyla 88.55, 98.76 ve 86.61 kJ mol⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Aktivasyon enerjisi 0,55'e kadar artar, sonra azalır.

Sonuç: 1400 kcal/kg eşik enerjisi olduğu saptanan hammaddenin fosil yakıtlar için iyi bir alternatif olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Alternatif yakıt, çay çekirdeği kabuğu, TG, Oksidasyon

Eylül 2022, 43 sayfa

ABSTRACT

MASTER THESIS

INVESTIGATION OF COMBUSTION KINETICS OF TEA SEED HURT MIXTURE BY THERMAL ANALYSIS METHOD

Muhammed Ceyhun DURMAZ

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Ayşe Vildan BEŞE

Aim: Consumer society rate is increasing considerably. Using fossil fuels is causing both effects which are environmental pollution and decreasing amount of fossil fuels in the World. In these days, all countries are working on the decreasing pollution rate, and they arrange on new agreement for that. Biomass is one of the renewable energy sources which helps people to solve this problem. In this study, we examine thermal decomposition of tea kernel Shell, and calculate the activation energy.

Method: In that paper, raw material was found in one of the cities which is called Rize that is from the south of Black Sea, and we use oxygen in our experiment, so TG and DTG curves's slope were used for calculating the activation energy.

Verity: Between 0 – 200 °C volatiles which is in the raw materials went away from that, and upper from 300 °C it was estimated that carbonization reaction started.

Results: It is estimated that the raw material is a good alternative for fossil fuels because of 1400 kcal/kg activation energy.

Keywords: Alternative fuel, tea kernel shell, TG, oxidation

September 2022, 43 pages

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY TUTANAĞI.....	i
ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU	ii
TEŞEKKÜR	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
TABLolar DİZİNİ.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	x
GİRİŞ.....	11
Enerji Kaynağı Olarak Biokütle	11
Biokütlenin Pirolizi.....	12
Biokütle Piroliz Yöntemleri.....	12
Yavaş piroliz	13
Hızlı piroliz	14
Katalitik Piroliz	14
Biokütlelerin Oksidasyonu	15
KURAMSAL TEMELLER.....	17
Enerji.....	17
Enerji kaynakları.....	17
Geleneksel enerji kaynakları	17
Yenilenebilir enerji kaynakları.....	18
Biokütle enerjisi.....	18
Biokütle Bileşimi	19
Lignoselülozik Biokütle Bileşimi	19
Biyokütle kaynağı olarak kullanılan maddeler	21
Çay Tohumu	22
Çay tohumunun kimyasal bileşimi.....	22
Türkiye’de çay	23
MATERYAL ve YÖNTEM.....	27
Materyal	27
Termogravimetrik Metot.....	28
Kinetik model.....	28
Kissinger-Akahira-Sunose (KAS), Flynn-Wall-Ozawa (FWO) ve Starink (STK) modelleri	29
ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	31

Biokütlenin Karakterizasyonu	31
Termal Analiz	32
Kinetik Parametrelerin Hesaplanması	34
SONUÇLAR.....	38
KAYNAKÇA	39
ÖZGEÇMİŞ.....	43



TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 1. Çay tohumunun fiziksel ve kimyasal özellikleri	22
Tablo 2. Çay Tohumunun Mineral Özellikleri	23
Tablo 3. İller bazında çaylık alanlar ve üretici sayıları.....	25
Tablo 4. Yıllara göre yaş çay alım miktarları (yüz bin ton)	25
Tablo 5. Çay çekirdeği ve kabuğu karışımının elemental analizi	31
Tablo 6. Çay tohumu ve kabuğu karışımının ayrıştırılması için KAS, FWO ve STK yöntemlerinden aktivasyon enerjileri ve ön üstel faktör	36



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. Biokütle piroliz sisteminin şematik gösterimi	13
Şekil 2. Lignoselülozik biyokütlelerin genel bileşimleri.....	19
Şekil 3. 2015-2019 yılları arasındaki alan, üretim ve verim grafiği.....	24
Şekil 4. 2019 yılı ilçeler bazında çay üretim miktarları haritası	26
Şekil 5. Çay çekirdeğinin termal analize hazırlanma süreci	27
Şekil 6. Çay çekirdeği ve kabuğu karışımının FTIR analizi	32
Şekil 7. Çay çekirdeği ve kabuk karışımının TG eğrileri.....	33
Şekil 8. Çay çekirdeği ve kabuk karışımının DTG eğrileri	33
Şekil 9. Çay çekirdeği ve kabuk karışımının DTG eğrileri	34
Şekil 10. Farklı dönüşümlerde çay çekirdeği ve kabuk karışımının bozunması için KAS doğruları.	34
Şekil 11. Farklı dönüşümlerde çay çekirdeği ve kabuk karışımının bozunması için FWO doğruları.	35
Şekil 12. Farklı dönüşümlerde çay çekirdeği ve kabuk karışımının bozunması için STK doğruları.	35

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

%	Yüzde
dk	Dakika
g	Gram
ml	Mililitre
$^{\circ}\text{C}$	Santigrat derece
Kj	Kilo joule
Kw	Kilo Watt
Mw	Megawatt

Kısaltmalar

KAS	Kissinger-Akahira-Sunose
FWO	Flynn-Wall-Ozawa
STK	Starink
E_a	Aktivasyon enerjisi
α :	dönüşüm oranı
m_0 :	başlangıçta ki kütle
m_t :	t zamanında ki kütle
m_f :	yanma sonucunda ki kütle.
t:	zaman
$K(T)$	Arrhenius kanunuyla tanımlanan hız sabiti
$F(\alpha)$	Reaksiyon model fonksiyonu
A	Arrhenius kanunuyla tanımlanan sabit
E_a	Aktivasyon enerjisi
R	Gaz sabiti
T	ölçülen sıcaklık değeri (kelvin değerinde)

GİRİŞ

Dünyada 'ki enerji ihtiyacının büyük bir kısmı fosil yakıtlar tarafından karşılanmaktadır. Kişi başına düşen enerji tüketimi, hızla artan dünya nüfusu ve iklim değişikliğine paralel olarak artmış ve bu durum tüketici bir çağda yaşadığımız için bizleri yenilenebilir-uzun vadeli enerji kaynaklarını bulmaya ve kullanmaya yöneltmiştir. Son yıllarda ki savaşlar sonucunda artan yakıt fiyatları ve baca gazları emisyonunu azaltmaya yönelik alınan kararlar sonucunda alternatif yakıt çeşitleri dünya çapında önem kazanmıştır. Yeryüzündeki insanların enerji ihtiyacı her geçen gün % 4-5 oranında artmaktadır. Geleneksel enerji maddelerinden olan doğalgaz, kömür ve petrol dünya enerji ihtiyacının %90'ını karşılamaktadır. Ancak bu enerji kaynakları da dünyanın artan enerji ihtiyacını karşılayabilecek durumda olmadığından yeni enerji kaynaklarına ihtiyaç vardır. Ülkemiz bir tarım ülkesi olduğundan ve bol miktarda tarımsal atık bulunduğundan bu atıklardan petrol ve fosil yakıtların yerine katı atıktan yakıt üretmek için kullanılan malzemelerin üretiminde yararlanılmaktadır (Chaiya and Reubroycharoen 2013).

Enerji tüketiminin artması, fosil yakıtların tükenmesi ve daha temiz bir çevrenin varlığını koruması için fosil yakıtlar yerine daha temiz, kolay bulunabilen ve işlenebilirliğinin kolay olması nedeniyle yenilenebilir enerji kaynaklarından olan biyokütle enerjisinin kullanımı son yıllarda üzerinde durulan konulardandır (Mulligan *et al.* 2010).

Enerji Kaynağı Olarak Biokütle

Biyokütle, genellikle düşük enerjili bir yakıt olarak düşünülebilir fakat fosil yakıtlara eşdeğer bir enerjiye sahip olduğu için enerji istatistiklerinde kendine yer bulabilmektedir. Biyokütle, kırsal yerleşim yerlerinde doğrudan yakılırken, merkezi yerleşim yerlerinde küçük ve orta işletmeler için önemli bir yakıt kaynağı olmaktadır (McKendry ; Demirbas 2009). Artan enerji ihtiyacını karşılamak için, biyokütle enerjisinin üretimine ve kullanımına önem verilmelidir. Biokütlenin her çeşidi, sürdürülebilir bir çevrede arazi kullanımı da sağlar ve entegre planlamada dikkate alınmalıdır. Endüstriyel bio atıklar organik olduğundan biyogaz üretiminde kullanılmaktadır (Ediger and Kentel 1999; Kaygusuz 2002).

Son zamanlarda, yakıtlar ve organik kimyasallar için alternatif yakıt depoları olarak biokütle ve ürünleri kullanılmaktadır. Biokütlenin kullanılması fosil yakıtlardan elde edilen sabit karbonun mobilizasyonu yerine, mobil karbonun dönüştürülmesini sağlar (Sharma and Bakhshi 1991; Pütün 2002). Biyokütle enerjisinin düşük miktarda azot, kükürt ve metal içermesi ve içeriğindeki CO₂ miktarının nötr olması gibi avantajlara da sahip olması

kullanımının arttırılması için geçerli sebeplerdendir. Biokütleyi direkt enerjiye dönüştürmek yerine, enerji üretiminde ve kimyasal ürünlerde kullanılabilir hale getirmek için birkaç yöntem hali hazırda mevcuttur.

Biokütleyi yakıtı dönüştürmek için, sıvılaştırma, gazlaştırma, çürütme ve piroliz gibi termo ve bio kimyasal işlemler uygulanmaktadır. Bu işlemlerden biri olan piroliz, biokütleden maksimum seviyede sıvı ürün elde etmede kullanılan en uygun termokimyasal işlemdir. Kullanılan herhangi bir biokütle maddesini, piroliz işleminden sonra hem enerji yakıtı olarak hem de farklı kimyasal maddelerin üretiminde kullanılan sıvı yakıt olarak işleme tabi tutmak mümkündür (Bridgwater and Peacocke 2004).

Biokütlenin Pirolizi

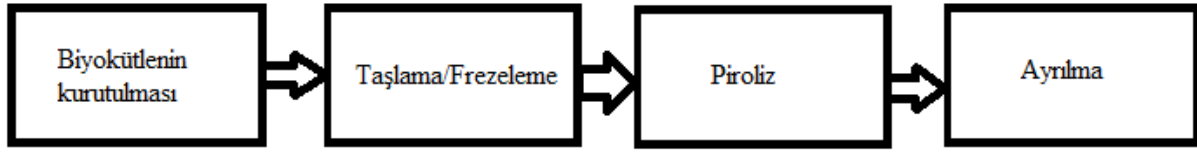
Piroliz, katı, sıvı ve gaz halindeki ürünleri elde etmek için kullanılan bir yöntem olup, biokütlenin oksijen veya havaya kapalı olduğu bir atmosferde istenilen sıcaklığa kadar ısıtılarak yapılan bir dönüştürme işlemidir. Bu işlemde verimi etkileyen birden fazla parametre bulunmaktadır. Bu parametreleri proses içi ve proses dışı olarak ikiye ayırabiliriz. Sıcaklık, kalma süresi, ısıtma hızı, akış hızı, gönderilen gaz tipi ve reaksiyon süresi proses içi parametreler iken, kül, mineral, selüloz, sabit karbon ve parçacık boyutu proses dışı parametrelerdir.

Üç çeşit biokütle piroliz yöntemi olup bu yöntemleri yavaş, orta ve hızlı olarak ayırabiliriz. Bu üç işlemde de önemli olan kalma süresi ve yüksek sıcaklıktır. Katı kömür ürünü elde etmek istiyorsak yavaş piroliz işlemini tercih etmeliyiz. Bu işlem birkaç günlük bekleme süresi ve 250°C sıcaklıkta yapılması gerekmektedir. Orta ve hızlı piroliz işleminde ise, kısa kalma süresi ve orta sıcaklık parametreleri etkili olup, biokütlenin yoğunlaşmaz gaz halinde ürüne dönüştürülmesi işleminde kullanılmaktadır (Wang *et al.* 2007).

Biokütle Piroliz Yöntemleri

Yenilenebilir enerji kaynaklarından olan biyokütle hammaddesi, eşi olmayan bir kaynaktır. Bunun nedeni ise, karbon esaslı yakıtların ve kimyasalların üretimi için uzun vadeli bir seçenektir. Yani, günümüzde fosil yakıtlar gibi, milyarlarca makineyi çalıştırabilecek yakıt olarak kullanılabilir. Ayrıca biyokütle enerjisi yenilenebilir olmasının yanı sıra karbon nötrdür (Wang *et al.* 2007). Oksijen olmadığı yerlerde, meydana gelen organik bileşenlerin ayrışması işlemi olan piroliz, biokütle malzemesinde, güneşte yakalanan karbonu yararlı başlangıç malzemesine dönüştürmede kullanılan bir teknolojidir. Oksijen bulunmayan yerlerde, biokütlenin yoğunlaşmaz uçucu maddelere, yoğunlaşabilen uçucu maddelere ve sıvı bio-yag gibi

uçuocu özelliği olan maddelere termokimyasal işlemle dönüşümü, biokütle pirolizinin temelini oluşturmaktadır. Biokütle piroliz aşamaları şekil 1’de gösterilmiştir.



şekil 1. Biokütle piroliz sisteminin şematik gösterimi

Piroliz işlemi, istenen ürünlere dönüşümde gerekli olan orta ve aşırı sıcaklıklarda biokütlenin ısıtılması mantığına dayanır (Chhiti and Kemiha 2013). Hızlı, yavaş ve katalitik olmak üzere üç çeşitir (Chen *et al.* 2015). Yavaş olan biokütle pirolizinde, biokütle uzun kalma süresinde, düşük ısıtma hızında ve orta ila düşük sıcaklıkta pirolize olur ve fazla miktarda kömür üretir (Bridgwater 2012). Diğer tarafta, hızlı piroliz işleminde, biokütle hızlı bir şekilde ısıtılarak, kısa kalma süresinde ve orta ila yüksek sıcaklıklarda pirolize olmasıyla daha az odun kömürü ve bio-yağ verimi elde edilir. Biokütlenin hızlı piroliz süreci, oldukça karmaşık reaksiyon mekanizmalarını içerdiiğinden, bu alandaki araştırma ve geliştirme oldukça maliyetlidir. Katalitik piroliz ise ürünün kalitesini arttırmak için heterojen katalizör eşliğinde reaktörlerde gerçekteştirilen piroliz işlemidir.

Oksijenin uzaklaştırılması ve istenen ürünlere karşı yüksek seğıcilik elde etmek için genellikle bir katalizör kullanılmaktadır. Yapılan araştırmalara göre, piroliz işleminin en büyük avantajı, yapısı bozulmamış lignoselülozik numunelerin, kentsel katı atıklar ve biyolojik atıklar dahil olmak üzere hemen hemen tüm organik bileşikleri kullanarak kimyasal madde üretilmesidir. Piroliz işlemi, hızlı, yavaş ve katalitik olmak üzere üç kısımdan oluşmaktadır (He *et al.* 2000).

Yavaş piroliz

Yavaş piroliz işlemi, genellikle 0,1-10°C/dk yavaş ısıtma hızlarında ve genellikle 15 dk boyunca uzun buhar ve katı kalma süreleri kullanır. 450-900°C olan maksimum piroliz sıcaklığı, 400-600°C olan hızlı pirolize göre oldukça düşük olmaktadır. Bu özel reaksiyon parametreleri, kok ve kömür verimini yükselterek ikincil koklaşmayı ve yüksek derecede polimerizasyonu desteklemektedir. Isınma hızı düşük olduğu için partikül boyutu ihmal edilebilmektedir (Bridgwater and Bridge 1991; Bridgwater 1994).

Isınma yavaş gerçekteştiğinden partikül boyutu ihmal edilmektedir. Yavaş piroliz de, katıların, sıvıların ve gazların verimi sırasıyla, %30, %30 ve %40'tır. Ancak, bu verim teknoloji ve beslenme stoğuna bağlı olarak değişmektedir. Yavaş piroliz, spektroskopi yöntemlerini

kullanan temel çalışmalar için dikkat çekicidir. Bunun nedeni ise, spektroskopi sistemleri, hızlı piroliz işlemi için gerekli olan milisaniye düzeyindeki ölçümleri yüksek kalite de gerçekleştiremez (Williams and Besler 1996).

Hızlı piroliz

Hızlı piroliz, genellikle 10-1000°C/dk sıcaklıkları arasında ve 5-10 saniyeden daha az kalma sürelerinde gerçekleşir. Piroliz işleminin gerçekleşme sıcaklığı yavaş pirolizden daha yüksektir. Hızlı piroliz reaksiyon parametreleri, gazlı ürünlerin oluşumunu destekleyerek ikincil reaksiyonların oluşmasını engellerler. Biyoktle çok zayıf termal iletkenliğe (0,05-0,1 W/mK) sahip olduğundan piroliz sistemlerinde parçacık boyutu oldukça önemlidir. Parçacık boyutunun küçük olması, zayıf ısı transferi nedeniyle hızlı ısıtma hızlarının gecikmemesine neden olur. Bu da çalışma koşulları ve besleme stoğu özelliklerine bağlı olarak %70'e varan sıvı veya gaz verimi elde edebilir (Gerdes *et al.* 2002; Carlson *et al.* 2008).

Biokütlenin piroliz süreci şekil 2'de gösterildiği gibi, 4 aşamada gerçekleşmektedir. Birinci aşamada, biyoktle içerisindeki nem buharlaştırılarak biyoyakıtın stabilitesini, viskozitesini, pH'ını ve diğer özelliklerini olumsuz yönde etkilemeyecek bir nem seviyesine (ağırlıkça %5-15) ulaşması sağlanır. İkinci aşamada, kurutulmuş biyoktle malzeme <6 mm'ye kadar öğütülerek, yapılacak işlemler sırasında etkili ktle ve ısı transferi için optimum boyut belirlenir (Siemons 2010). Hammaddenin öğütülmesinden sonra, bioktle malzemesi hızlı piroliz reaktörüne yerleştirilir ve ürünlere dönüştürülür. Son aşamada ise, biyoyakıt kömürü ve diğer ürünler, doğrudan kullanım veya yükseltme için ayrılır.

Hızlı piroliz, düşük kömür verimi, yüksek sıvı ve gaz verimi istenen durumlarda tercih edilmektedir. Yüksek ısıtma, ısı transfer hızları ve ürünlerin buhar fazının kısa sürmesi gibi koşullar endüstriyel reaktörlerin daha verimli çalışmasını ve daha fazla sıvı ürün elde edilmesi için gereken şartlardanır (Bridgwater and Peacocke 2000).

Katalitik Piroliz

Son zamanlarda kullanılan biyoyakıtlar, ülkelerin güvenlik endişeleri, küresel ısınmadan kaynaklı iklim değişikliği ve petrol fiyatlarının yükselmesi gibi nedenlerle oldukça ilgi görmektedir. Mısır bazlı etanol ve biodizelin ticari üretimine ek olarak, lignoselülozik bioktle temelli sıvı yakıtların üretilmesine yönelik proseslerin geliştirilmesi üzerine çalışmalar yapılmaktadır. Bu çalışmalardan biri de, biyoktle besleme enerjisinin %70'lik kısmını oluşturan bioyağların üretilmesi için yüksek verimde sıvı ürün üreten piroliz yönteminin kullanılmasıdır (Bridgwater and Peacocke 2000). Piroliz yöntemi, biokütleden biyoyakıt elde etmede kullanılan en temel yöntemlerdendir. Son yıllarda biyoktle pirolizi üzerine çeşitli

alışmalar yapılmaktadır. Piroliz sonucu elde edilen biyoyakıt yüksek oranda oksijen içerdiğinden yüksek yoğunluğa, asiditeye, viskoziteye ve düşük yanma ısısına sahiptir. Oluşan biyoyakıt kararsız yapıda olduğu için yakıt olarak kullanılması verimli değildir. Bundan dolayı sıvı ürünün yakıt olarak kullanılması için özelliklerinin geliştirilmesi gerekmektedir. Bu zellikleri geliştirmenin en etkin yolu yapıda ki oksijeni uzaklaştırıp yakıt içerisindeki hidrojen ve karbon miktarını artırmaktır.

Biokütlenin katalitik pirolizi, bioyağın kalitesini iyileştirmek için piroliz reaktöründe ısı taşıyıcısı olarak heterojen bir katalizörün kullanıldığı termokimyasal dönüşüm işlemdir. Bu işlemin amacı, teknolojik rafinelerde doğrudan sıvı yakıt olarak veya besleme stoku olarak kullanılabilecek ham petrol gibi sıvı ürünler üretmektir (Stefanidis and Iliopoulou). Biokütlenin piroliz işlemi için seçilen uygun katalizör, içerdiği düşük miktarda ki oksijen ve H₂O ile yüksek verim ve kalitede biyoyakıt üreterek, biyoyakıtta ki istenmeyen bileşikleri en aza indirerek deaktivasyona karşı direnç ve termal kararlılık kazanması sağlanmalıdır (Chaihad *et al.* 2021).

Son yıllarda, farklı katalizör türleri sıvı biyoyakıt kalitesini artırmak amacıyla denenmiştir. Bu katalizörlere örnek olarak SBA-15, Zeolit, ZSM-5, Dolomit ve β /Al-MCM-41'i verebiliriz. Literatürde yapılan çalışmalarda, HZSM-5 katalizör türü boşluk hacmi ve sterik direnç özelliklerinden dolayı iyi katalizör rneği göstermektedir. Bu katalizör türü, sıvı biyoyakıttan deoksijenasyon reaksiyonları ile oksijeni uzaklaştırarak daha hafif bileşiklerin oluşturulması sebebiyle, biyoyakıtın moleküler ağırlığını düşürmektedir.

Bunların yanı sıra, deaktivasyona dirençli ve seçiciliği yüksek ürünler için kullanılan yüksek aktiviteye sahip katalizörlerin geri dönüştürülmesi kolay, maliyeti düşük ve elde edilmesi kolaydır (Veses *et al.* 2021).

Uygun maliyetli katalizörlerin kullanılması proses işlemleri sonucunda katalizörün geri dönüşümünü gerektirmez. Ucuz katalizörlere örnek olarak sülfür-oksit katkılı alümina ve metal oksitleri verebiliriz. Bu katalizörler arasında CaO.MgO ve CaO'nun odun pirolizinde katalizör olarak kullanıldığı ve biyoyakıt içerisinde bulunan oksijen miktarını azalttığı bildirilmiştir (Brassard *et al.* 2018).

Biokütlenin Oksidasyonu

Diğer bir biokütle enerji karakterizasyon yöntemi ise oksidasyon yöntemidir. Oksijenli ortamda TGA cihazında yanma özelliği belirlenerek çeşitli kinetik yaklaşımlarla eşik enerjisi belirlenir. Belirlenen bu karakter ve eşik enerjisi ile ilgili malzemenin enerjisi hakkında bilgi sahibi olunur. Bizde bu çalışmamızda bu yaklaşımla çay tohumu kabuğunun enerjisinin hedeflenmiş olup, bu doğrultuda çalışılmıştır.

Doğu Karadeniz Bölgesi'nde, Gürcistan sınırından Ordu'nun Fatsa ilçesine kadar olan bölgede çay yetiştirilmektedir. Çay (*Camellia sinensis*) üretiminde Ordu, Rize, Trabzon ve Giresun en önde gelen illerdendir ve Dünya genelindeki çay üretimini göz önüne alındığında bu bölgeler en üst seviyede yer almaktadır. Sri Lanka, Çin ve Hindistan gibi ülkelerde sıcaklık sıfırın altına düşmediğinden tüm yıl boyunca çay üretimi yapmak mümkündür (Seyis *et al.* 2019).

Bu çalışmada, Türkiye'nin Karadeniz bölgesinde bolca yetiştirilen çay çekirdeği kabuğu öğütülerek elde edilen yüzey alanı arttırılmış hammaddenin oksidasyonu sonucu termal bozunmalar incelenmiştir. Çay tohumu kabuğunun termal dönüşümü, farklı sıcaklık hızlarında incelenmiştir. Bu bozunma sonucu elde edilen veriler ışığında ilgili malzemenin aktivasyon enerjisi saptanmaya çalışılmıştır.



KURAMSAL TEMELLER

Enerji

Geçmişten günümüze gelişen teknoloji ve insan nüfusunun artması ile birlikte enerji kaynaklarına olan ihtiyaçta artmaktadır. Enerji kaynaklarını geleneksel ve yenilebilir olarak iki gruba ayırmak mümkündür. Geleneksel enerji kaynaklarının dünyadaki rezervlerinin yetersizliği ve maliyetinin yüksek olmasından dolayı farklı kaynak bulma ve kullanma zorunlu hal almıştır. Dünya’da ve Türkiye’de kullanılan enerjinin büyük bir çoğunluğu doğalgaz ve kömürden karşılanmasına rağmen yenilenebilir enerji tüm dünyada geleneksel enerji kaynaklarına göre gelecek vadeden bir teknolojidir. Yenilenebilir enerji kaynakları ekonomik, çevre dostu ve sınırsız olduğundan tercih edilmektedir. Son zamanlarda tüm dünyada çevre kirliliğine karşı önlem arayışı ve sanayi emisyon gazlarının konsantrasyonlarının düşürülmesine yönelik çalışmalar hız kazanmışken, fosil yakıt kullanımının azaltılması amaçlanmaktadır.

Küresel ölçekte dünyanın fosil yakıt kaynakları (kömür, petrol, doğal gaz) sınırlı olup bu rezervler tükenmek üzeredir. Dünya üzerindeki geri dönüşümlü fosil yakıt rezervlerinin miktarlarını tam olarak bilmek mümkün değildir. Artan dünya nüfusu ile birlikte kişi başına düşen enerji ihtiyacı ve küresel ısınmanın sonuçları göz önüne alındığında uzun ömürlü enerji kaynaklarına ihtiyaç duyulmaktadır (Jahirul *et al.* 2012).

Araştırmacılar 2000’li yılların sonuna kadar, enerji ihtiyacını karşılayacak enerji kaynaklarının çeşidinin büyük ölçüde değişebileceğini öngörmüşlerdir. Rüzgâr (dalga), güneş ve jeotermal gibi enerji kaynaklarından enerji üretme çalışmaları, bu yüzyıla önemli bir katkı sağlaması beklenmiyor. Ancak bu kaynaklara olan bağımlılığı azaltmak adına birçok araştırma yapılmaktadır (Kumar 1984).

Enerji kaynakları

Geleneksel enerji kaynakları

İnsanlar yüzyıllar boyunca geleneksel fosil yakıtları enerji elde etmek için kullanmıştır. Son yıllarda hem geleneksel enerji kaynaklarının azalması hem de iklim şartlarının değişmesine bağlı olarak alternatif enerji kaynaklarına ihtiyaç doğmuş ve bu doğrultuda çalışmalar arttırılmıştır. Geleneksel enerji kaynakları olarak,

- Kömür
- Petrol

- Doğalgaz,

en fazla tüketilen ve bilinen enerji kaynaklarıdır.

Yenilenebilir enerji kaynakları

Hali hazırda birçok yenilenebilir enerji kaynakları bilinmekte ve kullanılmaktadır. Ancak bu kaynakların çoğu sadece küçük ölçekte çalışır ve mutlaka yerel düzeydedir. Bunlara örnek olarak, hidroelektrik santralleri ve jeotermal enerjiyi verebiliriz.

Yenilenebilir enerji kaynakları genel olarak fotovoltaik veya evler için gerekli olan minimum enerjiyi karşılamak için enerji üretim tekniklerinin birleşmesini esas alan hibrit sistemlerin kullanımıyla sınırlıdır (Scheepers 2014). Yenilenebilir enerji kaynaklarına örnek olarak,

- Güneş enerjisi
- Rüzgâr enerjisi
- Hidrojen enerjisi
- Hidroelektrik enerjisi
- Jeotermal enerji
- Biokütle enerjisi,

verilebilir.

Biokütle enerjisi

Fosil enerji kaynaklarının kullanımı, toprak, göllerin asitlenmesi ve sera etkisi gibi küresel etkilere neden olmaktadır. Bu soruna çözüm olarak, biyokütle gibi yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımı hem enerji verimliliğini artıracak hem de yeryüzünde sürdürülebilir kalkınmaya yol açacaktır. Tarım ve ormancılıkta ki atık ürünler, geleneksel tarım ürünleri ve özel enerji bitkileri gibi çeşitli ürünler biyokütle enerjisi kaynaklarını oluşturmaktadır (Börjesson 1996).

Yeşil bitkilerin güneş enerjisini kullanarak fotosentez yoluyla doğrudan kimyasal enerjiyi dönüştürerek depolaması sonucunda biyokütle enerjisi oluşmaktadır. Bu enerji dünya üzerinde bulunmakta ve yenilenebilir enerji kaynağı olarak kabul edilmektedir (Temiz 2020). Patates, yonca, şeker pancarı, mısır, buğday, arpa gibi geleneksel gıdalar ve yem bitkileri, özel enerji bitkileri ve tarım ve ormancılık üretiminde kullanılan saman ve kütük gibi atıklar biyokütle enerjisi üretiminde kullanılmaktadır (Geber and Tuveşson 1993). Geleneksel tarım

ürünlerinden elde edilen biyokütle enerjisinin verimleri, istatistiksel bilgilere, tarla ve pratik denemelerinden elde edilen sonuçlara göre ve hasat kalıntıları verimlerine göre hesaplanmaktadır (Clark and Munn 1986).

Sürdürülebilir biyokütle enerjisi üretimi ve kullanımı, atmosferde CO₂ seviyesinin artmasına yol açmaz. Fosil yakıtların yanması ile açığa çıkan CO₂ gazı ve ülkelerde ki sera gazı emisyonlarının azaltılması biyokütle kullanımına bağlı olacaktır (Bhattacharya *et al.* 2003).

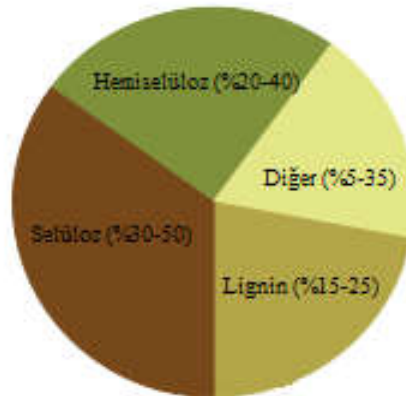
Termal, fiziksel ve biyolojik işlemler farklılaştırılarak biokütleden biyoyakıt elde edilmektedir. Bu işlemlerden biri olan piroliz, kazanlar, yanma motorları, türbinler gibi uygulamalarda sıvı yakıtın taşınması, depolanmasında avantaj sağladığından oldukça dikkat çeken bir yöntem olmaktadır (Joseph *et al.* 2007).

Biokütle Bileşimi

Nükleer enerji ve fosil yakıtlardan kaynaklanan çevresel problemlerin çözümü için, yenilenebilir enerji ihtiyacına karşı olan ilgi de artmaktadır. Küresel enerji talebinde ki büyüme, fosil yakıtların tükenmesi ve bu yakıtların ömürlerinin uzun olmaması ile birlikte enerji ihtiyacının nasıl karşılanacağı konusunda ki endişeler sebebiyle yenilenebilir enerji alanındaki çalışmalar üzerinde odaklanılmıştır. Araştırmada, fosil yakıtları destekleyerek onların kullanım ömrünün uzatılması ve nihayetinde fosil yakıtların yerini almak için yenilenebilir enerji kaynaklarının geliştirilmesi üzerinde durulmuştur.

Lignoselülozik Biokütle Bileşimi

Lignoselülozik biyokütle, Şekil 2’de gösterildiği gibi asitler, tuzlar veya mineraller gibi çeşitli diğer bileşiklerin daha düşük konsantrasyonunun yanı sıra selüloz, hemiselüloz ve lignin olmak üzere üç ana bileşenden oluşur.



Şekil 2. Lignoselülozik biyokütlelerin genel bileşimleri

Bu bileşenlerin analizi yapıldığında, yapılarında O, H, N, S ve C atomları bulunmaktadır. Selülozik yapılar mikrofibriler şeklinde bulunur ve bitkilerin hücre duvarlarına mekanik mukavemet sağlar (Hu and Ragauskas 2012; Li 2015) .

Birden fazla C₅ ve C₆ şekerinden oluşan polisakkaritlerden biri hemiselülozlardır. Bunların en önemli biyolojik rolleri, selüloz ile çapraz bağ kurarak ve yapı içerisindeki boşlukları doldurarak bitkilerin hücre duvarlarına sağlamlık katarlar. Polisakkaritlerin bir diğer türü olan lignin, ikincil bitki hücre duvarında bulunan ve amorf bir yapı olan polifenolik bir bileşiktir. Ligninin görevi hücre duvarına güç-elastikiyet sağlamak ve su geçirgenliğini azaltmaktır (Northcote 1972). Biokütle pirolizinden elde edilen verim, bitkilerdeki her bir bileşenin nasıl etkileştiğini ve bu bileşenlerin kimyasal yapısı hakkında bilgi edinilmesini sağlayacaktır (Boerjan *et al.* 2003).

Selüloz

Selüloz, dünya yüzeyinde en çok bulunan, toksik olmayan, biyolojik olarak parçalanabilen doğal bir polimerdir. Selüloz, pamuk, yaprak ve ağaç hamuru gibi bitkilerden elde edilmektedir (Habibi *et al.* 2010). Membranlar, kâğıt ürünleri, lifler, biyoyakıt ve kaplamalar gibi ürünlerde kullanılmaktadır. Birden fazla selüloz malzemesinde kristal ve amorf yapı bir arada bulunmaktadır. Kristal yapılı selüloz malzemelerinde, 320°C sıcaklıkta 250 MPa basınç altında kimyasal kullanmadan amorf yapıya dönüşebilir (Tolonen *et al.* 2013). Kaynakları farklı olan selüloz yapılarının kristal bölgelerinin ve amorf yapı bölgelerinin farklı oranları nedeniyle, mekanik özelliklerde farklılık meydana gelmektedir (Bledzki and Gassan 1999). Kristal ve amorf bölgelerde bulunan hidrojen bağları arasında farklılıklar bulunmaktadır. Selülozda bulunan amorf bölgeler, en reaktif bölgeler olup, bu bölgelerden sonra ki en reaktif bölgeler kristal bölgelerin kenarlarıdır. Kristal bölgelerin iç kısmı düşük reaktiviteye sahiptir (Ciolacu *et al.* 2011). Birçok uygulamada, selülozun reaktivitesinin kullanılması önemli olup, selülozun çözünürlüğünü etkileyen parametreler üzerinde çeşitli araştırmalar yapılmaktadır.

Hemiselüloz

Hemiselüloz yapıları, selülozdan daha karmaşık ve yapısal olarak farklı hücre duvarına sahiptirler. Bu polisakkarit grubu beş genel sınıftan oluşmaktadır. Bunlar, glukomannanlar, ksilanlar, β -(1 $\rightarrow$ 3, 1 $\rightarrow$ 4)-glukanlar, ksiloglukanlar ve mannans'dir. Hemiselüloz ifadesi, birden fazla polisakkarit grubunun bilinmediği zamanlarda ortaya çıkmıştır. Bu nedenle, bu gruba bağlanacak olan heterojen yapılar tam olarak bilinmemektedir (Klemm *et al.* 2005). Selüloz türevleri, soya protein esaslı filmler ve termoplastik nişastalar gibi modifiye edilmiş biopolimerler paketleme işleminde yaygın olarak kullanılsa da son yıllardaki yenilenebilir

biopolimerler, gıda ambalajlama sektöründe kullanılan geleneksel petrol bazlı polimerlerin yerini alma potansiyeline sahip olduğundan ilgi odağı olmaya devam etmektedir.

Hemiselüloz yapıları, biyolojik olarak yenilenebilmeleri ve bozuna bilmelerinin yanı sıra ekonomik olmaları ve gıda kaynakları ile rekabetten kaçınmaları nedeniyle son zamanlarda oldukça dikkat çekmektedir (Dervilly-Pinel *et al.* 2004; Wyman *et al.* 2005). Hemiselüloz, yüksek teknoloji ürünlerinde kullanımı araştırılıp geliştirilmesine rağmen, hemiselülozun kullanımı halen daha sınırlıdır. Bu nedenle, petrol esaslı ambalaj ürünlerine alternatif olarak hemiselüloz kullanımı ekstra değer katarak, sürdürülebilir ambalajın gelişimine ve çevre sorunlarının azaltılmasına katkı sağlayacaktır. Selülozdan hemen sonra gelen ve doğada en çok bulunan ikinci polimer ailesi olan hemiselülozun yıllık üretimi 60 milyar ton civarındadır. Yalnız ağaçtan değil, bambudan, muz saplarından, çimenden ve tarımsal kalıntılardan elde edilmektedir. Diğer yandan okyanusta, bitki âleminde ve diğer su sistemlerinde bulunmaktadır (Shi and Dumont 2014; Wang 2015).

Lignin

Latince lignum kelimesinden gelen, "lignin" kelimesi "odun" anlamına gelmektedir. Bitki hücre duvarında bulunan lignin, karmaşık yapılı bir fenolik biyopolimerdir. Lignin, karasal biyosferde en çok bulunan ikinci organik polimer olmaktadır (Xu 2012). Sinapil alkol, pkumaril alkolün ve koniferil alkolün polimerizasyonundan dolayı, lignin amorf ve çapraz bağlı bir polifenolik bir malzemedir. Ligninin monomerleri, birbirine karbon-karbon ve eter bağları ile bağlanmaktadır. Ligninin çapraz bağlı amorf yapısı, dallanma bölgeleri meydana getiren üç işlevli monomerlerin bağlanması ile ortaya çıkar (McFarlane *et al.* 2014). Ligninin asıl görevi, hücre duvarına ek güç ve elastikiyet sağlamak ve su geçirgenliğini azaltmaktır. Moleküler düzeyde, lignin bileşenleri arasında, güçlü ancak kovalent olmayan etkileşimler olup, içerisinde lignin bulunan herhangi bir polimerik malzemenin mekanik özellikleri üzerinde etkiye sahip olmaktadır (Panzarasa *et al.* 2018).

Biyokütle kaynağı olarak kullanılan maddeler

Biokütleler organik maddelerdir. Bu maddeler fotosentez yoluyla oluşan bitkisel ürünlerde olabilir, hayvanların bitkisel beslenmesi sonucu oluşan atıklarda olabilir. Bu bağlamda biyokütle genel organik atıkların ortak adı olarak tanımlanabilir. Biokütleleri genel olarak sınıflandırmak gerekirse,

- Ağaç ve bitki atıkları
- Tarımsal atıklar (çay çekirdeği, fındık kabuğu vb.gibi meyve kabukları),

- Çöpler/atıklar
- Hayvansal dışkıları
- Yosun vb. su bitkileri
- Pancar gibi özünden yararlanılıp enerji elde edilen bitkiler

olarak genel bir çerçeve çizilebilir.

Çay Tohumu

Çay tohumunun kimyasal bileşimi

Meyvelerde, sebzelerde, tahıllarda ve bitkisel yağlarda β karoten, E ve C vitamini gibi antioksidanlar bulunmaktadır. Çay içerisinde bulunan flavonoidler maddesinin miktarı, demleme alışkanlığına ve demlikte veya fincanda kullanılan çay miktarına bağlıdır. Çay çekirdeği, çay yaprakları ve üretilen çayın kimyasal bileşimi çok karmaşık olup, proteinler, enzimler, alkaloidler, flavonoller, amino asitler, aroma oluşturunca maddeler, mineraller, vitaminler ve eser elementlerden oluşmaktadır (Gebrewold 2018).

Yapılan çeşitli araştırmalar, özellikle çay tohumunun eser miktarda metal biriktirdiğinden, içilen çayın vücutta potansiyel sağlık etkilerinin olduğunu ortaya koymuştur. Çay içmenin kanser, kronik ve kardiyovasküler hastalık, kadmiyumun uzaklaştırılmasının önlenmesi ve antioksidan detoksifikasyon gibi rahatsızlıkları önlediği belirtilmiştir (Sedaghatthoor *et al.* 2009).

Türkiye’de çay bitkisi içmek için üretilirken, Çin ve Japonya’da hem içmek hem de yağ üretimi için üretilmektedir. Yüksek yerlerde ki arazilerde yetiştirilen çay tohumu alçak yerlerde ki çay tohumundan daha yüksek verime sahip olduğundan çay yetiştirilen araziler içimlik ve yağlık olarak ikiye ayrılmaktadır (Tennakoon 2007). Ülkemizde, çay tohumu ile ilgili çalışma mevcut olmayıp farklı bilgiler rapor edilmiştir (YAZICIOGLU 1974). Çay tohumuna ait bazı fiziksel ve kimyasal özellikler Tablo 1’de ve mineral madde değerleri Tablo 2’de verilmiştir.

Tablo 1. Çay tohumunun fiziksel ve kimyasal özellikleri

Özellik	Değer
Bin tane ağırlığı (gr)	666,900
Tane çapı (cm)	1,450
İç oranı (%)	66,000
Nem miktarı (%)	8,835
Yağ miktarı (%)	29,380
Protein miktarı (%)	8,760
Kül miktarı (%)	3,510

Yağlı tohumlarda tohumun ağırlığı, yağ miktarı, protein miktarı ve nem miktarı gibi özellikler tohumun ekonomik değerini belirlemede önemli rol oynamaktadır. Tohumun içerisinde ki nem miktarı, tohuma uygulanacak yağ ekstrasyonunda hangi yöntemin seçileceğinde etkili olmaktadır.

Tablo 2. Çay Tohumunun Mineral Özellikleri

Mineral madde	Miktar (mg/kg)
Potasyum	1,10
Magnezyum	861,60
Kalsiyum	783,00
Mangan	51,53
Çinko	11,24
Demir	8,85
Bakır	6,60

Yapılan bir çalışmada, 1 dönümden (1000 m²) elde edilen çay tohumunun 50-250 kg arasında olabileceği belirtilmiştir. Yapılan bir diğer çalışmada ise, çay bahçesinin 1 dekarından 30-40 kg tohum elde edileceği tespit edilmiştir. Çalışmalarda elde edilen değerlere bakılırsa 2005 yılı itibari ile ülkemizde yılda 23000 ton çay tohumu elde edilmiştir. Ülkemizde çay bitkisi üretimi ‘Camellia sinensis x Camellia assamica’ melezinden yapılmakta olup bu türün yağ oranı % 25–30 aralığında değişmektedir. Şekil ve görünüş itibariyle fındığa benzeyen çay tohumu yuvarlak, bir tarafı basık, hafif ve ince kabukludur (Yazicioğlu *et al.* 1977).

Çay tohumunun yağ içeriğinin % 29,38, protein içeriğinin % 8,76 ve kül miktarının %3,51 olduğu belirlenmiştir. Çay tohumunun mineral açısından da oldukça zengin olduğu görülmektedir. Belirlenen mineral maddeler arasından potasyumun, magnezyumun, manganın ve kalsiyumun olduğu tespit edilmiştir. Çay tohumu yapısında, % 61,02 oranında oleik asit, %19,58 oranında linoleik asit, %16,40 oranında palmitik asit, % 1,69 oranında stearik asit, %0,24 oranında araşhidik asit ve %0,09 oranında miristik asit bulunmaktadır (Özdemir *et al.* 2001).

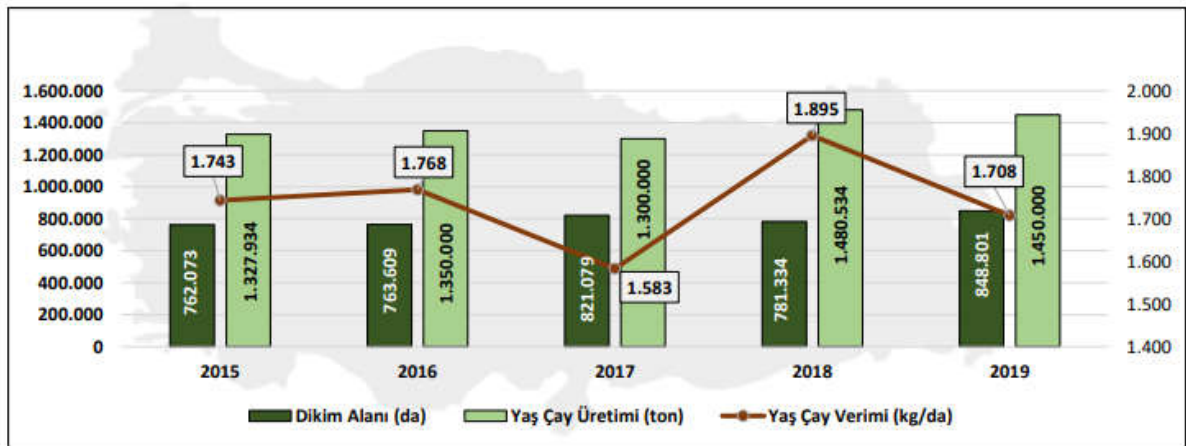
Türkiye’de çay

1917 yılında Türkiye’de çay tarımına başlanmıştır. Batum bölgesi ve çevresinde inceleme yapmak üzere bir heyet gönderildi. Heyetin yaptığı incelemeler sonucunda, Batum’la benzerlik gösteren ekolojilerin içinde yer aldığı Doğu Karadeniz Bölgesi’nde narenciye ve çay yetiştiriciliğinin mümkün olduğu belirtilmiştir. Sosyal ve ekonomik bunalımların yaşandığı, işsizlik nedeniyle insanların göç etmek zorunda kaldığı I. Dünya Savaşı’ndan sonra ki zamanlarda yeni iş kapıları ve gelir kaynaklarının bulunması zorunlu hale gelmiştir. 1917 yılında hazırlanan raporda, göç, işsizlik ve ekonomik sorunları çözmek adına TBMM’de 1924

yılında, Borçka ilçesi ve Rize ilinde limon, mandalina, çay, portakal ve fındık ürünlerinin yetiştirilmesi 407 sayılı kanun ile kabul edilmiştir. Çıkarılan bu kanun ile çay tarımı yasal güvenceye alınmıştır.

1924-1937 yılları arasında yapılan çalışmaların olumlu olması nedeniyle 1937 yılında 20 ton, 1939 yılında 30 ton ve 1940 yılında ise 40 ton çay tohumu Batum’dan ithal edilerek çay bahçesi tesisi kurulmaya başlanmıştır. Doğu Karadeniz Bölgesi’nin sosyal ve ekonomik yönden geliştirilmesi, kalkınması ve göç olayının ortadan kalkması için çay tarımı uzun yıllar devlet tarafından desteklenmiştir. İlk kez 1938 yılında kuru çay ve yaş çay hasadı yapılmıştır.

Sudan sonra en çok tüketilen içecek olan ay, Doğu Karadeniz Bölgesi’nde çay tarımı için önemli bir yer tutmaktadır. Bölgenin çoğu sanayi kuruluşu çay tarımı üzerine iş yapmaktadır. Gürcistan sınırından başlayarak Ordu’nun Fatsa ilçesine kadar olan kuşakta çay tarımı yapılmaktadır. Bu bölge, çay yetiştiricilerinin dikkate alındığı ve mikro klima özelliğine sahip olmaktadır. Şekil 3’te yaş çayın alan, üretim ve verim tablosu verilmiştir.



Şekil 3. 2015-2019 yılları arasındaki alan, üretim ve verim grafiği

2015 yılında Türkiye’de ki mevcut çay alanları 762 bin hektar iken 2019 yılında 849 bin hektara ulaşmıştır. Öte yandan, 2015 yılında 1,33 milyon ton olan çay üretimi 2019 yılında 1,45 milyon tona yükselmiştir. 2015 yılında verim ortalaması 1,743 kg/da olurken, 2019 yılında 1,708 kg/da’ ya yükselmiştir. Tablo 3’te iller bazında çaylık alanlar ve üretici sayıları verilmiştir.

Tablo 3. İller bazında çaylık alanlar ve üretici sayıları

İller	Çaylık alanlar (da)	%	Üretici sayısı	%
Rize	552866	65	126531	65
Trabzon	186069	22	46816	23
Artvin	89459	11	19171	10
Giresun	20312	2	70102	4
Ordu	95	0	25	0
Toplam	848801	100	199645	100

Türkiye’de yapılan çay tarımı, orta ölçekli aile işletmelerinde yapılmakta ve bu ailelerin % 80’i alanı 5 dekar olan çay bahçelerine sahiptir. Üreticilerin sahip olduğu alan toplam alanın % 56’sını oluşturmaktadır.

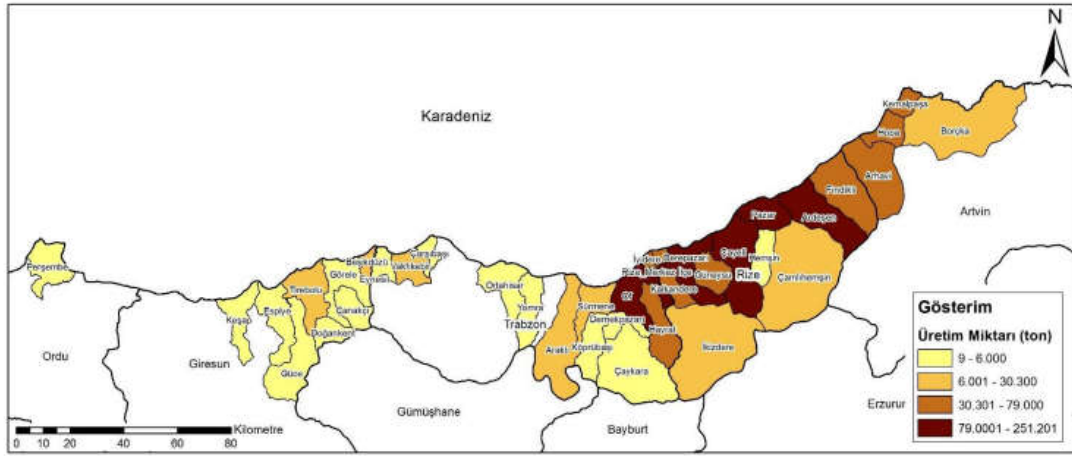
Türkiye’de Doğu Karadeniz kıyılarında bulunan Artvin ve Rize illeri çay üretiminin ana yerleri olup, Ordu ve Giresun illerinde ise tali yerler olup, bu yerlerde üretilen çaylar 77.000 hektarlık alanı oluşturmaktadır. Üretim yerinin genişliğiyle Endonezya, Sri Lanka, Çin, Hindistan ve Kenya’dan sonra 6.sırada yer almaktadır. 760.000 dekarlık çay alanlarında yaklaşık olarak 205.000 insan çay tarımı ile uğraşırken, yıllık bazda yaş çay ürün eldesi 1151 ile 1300 ton arasında değişmektedir. Bu bölge insanının farklı bir tarım ürünü yetiştirme şansı olmadığı için çayın ekonomik değeri fazla olmaktadır.

Trabzon ve Rize illerine özgü sosyo-ekonomik ve coğrafi özellikler, bu bölgede ki tarımsal ürün çeşitliliğini sınırlandırıp birkaç ürün dışında alternatif bulunmamaktadır. Söz konusu olan bu bölgede neredeyse bütün sanayi kolları çay üretimiyle uğraşmaktadır. Tablo 4’te yıllara göre yaş çay alım miktarları verilmiştir.

Tablo 4. Yıllara göre yaş çay alım miktarları (yüz bin ton)

Yıl	2009	2010	2011	2012	2013	2014
Özel sektör	510,4	715,4	578,2	497,4	503,8	633,4
Çaykur	593,5	590,4	652,9	655,3	672,2	628,5
Genel Toplam	1.103,9	1.305,8	1.231,1	1.152,7	1.176,0	1.263,9

Bölge ekonomisi göz önüne alındığında, 205.000 yaş çay üreticisinin yıllık çay üretimi ortalama olarak 1200 ton olup kişi başına düşen yaş çay üretimi 5800 ton civarında olmaktadır (Ulusoy and YILMAZ 2017).



Şekil 4. 2019 yılı ilçeler bazında çay üretim miktarları haritası

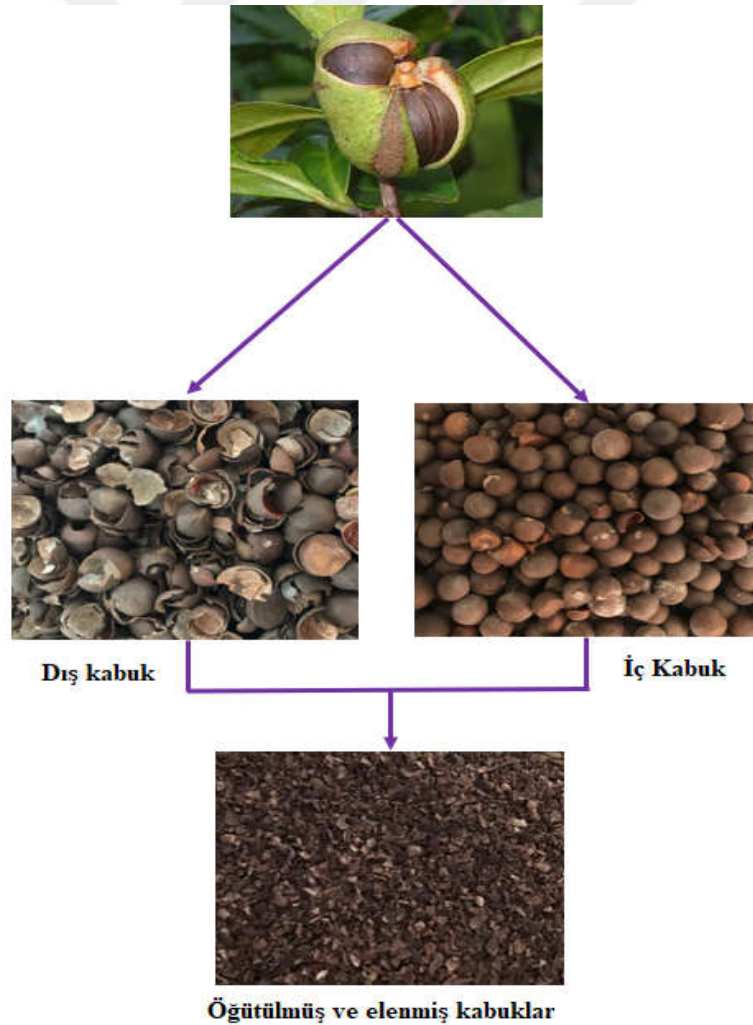
Üreticilerin %63'ü ve çaylık alanların % 65'i Rize ilinde bulunmaktadır. Rize ilini Artvin, Trabzon, Ordu ve Giresun takip etmektedir.

MATERYAL ve YÖNTEM

Materyal

Düşük maliyet, yenilenebilir enerji kaynağı olması ve kolayca temin edilebilmesi sebebiyle biokütle olarak çay tohumu kabuğu seçilmiştir. Çay tohumu kabuğu Türkiye'nin Karadeniz bölgesinde bulunan Rize'den temin edilmiştir.

Yüzey alanının artırılması ve homojenizasyonun daha iyi elde edilebilmesi için numune Atatürk üniversitesi Kimya mühendisliği laboratuvarında kurutulmuş ve öğütülmüştür. Bu öğütme işlemi numuneye gazın temasını kolaylaştırmış ve deneysel verilerde ki sapmaların azalmasını sağlamıştır. Sapmaların azalması yapılan deneyin verimini ve güvenilirliğini arttırmaya yöneliktir. 300 mikron inceliğine öğütülen hammaddemiz 110 °C'de kurutularak içeriğinde ki rutubeti uzaklaştırılmıştır. Çay çekirdeğinin hazırlanma süreci Şekil 3'de özetlenmiştir.



Şekil 5. Çay çekirdeğinin termal analize hazırlanma süreci

Termogravimetrik Metot

Termal bozunma karakteristiği biokütlelerin tanınması ve değerlendirilmesi için çok önemli bir parametredir. Termogravimetrik analiz (TGA), biokütlelerin yanma tepkimesinin özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan en önemli metotlardan biridir. TGA yöntemini kısaca hatırlamak gerekirse, maddelerin fiziksel veya kimyasal yapısında ki değişimi sabit hızla sıcaklık değişimine ya da zamana bağlı fonksiyonu olarak belirlemede yardımcı olan kinetik modellemenin gereksinimlerini belirlemek için kullanılan analiz biçimidir. Deneyde cihaz olarak izotermal olmayan koşullarda Perkin Elmer Pyris 1 Termogravimetrik Analiz Cihazı (TGA) kullanılmıştır. Oksijen (21 ml/dk) ve azot (79 ml/dk) deney atmosferinde ki taşıyıcı gaz olarak kullanılmıştır. Yaklaşık 15 mg ağırlığında numuneler hazırlanarak oda sıcaklığından 1100 K'e kadar 5, 10, 20 ve 30 K dk⁻¹ hızlarında ısıtılmıştır.

Kinetik model

Çay endüstrisi, dünya genelinde oldukça yaygın olarak kullanılan alkolsüz içecek olup, büyük miktarda atık çay üretimi yapılmaktadır. 2015 yılında dünya genelindeki çay üretimi 5,3 milyon ton olup bu miktarın 2,27 milyonu Çin'de tüketilip %90'dan fazlası tüketimden sonra atık çay olarak kalmıştır. Atık çayın pirolizi, katı, sıvı ve gaz üretimlerinde yüksek bioenerji sağlamaktadır (Ma *et al.* 2015). Bioenerji sektöründe atık çayın piroliz sürecinde ortaya çıkabilecek zorlukları ortadan kaldırmak için kinetiğinin, ortaya çıkan ürünün ve piroliz davranışlarının iyi bilinmesi ve ölçülmesi gerekmektedir (Yahya *et al.* 2018).

Ham petrolle ilgili yapılan kinetik çalışmalarda, kimyasal reaksiyonların oranları araştırılır ve çeşitli koşullar altında yapısal bir reaksiyon modeli oluşturulur. Belli başlı reaktörler için geliştirilen kinetik modeller, reaksiyon mühendisliği sürecinde reaksiyonların nasıl ilerlediği hakkında fikir vermektedir (Castanier and Brigham 2003). Bunlara ilaveten, yerinde yanma kinetiğinde sadece uygun reaksiyon modelleri formüle edildiğinde güvenilirdir ve bu güvenilir modeller bir tek gözenekli ortamlarda gerçekleşen yanmaların temellerinin iyi anlaşılmasıyla mümkün olmaktadır (Adegbesan *et al.* 1986).

Piroliz yapılan maddenin bozunmaya başladığı sıcaklık ve reaksiyonlar numune ağırlığında ki değişiklikler termogravimetrik analiz (TGA) ile takip edilmektedir. TGA eğrilerine nicel yöntemler uygulanarak kinetik parametreler elde edilmektedir. Aktivasyon enerjisi, reaksiyon sırası ve üstel faktörü kinetik parametreleri oluşturmaktadır (Schniewind 1989). Termal analiz sonuçlarında, aktivasyon enerjisinin reaktivite denkleminde baskın bir faktör olduğu görülmektedir. Reaksiyonun kinetik parametreleri, numune boyutu, numune nemi ve ısıtma ortamı ve ısıtma hızları gibi birçok koşula bağlı olmaktadır (Sima-Ella *et al.*

2005). TGA analizleri ve sonuçları, sürdürülebilir bioenerji sistemlerinin tasarımı, optimizasyonu ve fizibilitesi hakkında bilgi vermektedir (Cai *et al.* 2019). Termal bozunmanın kinetik parametreleri, eş dönüşümlü ve modele uygun olanlar dahil olmak üzere TGA verilerinden türetilen modellerden belirlenebilir (Chen *et al.* 2017).

Kinetik modellere genel örnek olarak, Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) ve Flynn-Wall-Ozawa (FWO) verebiliriz. Bu modeller, yaygın olarak kullanılan izo-dönüşüm modelleri olup atık çayın kinetiğini belirlemek için kullanılmaktadır (Xu *et al.* 2018).

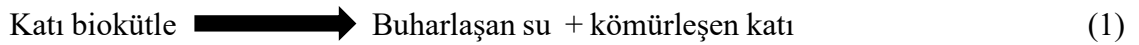
TGA, biokütle malzemesinin termal bozunma özelliklerini araştırmak ve gerekli kinetik parametreleri hesaplamak için kullanılan bir yöntemdir. Bu teknik kullanılarak yanma, gazlaştırma (Jayaraman and Gokalp 2015) ve piroliz (Kongkaew *et al.* 2015) işlemleri ile biokütle dönüşümleri araştırılmıştır.

Biokütlenin yanma kinetiğinin incelenmesi, endüstriyel kazanlarda yapılan yanma işlemini anlamak, optimize etmek ve modellemek için oldukça önemli olmaktadır. Bunların yanı sıra yanma işlemi sırasında gerçekleşen reaksiyonların mekanizmasını da açıklamaktadır (Rahib *et al.* 2020).

Kissinger-Akahira-Sunose (KAS), Flynn-Wall-Ozawa (FWO) ve Starink (STK) modelleri

Kinetik parametreler biokütlelerin enerji dönüşümlerinin ve karakteristiklerinin belirlenmesi için aşırı derecede önem arz etmektedir. Bu çalışmada izokonversiyonel ya da diğer adıyla modelsiz olarak bilinen metotlar, TG eğrilerinden elde edilen bilgiler yardımıyla değişik ısıtma hızlarında ki yanma kinetiği hesaplanmıştır.

Bir biokütlenin ısı bozunması şu şekilde tanımlanmaktadır;



Biokütle yanma mekanizmasının belirlenmesi ve hesaplanması için dönüşüm değerleri aşağıdaki gibi hesaplanır;

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

İzotermal olmayan koşullar altında sıcaklık zamanla doğrusal olarak değişmektedir ve buna bağlı olarak ısıtma hızı;

$$\beta = \frac{dT}{dT} \frac{dT}{d\alpha} * \frac{d\alpha}{dt} \quad (3)$$

olarak tanımlanır.

Bu eşitliği formül haline getirmek için düzenleyip determinantının alırsak;

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) f(\alpha) \quad (4)$$

Burada;

Eşitlik (3) ve (4) düzenlenip integrali alınır;

$$g(\alpha) = \int_0^x \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \left(\frac{A}{\beta}\right) \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) d(T) \quad (5)$$

şeklini alır ve burada $g(\alpha)$ belli bir sıcaklıkta biokütlenin bozunma fonksiyonunu ifade etmektedir.

Yapılan çalışmada, FWO, KAS ve STK metotları bu reaksiyon için TG ve DTG eğrilerinin yorumlanmasında kullanılmıştır. Bu metotların hem bizim hem genel olarak kullanılmasında ki temel amaç aktivasyon enerjisi (E_a) ve A sabitlerinin kolaylıkla belirlenebilmesidir.

Eşitlik 5'i FWO modelinden çözümlersek;

$$\ln(\beta) = \ln\left(\frac{AEa}{Rg(\alpha)}\right) - 5,31 - 1,052\left(\frac{Ea}{RT}\right) \quad (6)$$

Şeklini alır. Bu durumda $\ln(\beta)$ 'ya karşı $(1/T)$ grafiği, farklı sıcaklık hızlarında ki dönüşüm oranı hakkında bizlere bilgi verir. Aynı grafiğin lineer çizgisinin eğimi bize eşik enerjisi Ea 'yı verir (eğim $- 1,52 Ea/R$). Kesişim noktasını veren $\ln(AEa/R)$ 'den ise A hesaplanır.

Aynı şekilde KAS yöntemiyle Ea ve A hesaplanabilir.

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_a g(\alpha)}\right) - \left(\frac{Ea}{RT}\right) \quad (7)$$

Bu durumda $\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right)$ 'ye karşı $(1/T)$ grafiği çizilirse, eğimden E_a ve kesişim noktasından A değeri rahatlıkla hesaplanabilir.

STK metodu da aşağıdaki formüle göre hesaplanmaktadır.

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^{1.92}}\right) = Sabit - 1.0008\left(\frac{Ea}{RT}\right) \quad (9)$$

ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

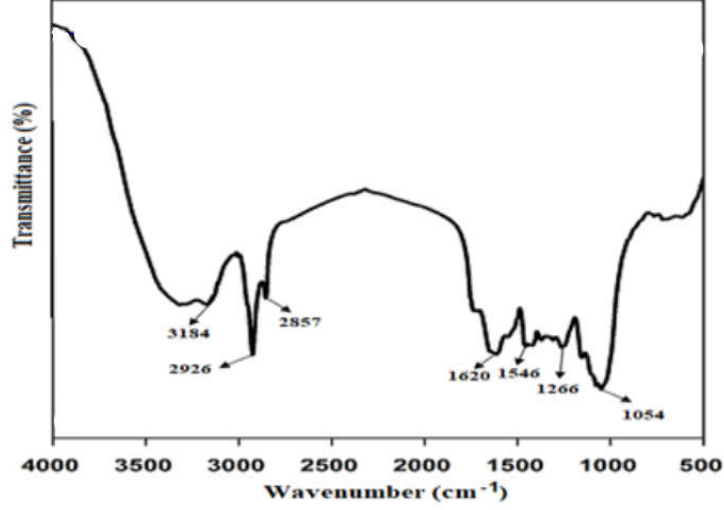
Biokütlenin Karakterizasyonu

Yapılan ön çalışmada hammaddenin uçuculuğun yüksek olduğu saptanmıştır. Biokütle çeşidine bağlı olarak uçucu değişmektedir ve bizim hammaddemizin uçucu miktarı da %60 civarında olduğu saptanmıştır. Bu uçuculuğun yüksek olması, selülozik ve hemiselülozik yapının yüksek olduğu anlamına gelmektedir. Oksidasyonun tamamlanmasından geriye kalan kısım ise kül olarak tanımlanmaktadır. Biomaddenin içerdiği kül miktarlarının birbirlerinden farklılık göstermesi yapısında ki organik minerallerin oranına bağlıdır. Örnek olarak içerdiği karbon miktarı verilebilir. Yapılan çalışmada lignin yapısının termal bozunma da kısıtlayıcı olduğu ayrıca belirlenmiştir.

Tablo 5. Çay çekirdeği ve kabuğu karışımının elemental analizi

Elementel analiz (%)						Kısa analiz (%)		
C	H	N	S	O	Sabit C	Uçucu madde	Kül	Nem
47.40	5.77	1.90	1.78	43.15	14.9	75.36	3.26	6.45

Şekil 6’de deneylerde kullanılan çay çekirdeği ve kabuğundan oluşan karışımın FTIR spektrumu verilmiştir. Spektrumda gözlemlenen pikler sırasıyla 3100-3515 cm⁻¹ aralığında – OH gruplarının gerilme titreşimini, 2921-2856 cm⁻¹ -CH₃, =CH₂ gruplarının asimetric C-H gerilmesini, 1743 cm⁻¹ piki ise hemiselülozun C=O gerilme titreşimini temsil etmektedir. 1644 cm⁻¹ piki karbonil gruplarının C=O bağının gerilme titreşimine, 1560 cm⁻¹ piki (-C=C-) gerilme titreşimini göstermektedir. 1446 cm⁻¹’de gözlenen pik ligninin alifatik kısımlarından kaynaklanan -CH₃ gruplarının C-H deformasyon titreşimini, 1367 cm⁻¹’deki pik metil ve fenil alkollerin alifatik C-H eğilme titreşimini; 1239 cm⁻¹’deki pik lignin ve ksilanın halka yapısındaki C-O gerilme titreşimini; 1145 cm⁻¹’de meydana gelen tepe, tipik ise 4-Ometilglukuronoksilan yapısını temsil etmektedir [21]. 1037 cm⁻¹, deki pik selüloz ve hemiselülozun COH gerilme titreşimidir. (Farklı Biyokütle Atıklarının Alkali Ön İşlem Etkinliklerinin İncelenmesi, Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi, 8 (2020) 2296-2312)



Şekil 6. Çay çekirdeği ve kabuğu karışımının FTIR analizi

Termal Analiz

Hammaddemize ait TG ve DTG eğrileri aşağıda Şekil 7 ve 8’da, DSC eğrileri de Şekil 9’da verilmiştir. Bu grafikte ki veriler ışığında hammaddemize ait termal bozunma ve bozunma kinetiği gibi karakteristik değerler belirlenmiştir.

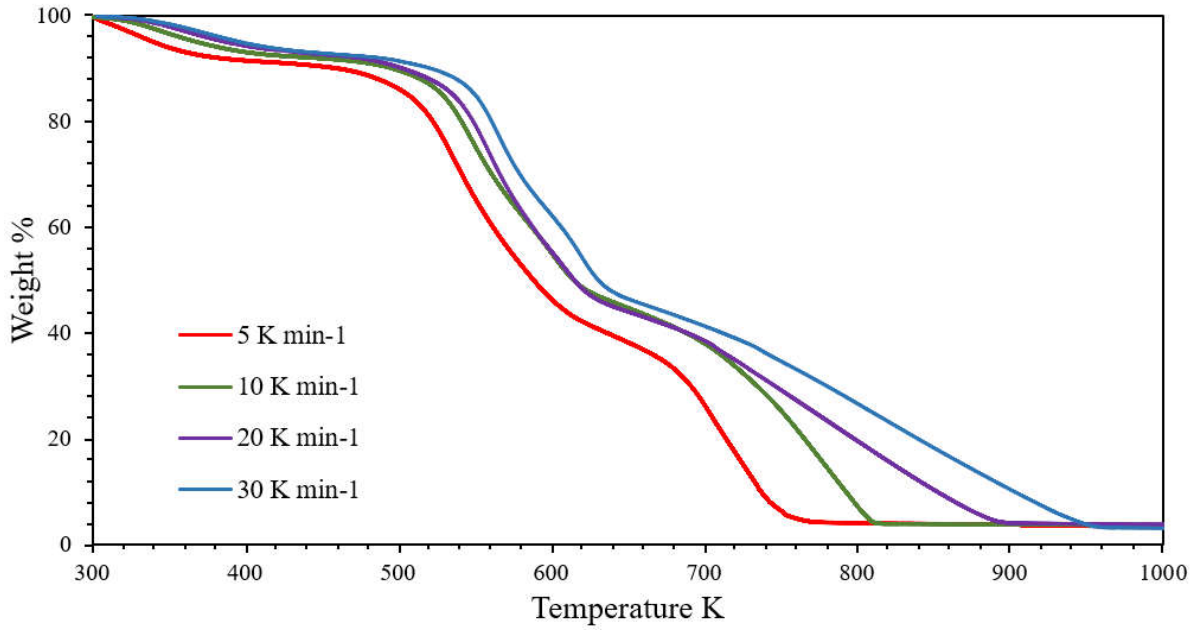
TGA verilerinden anlaşıldığı gibi çay tohumunda uçucu miktarı fazla bulunmaktadır. Grafiklerden de anlaşılabacağı üzere ilk baştaki kütle kaybı rutubetin uzaklaşmasından kaynaklanan kuruma prosesidir.

Termal bozunma karakteri için, grafiklerde görülen 250 – 330 °C arasında ki ani kütle kaybı ise uçucuların uzaklaşmasından kaynaklandığı açıkça görülmektedir. DTG eğrilerini özel olarak incelediğimizde hemiselüloz ve selülozun iki aşamada parçalandığını görürüz. Artık kısmın ise 350 °C’in üzerinde bozunduğu görülmektedir.

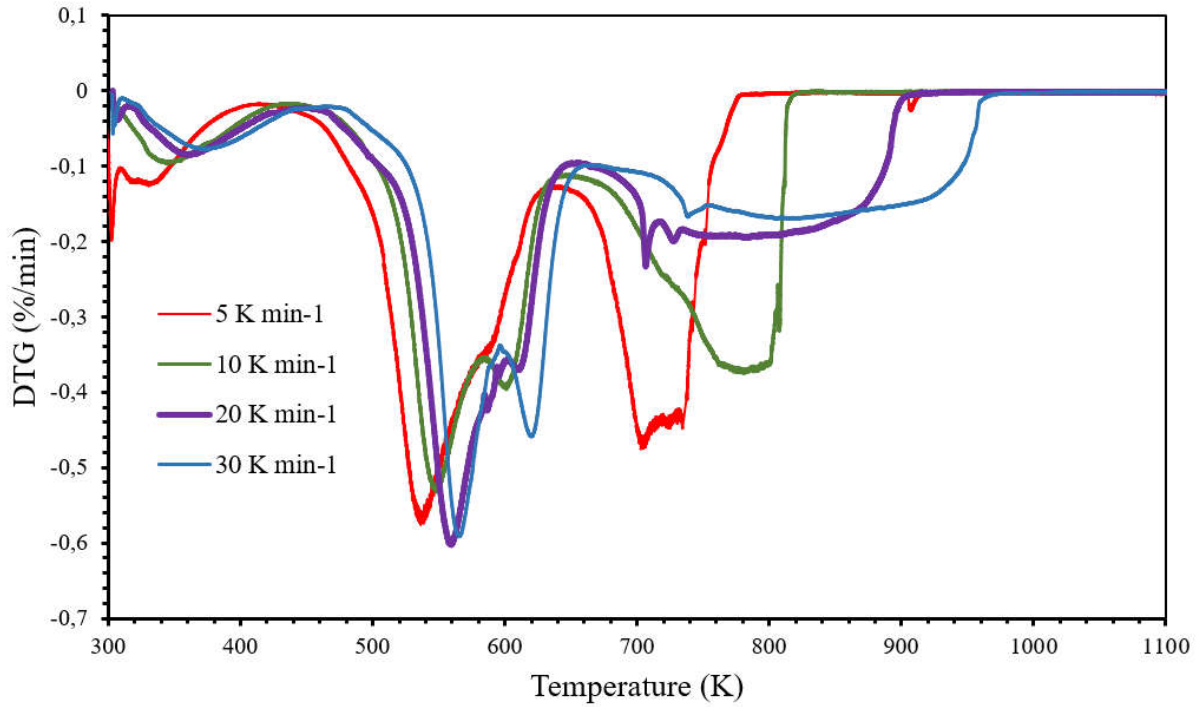
Çay çekirdeği kabuğunun TG ve DTG eğrilerine baktığımızda bu ürünün termal bozunma mekanizmasının sıcaklık hızından etkilendiği görülmüştür. Grafiklere bize ayrıca yanma prosesinde ki en yüksek değerlerin ısıtma hızlarının 5 K dk⁻¹’dan 30 K dk⁻¹’ye arttırıldığında kütle kaybı gibi yanma karakteristiklerinin de arttığı saptanmıştır. Bozunma sıcaklığının artan ısıtma hızıyla beraber daha yüksek sıcaklıklarda kaydığı DTG eğrilerinde çok açık bir şekilde görülmektedir. Bozunmanın ısıtma hızları sırasıyla 786.40, 824.78, 906.51, 968.61 K sıcaklıkta meydana geldiği görülmektedir. Düşük ısıtma hızlarında tanecikler arası ısı iletimi belirli bir mekanizmada ve yavaş yavaş gerçekleşeceğinden yanma süresi uzar. Bu durum bizim bulgularımız doğrular. Yüksek ısıtma hızlarında termal şok meydana geldiğinden

bozunma ısısı da yüksek olur. Ayrıca artan ısıtma hızlarında bozunma eğrilerinin düzleşme eğilimi gösterdiği de görülmektedir.

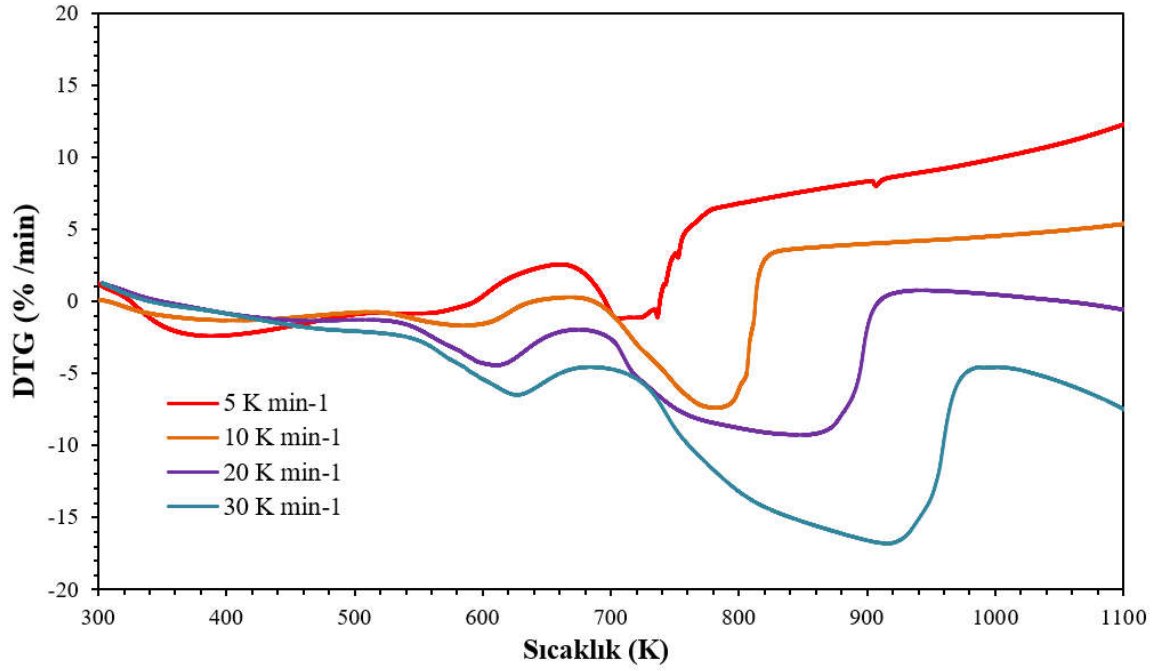
Diğer yandan uçucuların bünyeden uzaklaştırılması için ısıtma hızının önemi deneylerle de görülmüş oldu. 300-550 K arasında ki bozunmanın hemiselüloz ve selülozun bozunmasının endotermik reaksiyon olduğu da belirlenmiş oldu. DTG eğrilerinde ki ikinci pikin karbonizasyon reaksiyonun olduğunu göstermiştir.



Şekil 7. Çay çekirdeği ve kabuk karışımının TG eğrileri



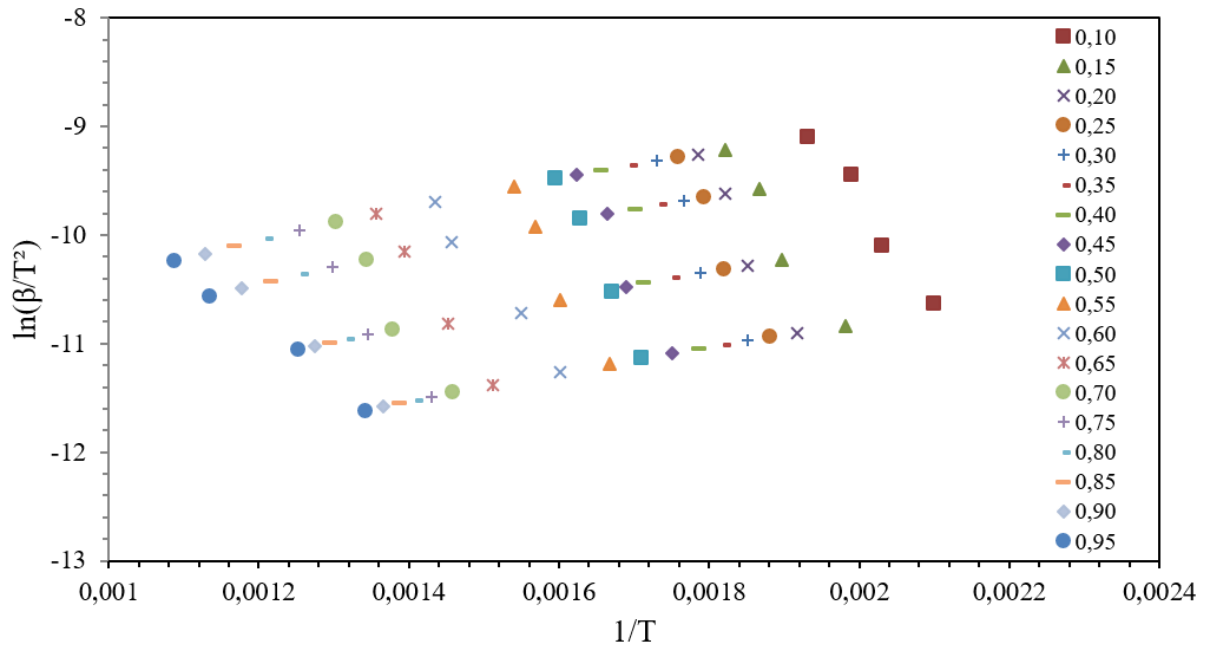
Şekil 8. Çay çekirdeği ve kabuk karışımının DTG eğrileri



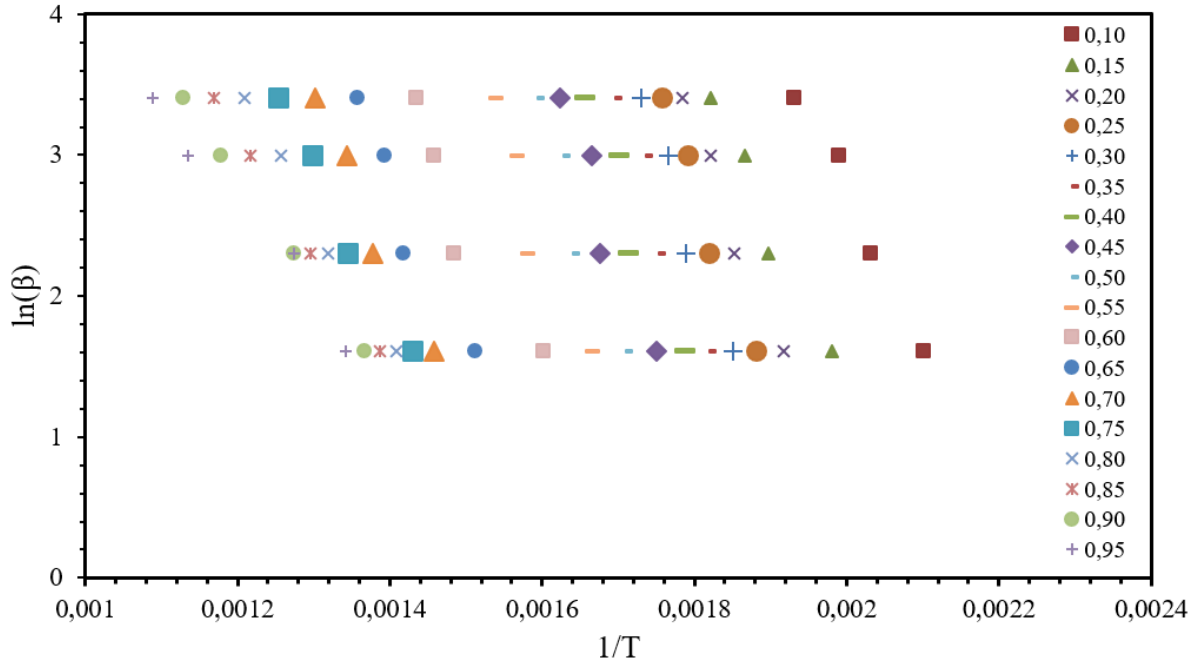
Şekil 9. Çay çekirdeği ve kabuk karışımının DTG eğrileri

Kinetik Parametrelerin Hesaplanması

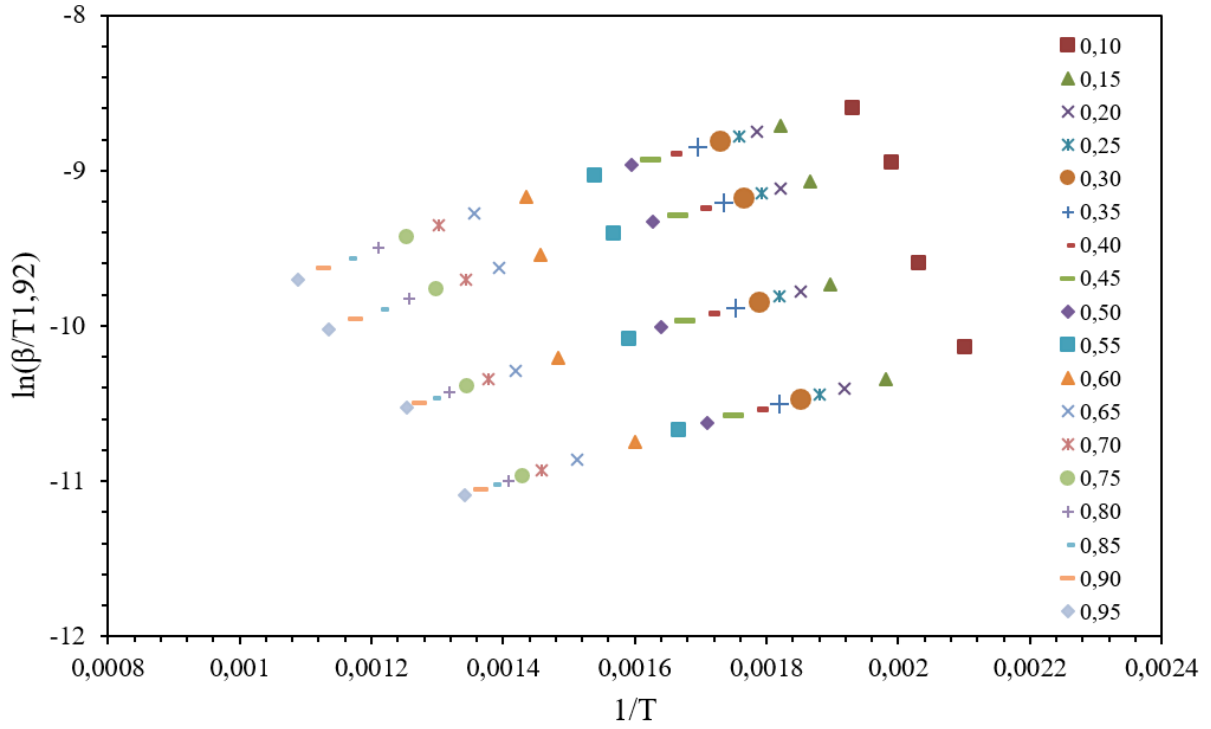
Eşitlik 2'den ve termogravimetrik verilerden yararlanılarak dönüşüm oranı ısıtma hızlarına göre hesaplanmış ve grafik edilmiştir. Bu verilere yanma mekanizmasının tanımlanması ve hammaddeye ait aktivasyon enerjisi gibi değerlerin hesaplanması için ihtiyaç vardır.



Şekil 10. Farklı dönüşümlerde çay çekirdeği ve kabuk karışımının bozunması için KAS doğruları.



Şekil 11. Farklı dönüşümlerde çay çekirdeği ve kabuk karışımının bozunması için FWO doğruları.



Şekil 12. Farklı dönüşümlerde çay çekirdeği ve kabuk karışımının bozunması için STK doğruları.

Şekil 10 ve Şekil 11 üzerinde gösterildiği gibi izotermal bozunmalar için KAS, FWO ve STK yöntemleri kullanılarak yanma kinetikleri hesaplanmıştır. Kinetik hesaplanırken α 0,05 – 0,95 aralığında 0,05 arttırılarak ve farklı ısıtma hızlarında deneyler yapılarak deneyin güvenilirliğinin arttırılması hedeflenmiştir. Şekil 12’de görüldüğü gibi izotermal dönüşüm

oranları iki farklı karakter göstermektedir. 0,1 – 0,55 arasında ki doğrular birbirine paralel davranış sergilerken, 0,6 değerinden sonra daha büyük açılara sahip doğrular gözükmemektedir.

Her üç metot içinde doğruların kesişime noktasından A değeri ve doğruların eğiminden aktivasyon enerjisi (E_a) hesaplanmaktadır. Sonuçlar aşağıda ki Tablo 6’de verilmiştir. Gördüğümüz üzere R^2 korelasyon düzeltme faktörümüz bütün değerler için 0,97 ile 0,99 aralığında değişmiştir.

Tablo 6. Çay tohumu ve kabuğu karışımının ayrıştırılması için KAS, FWO ve STK yöntemlerinden aktivasyon enerjileri ve ön üstel faktör

α	KAS			FWO			STK		
	E_a	R^2	A	E_a	R^2	A	E_a	R^2	A
0.10	78,50	0,9734	9,1877	90,69	0,9804	24,5370	76,83	0,9737	9,6937
0.15	86,34	0,9558	9,6766	95,08	0,9630	24,2060	84,81	0,9561	10,2580
0.20	106,23	0,9728	13,5450	115,20	0,9767	28,1270	104,28	0,9730	14,1280
0.25	115,51	0,9720	15,1420	124,64	0,9757	29,7580	113,36	0,9722	15,7260
0.3	117,63	0,9594	15,1610	126,91	0,9648	29,8090	115,45	0,9597	15,7470
0.35	113,04	0,9368	13,6900	122,48	0,9456	28,3750	110,96	0,9372	14,2770
0.40	106,74	0,9106	11,8510	116,39	0,9236	26,5780	104,81	0,9112	12,4400
0.45	112,05	0,9623	12,4660	118,92	0,9178	26,5860	107,11	0,9046	12,4090
0.50	120,81	0,9955	13,7430	129,87	0,9247	28,2480	117,63	0,9134	14,0320
0.55	108,35	0,9699	10,4600	113,38	0,8964	24,2460	104,68	0,9316	10,6830
0.60	73,67	0,9860	2,9529	83,56	0,8882	17,5980	71,50	0,8596	3,2200
0.65	85,43	0,9985	4,1419	95,81	0,9374	18,9450	82,88	0,9221	4,4583
0.70	85,48	0,9640	3,4817	97,50	0,9717	18,6510	84,09	0,9643	4,0885
0.75	73,75	0,9799	1,1474	86,12	0,9848	16,3750	72,63	0,9802	1,7565
0.80	63,23	0,9916	0,8421	75,92	0,9938	14,4370	62,36	0,9918	0,2309
0.85	55,29	0,9987	2,3415	68,32	0,9989	12,9900	54,61	0,9987	1,7282
0.90	48,65	0,9994	3,5837	62,01	0,9996	11,8000	48,12	0,9994	2,9683
0.95	43,23	0,9920	4,6079	54,88	0,9796	10,5700	42,83	0,9922	3,9904
Ortalama	88,55	0,9733	8,2234	98,76	0,9568	21,7687	86,61	0,9523	8,4353

Yapılan gözlemlerde aktivasyon enerjisi dönüşüm oranının bir fonksiyonu olarak değiştiği gözlemlenmiştir. Tablo 6’de aktivasyon enerjisi (E_a), dönüşüm oranı (α) ve korelasyon katsayısı R^2 değerlerinin değişimi gösterilmiştir. KAS yönteminde aktivasyon enerjisi ortalama 88.55 kJ mol⁻¹, A faktörü 8.2234 ve R^2 katsayısı ise 0,9733, FWO yönteminde E_a =98.76 kJ mol⁻¹, A=21.7687 ve R^2 ise 0.9568 ve STK yönteminde ise E_a =86.61 kJ mol⁻¹, A=8.4353 ve R^2 ise 0.9523 ortalama değerinde olduğu hesaplanmıştır. Dönüşüm oranının 0,3 değerinde maksimum E_a olduğu ve α ’nın 0,6 olduğu noktanın ise keskin bir geçiş yaşandığı her iki metotta da saptanmıştır. En yüksek aktivasyon enerjinin gözlemlendiği uçucuların uzaklaşması basamağı için deney sonuçlarından da görüldüğü üzere bir miktar ısı enerjisi biokütleyle verilmesi gerekmektedir ki hemiselüloz ve selüloz yapılar bozunsun. Diğer taraftan yüksek dönüşüm oranının gözlemlendiği nokta düşük aktivasyon enerjisinin gözlemlenmesi, bu noktada uçucuların bünyeden en fazla uzaklaştığı nokta olarak dikkat çekmektedir.

Sonuç olarak aktivasyon enerjisi E_a , KAS, FWO ve STK metodlarının nde de yaklaşık değerler olarak hesaplanmıştır. Bu veriler ışığında aktivasyon enerjisi hesaplanırken her üç metodta kullanılabilir. Dönüşüm oranı α 0,1 – 0,95 aralığında sırasıyla  metod için 88.55, 98.76 ve 86.61 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bu dönüşüm oranı aralığında korelasyon sabiti R^2 de en yüksek değere sahiptir.



SONUÇLAR

Biyokütlelerin termokinetik yapılarının bilinmesi günümüz enerji ve çevre problemlerinin birçoğuna çözüm olacağından önemli bir avantaj sağlamaktadır. Bu çalışmamızda Doğu Karadeniz illerinden Rize'den alınan çay tohumu kabuğunun termal bozunması incelenmiştir. Yapılan analizlerde biokütle örneğinin yüksek E_a , yüksek uçucu, düşük kül ve düşük karbon yapısına sahip olduğu tespit edilmiştir. Bu deneyler yapılırken oda sıcaklığından başlanarak 900 °C sıcaklığa kadar dört farklı şekilde ısıtma hızları ile çalışılmıştır (5, 10, 20 ve 30 K dk⁻¹). Bu deneyde hesaplamalar KAS, FWO ve STK metotları kullanılarak yapılmıştır. Aktivasyon enerjisinde ki değişiklik kinetik mekanizmasının sıcaklıklara göre değişimden kaynaklanmıştır. Dönüşüm oranının 0,1 – 0,95 aralığında olduğu zamanlarda en yüksek enerjisi hesaplanmıştır. Bu tespit her iki metot için de geçerlidir. Dönüşüm oranının 0,6'dan büyük olduğu zamanlarda ki aktivasyon enerjisinin düşük olması uçucuların bünyeden uzaklaştığı ve tortu kısmın kaldığı aşamalara denk geldiği gözlemlenmiştir ve durum dikkate alınmayacak kısımdadır. Tüm veriler ışığında çay çekirdeği tohumunun enerji üretimi için güzel bir alternatif olduğu gözlemlenmiştir. Bu hem yenilenebilir çevre dostu olması hem de yerli bir kaynak olması açısından büyük önem arz etmektedir.

KAYNAKÇA

- Adegbesan, K., Donnelly, J., Moore, R. and Bennion, D., 1986. Liquid phase oxidation kinetics of oil sands bitumen: Models for in situ combustion numerical simulators. *AIChE journal*, 32(8), 1242-1252.
- Bhattacharya, S., Salam, P.A., Pham, H. and Ravindranath, N., 2003. Sustainable biomass production for energy in selected asian countries. *Biomass and bioenergy*, 25(5), 471-482.
- Bledzki, A. and Gassan, J., 1999. Composites reinforced with cellulose based fibres. *Progress in polymer science*, 24(2), 221-274.
- Boerjan, W., Ralph, J. and Baucher, M., 2003. Lignin biosynthesis. *Annual review of plant biology*, 54(1), 519-546.
- Börjesson, P., 1996. Energy analysis of biomass production and transportation. *Biomass and bioenergy*, 11(4), 305-318.
- Brassard, P., Godbout, S., Pelletier, F., Raghavan, V. and Palacios, J.H., 2018. Pyrolysis of switchgrass in an auger reactor for biochar production: A greenhouse gas and energy impacts assessment. *Biomass and bioenergy*, 116, 99-105.
- Bridgwater, A., 1994. Catalysis in thermal biomass conversion. *Applied Catalysis A: General*, 116(1-2), 5-47.
- Bridgwater, A. and Bridge, S., 1991. A review of biomass pyrolysis and pyrolysis technologies. *Biomass pyrolysis liquids upgrading and utilization*, 11-92.
- Bridgwater, A. and Peacocke, G., 2000. Fast pyrolysis processes for biomass. *Renewable and sustainable energy reviews*, 4(1), 1-73.
- Bridgwater, A. and Peacocke, G., 2004. Fast pyrolysis: Fast pyrolysis processes for biomass. *Renewable and sustainable energy reviews*, 4, 41-73.
- Bridgwater, A.V., 2012. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and bioenergy*, 38, 68-94.
- Cai, H., Liu, J., Xie, W., Kuo, J., Buyukada, M. and Evrendilek, F., 2019. Pyrolytic kinetics, reaction mechanisms and products of waste tea via tg-ftir and py-gc/ms. *Energy conversion and management*, 184, 436-447.
- Carlson, T.R., Vispute, T.P. and Huber, G.W., 2008. Green gasoline by catalytic fast pyrolysis of solid biomass derived compounds. *ChemSusChem: Chemistry & Sustainability Energy & Materials*, 1(5), 397-400.
- Castanier, L. and Brigham, W., 2003. Upgrading of crude oil via in situ combustion. *Journal of petroleum science and engineering*, 39(1-2), 125-136.
- Chaihad, N., Anniwaer, A., Karnjanakom, S., Kasai, Y., Kongparakul, S., Samart, C., Reubroycharoen, P., Abudula, A. and Guan, G., 2021. In-situ catalytic upgrading of bio-oil derived from fast pyrolysis of sunflower stalk to aromatic hydrocarbons over bifunctional cu-loaded hzsm-5. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 155, 105079.
- Chaiya, C. and Reubroycharoen, P., 2013. Production of bio oil from para rubber seed using pyrolysis process. *Energy Procedia*, 34, 905-911.
- Chen, G., He, S., Cheng, Z., Guan, Y., Yan, B., Ma, W. and Leung, D.Y., 2017. Comparison of kinetic analysis methods in thermal decomposition of cattle manure by thermogravimetric analysis. *Bioresource Technology*, 243, 69-77.
- Chen, W.-H., Lin, B.-J., Huang, M.-Y. and Chang, J.-S., 2015. Thermochemical conversion of microalgal biomass into biofuels: A review. *Bioresource Technology*, 184, 314-327.
- Chhiti, Y. and Kemiha, M., 2013. Thermal conversion of biomass, pyrolysis and gasification. *International Journal of Engineering and Science (IJES)*, 2(3), 75-85.

- Ciolacu, D., Ciolacu, F. and Popa, V.I., 2011. Amorphous cellulose—structure and characterization. *Cellulose chemistry and technology*, 45(1), 13.
- Clark, W.C. and Munn, R.E., 1986. Sustainable development of the biosphere. Cambridge University Press, pp.
- Demirbas, C., 2009. The global climate challenge: Recent trends in co₂ emissions from fuel combustion. *Energy Educ Sci Technol Part A*, 22, 179-193.
- Dervilly-Pinel, G., Tran, V. and Saulnier, L., 2004. Investigation of the distribution of arabinose residues on the xylan backbone of water-soluble arabinoxylans from wheat flour. *Carbohydrate polymers*, 55(2), 171-177.
- Ediger, V.Ş. and Kentel, E., 1999. Renewable energy potential as an alternative to fossil fuels in turkey. *Energy conversion and management*, 40(7), 743-755.
- Geber, U. and Tuvešson, M., 1993. Vallväxters egenskaper som producenter av energi-och fiberråvara och som biologiska renare av näringsrika vatten. Inst. för växtodlingslära, pp.
- Gebrewold, A.Z., 2018. Review on integrated nutrient management of tea (*camellia sinensis* l.). *Cogent Food & Agriculture*, 4(1), 1543536.
- Gerdes, C., Simon, C.M., Ollesch, T., Meier, D. and Kaminsky, W., 2002. Design, construction, and operation of a fast pyrolysis plant for biomass. *Engineering in life sciences*, 2(6), 167-174.
- Habibi, Y., Lucia, L.A. and Rojas, O.J., 2010. Cellulose nanocrystals: Chemistry, self-assembly, and applications. *Chemical reviews*, 110(6), 3479-3500.
- He, B., Zhang, Y., Funk, T., Riskowski, G. and Yin, Y., 2000. Thermochemical conversion of swine manure: An alternative process for waste treatment and renewable energy production. *Transactions of the ASAE*, 43(6), 1827.
- Hu, F. and Ragauskas, A., 2012. Pretreatment and lignocellulosic chemistry. *Bioenergy Research*, 5(4), 1043-1066.
- Jahirul, M.I., Rasul, M.G., Chowdhury, A.A. and Ashwath, N., 2012. Biofuels production through biomass pyrolysis—a technological review. *Energies*, 5(12), 4952-5001.
- Jayaraman, K. and Gokalp, I., 2015. Thermogravimetric and evolved gas analyses of high ash indian and turkish coal pyrolysis and gasification. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 121(2), 919-927.
- Joseph, S., Downie, A., Munroe, P., Crosky, A. and Lehmann, J., 2007. Biochar for carbon sequestration, reduction of greenhouse gas emissions and enhancement of soil fertility; a review of the materials science. In *Proceedings of the Australian combustion symposium*. pp: 130-133.
- Kaygusuz, K., 2002. Sustainable development of hydroelectric power. *Energy sources*, 24(9), 803-815.
- Klemm, D., Heublein, B., Fink, H.P. and Bohn, A., 2005. Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material. *Angewandte chemie international edition*, 44(22), 3358-3393.
- Kongkaew, N., Pruksakit, W. and Patumsawad, S., 2015. Thermogravimetric kinetic analysis of the pyrolysis of rice straw. *Energy Procedia*, 79, 663-670.
- Kumar, P., 1984. Study of solar absorption cooling systems. University of Salford,
- Li, B., 2015. Techno-economic and uncertainty analysis of fast pyrolysis and gasification for biofuel production. Iowa State University,
- Ma, Z., Chen, D., Gu, J., Bao, B. and Zhang, Q., 2015. Determination of pyrolysis characteristics and kinetics of palm kernel shell using tga–ftir and model-free integral methods. *Energy conversion and management*, 89, 251-259.
- McFarlane, H.E., Döring, A. and Persson, S., 2014. The cell biology of cellulose synthesis. *Annual review of plant biology*, 65, 69-94.
- McKendry, P., Energy production from biomass: Overview of biomass. *Bioresource Technology*, 83, 55-63.

- Mulligan, C.J., Strezov, L. and Strezov, V., 2010. Thermal decomposition of wheat straw and mallee residue under pyrolysis conditions. *Energy & Fuels*, 24(1), 46-52.
- Northcote, D., 1972. Chemistry of the plant cell wall. *Annual Review of Plant Physiology*, 23(1), 113-132.
- Özdemir, F., Gölükçü, M. and Erbaş, M., 2001. Çay tohumunun bazı özellikleri ve çay tohumu yağının yağ asidi kompozisyonu. *Gıda*, 26(2).
- Panzarasa, G., Osypova, A., Ribera, J., Schwarze, F.W., Quasso, F. and Consolati, G., 2018. Hybrid adsorbent materials obtained by the combination of poly (ethylene-alt-maleic anhydride) with lignin and lignosulfonate. *Journal of Polymers and the Environment*, 26(11), 4293-4302.
- Pütün, A.E., 2002. Biomass to bio-oil via fast pyrolysis of cotton straw and stalk. *Energy sources*, 24(3), 275-285.
- Rahib, Y., Sarh, B., Bostyn, S., Bonnamy, S., Boushaki, T. and Chaoufi, J., 2020. Non-isothermal kinetic analysis of the combustion of argan shell biomass. *Materials Today: Proceedings*, 24, 11-16.
- Scheepers, J.P., 2014. Energy sources of the bela-bela township and the impacts of their usage on the environment. University of Johannesburg (South Africa),pp.
- Schniewind, A.P., 1989. Concise encyclopedia of wood and wood-based materials. Pergamon Press,pp.
- Sedaghatpour, S., Torkashv, A.M., Hashemabadi, D. and Kaviani, B., 2009. Yield and quality response of tea plant to fertilizers. *African Journal of Agricultural Research*, 4(6), 568-570.
- Seyis, F., Yurteri, E. and OZCAN, A., 2019. Tea (camellia sinensis) cultivation and breeding in turkey: Past and present status. *Ekin Journal of Crop Breeding and Genetics*, 5(2), 111-119.
- Sharma, R. and Bakhshi, N., 1991. Catalytic upgrading of biomass-derived oils to transportation fuels and chemicals. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 69(5), 1071-1081.
- Shi, W. and Dumont, M.-J., 2014. Bio-based films from zein, keratin, pea, and rapeseed protein feedstocks. *Journal of Materials Science*, 49(5), 1915-1930.
- Siemons, R., 2010. Bio-oil production from biomass: The pyrolysis process. Retrieved August, 10, 2013.
- Sima-Ella, E., Yuan, G. and Mays, T., 2005. A simple kinetic analysis to determine the intrinsic reactivity of coal chars. *Fuel*, 84(14-15), 1920-1925.
- Stefanidis, S.D. and Iliopoulou, E., Catalytic pyrolysis of biomass for transportation fuels. *WIRES Energy Environ.*
- Temiz, Ü.İ., 2020. Farklı biyokütle-atık karışımlarının tga yöntemiyle birlikte pirolizi. Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,
- Tennakoon, P., 2007. Studies on plant growth promoting rhizomicroorganisms of tea (camellia sinensis (l.) kuntze) plants. University of Agriculture Sciences Dharwad (Institute), Karnataka, India,
- Tolonen, L.K., Penttilä, P.A., Serimaa, R., Kruse, A. and Sixta, H., 2013. The swelling and dissolution of cellulose crystallites in subcritical and supercritical water. *Cellulose*, 20(6), 2731-2744.
- Ulusoy, A. and YILMAZ, H., 2017. Özelleştirme, türkiye’de çay sektörü ve çaykur üzerine bir değerlendirme. *Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü Dergisi*, 17(3), 1-21.
- Veses, A., Sanahuja-Parejo, O., Navarro, M., López, J., Murillo, R., Callén, M. and Garcia, T., 2021. From laboratory scale to pilot plant: Evaluation of the catalytic co-pyrolysis of grape seeds and polystyrene wastes with cao. *Catalysis today*, 379, 87-95.

- Wang, L., 2015. Properties of flexible films made of hemicellulose. Michigan State University,pp.
- Wang, M., Wu, M. and Huo, H., 2007. Life-cycle energy and greenhouse gas emission impacts of different corn ethanol plant types. *Environmental Research Letters*, 2(2), 024001.
- Williams, P.T. and Besler, S., 1996. The influence of temperature and heating rate on the slow pyrolysis of biomass. *Renewable energy*, 7(3), 233-250.
- Wyman, C.E., Decker, S.R., Himmel, M.E., Brady, J.W., Skopec, C.E. and Viikari, L., 2005. Hydrolysis of cellulose and hemicellulose. *Polysaccharides: Structural diversity and functional versatility*, 1, 1023-1062.
- Xu, F., Wang, B., Yang, D., Hao, J., Qiao, Y. and Tian, Y., 2018. Thermal degradation of typical plastics under high heating rate conditions by tg-ftir: Pyrolysis behaviors and kinetic analysis. *Energy conversion and management*, 171, 1106-1115.
- Xu, Y., 2012. Lignin modification in arabidopsis and populus for studies of gene function and improving lignin degradation. Clemson University,
- Yahya, N.Y., Ngadi, N., Wong, S. and Hassan, O., 2018. Transesterification of used cooking oil (uco) catalyzed by mesoporous calcium titanate: Kinetic and thermodynamic studies. *Energy conversion and management*, 164, 210-218.
- YAZICIOGLU, T., 1974. Memleketimizde ay tohumundan yağ üretilmesi ve bu yağın kullanılması olanakları. *Türkiye Yağ Semineri*, İstanbul Kasım, 7-8.
- Yazicioğlu, T., Karaali, A. and Gökçen, J., 1977. Über das türkische teesamenl und teesaponin. *Fette, Seifen, Anstrichmittel*, 79(3), 115-120.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı:	Muhammed Ceyhun DURMAZ
Doğum tarihi:	
Doğum Yeri:	
Uyruğu:	
Adres:	
Tel:	
E-mail:	
Eğitim	
Lise:	Erzurum Lisesi
Lisans:	Atatürk Üniversitesi
Yüksek lisans:	Atatürk Üniversitesi
Doktora:	Atatürk Üniversitesi
Yabancı Dil Bilgisi	
İngilizce:	İyi
Üye Olunan Mesleki Kuruluşlar	
Tezden Üretilmiş Yayınlar	