

Defne Talaşının Torrefaksiyonu ve Katı Ürün Özelliklerinin İncelenmesi

Nilgün Taşkın

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Nisan 2021

Torrefaction of Laurel Shavings and Investigation of Solid Product Properties

Nilgün Taşkın

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Chemical Engineering

April 2021

Defne Talaşının Torrefaksiyonu ve Katı Ürün Özelliklerinin İncelenmesi

Nilgün Taşkın

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Proses ve Reaktör Tasarımı Bilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Doç. Dr. Macid Nurbaş

Nisan 2021

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Doç. Dr. Macid Nurbaş danışmanlığında hazırlamış olduğum “Defne Talaşının Torrefaksiyonu ve Katı Ürün Özelliklerinin İncelenmesi” başlıklı YÜKSEK LİSANS tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olarak elde ettiğimi; tez çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ilke ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim. 26/04/2021

Nilgün Taşkın

İmza

ÖZET

Torrefaksiyon, inert bir atmosfer altında 200-300°C sıcaklık aralığında düşük ısıtma hızında gerçekleştirilen bir termokimyasal işlemdir. Bu işlem lignoselülozik yapıya sahip biyokütleyle uygulandığında, elde edilen ürünlerin biyoyakıt olarak kullanımının rekabet gücü ve kalitesi önemli ölçüde arttırılabilmektedir.

Bu çalışmada torrefaksiyon prosesi ile defne talaşının biyokütle özelliklerinin iyileştirilmesi incelendi. Deneyle için sıcaklık ve süre olmak üzere iki adet parametre belirlendi ve bu parametrelerin defne talaşı torrefaksiyonuna olan etkileri araştırıldı. Torrefaksiyon işlemi 210°C, 230°C, 250°C ve 270°C olmak üzere dört farklı sıcaklıkta gerçekleştirildi. Torrefaksiyon süresi her bir sıcaklık için 15 ve 30 dakika olarak belirlendi. Torrefaksiyon sonunda elde edilen katı ürünün özelliklerinin belirlenmesi ve ham biyokütle ile karşılaştırılması için; kısa, elementel, FTIR ve TGA analizleri yapıldı. Bunun dışında her bir defne talaşına, üst ısıl değer analizi yapılarak elde edilen sonuçlardan içerdikleri enerjinin ne kadar arttırıldığı incelendi.

Kısa analiz ile torrefaksiyona uğrayan her bir defne talaşının nem, uçucu madde, kül ve sabit karbon içerikleri hesaplandı. Artan torrefaksiyon sıcaklığı ve süresiyle elde edilen katı ürünlerin sabit karbon miktarının arttığı, uçucu madde miktarının azaldığı görüldü. Yapılan elementel analizle literatürle uyumlu olarak artan torrefaksiyon sıcaklık ve süresi ile elde edilen ürünlerin karbon miktarının arttığı, hidrojen ve oksijen miktarının azaldığı görüldü.

Ham defne talaşı ve farklı sıcaklıklarda 30 dk torrefaksiyona uğramış defne talaşlarına yapılan TGA analiziyle torrefaksiyon biyokütlenin yapısındaki selüloz, hemiselüloz ve ligninin bozunmaya uğradıkları sıcaklık aralıkları ve maksimum bozunma sıcaklıkları belirlendi. Bu sonuçlar fonksiyonel grup analizi için kullanılan FTIR grafiklerinde belirlenen kimyasal bağ yapılarının varlıklarıyla da desteklendi.

Anahtar Kelimeler: Torrefaksiyon Prosesi, Biyokütle, Defne Talaşı.

SUMMARY

Torrefaction is a thermochemical process performed under an inert atmosphere at a low heating rate in the temperature range of 200-300°C. When this process is applied to biomass with lignocellulosic structure, the competitiveness and quality of the products obtained by torrefaction as biofuel can be increased significantly.

In this study, the improvement of the biomass properties of laurel shavings with the torrefaction process was investigated. Two parameters, temperature and time, were determined for the experiments and the effects of these parameters on laurel shavings torrefaction were investigated. Torrefaction was carried out at four different temperatures: 210°C, 230°C, 250°C and 270°C. Torrefaction time was determined as 15 and 30 minutes for each temperature. In order to determine the properties of the solid product obtained at the end of torrefaction and to compare it with the raw biomass; proximate, ultimate, FTIR and TGA analyzes were performed. Apart from this, the upper calorific value analysis was made for each laurel shavings and from the results obtained, it was examined how much the energy they contained was increased.

Moisture, volatile matter, ash and fixed carbon contents of each torrefacted laurel shavings were calculated by proximate analysis. It was observed that the fixed carbon content of the solid products obtained with increasing torrefaction temperature and time increased and the amount of volatile matter decreased. With the ultimate analysis, it was observed that the carbon content of the products obtained increased and the hydrogen and oxygen content decreased with increasing torrefaction temperature and time in accordance with the literature.

The temperature ranges and maximum decomposition temperatures of cellulose, hemicellulose and lignin in the structure of the torified biomass were determined by TGA analysis performed on raw laurel shavings and laurel shavings obtained by torrefaction for 30 minutes at different temperatures. These results were also supported by the presence of chemical bond structures determined in the FTIR charts used for functional group analysis.

Keywords: Torrefaction Process, Biomass, Laurel Shavings.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	vi
SUMMARY	vii
İÇİNDEKİLER	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
2. BİYOKÜTLE	4
2.1. Biyokütle Tanımı.....	4
2.2. Biyokütle Bileşenleri.....	5
2.3. Biyokütlenin Enerji Kaynağı Olarak Kullanımı.....	7
2.4. Biyokütle Kaynakları	8
2.5. Defne Ağacı.....	9
2.5.1. Defne ve özellikleri	9
2.5.2. Dünyada ve Türkiye’de defnenin yayılış alanları	9
2.6. Biyokütle Dönüşüm Teknolojileri.....	10
3. TORREFAKSİYON	13
3.1. Torrefaksiyonun Tanımı.....	13
3.2. Torrefaksiyonun Tarihçesi	14
3.3. Torrefaksiyonun Mekanizması.....	15
3.4. Torrefaksiyon ile Geliştirilen Biyokütle Özellikleri	17
3.5. Torrefaksiyonun Sınıflandırılması	19
3.6. Torrefaksiyon Reaktörleri	20
4. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	23
5. MATERYAL VE YÖNTEM	26

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
5.1. Numunenin Hazırlanması.....	26
5.2. Torrefaksiyon Deneyi.....	26
5.3. Isıl Değer Analizi	27
5.4. Verim Hesaplamaları.....	28
5.4.1. Kütle Verim Hesabı.....	28
5.4.2. Enerji Verim Hesabı.....	28
5.5. Kısa (Proximate) Analiz.....	29
5.5.1. Nem Tayini.....	29
5.5.2. Uçucu Madde Tayini	30
5.5.3. Kül Tayini	31
5.5.4. Sabit Karbon Tayini	31
5.6. Elementel Analiz	32
5.7. Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) Analizi	32
5.8. Termogravimetrik Analiz (TGA)	33
6. BULGULAR VE TARTIŞMA	34
6.1. Katı Ürün Kütle Verimi.....	34
6.2. Katı Ürün Üst Isıl Değer Değişimi ve Enerji Verimi.....	36
6.3. Katı Ürünün Karakterizasyonu.....	38
6.3.1. Kısa Analiz Sonuçları.....	38
6.3.2. Elementel Analiz Sonuçları.....	39
6.3.3. FTIR Analiz Sonuçları	41
6.3.4. TGA Sonuçları	44
7. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	47
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	50

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1.Biyokütle karbon döngüsü	4
2.2.Lignoselülozik biyokütledeki selüloz, hemiselüloz ve lignin dağılımları.....	5
2.3.Defnenin Türkiye’deki yayılış alanları.....	10
2.4.Biyokütle termokimyasal dönüşüm proseslerinin şematik gösterimi	11
3.1.Torrefaksiyona uğrayan biyokütlenin kütle ve enerji değişimleri	14
3.2.Biyokütle torrefaksiyonu sırasında meydana gelen reaksiyon mekanizmaları	15
3.3.Örnek bir torrefaksiyon tesisi ve torrefiye pellet üretim süreci.....	20
3.4.Torrefaksiyon için geliştirilen reaktör tipleri ve performans karşılaştırmaları	21
5.1.Torrefaksiyon deney düzeneği	26
5.2.IKA C2000 Kalorimetre Cihazı	27
5.3.LECO CHNS-932 Elementel Analiz Cihazı	32
5.4.Perkin Elmer Spectrum Two Spektrometre Cihazı	32
5.5.Perkin Elmer STA 8000 Simültane Termal Analizör Cihazı.....	33
6.1.Defne talaşının farklı torrefaksiyon sıcaklık ve süresine göre değişen % katı kütle verimi.....	35
6.2.Defne talaşının farklı torrefaksiyon sıcaklık ve süresine göre değişen % enerji verimi	37
6.3.Ham ve torrefiye defne talaşlarına ait Van Krevelen diyagramı.....	40
6.4.Ham defne talaşına ait FTIR spektrumları	41
6.5.210°C’de 30dk torrefaksiyona uğramış defne talaşının FTIR spektrumları	42
6.6.230°C’de 30dk torrefaksiyona uğramış defne talaşının FTIR spektrumları	42
6.7.250°C’de 30dk torrefaksiyona uğramış defne talaşının FTIR spektrumları	42
6.8.270°C’de 30dk torrefaksiyona uğramış defne talaşının FTIR spektrumları	43
6.9.Ham defne talaşının TG/DTG/DTA profili.....	44
6.10.Torrefaksiyon sonucu oluşan (a)TDT-210-30, (b)TDT-230-30, (c)TDT-250-30 ve (d)TDT-270-30 katı ürünlerinin TG/DTG/DTA profili.....	45

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
3.1. Bazı biyokütle özellikleri ve bu özelliklere karşılık gelen torrefaksiyon ile yapılan iyileştirmeler.....	18
6.1. Torrefaksiyon öncesi ve sonrası tartım değerleri ile kütle verim değerleri.....	34
6.2. Üst ısıl değer hesaplamaları	36
6.3. Torrefaksiyon sonucu numunelerin kütle ve enerji verimleri	37
6.4. Kısa analiz sonuçları	38
6.5. Elementel analiz sonuçları ile atomik O/C ve H/C oranları	40

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
dk	Dakika
g	Gram
t	Zaman (dakika)
T	Sıcaklık (°C)
°C	Celsius sıcaklık derecesi

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
DT	Defne talaşı
TDT	Torrefiye Defne Talaşı
ASTM	Amerikan Test ve Malzeme Kurumu (Amerikan Standartları)
TGA	Termogravimetrik Analiz
DTG	Diferansiyel Termal Gravimetri
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
FTIR	Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektroskopisi
HHV	Üst Isıl Değer
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu Analizi
XRD	X-Işını Kırınım Analizi

1. GİRİŞ

Dünya nüfusunun artışına paralel olarak insanoğlunun enerji gereksinimi giderek artmaktadır. Endüstrileşmenin başlangıcından beri dünya enerji ihtiyacının ana kaynağı olarak petrol, kömür ve doğal gaz gibi fosil kaynaklar kullanılmıştır. Ancak yakın gelecekte bu kaynakların dünyanın enerji gereksinimini sağlayamayacak düzeye geleceği ve tükeneceği öngörülmektedir (Abas vd., 2015; Rintamäki vd., 2016; Schiffer, 2008).

Diğer yandan enerji üretimi için fosil kaynakların kullanılması sonucunda dünya atmosferindeki karbondioksit miktarı artmıştır. Karbondioksit, dünya atmosferinde sera etkisi oluşturmakta, dünya ikliminde bir değişim ve ısınmanın ortaya çıkmasına sebep olmaktadır (Jones ve Warner, 2016). İnsanoğlunun artan enerji ihtiyacının karşılanması gerekmektedir. Ancak bu yapılırken atmosfere sera gazlarının salınmaması, bu gazların olumsuz etkilerinin oluşturulmaması veya azaltılması artık bir zorunluluk haline gelmiştir. Bu da ancak çevreyi kirletmeyen, sürdürülebilir, yenilenebilir ve alternatif enerji kaynaklarının kullanılması ile mümkün olacaktır.

Yenilenebilir enerji kaynakları; güneş enerjisi, rüzgâr enerjisi, biyokütle enerjisi, dalga enerjisi gibi enerji kaynaklarıdır. Bu kaynaklar, tüketilme hızından daha çabuk kendini yenileyebilen kaynaklardır ve oluşumları, petrol ile kömürün oluşumu gibi milyonlarca yıl sürmez. Bir saatten birkaç yıla kadar değişen kısa sürelerde tekrar yenilenebilirler. Sürdürülebilir, çevreyi kirletmeyen, fosil yakıtlar gibi belli bölgelerde lokalize olmadan dünyanın her tarafında bulunabilen kaynaklar oldukları için temiz enerji üretiminde ve ulusların enerji konusunda dışa bağımlılığını azaltmada önemli bir yer tutarlar.

Yenilenebilir enerji kaynaklarından biri olan biyokütle, rüzgâr, güneş gibi diğer yenilenebilir enerji kaynaklarından farklı olarak yenilenebilir tek karbon kaynağıdır. Biyokütle, çok geniş anlamda, yaşayan organizmalardan türeyen tüm maddeleri kapsar. Küçük çaptaki alglerden devasa ağaçlara kadar değişen geniş bir spektrumu vardır (Algül, 2017).

Enerji elde etmek amacıyla kullanılan biyokütle kaynaklarının en önemlisi orman kaynaklarından olan odunsu materyallerdir. Ağaç gövdelerinden elde edilen yakacak (tomruk, direk, sanayi odunu vb.) niteliğindeki ürünlerden geriye kalan gövde parçaları ile kabuk, kök, dal ve yaprakların enerji etmede kullanılması günümüzde oldukça önem kazanmaktadır (Karayılmazlar vd., 2011).

Türkiye; güneşlenme ve alan kullanılabilirliği, su kaynakları ve iklim koşulları gibi özellikleri ile biyokütle üretimine oldukça uygun bir ülkedir. Bu nedenle de kendi ekolojik koşullarına göre en uygun ve ekonomik biyokütle enerji kaynaklarını kullanma potansiyeline sahiptir. Ülkemizdeki ağaç, orman ve sanayi atıklarından elde edilebilecek enerji potansiyeli 5,9 milyon ton petrole eşdeğerdir (Karayılmazlar vd., 2011). Bu büyük enerji potansiyeli göz önüne alınarak bu çalışmada biyokütle kaynağı olarak defne yaprağı üretiminden geriye kalan defne talaşı biyokütlesi kullanılmıştır.

Dünyadaki toplam enerji tüketiminin yaklaşık %80'inin 2040 yılına kadar fosil yakıtlardan sağlanacağı tahmin edilmektedir. Bu nedenle dünyada fosil enerji kaynakları hızla tükenmektedir. Gelişmiş ülkeler, büyük bir potansiyele sahip olan biyokütleyle yönelerek, bunu alternatif yenilenebilir enerji kaynağı olarak kullanmaya başlamışlardır. Dünyada kullanılan toplam birincil enerjinin sadece %10'u biyokütleden sağlanmaktadır. Bunun nedeni ise biyokütlenin fosil yakıtlara göre bazı dezavantajlarının olmasıdır. Bu olumsuzlukları en aza indirmek amacıyla biyokütleyle bir takım işlemler uygulanarak daha kaliteli yakıtların elde edilmesi üzerine çalışılmaktadır. Uygulanan yöntemler genellikle torrefaksiyon, piroliz veya karbonizasyon gibi termal yöntemlerdir (Bilgiç, 2014).

Torrefaksiyon, biyokütle özelliklerini geliştirebilen ve bu nedenle yukarıdaki sorunlara bazı çözümler sunan bir teknolojidir. Torrefaksiyon, lignoselülozik biyokütleyi daha kaliteli ve daha çekici bir biyoyakıtta yükseltmek için kullanılan bir termal dönüşüm teknolojisidir. Kimyasal bakış açısından torrefaksiyonun ana prensibi, oksijenin nihai katı üründen uzaklaştırılması ile orijinal biyokütleyle kıyasla daha düşük bir O/C oranına sahip olan torrefiye biyokütle meydana getirmektir (Van der Stelt vd., 2011).

Torrefaksiyon genellikle 200-300°C sıcaklık aralığında, nem ve uçucu organik bileşiklerin bazı kısımlarının biyokütleden uzaklaştırıldığı inert atmosfer koşullarında yürütülür. Torrefaksiyona uğramış biyokütle, kimyasal enerjisinin çoğunu tutar ve ham

biyokütleyle kıyasla kolayca öğütülebilir. Ek olarak torrefiye biyokütle, fiziksel ve kimyasal özellikler açısından ürün kalitesine göre artan homojenliğe sahip olur (Wang vd., 2017).

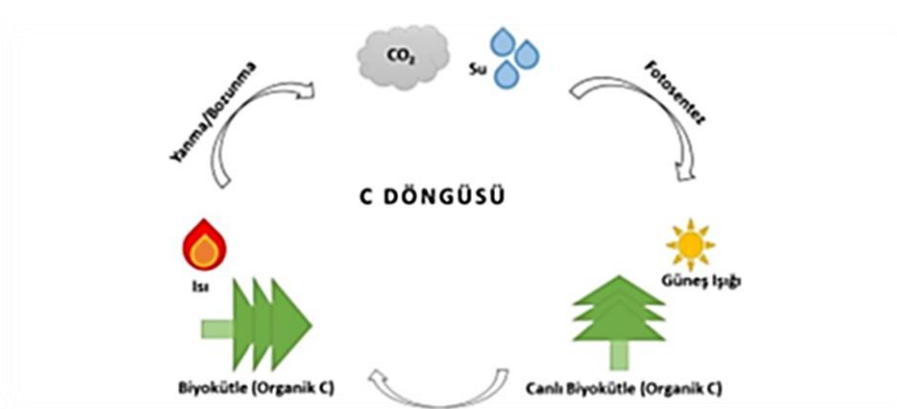
Bu çalışmanın amacı defne talaşının farklı sıcaklık ve sürelerde torrefaksiyonunu incelemek ve torrefaksiyon sonucu oluşan katı ürünün verimi üzerinde sıcaklık ve işlem süresinin etkisini araştırmaktır. Böylelikle büyük bir yenilenebilir enerji potansiyeline sahip biyokütlenin olumsuz özelliklerinin torrefaksiyon işlemi ile iyileştirilmesinin gerçekleşip gerçekleşmeyeceği değerlendirilecektir.

Bu çalışmada kullanılan defne talaşı Hatay'da bulunan defne işleyen fabrikaların birinden temin edilmiştir. Yapılan deneysel çalışmalar için torrefaksiyon sıcaklığı 210°C, 230°C, 250°C ve 270°C, torrefaksiyon süresi ise 15 ile 30 dk seçilmiştir. Bu koşullar altında torrefaksiyona tabi tutulan defne talaşının kütle ve enerji verimlerinde meydana gelen değişimler incelenmiştir. Torrefaksiyon sonrası biyokütlenin yapısındaki ve üst ısıl değerindeki değişim ile torrefiye biyokütlenin biyoyakıt olarak kullanılabilme potansiyeli hakkında bilgi edinilmiştir.

2. BİYOKÜTLE

2.1. Biyokütle Tanımı

Biyokütle, yeşil bitkilerin güneş ışığını fotosentez yoluyla vejetatif bir maddeye dönüştürmesiyle oluşmaktadır. Bu nedenle biyokütle kaynağı, güneş ışığı enerjisini kimyasal bağlarında depolayan organik madde olarak düşünülmektedir. Yanma, çözündürme veya parçalama reaksiyonlarıyla C, H ve O arasındaki bağlar kırıldığı zaman, depolanan bu kimyasal enerji açığa çıkmaktadır. Şekil 2.1.'de görüldüğü üzere biyokütlenin yanması/bozulması ile açığa çıkan CO₂ atmosfere karışmakta ve daha sonra doğal döngü içerisinde tekrar fotosentez yoluyla bitkilere dönüşmektedir. Dolayısıyla biyokütlenin net CO₂ salınımı neredeyse sıfırdır (McKendry, 2002).



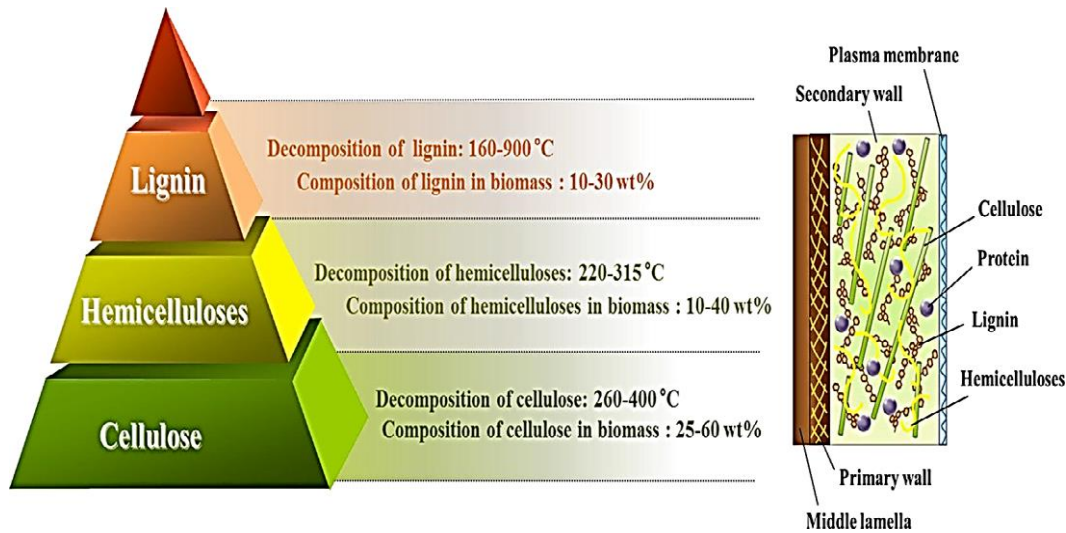
Şekil 2.1. Biyokütle karbon döngüsü (McKendry, 2002).

Biyokütle, karbo-hidrat yapısından dolayı fosil yakıtlara kıyasla yüksek miktarda oksijenden oluşur. Genellikle kuru madde temelinde ağırlıkça %30-40 oksijen, ağırlıkça %30-60 karbon ve ağırlıkça %5 ila %6 arasında hidrojen içerir. Ayrıca yaklaşık %1 kadar az miktarda da azot, kükürt ve klor içerir (Bilgiç, 2014).

Biyokütle farklı miktarlarda olmak üzere selüloz, hemiselüloz, lignin ve az miktarlarda pektin, protein, ekstraktifler (çözünebilir yapıda olmayan maddeler, azotlu bileşenler, klorofil ve vakslar) ve külden oluşmaktadır. Selüloz ve lignin oranları biyokütlenin türü hakkında bilgi veren en önemli bileşenlerdir (McKendry, 2002).

2.2. Biyokütle Bileşenleri

Hemiselüloz, selüloz ve lignin lignoselülozik biyokütlerdeki üç ana bileşendir. Bu bileşenlerin nispi oranları biyokütlenin doğasına bağlıdır. Örneğin, sert ağaç, yumuşak ağaç ve tarımsal biyokütlerdeki hemiselüloz içerikleri sırasıyla ağırlıkça %15-36, ağırlıkça %11-27 ve ağırlıkça %22-35'tir. Selüloz içerikleri sırasıyla ağırlıkça %39-54, ağırlıkça %41-50 ve ağırlıkça %24-50'dir. Lignin içerikleri sırasıyla ağırlıkça %17-29, ağırlıkça %27-30 ve ağırlıkça %7-29'dur. Bu verilere göre biyokütlerdeki üç bileşenin nispi içerikleri kabaca selüloz > hemiselüloz > lignin olarak sıralanabilir. Şekil 2.2.'de lignoselülozik biyokütlerdeki selüloz, hemiselüloz ve lignin dağılımları ile bunlara ait termal bozunma sıcaklık aralıkları gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Lignoselülozik biyokütlerdeki selüloz, hemiselüloz ve lignin dağılımları (Chen vd., 2021)

Hemiselüloz, selüloz ve ligninin bileşenleri ve yapıları birbirinden son derece farklıdır. $(C_5H_8O_4)_m$ formülü ile gösterilen hemiselülozlar, çeşitli polimerize monosakaritlerin (glukoz, ksiloz, galaktoz, mannoz, arabinoz ve glukuronik asit gibi) dallı karışımlarını içerir. Formüldeki m, 100-200 değeriyle polimerizasyon derecesidir. Hemiselülozların asetik asit ve glukuronik asit içeren dalları hidrojen bağlarının oluşumunu engellediği için selülozdan daha yüksek reaktiviteye sahiptir. Hemiselülozların bozunma sıcaklığı 220-315°C arasındadır. Bu nedenle, biyokütle torrefaksiyonu sırasında, hemiselülozlar üzerinde her zaman şiddetli bir etki gözlenir.

$(C_6H_{10}O_5)_m$ ile temsil edilen ve polimerizasyon derecesi 7000-12.000 olan selüloz, (1, 4)-glikosidik bağlarla bağlanmış β -D-glukopiranoz birimlerinden oluşan lineer bir homopolisakkarittir. Selüloz, biyokütlerdeki ana enerji içeriğine yanıt veren diğer lignoselülozik bileşenlerden daha yüksek bir karbon içeriği gösterir. Selüloz molekülleri, amorf selüloz ile çevrelenmiş kristal mikro-fibrilleri şekillendiren molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları oluşturmaya kuvvetle eğilimlidir. Bu da selülozun hemiselülozdan daha yüksek termal stabilitesine neden olur. Selülozun bozunma sıcaklığı depolimerizasyon prosesi yoluyla "aktif selüloz" oluşumunun başlama periyodu olan 260-400°C arasındadır.

$(C_9H_{10}O_3 \cdot (OCH_3)_{0,9-1,7})_m$ ile gösterilen lignin, oldukça dallı, üç boyutlu ve çeşitli şekillerde bağlanmış "metoksi" ve "hidroksi" ile yer değiştirmiş fenilpropan birimlerinin düzensiz bir dizisinden oluşan polifenolik bir maddedir. Lignoselülozik biyokütlerdeki lignin, hemiselüloz ve selüloz yapıları için bağlayıcı bir madde görevi görür. Ligninin camsı geçiş sıcaklığı 135°C ile 165°C arasındadır. Sıcaklık camsı geçiş sıcaklığından daha yüksek olduğunda ve nem içeriği ağırlıkça %10 ile %15 arasında olduğunda, biyokütlerdeki lignin yumuşar ve partiküller arası bağlanması daha da artar. Ligninin ana kısmı termal olarak kararlıdır; bu nedenle ligninin bozunmasını tamamlamak için yeterli zaman ve nispeten yüksek sıcaklıklar gerekir. Lignin düşük sıcaklıklarda yumuşasa bile termal bozunma sıcaklığı 160-900°C aralığındadır.

Hemiselülozların şeker bileşimleri selülozdan daha düşük yapılıdır ve farklı ağaç türleri arasında büyük farklılıklar gösterir. Selüloz esas olarak biyokütlerin yapısal gücünden sorumludur ve lignin polimerleri ile güçlendirilmiş destekleyici bir lifli ağ sağlamada önemli bir rol oynar. Lignin biyopolimerleri ve diğer bileşikler, odunsu dokudaki dolgu maddeleridir ve onu karmaşık bir madde haline getirir. Bileşim ve yapıdaki bu doğal farklılıklar nedeniyle, üç bileşen arasındaki özellikler birbirinden farklıdır. Selülozun hidrofobikliği orta, hemiselülozunki düşük ve ligninin hidrofobikliği yüksektir. Selüloz, piroliz edildiğinde endotermik reaksiyon ile karakterize edilir; bununla birlikte, char oluşum süreci önemliyse termal bozunma ekzotermik hale gelir. Buna karşılık, hemiselüloz ve lignin termal olarak bozduğunda ekzotermik reaksiyon sergilenir. Selüloz ve hemiselülozların kalorifik değerleri yaklaşık olarak 17 ve 18 MJ/kg iken lignin için 23,3-26,6 MJ/kg arasındadır. Bu kalorifik değer sonuçları bize, lignin içeriğinin, torrefaksiyon ürününün kalitesi ile pozitif şekilde ilişkili olduğunu gösterir (Chen vd., 2021).

2.3. Biyokütlenin Enerji Kaynağı Olarak Kullanımı

Son yıllarda hızlı sanayileşme, nüfus artışı, kentleşme ve yaşam standartlarının yükselmesi gibi etkenler enerji tüketimini arttırırken enerji kaynaklarının da hızla tükenmesine yol açmıştır. Dünyada enerji tüketim miktarı son yüz yılda yaklaşık olarak 17 kat artmıştır. Bütün bunların sonucu olarak enerji ihtiyacını karşılamak için dünya çapında biyokütle çalışmalarına hız verilmiştir. Biyokütle yenilenebilir tükenmez bir kaynak olması, her yerde yetiştirilebilmesi, özellikle kırsal alanlar için sosyo-ekonomik gelişmelere yardımcı olması nedeniyle önemli bir enerji kaynağı olarak görülmektedir (Karayılmaz vd., 2011). Ancak biyokütleyi enerji kaynağı olarak kullanmanın da bazı avantaj ve dezavantajları vardır. Biyokütleyi enerji kaynağı olarak kullanmanın çeşitli avantajları şunlardır:

- Biyokütle, dünyanın birincil enerji arzının yaklaşık % 14' üne katkıda bulunan dördüncü en büyük enerji kaynağıdır.
- Potansiyeli ülkelere göre değişiklik gösterse de dünya genelinde oldukça bol bir enerji kaynağıdır.
- Isı, elektrik ve ulaşım yakıtı gibi farklı enerji ihtiyaçlarını karşılamak için doğrudan kullanılabilir.
- Biyokütle kalıcı olarak yenilenebilir bir enerji kaynağıdır. Yani her seferinde enerjisini serbest bırakabilir.
- Isı ve güç elde etmek için katı yakıtların geleneksel veya yeni dönüştürme teknolojileri biyokütleyle dönüştürülebilir (Chartier vd., 1995).
- Sıfır CO₂ etkisine sahiptir; başka bir deyişle, küresel ısınmanın azalmasında rol oynar.
- Düşük kül, kükürt ve azot içeriğine ve düşük miktarda mineral maddeye sahip olması onu dünyadaki en çekici enerji kaynaklarından biri yapar.
- Biyokütle atıkları da enerji kaynağı olarak kullanılmaktadır. Yani ucuz bir enerji kaynağıdır (Strezow vd., 2006).

Biyokütleyi enerji kaynağı olarak kullanmanın dezavantajları ise şunlardır:

- Düşük yoğunluğa, düşük ısıl değere, yüksek nem içeriğine, yüksek oksijen/karbon ve hidrojen/karbon oranına sahiptir.

- Lifli yapısı nedeniyle öğütülmesi ve ezilmesi zordur.
- Biyokütlenin aşırı kullanımı ormansızlaşmaya neden olabilir. Yani dolaylı olarak küresel ısınmaya katkı sağlayabilir.
- Partikül emisyonuna neden olur.
- Biyokütlenin yoğunluğu çok düşük olduğu için nakliye fiyatı yüksektir.
- Biyokütlenin yüksek nem içeriği depolanması sırasında biyolojik bozunmaya uğrayarak çürümesine neden olur (Strezow vd., 2006).

2.4. Biyokütle Kaynakları

Biyokütle kaynakları insanlığın ilk dönemlerinden bugüne kadar enerji üretimi amacıyla kullanılan yenilenebilir kaynakların başında gelmektedir. Biyokütle kaynakları doğada bulunuş şekillerine ve elde edildikleri materyallere bağlı olarak dört ana grupta toplanmaktadır. Bu gruplar şunlardır:

Bitkisel kaynaklar

- Yağlı tohumlu bitkiler (kanola, ayçiçek, soya v.b.)
- Şeker ve nişasta bitkileri (patates, buğday, mısır, şeker pancarı v.b.)
- Elyaf bitkileri (keten, kenaf, kenevir, sorgum, miskantus, v.b.)
- Protein bitkileri (bezelye, fasulye v.b.)
- Bitkisel ve tarımsal artıklar (dal, sap, saman, kök, kabuk, v.b.)

Orman ve orman ürünlerinden elde edilen kaynaklar

- Odun ve orman atıkları(enerji ormanları ve enerji bitkileri)

Hayvansal kaynaklar

- At, koyun, tavuk gibi hayvanların dışkıları, mezbahane atıkları

Şehir ve endüstriyel atıklardan elde edilen kaynaklar

- Kanalizasyon ve dip çamurları, belediye ve büyük sanayi tesisleri atıkları (Anonim, 2012).

2.5. Defne Ağacı

2.5.1. Defne ve özellikleri

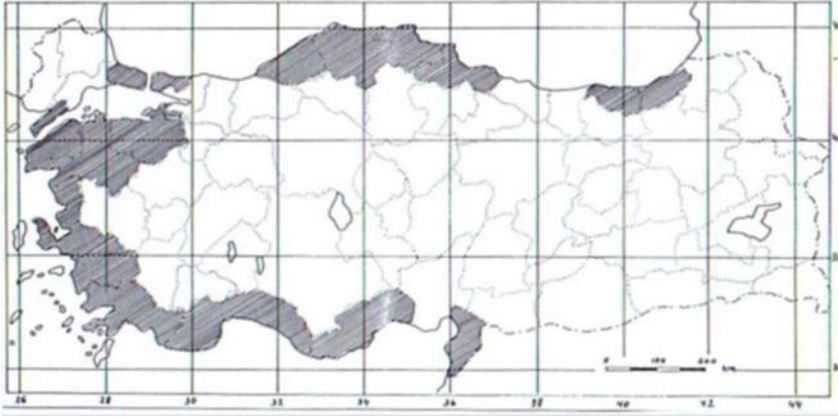
Türkiye kurutulmuş ihraç edilen yıllık defne yaprağı üretimiyle dünya defne ticaretinin % 97'sini elinde bulundurmaktadır. Türkiye'de defne yaprağı ve yağının elde edildiği ağaç Lauraceae familyasından *Laurus nobilis* L. (Akdeniz defnesi)'dir. Bazen 10 metreye kadar boylanabilen ağaç, bazen de bodur ya da boylu ağaççık durumunda bulunur. Akdeniz defnesinin genellikle yaprak ve meyveleri kullanılmaktadır. Kurutulmuş defne yaprakları konservele, çorba, et ve balık yemeklerinde baharat olarak kullanılmaktadır. Meyvelerinden elde edilen yağ ise kozmetik sanayisinde sabun olarak kullanılmaktadır.

Defne yapraklarının üstü parlak, tüsüz, koyu yeşil renkte, altı üst yüzeye göre daha açık tonlardadır. Yaprak sapları dallara dik konumda olduğundan ağaca koyu yeşil bir renk vermektedir. Defnenin dal ve filiz verme kabiliyeti oldukça fazladır. Gövde kabuğu ise siyaha yakın renkte ve düzgün yapıdadır.

Defne, aromatik bir bitki olduğundan tıbbi bitkilerin kurutulması şartlarına uygun olarak kurutulur. Defne ağacından kesilen dallar ya birbirlerine dayandırılarak dik bir vaziyette ya da "presleme" adı verilen yöntemle dallar yapraklarıyla birlikte yere serilerek kurutulur. Yapraklar kuruyup düzgün bir şekil aldıktan sonra, dallar çırpılarak toplanır. Yapraklarından arındırılmış dallar ister dal ister talaş şeklinde ısınma yakıtı olarak doğrudan yakılarak kullanılır (Demir, 2015).

2.5.2. Dünyada ve Türkiye'de defnenin yayılış alanları

Türkiye başta olmak üzere Cezayir, Belçika, İtalya, Fransa, Yunanistan, Meksika, Fas, Portekiz, İspanya, Arnavutluk, Romanya vb. ülkelerde ve Ege Denizindeki Yunan adalarında yayılış göstermektedir. Bunun dışında yayılış alanları Libya'nın doğu sahilleri, Suriye'nin batısı, Kırım ve özetle hemen hemen tüm batı Akdeniz havzasıdır.



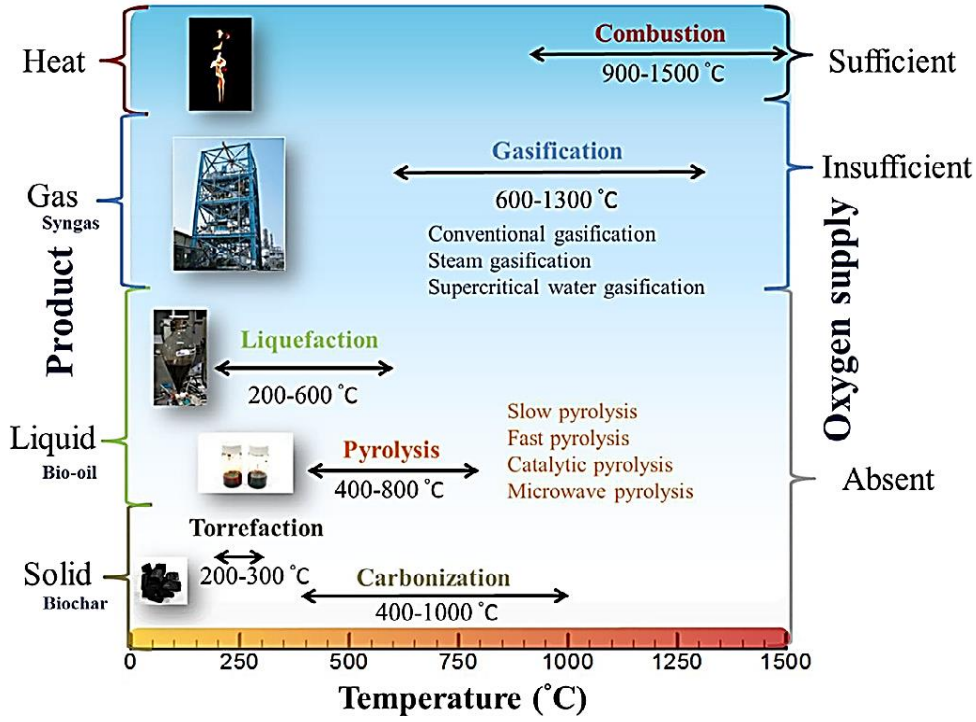
Şekil 2.3.Defnenin Türkiye'deki yayılış alanları (Demir, 2015).

Ülkemizde en yaygın olduğu iller Şekil 2.3.'de görüldüğü gibi Balıkesir, Bursa, İstanbul, Zonguldak, Kastamonu, Sinop, Trabzon, Rize, İzmir, Muğla, Antalya, Mersin, Hatay ve Maraş olup, yayılış alanları 0 - 1200 m rakımları arasında değişmektedir. Türkiye için yapılan bir incelemede, defnenin toplam yayılış alanı 131,862 hektar, tahmini potansiyel verimi ise 12 201 326 kg/yıl olarak verilmiştir (Demir, 2015).

2.6. Biyokütle Dönüşüm Teknolojileri

Biyokütle dönüşüm teknolojileri biyokimyasal, agrokimyasal ve termokimyasal olmak üzere 3 ana kategoriye ayrılır. Biyokimyasal dönüşüm, biyolojik kütleyi biyoetanol, biyogaz ve biyodizel gibi uygun yakıtlara dönüştürmek için biyolojik organizmayı ve biyolojik katalizörü kullanır. Agrokimyasal dönüşüm, tohum, çekirdek ve meyvelerin ekstraksiyonuyla bitkisel yağ elde etmede kullanılan dönüşüm türüdür. Termokimyasal dönüşüm, biyokütleden ikincil enerji sentezlemek için ısı ve kimyasal katalizörü kullanır. Bu dönüşüm, yüksek verimliliği, çok yönlü ve geniş yakıt hammaddesi sayesinde, biyokütlenin enerjiye dönüştürülmesi için cazip bir seçenektir. Biyolojik dönüşümle karşılaştırıldığında biyokütlenin termokimyasal olarak dönüştürülmesi daha hızlı bir işlemdir (Basu, 2013).

Şu anda yaygın olarak kullanılan termokimyasal dönüşüm yöntemleri yanma, piroliz, gazlaştırma, sıvılaştırma, karbonizasyon ve torrefaksiyon işlemlerinden oluşmaktadır. Bu yöntemlerin işleyişi, oksijen kaynağı ve reaksiyon sıcaklığına bağlıyken, yanma haricindeki bu yöntemlerden katı, sıvı ve gaz biyoyakıtlar üretilir. Şekil 2.4.'de termokimyasal dönüşüm yöntemleri ve ana ürünlerinin çalışma koşulları özetlenmiştir.



Şekil 2.4. Biyokütle termokimyasal dönüşüm proseslerinin şematik gösterimi (Chen vd., 2021)

Yeterli oksijen veya oksidan kaynağı ile biyokütlenin yakılması, doğrudan ve kolay çalışılan bir tekniktir. Yanma teknolojisi uzun süredir insan hayatında ısıtma ve pişirme olarak uygulanmaktadır. Yanma, Sanayi Devrimi'nde buhar yoluyla güç üretmek için de önemli bir rol oynamıştır ve şu anda elektrik üretimi için hala önemli bir faktördür. Hemen hemen tüm biyokütle çeşitleri, fosil yakıtlara olan bağımlılığı azaltabilecek kalorifik değerleri yeterince yüksek olduğu sürece yanmada uygulanabilir. Bu nedenle biyokütle tek başına ya da kömürle birlikte yakılarak uzun süredir yanma proseslerinde kullanılmaktadır. Hammaddeye, reaktöre ve yakma teknolojisine bağlı olarak yanma prosesinin çalışma sıcaklığı 750-1500°C arasında değişmektedir. Yanma işlemi sonucunda yanan biyokütlenin ana ürünü biyoyakıtlardan ziyade ısıdır.

Gazlaştırma genellikle 600-1200°C sıcaklık aralığında biyokütlenin yetersiz oksijen kaynağı olan bir ortamda yakılmasıdır. Biyokütlenin tam yanma reaksiyonları gösterememesinden dolayı gazlaştırma ana ürünü olarak gaz halinde yakıtlar veya ürün gazları üretilir. Hidrojen (H₂) ve karbon monoksit (CO), ürün gazlarındaki iki ana üründür ve her ikisi de sentez gazı olarak adlandırılır. Ek olarak ürün gazlarında belirli miktarlarda karbondioksit (CO₂) ve metan (CH₄) ile H₂S, COS, CS₂, NH₃ ve HCN gibi hava kirleticiler de

bulunmaktadır. Gazlaştırma, reaksiyon ortamına bağı olarak geleneksel, buhar ve süper kritik su gazlaştırması olarak sınıflandırılabilir.

Piroliz ve sıvılaştırmadan elde edilen ana ürünler sıvı biyoyakıtlardır. Piroliz ve sıvılaştırmada kimyasal reaksiyonlar inert veya oksijensiz bir ortamda gerçekleşir. Oksijen olmadığı için biyokütle hidrokarbonlarındaki bağlar termal olarak kırılır ve sıvı biyo-yağlar elde edilir. Genel olarak, biyokütle pirolizi 400-800°C sıcaklık aralığında gerçekleştirilir. Sabit yataklı ve akışkan yataklı reaktörlerin kullanılabileceği bu işlem, hızlı piroliz, yavaş piroliz, katalitik piroliz ve mikrodalga pirolizi olarak kategorize edilebilir.

Termokimyasal sıvılaştırma veya hidrotermal sıvılaştırma olarak da bilinen sıvılaştırma, biyokütleyi sıvı bir biyoyakıtı dönüştürmek için 200-600°C sıcaklık aralığında gerçekleşen termal bir işlemdir. Termal bozunmanın normalde atmosfer basıncında devam ettiği ve buharların (kalıcı gazlar ve yoğun sıvılar dahil) oluştuğu pirolizden farklı olarak, sıvılaştırmadaki basınç (10-25 MPa) su, aseton ve etanol gibi çözücülerini sıvı fazda tutmak için yüksektir. Bu, sıvı çözeltilerdeki hammadde için kimyasal reaksiyonları kolaylaştırmaktadır.

Karbonizasyon ve torrefaksiyon, oksijenin olmadığı, piroliz ve sıvılaştırmaya benzeyen bir ortamda yapılır; ancak odunkömürü veya biochar gibi katı yakıtlar üretmeyi hedefler. Literatürde, yavaş ısıtma hızı ve uzun kalma süresinden kaynaklı biochar verimi yüksek olan yavaş piroliz genellikle, reaksiyon sıcaklığının 400°C ile 1000°C arasında değiştiği karbonizasyona eşit tutulmaktadır. Biyokütle karbonizasyonundan üretilen odun kömürü, katı yakıt olarak yanmada, hammadde olarak gazlaştırmada ve indirgeyici ajan olarak metalurjik proseste uygulanabilir. Torrefaksiyona gelince, biyokütle 200-300°C sıcaklıklarda hafif pirolize uğrar. Torrefaksiyonun ana hedefi, katı biyokütleyi kömüre alternatif olarak yükseltmektir (Chen vd., 2021).

3. TORREFAKSİYON

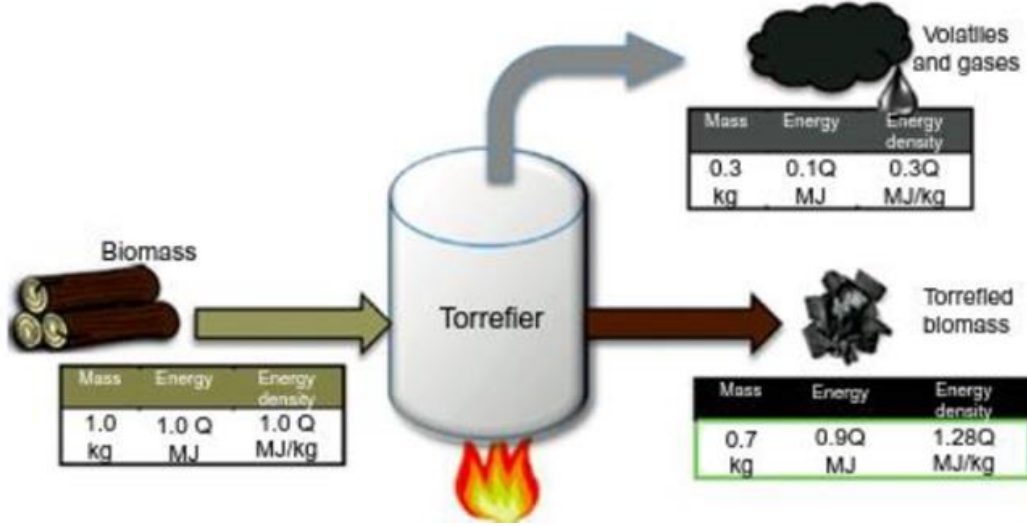
3.1. Torrefaksiyonun Tanımı

Torrefaksiyon, 200-300°C gibi düşük sıcaklık aralığında çalışan biyokütlenin dönüşümü için termal bir yöntemdir. Oksijensiz atmosferik koşullar altında gerçekleştirilir. Torrefaksiyon işlemi kavurma, yavaş piroliz, hafif piroliz ve yüksek sıcaklıkta kurutma gibi farklı isimlerle de anılabilmektedir. Torrefaksiyon tek başına bir biyokütle dönüşüm tekniği olarak kullanılmasının yanında, gazlaştırma ve birlikte yakma gibi diğer biyokütle dönüşüm teknikleri için bir ön işlem adımı olarak da kullanılmaktadır (Van der Stelt vd., 2011).

Torrefaksiyon, oksijen yokluğunda, biyokütleyi 200-300°C arasındaki nispeten düşük sıcaklıklarda 10-30 dakikalık zaman zarfı boyunca ısıtılarak tabii tutulan bir termoliz prosesidir. Torrefaksiyon süresince, biyokütlenin bünyesindeki su gibi gereksiz uçucular ortamdan uzaklaştırılır ve biyopolimerler çeşitli uçucu maddeler yayarak kısmen ayrışır. (Wilen vd., 2013)

Elde edilen son ürünler “torrefiye biyokütle” olarak ifade edilen katılar ve işlem sırasında açığa çıkan tüm uçucu bileşiklerdir. Uçucu bileşiklerde kendi içinde yoğuşabilen maddeler veya sıvılar (çoğunlukla su, organik maddeler ve lipitler) ile yoğuşmayan maddeler veya kalıcı gazlar (çoğunlukla CO ve CO₂) olarak ikiye ayrılabilir (Basu, 2013).

Tipik odunsu bir biyokütle torrefaksiyonu için kütle ve enerji dengesi, kütlenin %70'inin ilk enerji içeriğinin %90'ını içeren katı bir ürün olarak tutulmasıdır. Kütlenin diğer %30'u, biyokütlenin enerjisinin sadece %10'unu içeren torrefaksiyon gazına dönüştürülür. Tipik olarak 1.3 faktörlü bir enerji yoğunlaştırması elde edilebilir. Bu, torrefaksiyon işleminin temel avantajlarından biridir. Torrefiye odunun enerji yoğunluğu, işlenmemiş oduna kıyasla önemli ölçüde daha yüksek olduğundan, daha büyük nakliye mesafelerine izin verilebilir (Van der Stelt vd., 2011). Şekil 3.1. bu bilgileri destekleyici örnek bir torrefaksiyon işlemi sırasında meydana gelen kütle ve enerji değişimlerini göstermektedir. Şekil 3.1.'de ısıtma ortamı bir alevle temsil edilmesine rağmen herhangi bir sıcak madde de olabilir. Bu madde torrefaksiyon türüne göre değişerek sıcak sıkıştırılmış su veya sıcak bir inert gaz olabilir (Basu,2013).



Şekil 3.1. Torrefaksiyona uğrayan biyokütlenin kütle ve enerji değişimleri (Basu, 2013).

3.2. Torrefaksiyonun Tarihçesi

Torrefaksiyon ilk olarak 19. Yüzyılın başlarında Fransızlar tarafından incelenmiştir. Bu nedenle de torrefaksiyon Fransızca bir kelime olan “kavurma” anlamına gelmektedir (Dhungana, 2011). 1930’lu yıllarda Fransa’da araştırılmaya başlanmasına rağmen dikkate değer sonuçlar elde edilememiştir. 1939 yılında Bergstrom ve çalışma arkadaşları, odunun termal ısısı üzerine yaptığı çalışmalar ile torrefaksiyon sıcaklığının 220°C’den büyük olduğu durumda istenilen özellikte ürün elde edildiğine dair Birleşik Devletler patentini almıştır. 1976 yılında katı biyokütleli yakıtlar için Pyrochar işlemi uygulanmıştır. 1980’li yıllarda Bourgeois ve Doat, iki farklı sıcaklık ve iki farklı tropikal odun örnekleriyle yapılan torrefaksiyon deney sonuçlarını yayınlamaya çalışarak işlemlerin öncüsü olmuşlardır. Bu kişiler torrefaksiyon işlemlerinin gelişmesi ve reaktör dizaynı ile ilgili dört tane de patent almışlardır. 2000’li yıllardan sonra biyokütlenin torrefaksiyonu ile ilgili çalışmalar günümüze kadar artarak devam etmiştir (Prins vd., 2006).

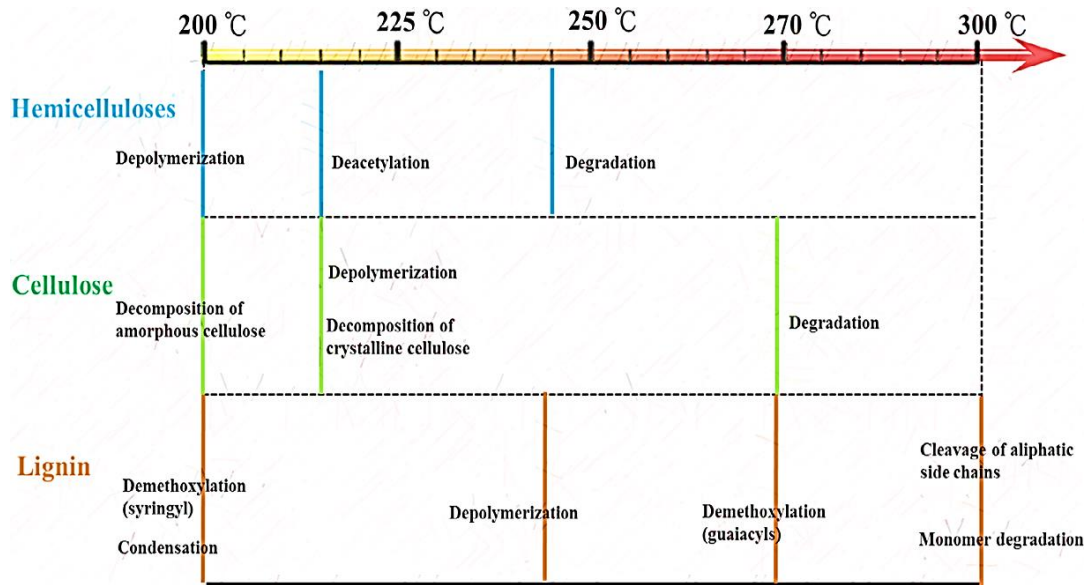
3.3. Torrefaksiyonun Mekanizması

Torrefaksiyon mekanizması, üç ana biyokütle bileşeninden biri olan hemiselülozun reaktivliğine dayanmaktadır. Diğer iki bileşen (selüloz ve lignin), 200-300°C sıcaklık aralığında daha az reaktiftir. Bu nedenle de biyokütle çeşitli koşullar altında farklı şekillerde bozunabilir. Biyokütle torrefaksiyonu sırasında meydana gelen olaylar;

- nem buharlaştırma,
- hemiselüloz bozunması,
- lignin bozunması ve
- selüloz bozunması olarak sıralanabilir (Batidzirai vd.,2013).

Torrefaksiyon sırasında biyokütlede meydana gelen değişiklikler bazı reaksiyon mekanizmalarına atfedilir. Bu mekanizmalar, hemiselülozların dehidrosilasyonunu, ksilan içeren hemiselüloz polimerlerinin deasetilasyonunu ve dekarboksilasyonunu, lignin ve selülozun (selüloz makrofibrillerinin kısalması) kısmi depolimerizasyonunu ve demetoksilasyonunu içerir.

Biyokütlenin termal bozunmasından kaynaklanan kütle kaybı, biyokütlede dekarbonizasyon, dehidrojenasyon ve deoksijenasyon ile sonuçlanır. Biyokütle torrefaksiyonu sırasında meydana gelen ilgili mekanizmalar Şekil 3.2.'de detaylı gösterilmektedir.



Şekil 3.2. Biyokütle torrefaksiyonu sırasında meydana gelen reaksiyon mekanizmaları (Chen vd., 2021).

Şekil 3.2.'ye göre lignoselülozik biyokütlenin torrefaksiyonu, farklı sıcaklık aşamalarında hemiselülozların, selülozun ve ligninin bozunmasını içerir. Başlangıçta sıcaklığın 150'den 200°C'ye çıkmasıyla biyoküttelede, dehidrasyon ve hafif uçucu maddelerin uzaklaştırılması başlar. Sıcaklık 200°C'ye ulaştığında, deasetilasyon ve depolimerizasyon reaksiyonları dahil olmak üzere hemiselülozların bozunması meydana gelir. Deasetilasyon, düşük dereceli karbonhidratların daha fazla depolimerizasyonunun yanı sıra ligninde yoğunlaşma ve bozunmayı katalize edecek olan asetik asit oluşumuna yol açar. Selülozun amorf fazı, biyokütlenin nispi kristalliğini arttırmak için yaklaşık 200°C'de bozunmaya başlarken, selülozun kristal fazı da bozunmaya başlar. Ancak selülozun depolimerizasyonu 270°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda meydana gelir.

Lignin, hemiselüloz ve selüloza göre karmaşık ve büyük bir yapıya sahiptir. Lignin, üç temel birimden oluşan amorf üç boyutlu bir polimerdir; bunlar sırasıyla p-hidroksifenil (H), guaiasil (G) ve siringil (S) birimleridir. Biyokütle torrefaksiyonu sırasında, ligninin yumuşaması 160-190°C'de başlar, α - ve β -aril-alkileter bağlarının ayrılması 150°C ile 300°C arasında meydana gelir ve alifatik yan zincirlerin bölünmesi yaklaşık 300°C'de gerçekleşir. Bağların bölünmesi, metoksil gruplarının (demetoksilasyon olarak da adlandırılır) çıkarılmasına yol açar. Kayda değer büyüklükteki depolimerizasyonlar ise reaksiyon sıcaklığı 300°C'nin üzerinde olduğunda meydana gelir (Chen vd., 2021).

Diğer yandan torrefaksiyon sırasında biyoküttelede meydana gelen termokimyasal değişiklikleri aşağıda belirtildiği gibi beş aşamaya ayırarak da inceleyebiliriz:

1.Aşama (50-120°C): Reaktif olmayan bir kurutma aşamasıdır. Biyokütlenin fiziksel neminde bir miktar kayıp olduğu halde, kimyasal bileşiminde bir değişiklik olmamaktadır. Biyokütle büzülür ancak yeniden ıslanırsa yapısını tekrar kazanabilir.

2.Aşama (120-150°C): Bu aşamada sadece bağlayıcı olarak işlev gören lignin yapıları yumuşamaya başlar.

3.Aşama (150-200°C): Bu aşama "reaktif kurutma" olarak adlandırılır. Biyoküttele yapısal bozulmalar meydana geldiğinden, biyokütle ıslandıktan sonra yapısını tekrar geri kazanamaz. Bu aşamada hidrojen ile karbon bağlarının kırılması ve hemiselülozun depolimerizasyonu başlar. Depolimerizasyon sonucu katı yapılar içinde kısaltılmış polimerler oluşur.

4.Aşama (200-250°C): Bu aşama bir sonraki aşamayla birlikte, hemiselüloz için torrefaksiyon kuşağını oluşturur. Bu aşamada, 3.aşamada oluşan katı yapılardan bir miktar uçucu giderimi ve karbonizasyon gerçekleştirilir. Yoğunlaşabilen sıvıları ve yoğunlaşmayan gazları oluşturan molekül içi ve moleküller arası hidrojen, C-C ve C-O bağlarının çoğunun parçalanması gerçekleşir.

5.Aşama (250-300°C): Torrefaksiyon işleminin en ileri ve son aşamasıdır. Hemiselülozun büyük bir kısmının bozunmasıyla uçucu maddeler ve katı ürün meydana gelir. Ayrıca hemiselüloz bozunması ile biyokütlenin hücre yapısı kırılmalı ve lifsiz hale getirilir. Bununla birlikte, lignin ve selüloz da az miktarda uçucu giderimine ve karbonizasyona uğrar (Basu, 2013).

3.4. Torrefaksiyon ile Geliştirilen Biyokütle Özellikleri

Enerji uygulaması için biyokütlenin kullanımı, kimyasal ve fiziksel özelliklerinden dolayı her zaman kolay değildir. Kömür ile karşılaştırıldığında, biyokütle daha düşük kütle yoğunluğuna, daha yüksek nem içeriğine, daha düşük ısıtma değerine ve daha zayıf öğütülebilirliğe sahiptir. Ancak kömür kullanan mevcut dönüşüm sistemlerini, küçük değişiklikler olmadan veya küçük değişikliklerle biyokütle kullanımına çevrilebilmekte mümkündür (Bach vd., 2017).

Biyokütlenin enerji tedarik zincirleri arasında rekabetçi olmasını sağlamak için bazı önemli biyokütle özelliklerinin çeşitli termal dönüşüm prosesleri ile iyileştirilmesi gerekmektedir. Bu termal dönüşüm prosesleri arasında da torrefaksiyon, yenilenebilir bir enerji taşıyıcısı olarak biyokütlenin rekabet gücünü büyük ölçüde artıracak bir potansiyele sahiptir. Çizelge 3.1.'de torrefaksiyon ile iyileştirilebilen biyokütle özellikleri gösterilmektedir.

Çizelge 3.1. Bazı biyokütle özellikleri ve bu özelliklere karşılık torrefaksiyon ile yapılan iyileştirmeler (Batidzirai vd.,2013).

Biyokütle özellikleri	Torrefaksiyon ile yapılan iyileştirmeler
<i>Alt ısı değer (düşük sabit karbon içeriği)</i>	Artan sabit karbon: Torrefiye biyokütlenin sabit karbon içeriği yüksektir. Yanma özelliği: Sabit karbon yüzdesinin genişliğinden dolayı torrefiye biyokütle daha uzun süre yanar.
<i>Düşük enerji yoğunluğu (Örneğin, odun yongalarının enerji yoğunluğu 2-4 GJ/m³'dür.)</i>	Yoğunlaştırma: Torrefiye ve peletlenmiş biyokütle (TOP), 18-20 GJ/m ³ 'lük yüksek enerji yoğunluğuna sahiptir. Biyolojik kütlelerin orijinal enerjisinin % 80- 96'sını kuru kül temelinde korurken, orijinal kütlelerin % 40-80'ini içerir.
<i>Hidrofilik ve higroskopik (nem çekme)</i>	Hidrofobiklik: Torrefiye biyokütle -OH gruplarının ortadan kaldırılması ile hidrofobik hale gelir ve nem absorbe etmez.
<i>Heterojen özellikler (şekil, boyut ve tür) ve kalite</i>	Üniform ürün: Torrefaksiyon ile uçucu maddeler ve nem giderildiğinden katı üniform bir ürün üretilir. Torrefaksiyonla parçacık boyut dağılımı, küresellik ve parçacık yüzey alanları kömüre benzer hale gelir. Ayrıca kimyasal bileşimi geliştirilerek yakıt uygulamaları için daha uygun hale getirilir.
<i>Düşük yanma verimi ve yanma sırasında yüksek duman</i>	Azaltılmış oksijen: Torrefaksiyon, O/C oranını düşürür ve biyokütlenin yanma verimini artırır. Torrefiye biyokütle yanma sırasında daha az duman üretir, çünkü torrefaksiyon sırasında duman oluşturan uçucular azalır.
<i>Sert, lifli ve zor tozlaştırılan yapı</i>	Geliştirilmiş öğütülebilirlik: Torrefiye biyokütle, odun talaşlarına kıyasla öğütülme için daha az elektrik enerjisine ihtiyaç duyar.
<i>Biyolojik olarak parçalanma</i>	Bozunmama direnci: Torrefiye biyokütle çok düşük nem oranına sahiptir ve bu nedenle biyolojik bozulma olmaksızın uzun süre taşınabilir ve depolanabilir. Hidrofobik olması biyolojik bozunmaya karşı direncini artırır.
<i>Dağılmış kaynak alanları ve mevsimsel kullanılabilirlik</i>	Düzenli depolanabilme: Biyokütle yerleşmiş alanlarda torrefiye ve pelet haline getirilebilir ve kalitesini etkilemeden uzun süre saklanabilir. Böylelikle nakliye ve biyokütle taşıma ekonomisi de geliştirilmiş olur.

3.5. Torrefaksiyonun Sınıflandırılması

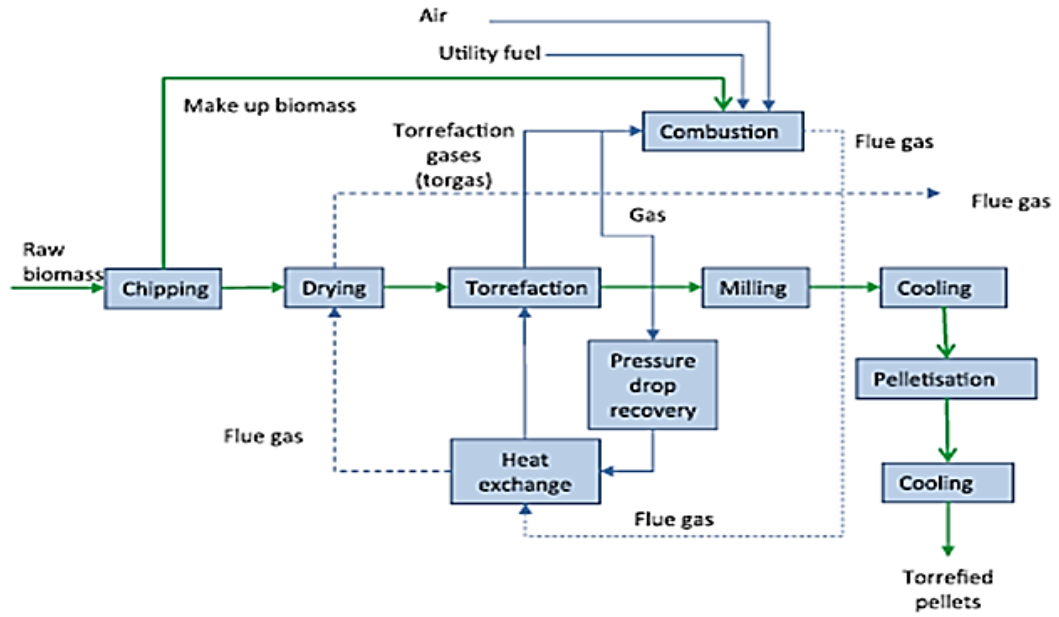
Torrefaksiyon işlemleri çevresel koşullarına göre iki sınıfa ayrılabilir. Birincisi, üzerinde daha fazla çalışma yapılmış olan kuru torrefaksiyondur. Kuru torrefaksiyon oksijen oranı düşük olan biyokütlenin, yanma olmaksızın kısmen bozunmasının inert atmosfer koşullarında kontrollü ısıtılmasından oluşur. Bu inert atmosfer koşulları, kısmi veya tam vakum uygulanarak ya da azot gazı (N₂) ile karbondioksit (CO₂) gibi inert gaz konsantrasyonu artırılarak elde edilebilir.

İkincisi ise hidrotermal işlem olarak da bilinen ıslak torrefaksiyondur. Islak torrefaksiyon, yüksek basınçlı reaktörler içerisinde sıcak su veya buharla kontrollü ısıtma yoluyla biyokütlenin kısmen bozunmasından oluşur. Islak torrefaksiyon için gereken sıcaklık aralığı ve ısıtma süresi, kuru torrefaksiyon için kullanılanlardan daha düşüktür. Islak torrefaksiyon sıcaklığı 150°C ile 260°C arasında değişirken kuru torrefaksiyon 200°C ile 300°C'de yapılır. Islak torrefaksiyonun içindeki su varlığı, biyokütleyle ısı aktarımını hızlandırır ve aktarımı homojenleştirir. Bunun nedeni suyun kuru atmosferdeki gazlara (O₂, N₂, CO₂ ve diğerleri) göre daha yüksek bir termal iletkenliğe sahip olmasıdır. Islak torrefaksiyonda biyokütleyle etkili bir su nüfuzu sağlanır. Islak torrefaksiyon sırasında ulaşılan yüksek iç basınç değerlerine dirençli reaktörlerin geliştirilmesi ekonomik olarak yüksek maliyetlidir. Ayrıca bu reaktörlerin endüstriyel üretimi, dünya çapında ticari ölçekte pratik olarak yoktur. Bu nedenle günümüzde çoğunlukla kuru torrefaksiyon tercih edilmektedir (Silva vd., 2017).

Bu sınıflandırmaya ek olarak Chen ve Kuo adlı araştırmacılar tarafından da torrefaksiyon, hemiselüloz, selüloz ve ligninin reaktifliğindeki farklılıklardan dolayı hafif ve şiddetli olarak ikiye ayrılabilir. Hafif torrefaksiyon 240°C'nin altında gerçekleşir ve bu sıcaklıktan selüloz ve lignin çok az etkilenirken hemiselüloz önemli bir ayrışmaya uğrar. Şiddetli torrefaksiyon ise 270°C'nin üzerinde meydana gelir ve selüloz ile lignin üzerinde belirgin bir etkiye sebep olur. Hafif ve şiddetli torrefaksiyon arasındaki farklar, kullanılan biyokütle çeşidine göre farklılık gösterebilir (Chen ve Kuo, 2010).

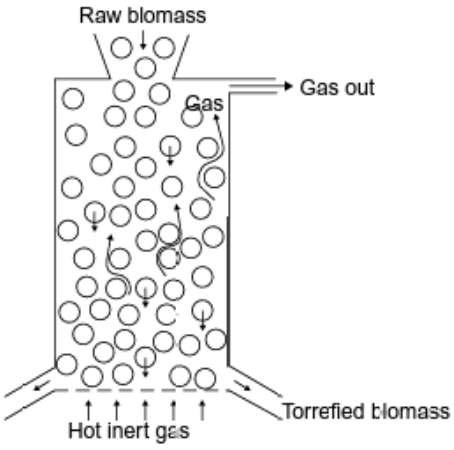
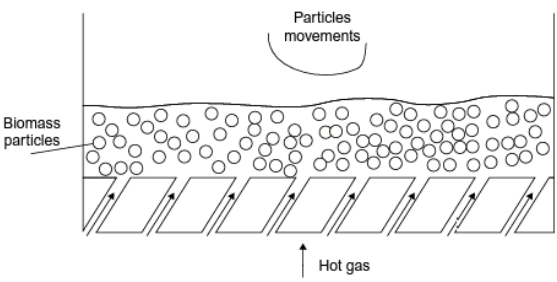
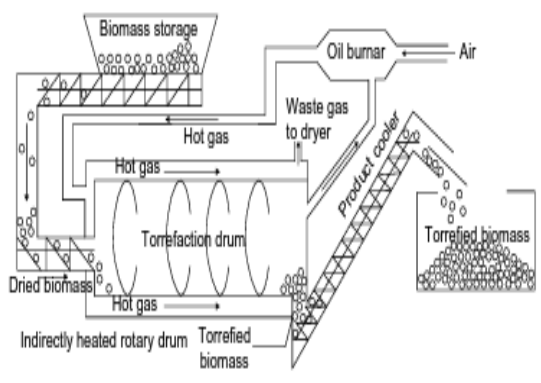
3.6. Torrefaksiyon Reaktörleri

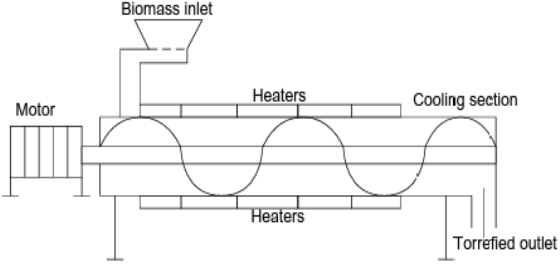
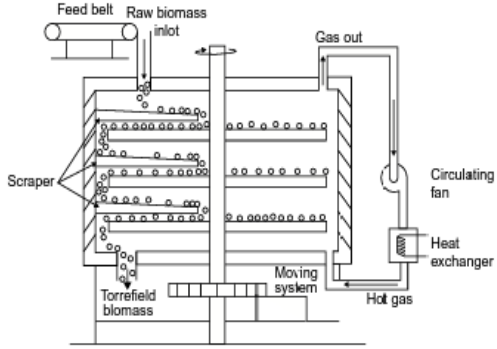
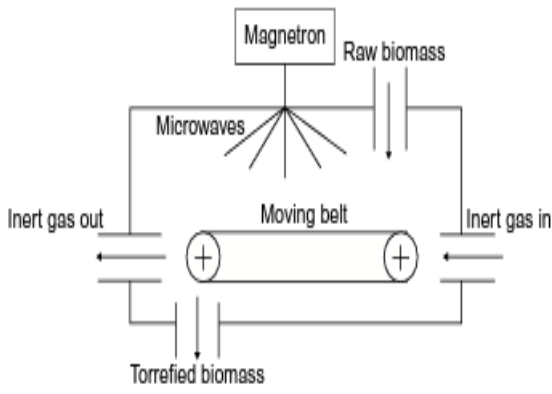
Tipik bir torrefaksiyon tesisi, biyokütle işleme, hazırlama, kurutucu, torrefier ve ürün soğutucusu gibi çeşitli birimleri içerir. Şekil 3.3.'de torrefiye pelet üretimi yapan bir tesis üzerinden bu birimler gösterilmektedir.



Şekil 3.3.Örnek bir torrefaksiyon tesisi ve torrefiye pelet üretim süreci (Batidzirai vd.,2013).

Torrefaksiyon birimleri arasında torrefaksiyon reaktörü en önemlisidir. Reaktör tasarımları genellikle kurutucu, pirolizör ve karbonlaştırıcı gibi diğer biyokütle işleme ünitelerinden geliştirilmektedir. Çok çeşitli torrefier ve torrefaksiyon reaktörleri kullanılmakta veya geliştirilmektedir. Şekil 3.4. kullanım avantaj ve dezavantajlarına göre geliştirilen reaktör tiplerini göstermektedir (Batidzirai vd.,2013).

Reaktör tipi	(a)
<p>Hareketli yatak reaktör</p> 	<p>Avantajları</p> <ul style="list-style-type: none"> • Nispeten basit ve düşük maliyetli reaktör • Yüksek ısı transferi • Büyük biyokütle üretimini destekleyebilen yüksek kapasiteli reaktör • Büyük dezavantajlar olmadan düşük yoğunluklu biyokütle işlenebilir. <p>Dezavantajları</p> <ul style="list-style-type: none"> • Toz parçacıklarının varlığı yüksek basınç düşüşlerine yol açar. • Basınç düşüşünden dolayı biyokütle boyutu ve türü sınırlıdır. • Sıcaklık dağılımı tekdüze değildir. • Zor sıcaklık kontrolü • Ölçeklendirme potansiyeli kanıtlanmamış
<p>Akışkan yatak reaktör</p> 	<p>Avantajları</p> <ul style="list-style-type: none"> • İyi ısı transferi • Ölçeklenebilir teknoloji <p>Dezavantajları</p> <ul style="list-style-type: none"> • Seçici partikül boyutu • Yavaş sıcaklık tepkisi • Aşırı biyokütle kaybı ve kalite kaybı • Yatak katılarının ve biyokütlenin ayrılması
<p>Döner tambur reaktör</p> 	<p>Avantajları</p> <ul style="list-style-type: none"> • Torrefaksiyon sürecini kontrol etmek için hem doğrudan hem de dolaylı ısıtma yöntemleri kullanılabilir. • Düzgün ısı transferi • Geniş biyokütle boyutları ve atık türlerini alabilme yeteneği • Biyokütle kurutma için kanıtlanmış teknoloji <p>Dezavantajları</p> <ul style="list-style-type: none"> • Daha düşük ısı transferi • Zayıf sıcaklık kontrolü • Biyokütle ve tambur duvarı arasındaki sürtünmeye bağlı toz artışı • Yüksek maliyet ve geniş kaplama alanı

Reaktör tipi	(b)
<p>Vidalı konveyör reaktör</p> 	<p>Avantajları</p> <ul style="list-style-type: none"> • Nispeten ucuz reaktör • Daha iyi biyokütle akışı • Geniş biyokütle boyutları alabilme kabiliyeti • Kanıtlanmış teknoloji <p>Dezavantajları</p> <ul style="list-style-type: none"> • Reaktör duvarına dokunan biyokütlenin düzensiz torrefaksiyonu nispeten daha fazla ısıtma gerektirir. • Biyokütleyi karıştırmanın sınırlı olması nedeniyle zayıf ısı değişimi • Vida yüzey alanı/biyokütle hacmi oranı olarak sınırlı ölçeklendirme potansiyeli
<p>Çok ocaklı fırın reaktör</p> 	<p>Avantajları</p> <ul style="list-style-type: none"> • İyi ısı transferi • İyi sıcaklık kontrolü • Geniş biyokütle boyutları alabilme kabiliyeti • Ölçeklenebilir teknoloji <p>Dezavantajları</p> <ul style="list-style-type: none"> • Büyük reaktör boyutu • Isı talebi daha az sürdürülebilir gaz tüketim süreci sayesinde karşılanır ve gaz yanması baca gazında nem üretimine neden olur. Bu nem, baca gazının daha düşük verimli yanmasını sağlar.
<p>Mikrodalgalı reaktör</p> 	<p>Avantajları</p> <ul style="list-style-type: none"> • Konveksiyon ve iletim yerine radyasyona dayalı ısı transferi • Yüksek ısı transferi ve hızlı torrefaksiyon • Biyokütle parçacık boyutuna daha az bağlı olan ısı transferi • Büyük boyutlu biyokütle kullanma becerisi • İyi sıcaklık kontrolü <p>Dezavantajları</p> <ul style="list-style-type: none"> • Biyokütlenin kurutulması veya torrefaksiyonu için kanıtlanmamış teknoloji • Süreç için elektrik enerjisi gereklidir. • Biyokütle içerisinde ısıtılması eşit değildir. • Tek düzen ısıtmayı sağlamak için diğer geleneksel ısıtıcılarla entegrasyon gerektirir.

Şekil 3.4.(a)ve(b)Torrefaksiyon için geliştirilen reaktör tipleri ve performans karşılaştırmaları

4. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Chen ve Kuo (2011)'nin çalışmasında biyokütle torrefaksiyonu hakkında temel bir fikir edinmek için hemiselüloz, selüloz, lignin, ksilan ve dekstran dahil beş temel bileşen bir termogravimetride ayrı ayrı torrefaksiyon işlemine tabi tutulmuş. Karşılaştırma yapabilmek için iki saf malzeme, ksiloz ve glikoz da torrefaksiyon işlemine tabi tutulmuş. Ayrıca bileşenler arasındaki etkileşimi değerlendirmek için hemiselüloz, selüloz ve ligninin birlikte torrefaksiyonu da gerçekleştirilmiş. Çalışmadaki tüm deneyler için yaklaşık 5 mg numune kullanılmış ve termogravimetrideki (TG) ısıtma sıcaklığı 25 ila 800°C arasında değiştirilmiş. Torrefaksiyon sıcaklığının, malzemelerin ağırlık kayıpları üzerindeki etkisini anlamak için hafif (230°C), orta (260°C) ve şiddetli (290°C) torrefaksiyon olmak üzere üç çeşit torrefaksiyon gerçekleştirilmiş. Termogravimetrimin sıcaklığı, 20°C'lik bir ısıtma hızı ile 25°C'den torrefaksiyon sıcaklığına (230, 260, 290°C) yükseltilmiş. TG, torrefaksiyon sıcaklığına ulaştığında biyokütle 1 saat süreyle torrefaksiyona uğramış ve ardından 20°C ısıtma hızı ile piroliz sıcaklığına kadar ısıtılmış. Kaydedilen ağırlık kaybı dağılımından, TGA, DTG ve DTA verileri elde edilmiş. Bu veriler sonucunda 230°C'lik torrefaksiyon sırasında, numunelerden bir miktar nem ve hafif uçucu madde açığa çıkmasından dolayı bu torrefaksiyonun biyokütlenin özelliklerini iyileştirmede nispeten hafif bir etkisi olduğu kabul edilmiş. 260°C'lik torrefaksiyon sırasında, belirli miktarda hemiselüloz pirolize edilirken selüloz ve lignin torrefaksiyondan zar zor etkilenmiş. 290°C'lik torrefaksiyon sırasında ise, büyük miktarda hemiselüloz ve selüloz tahrip olmuş. Bu torrefaksiyon sıcaklığında büyük miktardaki kütle azalışının torrefiye biyokütleyi dezavantajlı hale getirdiği tespit edilmiş.

Agar ve Wihersaari (2012) kömürle birlikte yakma prosesi için torrefiye biyokütlenin potansiyel kullanımı hakkında bir fizibilite çalışması yapmışlar. Çalışmalarında kütle ve enerji dengeleri, torrefiye biyokütlenin öğütülebilirliği ve denge nem içeriğine odaklanmışlar. Odunsu biyokütle için kütle ve enerji verimi aralığının sırasıyla %61-82 ve %73-92 olduğunu, tarımsal biyokütle için ise sırasıyla %25-76 ve %29-81 olduğunu bulmuşlar. Biyokütleden biyokütleye farklılık göstermesine rağmen öğütülebilirlik özelliğinin torrefaksiyon tekniği ile geliştirildiğini tespit etmişler. Ayrıca bağıl nemin, torrefaksiyon sıcaklığı ile ters orantılı olduğunu, yani daha yüksek sıcaklıklarda üretilen torrefiye biyokütlenin, depolama sırasında daha düşük nem içeriğine sahip olacağı sonucuna varmışlar.

Poudel vd. (2015) çalışmasında gıda atıklarının torrefaksiyonunu, torrefaksiyon sıcaklık ve zamanının oluşan ürünler üzerindeki etkileri açısından incelemişler. Gıda atıklarının torrefaksiyonunda, torrefaksiyon sıcaklığının alıkonma süresinden daha önemli bir etkiye sahip olduğu bulmuşlar. Torrefaksiyon sıcaklığı, hammaddenin başlangıç durumuna, ısıtma hızına ve hammaddenin kimyasal bileşimine bağlı olarak değişebilse de, gıda atıkları için optimum torrefaksiyon sıcaklıklarını 290°C ve 330°C arasında bulmuşlar. Yaklaşık 290°C'lik bir torrefaksiyon sıcaklığında, ilk olarak CO, NO_x ve SO₂ oluşumunu gözlemişler. Yaklaşık 330°C'lik bir torrefaksiyon sıcaklığında ise hidrokarbon gazlarının saptanmaya başladığı görmüşler. Bu bulgu da, oksijenli bileşiklerin, hidrokarbon gazlarından daha düşük sıcaklıklarda salındığı gerçeğini göstermiş. Hidrokarbon gazlarının emisyonunun başlaması ise torrefaksiyon enerji verimini olumsuz etkilemiş. Elementel analizden, gıda atıklarındaki karbonun ağırlık yüzdesi, torrefaksiyon sıcaklığındaki bir artışla artarken, hidrojen ve oksijenin ağırlık yüzdeleri azalmış. Bu nedenle, O/C ve H/C oranları da torrefaksiyon sıcaklığındaki bir artışla azalmış. Kısaca 290-330°C torrefaksiyon sıcaklık aralığında, O/C oranının azalması ve üst ısıl değerin artması ile gıda atıklarının katı yakıt özelliklerinin de arttığını göstermiş.

Nam vd. (2016)'ın çalışmasında EFB (boş meyve salkımları), odun peleti ve pirinç kabuğu olmak üzere üç çeşit atık biyokütle türünün torrefaksiyon özellikleri, döner fırın tipi reaktörlü torrefaksiyon sisteminin pilot ölçeğinde incelenmiş. Çalışmada kullanılan EFB Malezya'daki bir palm yağı fabrikasından, odun peleti ve pirinç kabuğu da Kore'den temin edilmiş. Torrefaksiyon sıcaklığı, 30 dk alıkonma ve 60 kg/saat besleme hızı ile 265°C olarak belirlenmiş. Üretilen gazdaki H₂, CH₄, C₃H₆, CO, CO₂ ve N₂ konsantrasyonları gaz kromatografisi ile analiz edilmiş. Atık biyokütle kullanılarak yapılan torrefaksiyon reaksiyonundan sonra gaz, sıvı ve katı verim sonuçlarına göre en büyük verim değerleri EFB için ağırlıkça %61 katı verimi, odun peleti için ağırlıkça %76,7 katı verimi ve pirinç kabuğu için ağırlıkça %35,9 sıvı verimi olarak bulunmuş. EFB ve odun peletinin verim eğilimlerinin benzer, pirinç kabuğununkinin farklı olmasına hammaddelerdeki uçucu ve lignoselüloz bileşenlerinin farklılığının sebep olduğu düşünülmüş. Gaz kromatografi analizörü tarafından tespit edilen atık biyokütle türlerine göre torrefaksiyon reaksiyonu sırasında üretilen gazın ana bileşenleri, biyokütle türünden bağımsız olarak CO ve CO₂ olmuş. Pirinç kabuğundan, odun peletinden ve EFB'den elde edilen gazda CO ve CO₂ bileşiminin toplamı sırasıyla %96,02, %95,65 ve %95,19 olarak bulunmuş. Bu sonuçlar nihai analiz sonuçlarındaki karbon bileşiminin yüksek değeri ile oldukça ilgili bulunmuş.

Zhang vd. (2018) araştırmaları için torrefaksiyon performansı, torrefaksiyon Őiddeti ve enerji kullanımı arasındaki korelasyonlar üzerine kapsamlı bir çalışma sağlamak amacıyla üç farklı biyoktle atığı belirlemiş ve bu materyallerden biyokömür üretimini ayrıntılı bir Şekilde incelemiş. Biyoktle atığı olarak in'deki yerel bir kahve dükkanından alınan kahve telvesi, Pekin niversitesi in Tıbbı biriminden alınan in tıbbı kalıntısı ve yerel bir mikro alg üretim tesisinden alınan mikro alg artığı (*Arthrospira platensis*) kullanılmış. Deney koşulları olarak 200, 250, 275 ve 300°C'lik dört farklı torrefaksiyon sıcaklığı ile 15, 30, 45 ve 60 dakikalık dört farklı torrefaksiyon süresi seçilmiş. Torrefaksiyon performansını değerlendirmek için üç performans indeksi kullanılmış: katı verimi, st ısıl değerin artış faktörü ve enerji verimi. En düşük katı verimi en Şiddetli torrefaksiyon koşullarında (yani, 300°C ve 60 dk) elde edilmiş ve değerler ağırlıkça %55 ila %57 arasında çıkmış. Bu da biyoktlenin yaklaşık olarak %43-45'inin, torrefaksiyon ile termal olarak bozunduğunu göstermiş. Bileşenlerdeki yapısal farklılık nedeniyle, en yüksek katı verimini kahve telvesi verirken, ardından in tıbbı kalıntısı ve mikro alg artığı vermiş.

Azargohar vd. (2019) araştırmasında, kanola küspesi ve kanola kabuğunun torrefaksiyonunu incelemiş. Kanola kabuğu ve kanola ununun peletlenmesi için tezgah ölçekli bir ekstrüder kullanmış. Daha sonra peletlerin hidrofobikliğini ve ısıtma değerini artırmak için torrefaksiyon işlemi uygulamış. Kanola ununu ayrıca kanola kabuğunun peletlenmesini kolaylaştırmak için kullanmış. Kanola kabuğunun kanola unu ile eş peletizasyonu, hammaddede ağırlıkça %60'a varan kanola kabuğu ktle yüzdesi için başarılı olmuş. Genel olarak, torrefiye peletler daha düşük nem adsorpsiyonu (%59'a kadar), daha yüksek karbon içeriği (%21-25 aralığında), daha düşük oksijen içeriği (%35-46) ve daha yüksek ısıtma değeri (%22'ye kadar) göstermiş. Çalışma koşullarının ve katkı maddelerinin etkilerini incelemek için peletleri farklı karakterizasyon teknikleri kullanarak değerlendirmiş. Senkrotron tabanlı bilgisayarlı tomografi, torrefaksiyon sonrasında gözenekliliğin kanola küspesinden elde edilen peletler için %10 ve ortak peletleme ile hazırlanan peletler için %22-30 arttığını göstermiş. Kanola küspesi ncsne alkali lignin eklenmesi, kanola küspesinden üretilen torrefiye peletin mekanik mukavemetinin artmasına yardımcı olmuş. Alkali lignin ve ham gliserol gibi bağlayıcıların kullanımı, torrefiye peletlerin daha yüksek nem adsorpsiyonuna sebep olmuş.

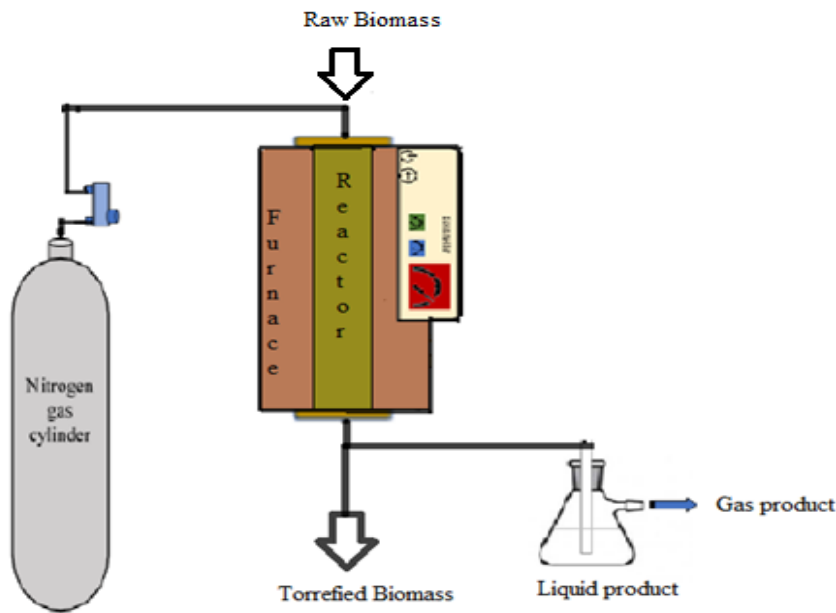
5. MATERYAL VE YÖNTEM

5.1. Numunenin Hazırlanması

Bu çalışmada hammadde olarak kullanılan defne talaşı Hatay ilinde defne işleyen bir fabrikadan alınmıştır. Defne hasadının yapılıp yapraklarının kurutulmasından sonra arta kalan dalların öğütülmesiyle oluşan bu talaşlar, temin edildikten sonra elek analizi ile boyutlarına göre ayrılmıştır. Elekten geçirilen talaşlar nemden etkilenmemeleri için ağızları kapalı şekilde cam kaplara konularak muhafaza edilmiştir. Yapılan torrefaksiyon deneylerinde $800 < D_p < 400$ mm tane boyutundaki talaş örnekleri kullanılmıştır.

5.2. Torrefaksiyon Deneyi

Torrefaksiyon işlemi elektrikle ısıtılan dikey fırın içerisine yerleştirilen 4 cm çapında ve 30 cm uzunluğundaki paslanmaz çelikten yapılmış sabit yataklı bir reaktörde gerçekleştirilmiştir. Kuru torrefaksiyon koşullarının sağlanması için reaktöre azot gazı beslemesi yapılarak inert ortam oluşturulmuştur. Reaktörün ısıtma hızı $10^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ olarak ayarlanmıştır. Kullanılan deney düzeneği Şekil 5.1.'de gösterilmiştir.



Şekil 5.1. Torrefaksiyon deney düzeneği

Torrefaksiyon deneyleri için fırın içerisindeki reaktöre başlangıç ağırlığı olarak yaklaşık 25g defne talaşı konuldu. Sistem ısıtılmadan önce içerisinde 400 ml/dk akış hızında azot gazı 1 dk süreyle geçirildi. Daha sonra fırın 10°C/dk'lık ısıtma hızıyla belirlenen torrefaksiyon sıcaklığına kadar ısıtıldı. Isınan fırın ve reaktör torrefaksiyon sıcaklığına ulaştıktan sonra ısıtma işlemi durduruldu ve sıcaklık sabit tutuldu. Deney için belirlenen sürelerde torrefaksiyon işlemi azot atmosferi altında yürütüldü. Belirlenen torrefaksiyon süreleri sonunda fırın kapatıldı ve reaktör azot atmosferi altında yaklaşık 35°C'ye ulaşmaya kadar soğutuldu. Soğuma işleminden sonra reaktör içerisindeki numuneler çıkarılıp tartılda ve deney sonundaki ağırlıkları belirlendi. Torrefaksiyon öncesi ve sonrasındaki tartım değerlerinin azalış farkından katı ürün kütle verimi belirlendi.

Torrefaksiyon işlemi 210-230-250-270°C olmak üzere dört farklı sıcaklık değerinde ve 15 ile 30 dk işlem sürelerinde yürütüldü. Elde edilen katı ürünler çalışma sıcaklıkları ve sürelerine göre adlandırıldı. Örneğin TDT 210-15, 210°C'de 15 dk torrefaksiyona uğramış defne talaşını tanımlamaktadır.

5.3. Isıl Değer Analizi

Biyokütle olarak seçilen defne talaşı hammaddesine ve torrefaksiyon sonucu elde edilen katı ürünlerine yapılacak ısıl değer analizinde, Şekil 5.2.'de görülen IKA marka C2000 kalorimetre cihazı kullanılmıştır. Yapılan ısıl değer tayini ilgili ASTM standartlarına uygun olarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.2.IKA C2000 Kalorimetre Cihazı

5.4. Verim Hesaplamaları

5.4.1. Kütle Verim Hesabı

Kütle verimi torrefaksiyon işlemi sonrası oluşan ürünlerin kütlelerinin hammaddenin kütlelerine oranı ile hesaplanmıştır. Kütle verimi hesabı denklem 5.1.'e göre yapılmıştır.

$$\% \text{ Kütle verimi} = \frac{M_T}{M_R} * 100 \quad (5.1)$$

M_T = Torrefaksiyondan sonra oluşan ürünün kütlesi, g

M_R = Hammaddenin kütlesi, g

5.4.2. Enerji Verim Hesabı

Torrefaksiyon işlemi sonrası oluşan ürünlerin üst ısıl değerinin hammaddenin üst ısıl değerine oranına enerji yoğunlaştırma faktörü denilmektedir. Enerji verimi bu faktör değeri ile kütle verimi değerinin çarpılmasıyla hesaplanmıştır. Enerji verimi hesabı denklem 5.3.'e göre yapılmıştır.

$$\text{Enerji yoğunlaştırma faktörü} = \frac{H_{üstT}}{H_{üstR}} \quad (5.2)$$

$$\% \text{ Enerji verimi} = \frac{H_{üstT}}{H_{üstR}} * KV * 100 \quad (5.3)$$

$H_{üstT}$ = Torrefaksiyondan sonra oluşan ürünün üst ısıl değeri, MJ/kg

$H_{üstR}$ = Hammaddenin üst ısıl değeri, MJ/kg

KV = Kütle verimi

5.5. Kısa (Proximate) Analiz

5.5.1. Nem Tayini

Nem tayin analizi ve hesaplamalar ASTM E 871-82 standart metoduna uygun olarak yapılmıştır. Bu metot için aşağıdaki işlem basamakları sırasıyla takip edilmiştir:

- Kullanılacak etüvün sıcaklığı 103 ± 1 °C'ye ayarlandı.
- Sabit tartıma getirilen saat camlarının içerisine hammadde ve torrefaksiyon ürünlerinden 5'er gram numune konuldu.
- Hassas terazide tartılan saat camı + numune miktarının tartım değeri kaydedildi.
- Tartılan numuneler ayarlanan sıcaklıktaki etüvde 16 saat tutularak kurutuldu.
- Etüvden çıkarılan numuneler desikatöre alınarak sıcaklıklarının oda sıcaklığına gelmesi beklendi ve yeterince soğuduktan sonra tartımları alınarak kaydedildi.
- Tartılan numuneler tekrar etüve konularak 2 saat daha kurutuldu. Çıkarılıp desikatöre alınarak sıcaklıklarının oda sıcaklığına gelmesi beklendi ve soğuduktan sonra tartımları tekrar alınarak kaydedildi.
- İki tartım arasındaki toplam ağırlık değişimi %0,2'den az olana kadar devam edilip kurutma sonrası numune miktarı değeri belirlendi.
- Tartım değerleri denklem 5.4.'de yerine yazılarak her bir numune için % nem değeri hesaplandı.
- Hesaplanan % nem değerleri için tekrarlanan sonuçların % 0,5'ten fazla farklılık göstermemesine dikkat edilerek % nem değeri elde edildi.

Analiz sonucunda numunedeki nem yüzdesi aşağıdaki bağıntıdan hesaplanmıştır:

$$\% \text{ Nem} = \frac{W_i - W_f}{W_i} * 100 \quad (5.4)$$

W_i = Başlangıçtaki numune miktar, g

W_f = Kurutma sonrası numune miktarı, g

5.5.2. Uçucu Madde Tayini

Hammadde ve torrefaksiyon ürünlerinde uçucu madde tayini ASTM E 872-82 standart metoduna uygun olarak yapılmıştır. Bu metot için aşağıdaki işlem basamakları sırasıyla takip edilmiştir:

- Kullanılacak kül fırınının sıcaklığı 950±20 °C'ye ayarlandı.
- Sabit tartıma getirilen kapaklı krozelerin içerisine hammadde ve torrefaksiyon ürünlerinden 1'er gram numune konuldu.
- Hassas terazide tartılan kroze + numune miktarının tartım değeri kaydedildikten sonra desikatöre alındı.
- Tartılan numuneler ayarlanan sıcaklığa ulaşan fırında 7 dakika tutulup çıkarıldı.
- Fırından çıkan numuneler desikatöre alınarak sıcaklıklarının oda sıcaklığına gelmesi beklendi ve yeterince soğuduktan sonra tartımları alınarak kaydedildi.
- Fırın sıcaklığının tekrar 950±20 °C'ye gelmesi beklendi.
- Fırın istenilen sıcaklığa ulaşıncaya tüm numuneler için aynı işlem basamakları tekrarlanarak uygulandı.
- Tartım değerleri denklem 5.5.'de yerine yazılarak her bir numune için % ağırlık kaybı değeri hesaplandı.
- Hesaplanan % ağırlık kaybı değerleri için tekrarlanan sonuçların % 0,3'ten fazla farklılık göstermemesine dikkat edilerek, denklem 5.6. ile % uçucu madde değeri elde edildi.

Analiz sonucunda uçucu madde yüzdesi aşağıdaki eşitlikler kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Ağırlık kaybı} = \frac{(W_i - W_f)}{W_i} * 100 \quad (5.5)$$

$$\% \text{ Uçucu madde} = \% \text{ Ağırlık kaybı} - \% \text{ Nem} \quad (5.6)$$

W_i = Başlangıçtaki numune miktarı, g

W_f = Kurutma sonrası numune miktarı, g

5.5.3. Kül Tayini

Hammadde ve torrefaksiyon ürünlerinde uçucu madde tayini ASTM E 1775-01 standart metoduna uygun olarak yapılmıştır. Kullanılan metot için aşağıdaki işlem basamakları sırasıyla takip edilmiştir:

- Kül fırınının sıcaklığı 575±25 °C'ye ayarlandı.
- Sabit tartıma getirilen krozelerin içerisine hammadde ve torrefaksiyon ürünlerinden 1'er gram numune konuldu.
- Hassas terazide tartılan kroze + numune miktarının tartım değeri kaydedildikten sonra desikatöre alındı.
- Tartılan numunelerin tümü ayarlanan sıcaklığa ulaşan fırında 3 saat tutuldu.
- Fırından çıkarılan numuneler desikatöre alınarak sıcaklıklarının oda sıcaklığına gelmesi beklendi ve yeterince soğuduktan sonra tartımları alınarak kaydedildi.
- Tartım değerleri denklem 5.7.'de yerine yazılarak her bir numune için % kül değeri hesaplandı.
- Hesaplanan % kül değerleri için tekrarlanan sonuçların % 0,3'ten fazla farklılık göstermemesine dikkat edildi.

Analiz sonucunda kül yüzdesi aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\% \text{Kül} = \frac{m_{ash}}{m_{od}} * 100 \quad (5.7)$$

m_{ash} = Kül miktarı, g

m_{od} = Başlangıçtaki numune miktarı, g

5.5.4. Sabit Karbon Tayini

Hammadde ve torrefaksiyon ürünlerinin içerdiği sabit karbon miktarı hesaplanan %nem, % kül ve % uçucu madde değerleri kullanılarak denklem 5.8 aracılığıyla bulunmuştur.

$$\% \text{Sabit Karbon} = 100 - \% \text{Nem} - \% \text{Kül} - \% \text{Uçucu Madde} \quad (5.8)$$

5.6. Elementel Analiz

Ham ve torrefaksiyona uğramış talaş numunelerinin elementel analizleri ODTÜ Merkez Laboratuvarı'nda LECO marka CHNS-932 model elementel analiz cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Bu cihaz ile homojen ve az miktarda (~2mg) örnek kullanılarak numunelerin yapısındaki karbon, hidrojen ve azot elementleri eş zamanlı analiz edilmiştir. Oksijen içeriği ise numune yapısındaki farktan hesaplanmıştır.



Şekil 5.3.LECO CHNS-932 Elementel Analiz Cihazı

5.7. Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) Analizi

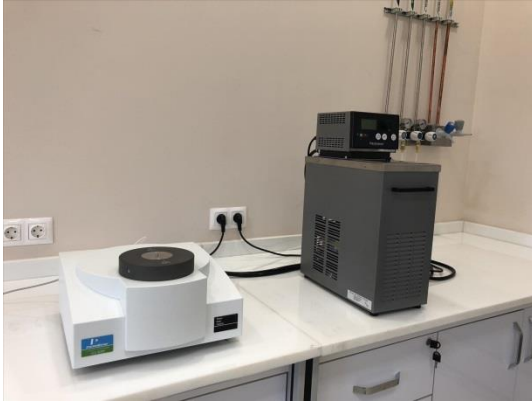
Ham ve torrefaksiyona uğramış talaş numunelerine FTIR analizleri Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi (ARUM)'nde Perkin Elmer Spectrum Two spektrometre cihazı ile yapılmıştır. Bu cihaz ile katı haldeki talaş numuneleri potasyum bromür (KBr) ile pelet haline getirilerek 350 cm^{-1} ile 8300 cm^{-1} spektrum aralığında incelenmiştir.



Şekil 5.4.Perkin Elmer Spectrum Two Spektrometre Cihazı

5.8. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Numunelerin termogravimetrik analizleri Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi (ARUM)'nde Perkin Elmer marka STA 8000 model simültane termal analizör cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Bu cihaz ile 10°C/dk ısıtma hızında, azot gazı inert atmosfer koşullarında ortam sıcaklığından 1050°C sıcaklığa kadar istenilen sıcaklık programı uygulanarak eş zamanlı TG, DTG ve DTA verileri alınmıştır.



Şekil 5.5.Perkin Elmer STA 8000 Simültane Termal Analizör Cihazı

6. BULGULAR VE TARTIŞMA

6.1. Katı Ürün Kütle Verimi

Defne talaşı numunelerinin torrefaksiyon öncesi ve sonrası tartım değerleri Çizelge 6.1.'de gösterilmiştir. Bu çizelgeye göre artan sıcaklık ve süre ile kütle azalışının da arttığı görülmektedir. Bu durum torrefaksiyon işlemi için beklenen bir sonuçtur. Çünkü farklı torrefaksiyon sıcaklıklarında hammaddenin lignoselülozik yapısındaki hemiselüloz, selüloz ve ligninin parçalanma sıcaklık aralığı farklıdır. Odunun yapısındaki hemiselülozun parçalanmasının 200°C'de başladığı bilinmektedir. Selülozun depolimerizasyonu ise düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesine karşın uçucu bileşen çıkışı 250°C'nin altında çok düşüktür (Prins vd., 2006).

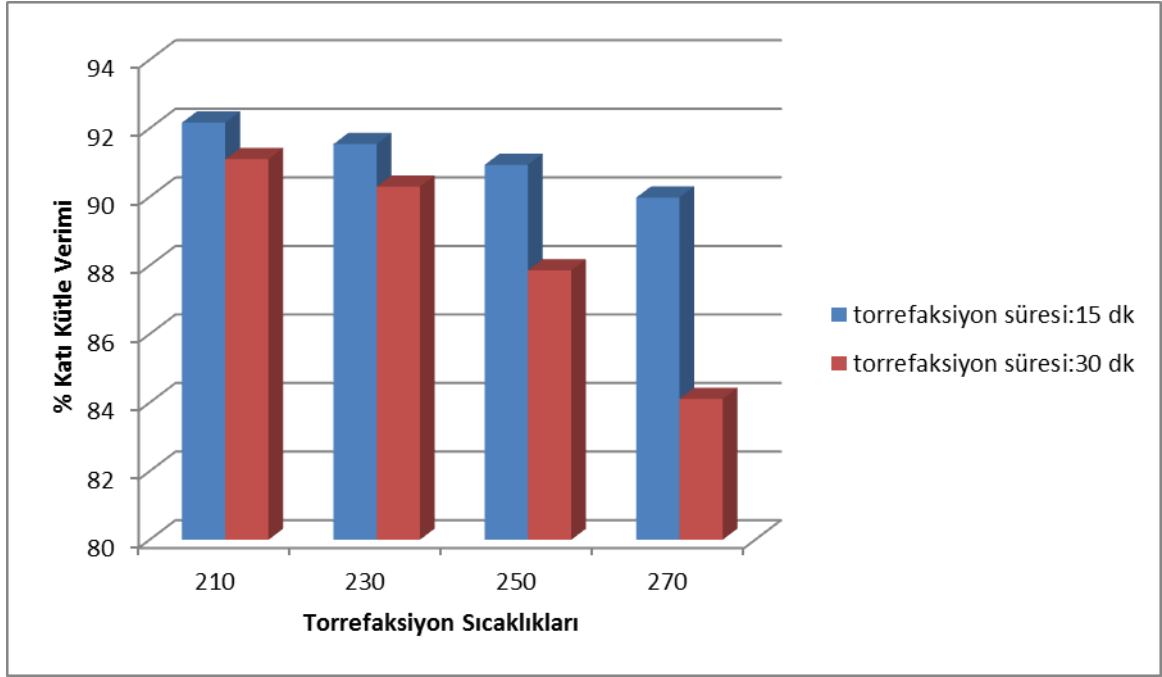
Çizelge 6.1. Torrefaksiyon öncesi ve sonrası tartım değerleri ile kütle verim değerleri

Numune	T.Öncesi (g)	T.Sonrası (g)	Kütle azalışı (%)	Kütle verimi (%)
TDT-210-15	25,04	23,08	7,82	92,17
TDT-230-15	25,05	22,93	8,46	91,54
TDT-250-15	25,05	22,78	9,06	90,94
TDT-270-15	25,05	22,54	10,02	89,98
TDT-210-30	25,06	22,83	8,89	91,10
TDT-230-30	25,05	22,62	9,70	90,30
TDT-250-30	25,04	22,00	12,14	87,86
TDT-270-30	25,05	21,07	15,88	84,11

Çalışılan koşullarda % 84 – 92 aralığında katı kütle verimi elde edilmiştir. En yüksek katı kütle verimi %92,17 olarak 210°C'de 15 dk süresinde gerçekleştirilen torrefaksiyon işlemi ile elde edilmiştir.

Chen vd. (2018), kavak(sert ağaç) ve köknar(yumuşak ağaç) olmak üzere iki odunsu biyokütlenin 200-230°C sıcaklık aralığındaki torrefaksiyonunu incelemiştir. Torrefaksiyona uğramış kavağın kütle verimini %83–91 aralığında, köknarınki %87–96 aralığında bulmuş.

Bu sıcaklıklardaki kütle kaybının çoğunun hemiselülozların termal bozunmasından kaynaklandığını ve farklı katı verim değeri bulunmasının iki ağaç türündeki farklı hemiselüloz oranlarından kaynaklandığını belirtmiştir. Sert ağaç türüne ait defne talaşından elde edilen katı kütle verimlerinin kavak ile benzer bulunması literatürle uyumluluğunu göstermiştir.



Şekil 6.1. Defne talaşının farklı torrefaksiyon sıcaklık ve süresine göre değişen % katı kütle verimi

Torrefaksiyon sıcaklık ve süresinin katı kütle verimi üzerine etkisi Şekil 6.1.'de gösterilmiştir. Şekle göre torrefaksiyon süresinin katı ürün üzerindeki etkisinin torrefaksiyon sıcaklığından daha az etkili bir işlem parametresi olduğu görülmüştür. 210-230-250°C'de meydana gelen kütle kaybı yüzdesinin artan süreyle bağlantılı olarak azalması kütle verim değerini de birbirine yakın değerlerde etkilemiştir. Ancak 270°C'deki numunenin kütle kaybı yüzdesi 15 dk'da 10,02 iken 30 dk torrefaksiyon süresinde 15,88 değerine ulaşarak yaklaşık bir buçuk kat artmıştır. Bu artan kütle kaybı yüzdesi 270°C'de ve 30dk torrefaksiyon süresinde hemiselülozun büyük bir kısmının bozunduğunu göstermektedir.

6.2. Katı Ürün Üst Isıl Değer Değişimi ve Enerji Verimi

Çizelge 6.2 torrefaksiyon sonrası oluşan katı üründe meydana gelen üst ısıl değer değişimlerini göstermektedir. Artan torrefaksiyon sıcaklık ve süresiyle biyokütlelerin üst ısıl değerleri de artmıştır. Üst ısıl değer değişimlerinin bir oranı olan enerji yoğunlaştırma faktörü de artan sıcaklık ve süre ile 1,07-1,13 arasında değişmektedir. Torrefiye biyokütleler arasındaki en yüksek ısıl değer ham defne talaşının ısıl değerine göre %13,3'lük bir artış gösteren TDT-270-30'a aittir.

Çizelge 6.2.Üst ısıl değer hesaplamaları

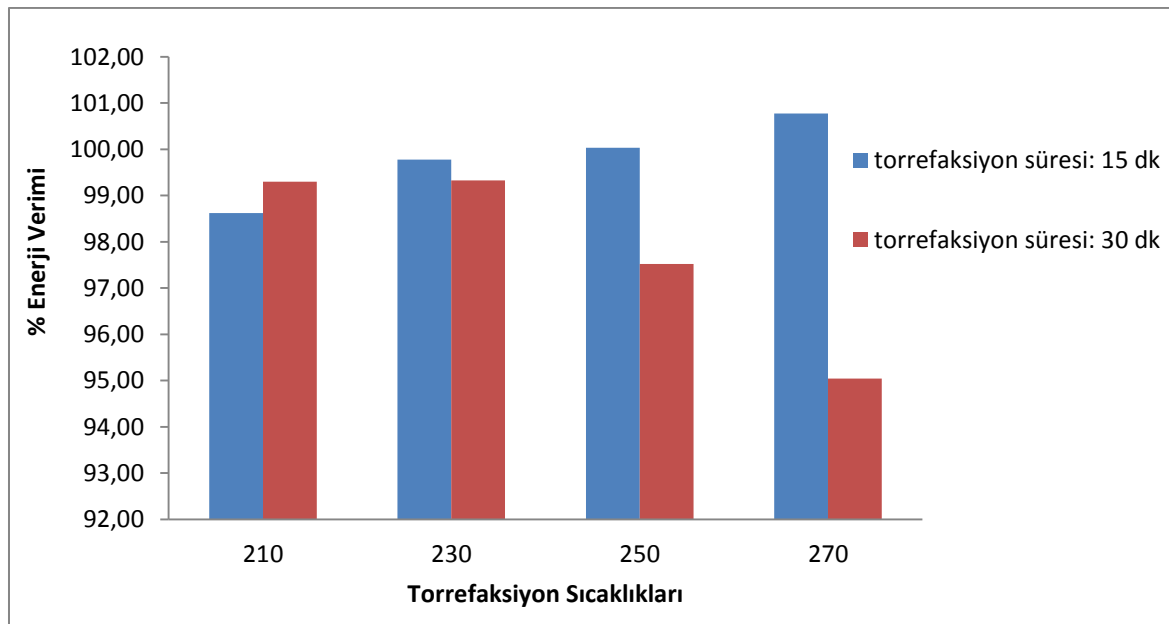
Numune	HHV (MJ/kg)	Değişim (%)
DT	18,35	–
TDT-210-15	19,58	6,69
TDT-230-15	20,05	9,21
TDT-250-15	20,26	10,38
TDT-270-15	20,65	12,48
TDT-210-30	20,06	8,59
TDT-230-30	20,28	10,70
TDT-250-30	20,45	11,39
TDT-270-30	20,80	13,30

Biyokütlelerin torrefaksiyon işlemi ile artan üst ısıl değerleri enerji yoğunlaştırma faktörünü de arttırmaktadır. Enerji verimi ise hem enerji yoğunlaştırma faktörü hem de kütle veriminden etkilenen bir değerdir. Çizelge 6.3. artan sıcaklık ve süre ile kütle ve enerji değerlerinin bir karşılaştırmasını göstermektedir. Çizelge 6.3.'e göre 15 dk'luk torrefaksiyon ile elde edilen katı ürünlerin enerji yoğunlaştırma faktörü artan sıcaklıkla artmış, kütle verimleri ise azalmıştır. Bununla birlikte, artan torrefaksiyon sıcaklığı ile biyokütlelerin enerji verimlerinin artması, artan yoğunlaştırma faktörünün ağırlık kaybını baskıladığını göstermektedir. 30 dk'luk torrefaksiyon ile elde edilen katı ürünlerde ise artan torrefaksiyon sıcaklığı ile biyokütlelerin enerji verimlerinin azalması, artan enerji yoğunlaştırma faktörünün ağırlık kaybını önlemek için yetersiz olmasına atfedilmektedir.

Çizelge 6.3.Torrefaksiyon sonucu numunelerin kütle ve enerji verimleri

Numune	Kütle verimi (%)	Enerji yoğunlaştırma faktörü	Enerji verimi (%)
TDT-210-15	92,17	1,07	98,62
TDT-230-15	91,54	1,09	99,78
TDT-250-15	90,94	1,10	100,03
TDT-270-15	89,98	1,12	100,77
TDT-210-30	91,10	1,08	98,39
TDT-230-30	90,30	1,10	99,33
TDT-250-30	87,86	1,11	97,52
TDT-270-30	84,11	1,13	95,04

270°C’de elde edilen torrefiye biyokütlelerin üst ısıl değeri ham defne talaşına kıyasla %12-13 oranında artış göstermiş ve bu oran artan süre ile daha da artmıştır. Enerji verimi ise, 270°C’de 15 dk’da elde edilen torrefiye ürün için %100,77 iken, bu değer 270°C’de 30 dk’da %95,04’e kadar düşmüştür. Literatüre baktığımızda, yüksek enerji verimi elde etmek için kısa reaksiyon süresinin daha iyi sonuç verdiği bilgisine ulaşılmıştır (İbrahim vd., 2012). Bu bilgi çerçevesinde yapılan torrefaksiyon işleminin literatürle uyumlu olduğu görülmektedir.



Şekil 6.2.Defne talaşının farklı torrefaksiyon sıcaklık ve süresine göre değişen % enerji verimi

Ayrıca torrefaksiyon süresi 15 dk iken % 100'ün üzerinde olağanüstü yüksek enerji verimleri elde edilmiştir. Literatürde torrefaksiyona biyokütlenin enerji verimi tipik olarak %80 ile % 95 arasında değişmektedir. Yine de 270°C'de 15 dk'da % 100,77 gibi yüksek enerji verimi elde edilmiştir. Enerji dengesi perspektifinden % 100'ü aşan enerji verimleri tuhaf görünse de, bu değerler entalpiye değil üst ısıl değere bağlı olduğundan deneysel olarak elde edilebilir (Batidzirai vd., 2013). Literatürde de, 225°C'de ve 1 saatte gıda atıklarının torrefaksiyonu sırasında %100,68'lik yüksek bir enerji verimi elde edildiği bildirilmiştir (Rago vd.,2018).

6.3. Katı Ürünün Karakterizasyonu

6.3.1. Kısa Analiz Sonuçları

Defne talaşına uygulanan torrefaksiyon işleminden sonra elde edilen katı ürünün kısa analiz sonuçları Çizelge 6.4.'de verilmiştir. Kül, uçucu madde ve sabit karbon analizi torrefaksiyona uğramış biyokütlenin yakıt karakteristiğini belirlemek açısından önemli olan analizlerdir.

Çizelge 6.4.Kısa analiz sonuçları

Numune	Nem(%)	Kül(%)	Uçucu Madde(%)	Sabit Karbon(%)
DT	6,88	2,55	82,08	15,37
TDT-210-15	1,29	2,56	81,55	15,89
TDT-230-15	0,92	2,56	81,43	16,00
TDT-250-15	0,82	2,56	81,25	16,19
TDT-270-15	0,86	2,57	80,54	16,89
TDT-210-30	0,80	2,56	80,81	16,63
TDT-230-30	0,58	2,59	80,51	16,90
TDT-250-30	0,43	2,64	79,30	18,06
TDT-270-30	0,93	2,66	78,59	18,75

Çizelge 6.4.'e göre kül içeriği artan torrefaksiyon sıcaklığıyla beraber 15 dakikalık torrefaksiyon süresinden ziyade 30 dakikalık torrefaksiyon süresinde artmıştır. Torrefaksiyona uğramış biyokütlenin kül içeriğindeki bu artış, torrefaksiyonun düşük sıcaklıklarda

gerçekleşmesi sebebiyle defne talaşında bulunan inorganik bileşenlerin korunup sadece organik bileşenlerin bozunmasından kaynaklanmaktadır (Phanphanich ve Mani, 2011).

Literatürde torrefiye biyokütlenin nem içeriğinin, torrefaksiyon koşullarına bağlı olarak ağırlık bazında %1-6 arasında değiştiği bildirilmiştir (Bergman ve Kiel, 2005). Ham defne talaşının nem içeriğinin torrefaksiyon ile ağırlıkça %81-93 arasında azalması ve torrefiye defne talaşlarının %0,43-1,29 arasında değişen nem içeriğine sahip olmaları literatürle uyumludur.

Torrefaksiyon sırasında nem gideriminin yanında uçucu madde kaybı da olur ve sabit karbon içeriği de nispeten artar. Uçucu madde, yüksek sıcaklıkta havanın yokluğunda buharlaşan bileşenler (nem hariç), sabit karbon ise buharlaşmadan sonra katı üründe kalan katı karbon olarak tanımlanabilir (Speight, 2015).

Sıcaklık artışıyla birlikte torrefaksiyon prosesinin sonucu olarak sabit karbon miktarı artarken uçucu madde miktarı azalmıştır. Çizelge 6.4.'deki kısa analiz sonuçlarına göre ham defne talaşının uçucu madde içeriği ile sabit karbon içeriği sırasıyla %82,08 ve %15,37'dir. Artan torrefaksiyon sıcaklığı ve süresi ile oluşan katı ürünün uçucu madde içeriği %81,55'den %78,59'a düşmekte ve sabit karbon içeriği de %15,89'dan %18,79'a yükselmektedir. Torrefaksiyona uğrayan talaşların uçucu madde içeriğinin azalması buharlaşma mekanizmasının bir sonucudur. Öte yandan, torrefaksiyona uğramış talaşların sabit karbon içeriğindeki artış, karbonizasyon mekanizmasıyla karbonlu malzemelerin oluşumundan ve torrefaksiyon sırasında termal çapraz bağlanma reaksiyonlarından kaynaklanmaktadır (Chen vd., 2018).

6.3.2. Elementel Analiz Sonuçları

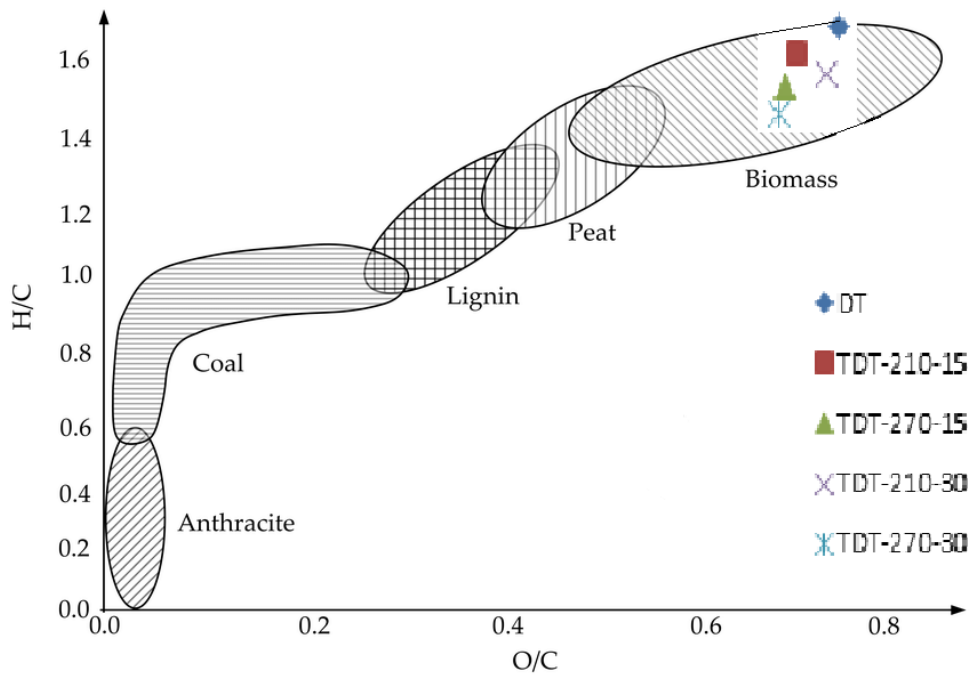
Çizelge 6.5 ham defne talaşı ile farklı sıcaklık ve sürelerde torrefaksiyon ile elde edilen katı ürünün elementel analiz sonuçlarını içermektedir. Defne talaşının torrefaksiyonu ile elde edilen katı ürünlerin karbon içeriğinin arttığı, oksijen ve hidrojen içeriğinin azaldığı Çizelge 6.5'de görülmektedir. Ham ve torrefaksiyona uğramış defne talaşının azot içeriğindeki dalgalanmalar %1'in altındadır. Bu nedenle azot içeriği, tespit edilen diğer elementlere kıyasla önemli ölçüde düşük kalmıştır. Kükürt içeriği ise tespit limitlerinin oldukça altında bir değerdedi ve bu nedenle çizelgeden hariç tutulmuştur.

Çizelge 6.5.Elementel analiz sonuçları ile atomik O/C ve H/C oranları

Numune	% C	%H	%N	%O	O/C	H/C
DT	44,8	6,26	0,61	45,78	0,77	1,67
TDT-210-15	47,0	6,18	0,67	43,59	0,70	1,57
TDT-270-15	47,9	5,87	0,58	43,08	0,68	1,46
TDT-210-30	45,8	5,76	0,45	45,43	0,74	1,50
TDT-270-30	48,5	5,57	0,44	42,83	0,66	1,37

Ham ve torrefiye defne talaşlarının elementel analiz sonuçları incelendiğinde sıcaklığa bağlı olarak karbon değerlerinde %2,1-%8,1 aralığında artış, hidrojen değerinde %1,2-%11 aralığında azalış, oksijen değerinde %0,7-%6,4 aralığında azalış olduğu hesaplanmıştır. En yüksek karbon artışı ile hidrojen ve oksijen azalışı 270°C’de 30 dk torrefaksiyona uğramış defne talaşında görülmüştür.

Literatürde de benzer sonuçların elde edildiği çalışmalar vardır. Ohliger vd., (2013) ham biyokütle ile karşılaştırıldığında torrefaksiyona uğramış kayın ağacı için (280°C ve 40 dakika) karbon içeriğinin ağırlıkça %49,8’den %59,4’e arttığını ve oksijen içeriğinin ağırlıkça %43,1’den %33,8’e azaldığını gözlemlemiştir.



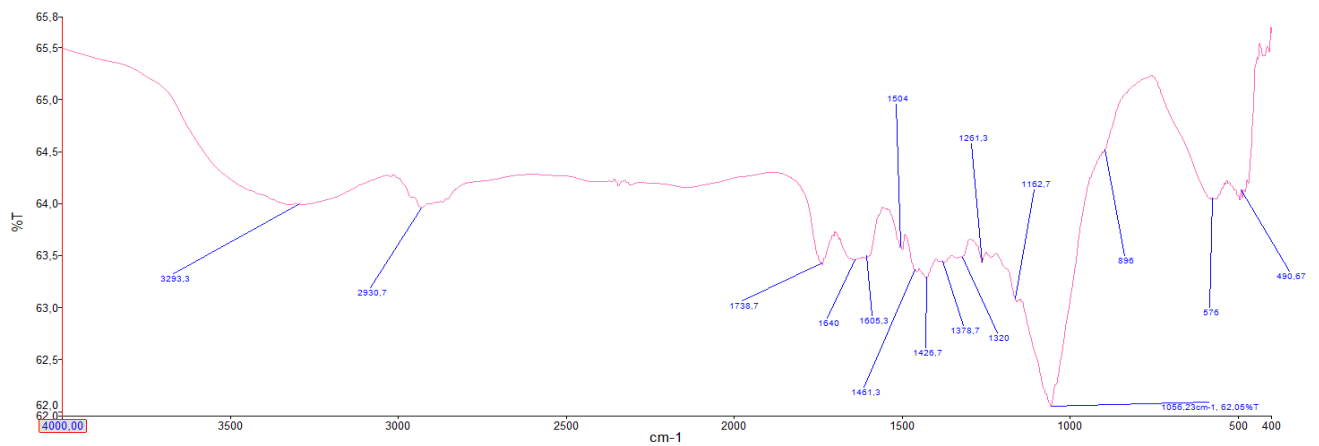
Şekil 6.3.Ham ve torrefiye defne talaşlarına ait Van Krevelen diyagramı

Ham ve torrefaksiyona uğramış defne talaşlarının H/C ve O/C atomik oranları elementel analiz sonuçları kullanılarak hesaplanmış ve Çizelge 6.4.'te verilmiştir. Hesaplanan değerler kullanılarak atomik H/C oranının atomik O/C oranına karşı çizildiği Van Krevelen diyagramı, torrefaksiyon sırasında biyokütlenin bozunma ilerlemesini bulmak için kullanılmıştır. Torrefaksiyondan sonra, ham defne talaşına kıyasla TDT-270-30 için O/C ve H/C oranı sırasıyla 0,77'den 0,66'ya ve 1,67'den 1,37'ye düşmüştür.

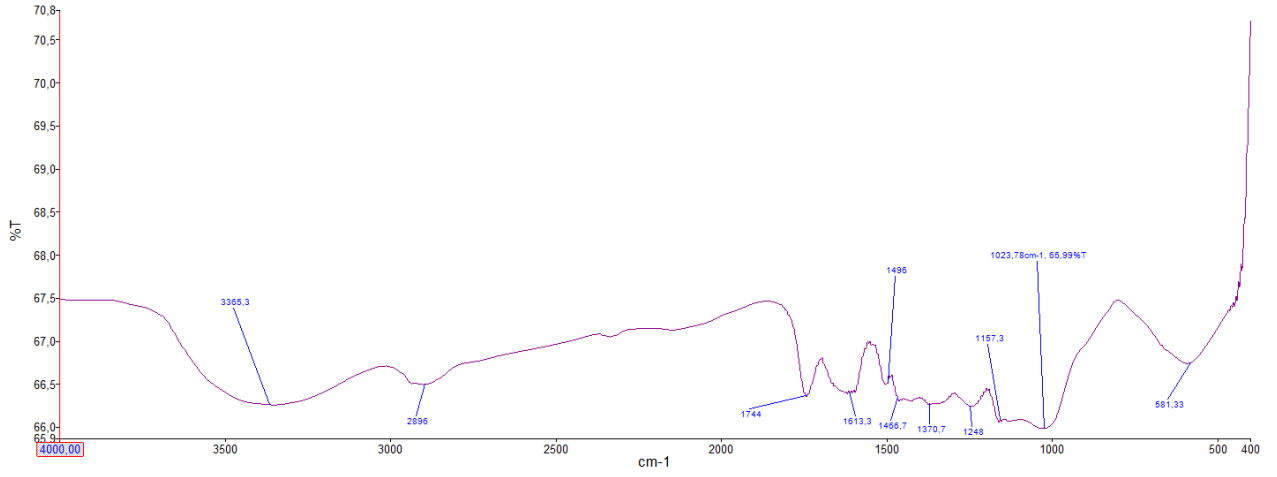
Atomik oranlardaki azalma, su, asetik asit, metanol ve karbon dioksit gibi oksijen ve hidrojen açısından zengin kimyasal türlerin torrefaksiyon sırasında ham biyokütleden buharlaşarak uzaklaştırılmasından kaynaklanmaktadır. Bu bileşikler karbondan daha fazla oksijen ve hidrojen içerdiğinden, torrefaksiyona biyokütlenin O/C ve H/C oranı azalır. (Medic, 2012). H/C ve O/C oranlarının artan sıcaklıkla değişimi, katı ürünün yakıt özelliklerinde iyileşmeye yol açmıştır. Şekil 6.3'te görüldüğü üzere sıcaklık ve sürenin artmasıyla torrefaksiyona biyokütle, Van Krevelen diyagramında turbanın bulunduğu bölgeye doğru yaklaşmıştır.

6.3.3. FTIR Analiz Sonuçları

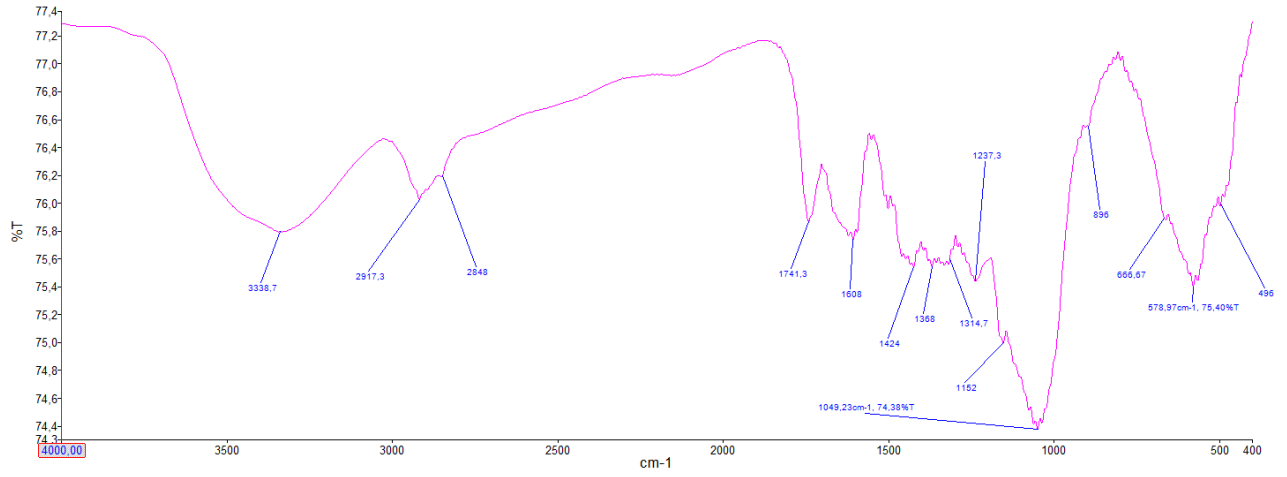
Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskopisinin temeli, molekül içi bağlar üzerine düşürülen kızılötesi ışınların, bağların titreşim ve dönme hareketleri ile soğurulmasına dayanır. IR analizi ile molekül içi bağların tayini, molekül yapısının tayini ve molekül içi fonksiyonel grupların incelenmesiyle ilgili bilgiler elde edilmektedir. Ham defne talaşı ve farklı sıcaklıklarda 30 dk torrefaksiyona uğramış defne talaşlarının FTIR analizleri Şekil 6.4.,6.5.,6.6.,6.7. ve 6.8.'de gösterilmiştir.



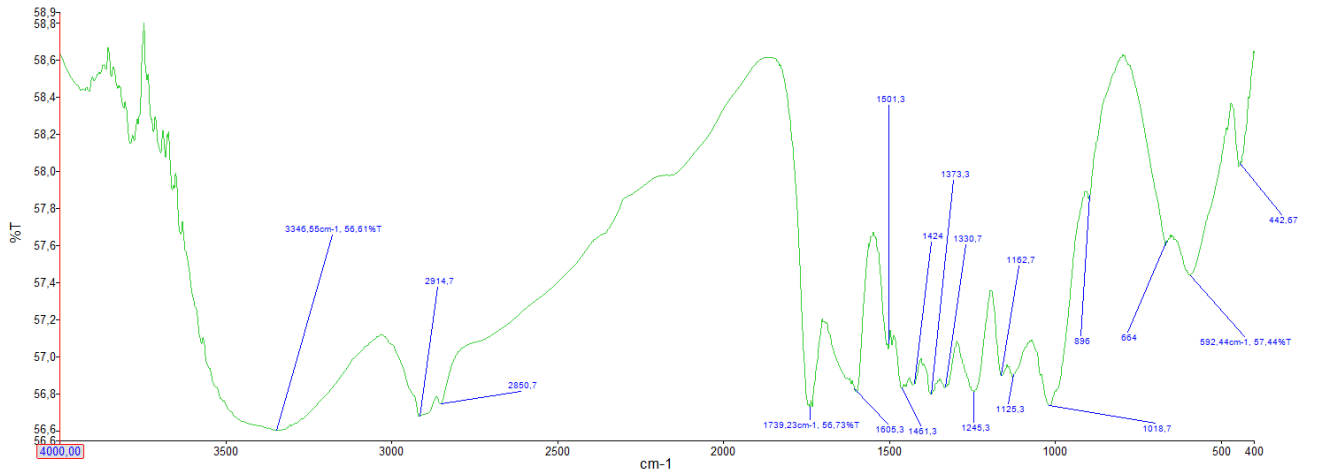
Şekil 6.4. Ham defne talaşına ait FTIR spektrumları



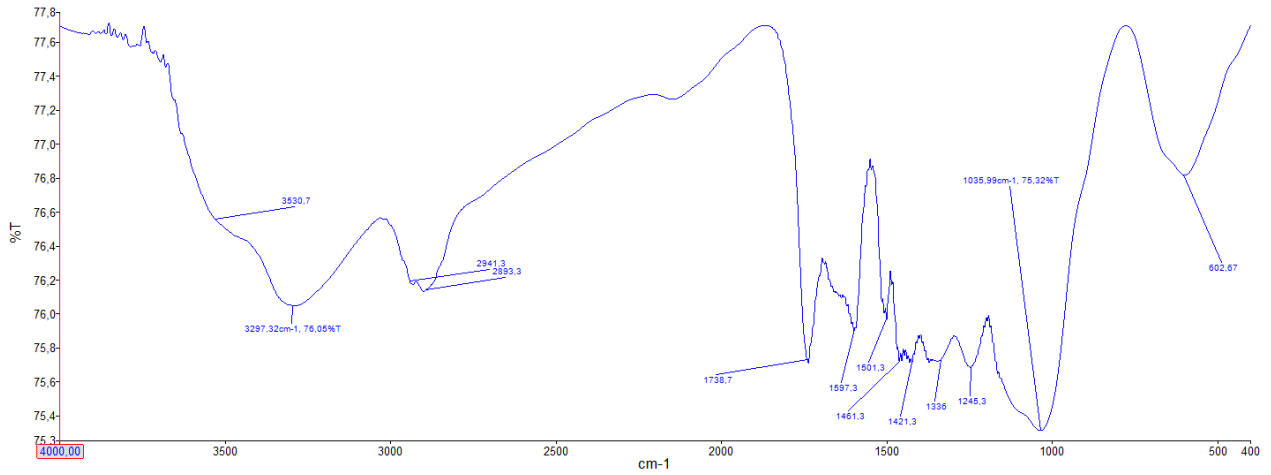
Şekil 6.5. 210°C’de 30dk torrefaksiyona uğramış defne talaşının FTIR spektrumları



Şekil 6.6. 230°C’de 30dk torrefaksiyona uğramış defne talaşının FTIR spektrumları



Şekil 6.7. 250°C’de 30dk torrefaksiyona uğramış defne talaşının FTIR spektrumları



Şekil 6.8. 270°C’de 30dk torrefaksiyona uğramış defne talaşının FTIR spektrumları

Fourier dönüşüm kızılötesi spektroskopisi katı torrefiye biyokütlenin kimyasal yapısındaki değişiklikleri araştırmak için kullanılmaktadır. Bu değişiklikler büyük ölçüde biyokütlerdeki hemiselülozun bozunmasından kaynaklanmaktadır. Genel olarak, torrefaksiyondan etkilenen biyokütlenin fonksiyonel grup titreşimleri daha düşük dalga boylarına doğru kaydırılır ve yoğunluklarında değişiklikler gözlemlenebilir. Bu çalışmada da benzer değişiklikler gözlenmiştir. Spektrumlarda gözlenen piklerin açıklaması şu şekildedir:

3500-3300 cm^{-1} arasında bulunan pikler, hidroksil ve karbonil gruplarının O-H germe titreşimine bağlanmaktadır. Bu piklerin yoğunluğunun değişimi torrefaksiyon sırasında yapıda hidrojen bağı kırılması ve su kaybının meydana geldiğini göstermektedir.

3000-2800 cm^{-1} arasındaki pikler, selülozun alifatik yapılarındaki C-H germe titreşimine bağlanabilir. Bu pikler artan torrefaksiyon sıcaklığı ile zayıfladığı için, torrefaksiyon sıcaklığındaki bir artışın dehidrasyon reaksiyonunu arttırdığını söyleyebiliriz (Nakason vd., 2019).

1782-1709 cm^{-1} arasındaki piklerin, yapıdaki esterler/aldehitler ve aromatik/konjuge aldehitler ile esterlerin karbonil grubu gerilmesinden kaynaklandığını söyleyebiliriz (Nuopponen vd., 2015). Özellikle 1740 cm^{-1} civarında görülen pikler hemiselülozlarda konjuge olmayan ketonların C=O gerilmesinden kaynaklanmaktadır ve artan sıcaklık değerleri ile daha düşük dalga boylarına doğru kaymaktadır (Acquah vd., 2016).

1605 cm^{-1} 'teki pik, ligninde bulunan aromatik halkaların C=C germe titreşimine atanmıştır. Torrefaksiyondan sonra da bu piklerin var olması, ligninin çekirdek yapısının bu çalışmadaki torrefaksiyon koşullarında korunduğunu göstermektedir (Nakason vd., 2019).

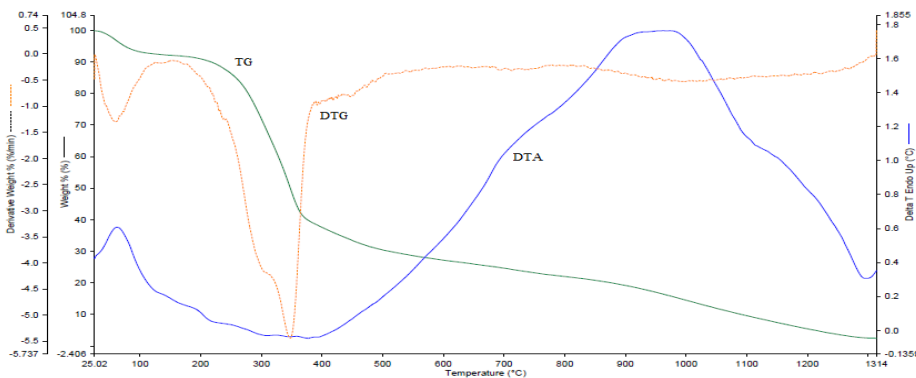
1250–1220 cm^{-1} arasındaki pikler, selülozdaki C-O-C titreşimlerinden kaynaklanmaktadır ve bu bölgedeki piklerin yoğunluğu, torrefiye biyokütleler için azalma eğilimindedir (İbrahim vd., 2013).

1060-1030 cm^{-1} arasındaki pikler ise selüloz ve hemiselülozun C-O germe titreşimleri olarak yorumlanabilir (Nakason vd., 2019).

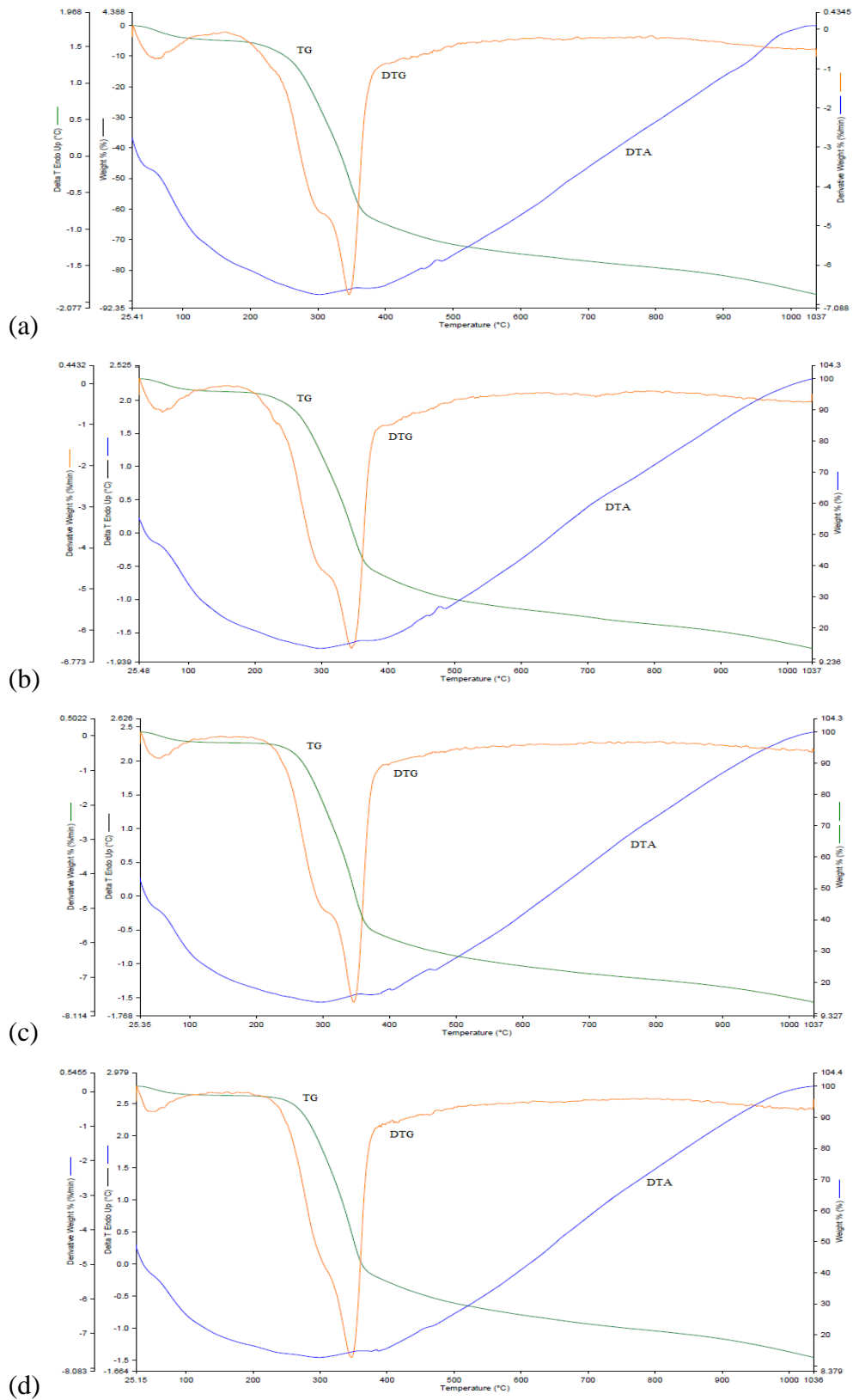
896 cm^{-1} 'deki pik, selülozun C₁-H grubu titreşimi için karakteristik bir piktir (Nuopponen vd., 2005). Bu pikin 250°C'ye kadar görülüp 270°C'de görülmemesi selülozun 250°C'den sonra şiddetli bozunmaya başladığını göstermektedir.

6.3.4. TGA Sonuçları

Termogravimetrik analizin temeli, numuneye bir sıcaklık programı uygulanırken, incelenen numunede sıcaklığın veya zamanın bir fonksiyonu olarak meydana gelen kütle değişimlerinin belirlenmesine dayanır. Numunedeki kütle değişimi; bozunma veya yükseltgenme reaksiyonlarının sonucu olabileceği gibi numunedeki bileşenlerin buharlaşarak yapıdan ayrılmasından da kaynaklanabilir. Şekil 6.9 ham defne talaşının, Şekil 6.10 ise torrefaksiyon sonucu oluşan katı ürünlerin termogravimetrik analizi sonucu ortaya çıkan TG, DTG ve DTA eğrilerini göstermektedir.



Şekil 6.9. Ham defne talaşının TG/DTG/DTA profili



Şekil 6.10. Torrefaksiyon sonucu oluşan (a)TDT-210-30, (b)TDT-230-30, (c)TDT-250-30 ve (d)TDT-270-30 katı ürünlerinin TG/DTG/DTA profili.

Kütlenin zamana veya sıcaklığa karşı çizilen grafiği TG eğrisidir. Sıcaklığın fonksiyonu olarak malzemenin kütlesindeki değişim ve bu değişimin yayıldığı aralık malzemenin termal kararlılığının göstergesidir. Şekildeki TG eğrilerinden de görüldüğü gibi defne talaşına ait ilk belirgin ağırlık kaybı 25-100°C arasında görülmektedir ve bu yapıdaki su kaybı olarak yorumlanabilir. Sıcaklığın daha da arttırılmasına paralel olarak ağırlık kaybı da artmıştır. Özellikle 200-500 °C arasında oldukça belirgin ağırlık kaybı meydana gelmiştir. Bilindiği gibi hemiselüloz 200-315°C’de, selüloz 315-400°C’de ve lignin de 160-900°C’de bozunmaktadır (Yang vd., 2007). Bu durumda düşük sıcaklıktaki ağırlık kaybının hemiselülozun termal bozunmasından, daha yüksek sıcaklıklardaki ağırlık kaybının ise selüloz ve ligninin termal bozunmasından kaynaklandığı söylenebilir.

Şekil 6.9.’daki DTG eğrisi, 347°C’de gelişen tepe noktasının ham defne talaşına ait selülozun bozunmasından kaynaklandığını göstermektedir. Bu tepe noktasının hemen öncesinde görülen omuz şeklindeki eğri hemiselüloz bozunmasını temsil etmektedir. Hemiselüloz bozunmasına ait bu omzun sıcaklık değeri DTG’nin ikinci türevinden elde edilerek 304°C’de olarak bulunmuştur. Aynı zamanda DTG eğrilerinde hemiselülozun tepe noktasının selülozunkiyile neredeyse birleşmesi, biyokütlede bulunan hemiselüloz miktarının nispeten küçük olduğunu ifade etmektedir (Chen ve Kuo, 2010). 400°C’den yüksek sıcaklık değerlerinde ise, lignin artan sıcaklıkla düzenli olarak bozunmaktadır.

Şekil 6.10.(a),(b),(c),(d)’de ise torrefaksiyona uğrayan defne talaşlarına ait DTG eğrilerinin değişimi görülmektedir. Artan torrefaksiyon sıcaklığıyla hemiselüloz bozunmasına ait DTG omuzlarının sağa doğru kayması daha fazla uçucunun serbest kaldığını göstermektedir. Bununla beraber TDT-270-30’da görülen hemiselüloz bozunmasına ait eğrinin 314°C olarak hesaplanması hemiselüloz yapılarının bu sıcaklıkta belirgin olarak bozunmaya başladığını göstermektedir.

Ek olarak, Şekil 6.9.’da, ham defne talaşına ait DTA eğrisinde 60°C sıcaklık civarında bir tümseğin geliştiği görülmektedir. Bu tümsek ham defne talaşındaki nem çıkışına bağlı olan endotermik pikdir ve torrefaksiyondan sonra oluşan katı ürünlerin grafiklerinde gözlenmemiştir.

7. SONUÇ VE ÖNERİLER

Defne talaşının farklı sıcaklık ve sürelerde torrefaksiyon işlemi ile elde edilen katı ürünlerinin incelendiği bu çalışmada torrefaksiyon işlemi ve katı ürün ile ilgili elde edilen sonuçlar şöyledir:

- Torrefaksiyon sıcaklığıyla katı ürün veriminin azaldığı tespit edildi. Artan torrefaksiyon sıcaklığı, biyokütlenin bozunma hızını arttırdı ve katı ürün miktarının azalmasına neden oldu. Bu durumda katı ürün veriminin torrefaksiyon şiddetinin göstergesi olduğu sonucuna varılabilir.
- Katı ürün verimi üzerinde torrefaksiyon sıcaklığının torrefaksiyon süresinden daha etkili olduğu belirlendi.
- Torrefaksiyon sırasında meydana gelen nem ve uçucu kaybı, başlangıçtaki kimyasal enerjinin çoğu korunurken biyokütle kütlelerinin azalmasına neden oldu. Böylece biyokütle üst ısıl değerinin ve enerji yoğunluğunun arttığı tespit edildi.
- Torrefaksiyon ile elde edilen katı ürünlerin karbon içeriğinin arttığı, oksijen ve hidrojen içeriğinin azaldığı görüldü. Karbon, oksijen ve hidrojen içeriklerindeki değişikliklerin katı ürünün üst ısıl değerinin artmasının ana nedeni olduğu belirlendi.
- Torrefaksiyon, biyokütlerdeki hidroksil grubunu ve hidrojen bağlama kapasitesini azalttığı için torrefiye biyokütlenin daha hidrofobik hale geldiği görüldü.
- FTIR analizi de, torrefaksiyon sırasında –OH gruplarının uzaklaştırıldığını doğruladı. Bu da torrefiye biyokütleyi ham biyokütleyle kıyasla uzun süreli depolama için daha uygun hale getirdi.
- Ham biyokütle ve torrefiye biyokütlelerin TGA ve DTG eğrileri incelendiğinde, artan torrefaksiyon sıcaklığı ile hemiselülozların önemli derecede bozunduğu görüldü. Artan sıcaklıkla selüloz ve ligninin polimerizasyon derecesinin azalması sonucunda lignin içeriği yüksek bir katı ürün elde edilebileceği sonucuna varıldı.

- Torrefiye katı ürünün uçucu madde içeriğinde azalma ve sabit karbon içeriğinde artış olduğu tespit edildi. 250°C ve üzerindeki sıcaklıklarda artan sabit karbon içeriği, torrefaksiyonun karbonlu yakıt oluşumunu teşvik ettiğini gösterdi.
- Torrefaksiyona uğramış defne talaşı, ham defne talaşı ile karşılaştırıldığında düşük nem değeri, artan karbon miktarı ve artan üst ısıl değeri gibi daha iyi katı yakıt özelliklerine sahipti. Van Krevelen diyagramı da, ham biyokütlenin torrefaksiyonunun yakıt özelliklerinin iyileştirilmesine yardımcı olduğunu doğruladı.
- Torrefaksiyon işlemi ile yüksek enerji içeriği üretmek için optimum çalışma koşulu çok önemliydi. Torrefaksiyon sıcaklığı çok düşük olursa sadece kurutma gerçekleşirdi. Çok yüksek olursa da bozunma çok yoğun olabilir ve biyokütle enerjisinin çoğu uçucu maddelerle salınırdı. Bu çalışmadan elde edilen sonuçlara göre defne talaşı torrefaksiyonu için optimum çalışma koşulunun 270°C'de 30 dk'lık bir torrefaksiyon işlemi olduğu sonucuna ulaşıldı.

Öneriler;

- Isıtma hızının düşük olması nedeniyle bu çalışmadaki sonuçlarda biyokütle partikül boyutlarının etkileri ihmal edildi. Partikül boyutlarının gerçek etkilerini görebilmek için partikül boyutları daha geniş bir aralıkta hazırlanabilir veya ısıtma hızı artırılabilir.
- Torrefaksiyonun biyokütle yapısı üzerindeki etkisine ilişkin daha derin bir anlayış sağlamak için, ham ve torrefiye defne talaşlarına taramalı elektron mikroskobu analizi(SEM) ile X-ışını kırınım analizi(XRD) yapılabilir. SEM resimleri ve XRD desenleri incelenerek ham defne talaşı ve oluşan katı ürünlerin gözeneklilikleri ve karbonize olup olmadıkları hakkında yorum yapılabilir.
- Literatürde torrefaksiyon işlemine tabi tutulduktan sonra peletleme veya briketleme yapılması durumunda, torrefiye biyokütlenin ısıl değeri ve verimliliğinin daha da arttırılabileceği bildirilmiştir. Bu nedenle bu çalışmadan elde edilen sonuçlara göre, torrefiye defne talaşını toz halde kullanmak yerine pelet haline getirerek kullanmanın daha verimli olabileceği söylenebilir.

- Torrefiye defne talaşının iyileştirilmiş fizikokimyasal özellikleri göz önüne alındığında piroliz, gazlaştırma ve yanma gibi çeşitli termokimyasal işlemlerde enerji üretmek için hammadde olarak kullanılmasının, diğer hammaddelere kıyasla ekonomik olarak avantaj sağlayacağı söylenebilir.
- Sonuç olarak bu çalışmadan elde edilen veriler doğrultusunda torrefaksiyonun, ham biyokütleyi umut verici bir biyoenerji yakıtına dönüştürmek için uygun bir seçenek olduğu gösterilmiştir.
- Ülkemizde büyük potansiyellere sahip olan defne talaşı gibi odunsu atıkların torrefaksiyon işlemi ile daha verimli bir şekilde değerlendirilmesi hem ülke ekonomisinin enerji konusunda dışa bağımlılığının azalmasına katkı sağlayacak hem de çevre konusunda ülke olarak olumlu katkılarımızın artmasına neden olabilecektir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Abas, N., Kalair, A., Khan, N., 2015, Review of Fossil Fuels and Future Energy Technologies, *Futures*, 69, 31–49.
- Acquah, G.E., Via, B.K., Fasina, O.O., Eckhardt, L.G., 2016, Rapid quantitative analysis of forest biomass using fourier transform infrared spectroscopy and partial least squares regression, *J. Anal. Methods Chem*, 2016, 1839598.
- Agar, D., Wihersaari, M., 2012, Bio-coal, torrefied lignocellulosic resources - key properties for its use in co-firing with fossil coal - their status, *Biomass Bioenergy*, 44, 107–111.
- Algül G., 2017, Biyokömür: Üretimi ve Kullanım Alanları, Doi:10.15317
- Anonim, 2012, Biyokütle kaynakları, <https://dergipark.org.tr/tr/download/article-file/3425>, erişim tarihi: 17.12.2020.
- Azargohar, R., Soleimani, M., Nosran, S., Bond, T., Karunakaran, C., Dalai, A.K., Tabila, L.G., 2019, Thermo-physical characterization of torrefied fuel pellet from copelletization of canola hulls and meal, *Industrial Crops & Product*, 128, 424-435.
- Bach, Q.V., Skreiberg, Ø., Lee, C.J., 2017, Process modeling and optimization for torrefaction of forest residues, 138, 348-354.
- Basu, P., 2013, Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction Practical Design and Theory, Academic Press ,p.548.
- Batidzirai, B., Mignot, R.P.A., Schakel, B.W., Junginger, M.H., Faaij, C.P.A., 2013, Biomass torrefaction technology: Techno-economic status and future prospects, *Energy*, 62, 196-214.
- Bergman, P.C.A., Kiel, J.H.A., 2005, Torrefaction For Biomass Upgrading, Published at 14th European Biomass Conference & Exhibition.
- Bilgiç, E., 2014, Torrefaksiyon ve Karbonizasyon İşlemlerinin Biyokütle Etkilerinin Karşılaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 129s.
- Chartier, P., Beenackers, A.A.C.M., Grassi, G., 1995, Biomass for Energy Agriculture and Industry, Volume 1 8th E.C. Conference, Commission of the European Communities, Elsevier, Vienna.
- Chen W.H., Kuo P.C., 2006, Torrefaction and co-torrefaction characterization of hemicellulose, cellulose and lignin as well as torrefaction of some basic constituents in biomass, *Energy*, 36, 803-811.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Chen, W.H., Kuo, P.C., 2010, A study on torrefaction of various biomass materials and its impact on lignocellulosic structure simulated by a thermogravimetry, *Energy*, 35(6), 2580.
- Chen, W.H., Kuo, P.C., 2011, Torrefaction and co-torrefaction characterization of hemicellulose, cellulose and lignin as well as torrefaction of some basic constituents in biomass, *Energy*, 36, 803-811.
- Chen, W.H., Lin, B.J., Colinc, B., Chang, J.S., Petrisans, A.,vd., 2018, Hygroscopic transformation of woody biomass torrefaction for carbon storage, *Applied Energy*, 231, 768-776.
- Chen, W.H., Lin, B.J., Lin, Y.Y., Chu, Y.S., Ubando, A.T.,vd., 2021, Progress in biomass torrefaction: Principles, applications and challenges, *Progress in Energy and Combustion Science*, 82, 100887.
- Demir Ö., 2015, Deniz Suyu Kaynaklı Isı Pompalı Tünel Tipi Defne Yaprağı Kurutma Sistemi Tasarımı ve Deneysel Analizi, Doktora Tezi, Karabük Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 127 s.
- Dhungana, A., 2011, Torrefaction of biomass, Doctoral dissertation, Dalhousie University, Nova Scotia, 173p.
- Ibrahim, H.H., Darvell, L.I., Jones, J.M. and Williams, A., 2012, Physicochemical characterisation of torrefied biomass, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, (in press).
- Jones, G.A., Warner, K.J., 2016, The 21st century Population-Energy-Climate Nexus, *Energy Policy*, 93, 206–212.
- Karayılmazlar S., Saraçoğlu N., Çabuk Y., Kurt R., 2011, Biyokütlenin Türkiye’de Enerji Üretiminde Değerlendirilmesi, *Bartın Orman Fakültesi Dergisi*, 19, 63-75.
- McKendry, P., 2002, Energy production from biomass (part 1), Overview of biomass. *Bioresource technology*, 83(1), 37-46.
- Medic, D., 2012, Investigation of torrefaction process parameters and characterization of torrefied biomass, p.128.
- Nam, S.B., Park, Y. S., Kim, D. J., GU, J. H., 2016, Torrefaction Reaction Characteristic of various Biomass Waste on Pilot Scale of Torrefaction Reaction System, *Procedia Environmental Sciences*, 35, 890 – 894.
- Ohliger, A., Förster, M., Kneer, R., 2013, Torrefaction of beechwood: a parametric study including heat of reaction and grindability, *Fuel*, 104, 607-613.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Phanphanich, M., Mani, S., 2011, Impact of torrefaction on the grindability and fuel characteristics of forest biomass, *Bioresource Technology*, 102(2), 1246-1253.
- Poudel, J., Ohm, T., Oh, S.C., 2015, A study on torrefaction of food waste, *Fuel* 140, 275–281.
- Prins, M. J., Ptasiński, K. J., Janssen, F. J., 2006, More efficient biomass gasification via torrefaction, *Energy*, 31(15), 3458-3470
- Rintamäki, H., Rikkinen, P., Tapio, P., 2016, Carrot or Stick: Impacts of Alternative Climate and Energy Policy Scenarios on Agriculture, *Futures*, 83, 64–74.
- Rago, Y.P., Surroop, D., Mohee, R., 2018, Assessing the potential of biofuel (biochar) production from food waste through thermal treatment, *Bioresour. Technol.*, 248, 258-264.
- Schiffer, H. W., 2008, WEC Energy Policy Scenarios to 2050, *Energy Policy*, 36(7), 2464–2470.
- Silva, S.M.C., Carneiro, O.C.A., Vital, R.B., Figueiró, G.C., Fialho, F.L., vd., 2017, Biomass torrefaction for energy purposes-Definitions and an overview of challenges and opportunities in Brazil, doi:10.1016/j.rser.2017.08.095 (in press).
- Speight, J.G., 2015, *Gasification for Synthetic Fuel Production*, Woodhead Publishing Series in Energy, 8, 175-198.
- Strezow, V., Evans, T.J., Nelson, P.F., 2006, Biomass and Bioenergy: New Research. In Brenes, M.D. (Ed.), *Carbonization of biomass fuels* (pp. 91-123). Nova Science Publishers Inc., New York.
- Van der Stelt, M. J. C., Gerhauser, H., Kiel, J. H. A., & Ptasiński, K. J., 2011, Biomass upgrading by torrefaction for the production of biofuels: A review. *Biomass and bioenergy*, 35(9), 3748-3762.
- Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D.H., Zheng, C., 2007, Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis, *Fuel*, 86, 1781-1788.
- Wang, S., Ru, B., Dai, G., Lin, H., Zhang, L., 2016, Influence mechanism of torrefaction on softwood pyrolysis based on structural analysis and kinetic modeling, *International journal of hydrogen energy* : 1 -8.
- Wilén, C., Jukola, P., Jarvinen, T., Sipilä, K., Verhoeff, F., Kiel, J., 2013, Wood torrefaction-pilot tests and utilisation prospects, *VTT Technology*, 122, 73p.
- Zhang, C., Ho, S., Chen, W., Xie, Y., Liu, Z., Chang, J., 2018, Torrefaction performance and energy usage of biomass wastes and their correlations with torrefaction severity index, *Applied Energy* 220, 598-604.