

Mercimek Sapı Pirolizinin Kinetik ve Termal Özelliklerinin İncelenmesiHakan YILDIZ ^{1*} ¹ Harran Üniversitesi Bozova Meslek Yüksekokulu Çevre Koruma Teknolojileri Bölümü, Şanlıurfa*Corresponding author: hyildiz@harran.edu.tr**Geliş Tarihi (Received):** 12.01.2025**Kabul Tarihi (Accepted):** 26.02.2025**Özet**

Yenilenemeyen enerji kaynaklarının tükenmesi ve çevresel sorunların artması, biyokütle bazlı yenilenebilir enerji kaynaklarına olan ilgiyi artırmaktadır. Biyokütle, hayvansal, bitkisel ve mikrobiyal atıklardan elde edilen, çevre dostu ve sürdürülebilir bir enerji kaynağıdır. Bu çalışma, mercimek sapı biyokütlesinin piroliz süreçlerini inceleyerek kinetik ve termodinamik özelliklerini belirlemeyi amaçlamaktadır. Mercimek sapının termal bozunma davranışı, farklı ısıtma hızlarında (3 °C dk⁻¹, 5 °C dk⁻¹, 7 °C dk⁻¹ ve 10 °C dk⁻¹) gerçekleştirilmiş termogravimetrik analiz (TGA) deneyleri ile değerlendirilmiştir. TG ve DTG grafikleri kullanılarak mercimek sapının piroliz aşamaları belirlenmiş ve bozunma mekanizmaları analiz edilmiştir. Kinetik hesaplamalar, hem model içermeyen Flynn-Wall-Ozawa (FWO) ve Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) yöntemleri hem de model bazlı Coats-Redfern yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Yapılan analizler sonucunda, mercimek sapı için aktivasyon enerjileri belirlenmiş ve reaksiyon mekanizmaları ortaya konmuştur. Bu çalışma, mercimek sapı gibi tarımsal atıkların biyoyakıt üretimi için değerlendirilmesine katkıda bulunarak, yenilenebilir enerji kaynaklarının geliştirilmesine yönelik önemli bilimsel veriler sunmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Mercimek sapı, piroliz, biyokütle, kinetik analiz**Investigation of the Kinetic and Thermal Properties of Lentil Stalk Pyrolysis****Abstract**

The depletion of non-renewable energy sources and the increasing environmental issues have heightened interest in biomass-based renewable energy sources. Biomass is an environmentally friendly and sustainable energy source that can be derived from animals, plants, and microbial waste. This study aims to investigate the pyrolysis processes of lentil stalk biomass and determine its kinetic and thermodynamic properties. The thermal degradation behavior of lentil stalk was evaluated using thermogravimetric analysis (TGA) experiments conducted at different heating rates (3 °C min⁻¹, 5 °C min⁻¹, 7 °C min⁻¹, and 10 °C min⁻¹). The pyrolysis stages of lentil stalk were identified using TG and DTG graphs, and decomposition mechanisms were analyzed. Kinetic calculations were performed using both model-free methods, including Flynn-Wall-Ozawa (FWO) and Kissinger-Akahira-Sunose (KAS), and the model-based Coats-Redfern method. The analysis determined the activation energies for lentil stalk and identified the reaction mechanisms. This study provides valuable scientific data for the development of renewable energy sources by contributing to the evaluation of agricultural waste, such as lentil stalk, for biofuel production.

Keywords: Lentil stalk, pyrolysis, biomass, kinetic analysis

1. Giriş

Fosil yakıtların yoğun kullanımı, hava kirliliği, küresel ısınma ve sera gazı emisyonları gibi ciddi çevresel sorunlara yol açarken, rezervlerin hızla tükenmesine neden olmaktadır (Taşar, 2021). Bu durum, biyokütle bazlı yenilenebilir enerji kaynaklarına olan ilgiyi artırmıştır. Biyokütle, hayvansal, bitkisel ve mikrobiyal atıklardan elde edilebilen, düşük karbon emisyonuna sahip sürdürülebilir bir enerji kaynağıdır (Parenti ve ark., 2024). Biyokütle, küresel yenilenebilir enerji üretiminin önemli bir bölümünü oluşturmaktadır ve biyodizel, biyoetanol ve biyogaz gibi biyoyakıtların üretiminde kullanılmaktadır. Piroliz, gazlaştırma ve hidrotermal sıvılaştırma gibi termokimyasal dönüşüm süreçleri, biyokütlenin enerji verimliliğini artırarak çevresel etkilerini minimize etmektedir (Giertl ve ark., 2024). Ancak, bazı dönüşüm teknikleri yüksek maliyetleri ve teknik zorlukları nedeniyle ekonomik açıdan sınırlılıklar içerebilmektedir (Shahzad ve ark., 2024). Piroliz, düşük sermaye gereksinimi, ürünlerin depolanabilirliği ve taşınabilirliği gibi avantajlarıyla fosil yakıtlara alternatif bir yöntem olarak öne çıkmaktadır (Teğin ve ark., 2020). Bu süreçte elde edilen gaz fazı enerji kaynağı olarak değerlendirilebilirken, biyokömür ise toprak iyileştirme, katalizör ve katı yakıt gibi çeşitli uygulamalarda kullanılabilir. Bu özellikler, pirolizi biyokütle dönüşümü için sürdürülebilir ve verimli bir teknoloji haline getirmektedir (Díaz ve ark., 2024).

Termokimyasal dönüşüm süreçleri, biyokütleyi biyoyakıtlara dönüştürerek fosil yakıt bağımlılığını azaltmada kritik bir rol oynamaktadır. Piroliz, hidrotermal sıvılaştırma ve gazlaştırma gibi yöntemler biyokütlenin yapısal özelliklerini optimize ederek sürdürülebilir enerji üretimine katkı sağlamaktadır (Tian ve ark., 2021). Piroliz, yüksek sıcaklık ve oksijensiz ortamda biyokütleyi gaz, biyo-yağ ve biyokömüre dönüştüren etkili bir yöntemdir. Lignoselülozik biyokütle, algler ve belediye atıkları gibi hammaddelere uygulanabilen bu süreç, geleneksel yakmaya kıyasla daha düşük

NO_x ve SO_x emisyonları üreterek çevresel sürdürülebilirliği artırmaktadır (Tarragona ve ark., 2021). Pirolizle elde edilen biyokömür, karbon nanolif üretimi ve enerji depolama malzemelerinin geliştirilmesinde değerlendirilmektedir. Lignoselülozik biyokütle; selüloz, hemiselüloz ve ligninden oluşmakta olup, kimyasal bileşimi kaynağına bağlı olarak değişmektedir. Selüloz genellikle biyokütlenin %40-50'sini, hemiselüloz %20-40'ını, lignin ise %10-40'ını oluşturmaktadır (Yang ve ark., 2019). Selüloz genellikle biyokütlenin en büyük fraksiyonunu oluşturarak %40-50 aralığında değişirken, hemiselüloz %20-40, lignin ise %10-40 oranında bulunur. Bu bileşenlerin incelenmesi, biyokütlenin kimyasal yapısının anlaşılması ve termokimyasal dönüşüm süreçlerinin optimize edilmesi açısından kritik bir rol oynamaktadır (Muhtaba ve ark., 2023). Termogravimetrik analiz (TGA), piroliz kinetiğinin incelenmesinde yaygın kullanılan bir yöntemdir. Ancak yavaş ısıtma hızları, izotermal analizlerde kütle kaybına neden olarak kinetik parametrelerin doğruluğunu etkileyebilir (Şahin ve ark., 2016). Bu nedenle, izotermal olmayan yöntemler daha güvenilir sonuçlar sunarak süreç optimizasyonuna katkı sağlamaktadır (Aboelela ve ark., 2023). İzotermal olmayan yöntemler, model içeren ve içermeyen yaklaşımları kapsamakta olup, Kissinger-Akahira-Sunose (KAS), Ozawa-Flynn-Wall (OFW) ve Friedman yöntemleri öne çıkmaktadır (Gong ve Yang, 2024). Kinetik analiz, aktivasyon enerjisi (E_a), frekans faktörü (A) ve reaksiyon derecesi (n) gibi parametreleri belirleyerek termal bozunma mekanizmalarının anlaşılmasına yardımcı olmaktadır. TGA verileri, biyokütlenin termokimyasal süreçler için uygunluğunu değerlendirerek süreç verimliliğini artırmaya yönelik önemli bilgiler sunmaktadır (Alvarado Flores ve ark., 2022).

Bu çalışmada, mercimek sapı biyokütlesinin piroliz süreçleri detaylı bir şekilde incelenmiş ve bu süreçlere ilişkin kinetik parametreler ile termal özelliklerin hesaplanması amaçlanmıştır. Termogravimetrik analiz yöntemi ile farklı ısıtma hızlarında (3 °C dk⁻¹, 5 °C dk⁻¹, 7 °C dk⁻¹

¹ ve 10 °C dk⁻¹) yapılan deneyler sonucunda, TG ve DTG grafikleri üzerinden piroliz davranışları analiz edilmiştir. Kinetik analizler, eş dönüşümlü modele dayanmayan Flynn-Wall-Ozawa (FWO) ve Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) yöntemleri ile modele dayalı Coats-Redfern yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiş, aktivasyon enerjileri ve reaksiyon mekanizmalarına dair önemli veriler elde edilmiştir. Bu kapsamlı inceleme, mercimek sapı biyokütlesinin piroliz süreçlerinin tasarımı, geliştirilmesi ve optimizasyonu için gerekli bilimsel temeli sağlamış, biyokütle tabanlı enerji üretimi için sürdürülebilir alternatifler sunulmasına katkı sağlamıştır.

2. Materyal ve Yöntem

2.1 Materyal

Biyokütle kaynağı olarak mercimek sapı kullanılarak hazırlanmıştır. Mercimek sapları, Siirt ilindeki tarım faaliyetlerinden temin edilmiştir. Ham maddeler, yüzeylerinde birikmiş toz ve kirlere arındırılmak üzere yıkanmış ve 80 °C'de kurutulmuştur. Kurutulan ham maddeler, bir öğütücü yardımıyla ince bir şekilde öğütülmüş ve belirli bir boyut aralığı elde etmek için elenmiştir. Deneysel çalışmalarda, 325-500 µm arasında değişen partikül boyutları tercih edilmiştir. Öğütülüp uygun parçacık

boyutunda ayrılan mercimek sapı numuneleri, daha sonra 105 °C sıcaklıkta 24 saat boyunca etüvde kurutulmuştur. Etüvden çıkarılan numuneler, desikatörde soğutulduktan sonra cam numune şişelerinde hava ile teması kesilecek şekilde saklanmıştır. Elementel ve ısı değer analizleri sırasıyla LECO CHNS-932 (ABD) ve IKA C5000 (Almanya) cihazları ile gerçekleştirilmiştir. Mercimek saplarının elementel analiz, ısı değer ve ASTM E1131-20 ile ASTM D1102-84-2013 standartlarına uygun yapılan kısa analiz sonuçları, Tablo 1'de detaylı olarak sunulmuştur.

2.2 Termogravimetrik analiz (TGA)

Termogravimetrik analiz, hammaddelerin kimyasal ve fiziksel yapılarında meydana gelen değişimlerin, sabit bir ısıtma hızıyla artan sıcaklığın bir fonksiyonu olarak veya sabit sıcaklık ve/veya sabit kütle kaybı altında zamanın bir fonksiyonu olarak incelendiği bir termal analiz yöntemidir. Mercimek saplarının izotermal olmayan termogravimetrik analizleri, EXSTAR 6000 TG/DTA 6300 cihazı kullanılarak, 3 °C dk⁻¹, 5 °C dk⁻¹, 7 °C dk⁻¹ ve 10 °C dk⁻¹ hızlarında yapılmıştır.

2.3 Kinetik hesaplamalar

Piroliz işlemi sırasında mercimek sapı biyokütlesi, çar, uçucu maddeler ve gazlara dönüşmektedir (Eşitlik 1) (Gai ve ark., 2013):

$$\text{Biyokütle} \rightarrow \text{Gazı alınmış katı} + \text{Uçucu madde} \quad (1)$$

İzotermal olmayan koşullarda heterojen katı faz kinetik reaksiyonu Eşitlik 2'de ifade edilmektedir (Gao ve ark., 2017):

$$\frac{da}{dt} = k(T)f(a) \quad (2)$$

Bu bağlamda, da/dt , piroliz reaksiyonunun hızını ifade ederken; $f(a)$, reaksiyonun modeli (mekanizması) ve $k(T)$, sıcaklığa bağlı reaksiyon hız sabiti olarak tanımlanır. Reaksiyon hız sabitinin sıcaklığa bağlı değişimini açıklamak için Arrhenius denklemi (Eşitlik 3) kullanılmaktadır.

$$k(T) = Ae^{(-\frac{Ea}{RT})} \quad (3)$$

Bu ifadede, A Pre-exponansiyel faktör (frekans çarpanı); E_a , görünür aktivasyon enerjisi; R , gaz sabiti; ve T , mutlak sıcaklık (K) olarak tanımlanmaktadır. Eğer Eşitlik 3, Eşitlik 2 'de yerine konulursa, bu işlem sonucunda Eşitlik 4 elde edilir.

$$\frac{da}{dt} = Ae^{(-\frac{E_a}{RT})}f(a) \quad (4)$$

Isıtma hızı $\beta = dT/dt$ izotermal olmayan koşullar altında Eşitlik 4'te yerine konulduğunda, diferansiyel yöntemlerin temelini oluşturan genel Eşitlik 5 elde edilir.

$$\frac{da}{dT} = \frac{A}{\beta}e^{(-\frac{E_a}{RT})}f(a) \quad (5)$$

Dönüşüm oranı a , termal bozunmaya uğrayan biyokütlenin oranını temsil eder ve başlangıç kütlesi (m_i), t anındaki kütlesi (m_t) ve son kütlesi (m_f) aşağıdaki Eşitlik 6 ile ifade edilir:

$$a = \frac{m_i - m_t}{m_i - m_f} \quad (6)$$

İntegral yöntemler için Eşitlik 6'nın integralinin uygulanmasıyla elde edilir. Bu süreç, reaksiyon kinetiği ve mekanizmalarının incelenmesinde temel bir adım olarak kullanılır (Fong ve ark., 2019).

$$g(a) = \int_0^a \frac{da}{f(a)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dT = \frac{A}{\beta} \int_0^T \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dT = \frac{AE}{\beta R} p(x) \quad (7)$$

Eşitlik 7'nin çözümünde, çeşitli yaklaşımlar ve sadeleştirme yöntemleri kullanılmıştır. Bu yöntemlerin uygulanması sonucunda, mevcut çalışmada değerlendirilen modelden bağımsız ve modele dayalı integral kinetik yöntemler aşağıda sunulmaktadır.

2.4. Model içermeyen kinetik yöntemler

2.4.1. Flynn-Wall-Ozawa (FWO) yöntemi

Eşitlik 7'nin geliştirilmesi sonucunda türetilen FWO (Flynn-Wall-Ozawa) yöntemine ait Eşitlik 8 aşağıda ifade edilmiştir (Luo ve ark., 2020):

$$\ln \beta = \ln \frac{AE_a}{Rg(a)} - 5,331 - 1,052 \frac{E_a}{RT} \quad (8)$$

FWO yöntemine göre, $1/T$ değerine karşılık $\ln \beta$ grafiği çizildiğinde, elde edilen doğrunun eğiminden aktivasyon enerjisi (E_a) hesaplanabilir.

2.4.2. Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) yöntemi

Modelden bağımsız bir başka kinetik analiz yöntemi olan KAS (Kissinger-Akahira-Sunose) yöntemi, aşağıdaki Eşitlik 9 ile tanımlanmaktadır (Bach ve Chen, 2017):

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

KAS yöntemi, $1/T$ ile $\ln (\beta/T^2)$ arasındaki grafikte elde edilen doğrusal çizginin eğimi kullanılarak aktivasyon enerjisi (E_a) değerinin hesaplanmasını sağlar.

2.5. Model bazlı kinetik yöntem

2.5.1. Coats-Redfern yöntemi

Coats-Redfern yöntemi, model tabanlı bir integral kinetik analiz yöntemidir ve bu yöntemde kullanılan doğrusal denklem aşağıdaki Eşitlik 10 ile ifade edilmektedir (Mehmood ve ark., 2019):

$$\ln \left(\frac{g(a)}{T^2} \right) = \ln \left(\frac{AR}{\beta E_a} \right) - \frac{E_a}{RT} \quad (10)$$

Coats-Redfern yöntemi kullanılarak, farklı reaksiyon dereceleri için tüm ısıtma hızları ve aktif piroliz bölgelerine ait $-1/T$ grafikleri oluşturulmuştur. Bu grafiklerden elde edilen verilere dayanarak her reaksiyon derecesi için doğrusal denklemler türetilmiş ve R^2 değerleri hesaplanmıştır. Korelasyon katsayısı (R^2) en yüksek olan grafikler, ilgili reaksiyon derecesini en iyi temsil eden modeller olarak belirlenmiştir. Bu doğrusal denklemlerin

eğimleri kullanılarak, çalışılan biyokütleler için aktivasyon enerjileri (E_a) hesaplanmıştır.

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Ham madde karakterizasyonu

Mercimek sapının nem, uçucu madde ve kül analizleri gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Tablo 1.'de verilmiştir.

Tablo 1. Ham maddelerin kısa analizleri

Table 1. Brief analysis of raw materials

Analiz %	Mercimek Sapı
Nem	9.0
Uçucu madde	72.5
Kül miktarı	6.0
Sabit karbon miktarı	15.5

Mercimek sapının nem oranının biyokütle türleri arasında orta seviyede olduğu görülmektedir. Uçucu madde oranı, biyokütle özellikleri açısından değerlendirildiğinde yüksek seviyededir. Sabit karbon miktarı,

enerji verimliliği açısından önemli bir parametre olarak öne çıkmaktadır. Kül miktarı ise yakıt olarak değerlendirilmesi durumunda dikkate alınması gereken bir faktördür.

Tablo 2. Ham maddelerin elemental analizleri

Table 2. Elemental analysis of raw materials

Element %	Mercimek Sapı
H	5.32
S	0.00024
C	41.33
N	0.606
O	52.72

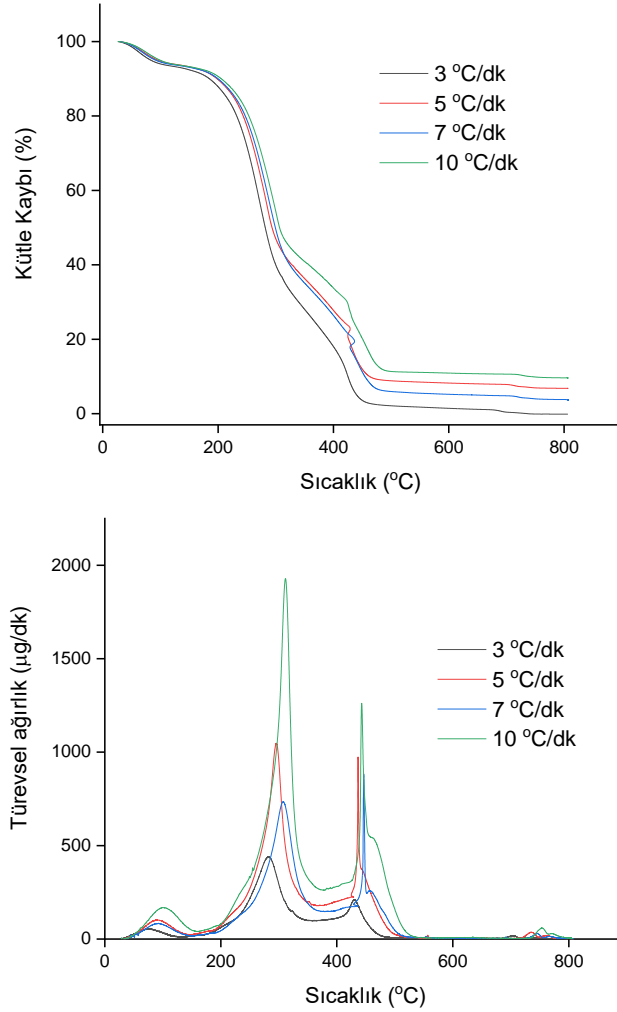
Tablo 2'de mercimek sapının elemental analizi sonucunda, ana bileşenlerin karbon (%41.33) ve oksijen (%52.72) olduğu belirlenmiştir. Hidrojen içeriği %5.32 olup, yanma sürecinde enerji verimliliğini artıran bir faktördür. Kükürt miktarının çok düşük (%0.00024) olması, çevresel etkiler açısından

avantaj sağlarken, azot içeriği (%0.606) düşük NO_x emisyonu anlamına gelmektedir. Bu sonuçlar, mercimek sapının biyoyakıt olarak kullanım potansiyelini desteklemekte ve yüksek oksijen içeriği sayesinde iyi bir yanma verimi sunduğunu göstermektedir.

3.2. Termogravimetrik analiz sonuçları

Mercimek sapının termal bozunma analizleri, $3\text{ }^{\circ}\text{C dk}^{-1}$, $5\text{ }^{\circ}\text{C dk}^{-1}$, $7\text{ }^{\circ}\text{C dk}^{-1}$ ve $10\text{ }^{\circ}\text{C dk}^{-1}$

$^{\circ}\text{C dk}^{-1}$ ısıtma hızlarında gerçekleştirilmiş olup, elde edilen TG ve DTG grafikleri Şekil 1'de sunulmuştur.



Şekil 1. Mercimek sapının TG ve DTG eğrileri
Figure 1. TG and DTG curves of lentil stem

Mercimek sapının termogravimetrik (TG) ve diferansiyel termogravimetrik (DTG) analizleri incelendiğinde, biyokütlenin farklı sıcaklık aralıklarında belirgin kütle kayıplarına uğradığı gözlemlenmiştir. İlk kütle kaybı, 40-150 °C arasında gerçekleşmekte olup, bu süreçte biyoküttelede bulunan nemin buharlaşması ve düşük moleküler ağırlıklı uçucu bileşiklerin uzaklaşması etkili olmaktadır. İkinci kütle kaybı, 200-380 °C aralığında meydana gelmekte ve bu bölge biyoküttelede bulunan hemiselüloz ve selülozun termal bozunmasına karşılık gelmektedir. Aynı zamanda, aktif piroliz sürecinin gerçekleştiği bu sıcaklık aralığında, büyük

moleküler ağırlıklı uçucu bileşiklerin ayrışması ve yoğun gaz salınımı gözlenmektedir. Üçüncü kütle kaybı, 400-600 °C arasında ortaya çıkmakta olup, bu aşamada biyoküttelede bulunan ligninin termal bozunması baskın hale gelmektedir. 600 °C'den sonra ise kütle kaybının oldukça yavaşladığı ve biyokütlenin büyük ölçüde karbonizasyon sürecine girdiği görülmektedir. Mercimek sapının termal bozunma davranışı incelendiğinde, hemiselüloz, selüloz ve lignin parçalanma bölgelerinin belirgin sıcaklık aralıklarında gerçekleştiği ve piroliz sürecinde farklı oranlarda uçucu madde salınımının meydana geldiği belirlenmiştir. Mercimek

sapının lignin içeriğinin bozunma sürecine etkisinin değişkenlik gösterebileceği ve aktif piroliz bölgesinde farklılaşan kütle kaybı oranlarının biyokütlenin yapısal özellikleri ile ilişkili olduğu düşünülmektedir. Bu bulgular, mercimek sapının termal dönüşüm süreçlerine yönelik değerlendirmeler için önemli veriler sunmakta ve biyokütlenin piroliz davranışlarının anlaşılmasına katkı sağlamaktadır.

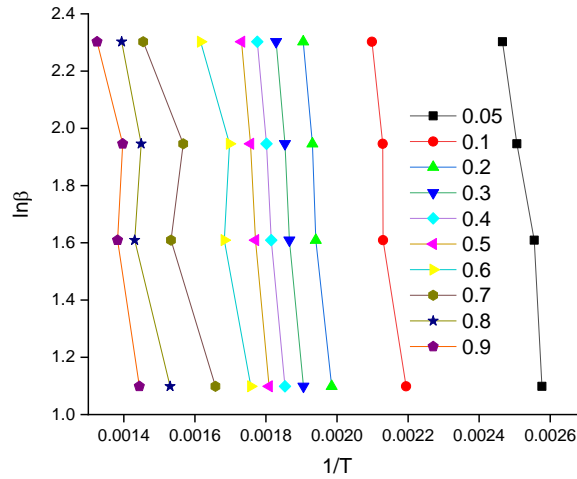
3.3. Kinetik hesaplamalar

Mercimek sapının izotermal olmayan koşullarda gerçekleştirilen termogravimetrik analizlerinden elde edilen veriler kullanılarak kinetik hesaplamalar yapılmıştır. Bu

hesaplamalarda model içermeyen eş dönüşümlü yöntemler olan FWO, KAS ve model tabanlı Coats-Redfern yöntemleri uygulanmıştır.

3.3.1. FWO yöntemi

Bu yöntemde, belirli dönüşüm oranları (α : 0.05-0.9) için Eşitlik 8 kullanılarak her bir dönüşüme karşılık gelen aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır. Ayrıca, elde edilen veriler doğrultusunda ortalama aktivasyon enerjisi belirlenmiştir. Aktivasyon enerjisi, $\ln \beta$ ile $1/T$ grafiğinin eğimi kullanılarak hesaplanmış olup, her dönüşüm oranına ait grafikler Şekil 2'de sunulmuştur.



Şekil 2. Dönüşümlerin FWO grafikleri
Figure 2. FWO charts of conversions

Şekil 2'de verilen $1/T - \ln \beta$ grafiklerinde her bir dönüşüm değeri için elde edilen doğrusal regresyon eşitlikleri, bu eşitliklerin

korelasyon katsayıları (R^2) ve eğimlerden hesaplanan E_a değerleri Tablo 3'te sunulmaktadır.

Tablo 3. Mercimek sapı için FWO yöntemi kullanılarak farklı dönüşüm değerleri için elde edilen doğrusal denklemler, R^2 değerleri ve aktivasyon enerjileri

Table 3. Linear equations, R^2 values and activation energies obtained for different conversion values using the FWO method for lentil stalks

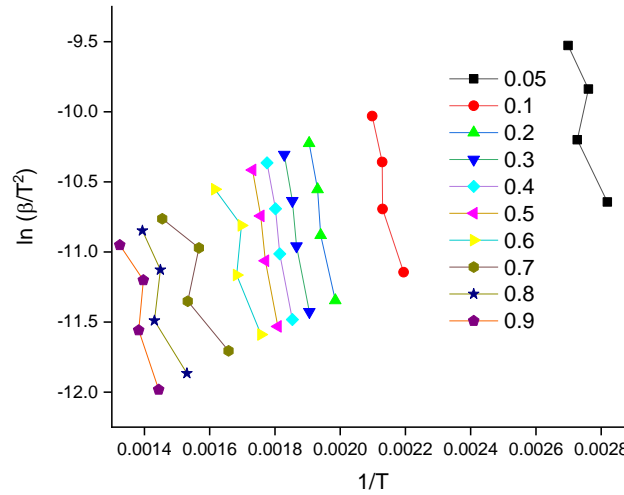
Dönüşüm(α)	Doğrusal Denklem	R^2	Aktivasyon Enerjisi (kJ mol ⁻¹)
0.05	$y = -8410.4x + 24.88$	0.7259	69.92407
0.1	$y = -12078x + 27.559$	0.9111	100.4165
0.2	$y = -15125x + 31.085$	0.9712	125.7493
0.3	$y = -15852x + 31.277$	0.9859	131.7935
0.4	$y = -15675x + 30.132$	0.9891	130.322
0.5	$y = -15701x + 29.479$	0.9911	130.5381
0.6	$y = -8139x + 15.481$	0.8531	67.66765
0.7	$y = -5497.7x + 10.277$	0.8172	45.70788
0.8	$y = -8116.6x + 13.515$	0.8316	67.48141
0.9	$y = -9530x + 0.14955$	0.8337	79.23242

Mercimek sapının farklı dönüşüm oranları için aktivasyon enerjilerinin Flynn-Wall-Ozawa (FWO) yöntemi ile hesaplandığı Tablo 'da, dönüşüm oranı (α) arttıkça aktivasyon enerjisinin belirli bir noktaya kadar arttığı, ardından azalma eğilimi gösterdiği gözlemlenmektedir. Düşük dönüşüm oranlarında (0.05-0.2), aktivasyon enerjisinin $69.92 \text{ kJ mol}^{-1}$ 'den $125.75 \text{ kJ mol}^{-1}$ 'e yükseldiği görülmektedir. Bu artış, mercimek sapının içeriğinde bulunan selülozun bozunması ile ilişkilendirilebilir. Selülozun termal bozunma sürecinde glikozidik bağların kırılmasıyla aktivasyon enerjisinin arttığı bilinmektedir. Dönüşüm oranının 0.3-0.5 aralığında aktivasyon enerjisinin en yüksek seviyelere ulaştığı ($131.79-130.53 \text{ kJ mol}^{-1}$) tespit edilmiştir. Bu sıcaklık aralığında, biyokütlenin termal bozunmasında hemiselüloz ve lignin parçalanmasının etkili olduğu düşünülmektedir. Lignin, çapraz bağlı aromatik yapıya sahip olduğundan bozunması için daha yüksek enerji gerekmektedir. Yüksek dönüşüm oranlarında (0.6-0.9), aktivasyon enerjisinin düştüğü ve $67.66-79.23 \text{ kJ mol}^{-1}$ seviyelerine gerilediği görülmektedir. Bu düşüş, piroliz sürecinin ilerleyen aşamalarında daha kararlı karbon içeren bileşenlerin kalmasıyla açıklanabilir. Yüksek

dönüşümlerde biyokütlenin büyük ölçüde bozunmuş olması ve kalan materyalin daha az reaktif olması nedeniyle reaksiyon için gerekli enerji azalabilmektedir. Lif yapısındaki bileşenlerin ayrışma sürecine bağlı olarak, mercimek sapının termal bozunma mekanizmasının aktivasyon enerjisi ile dönüşüm oranı arasındaki ilişkisinin değişkenlik gösterdiği belirlenmiştir. Düşük dönüşüm oranlarında selülozun ayrışma sürecinde baskın olduğu, orta seviyelerde hemiselüloz ve ligninin daha etkili rol oynadığı, yüksek dönüşümlerde ise bozunma ürünlerinin reaktivitesinin azaldığı gözlemlenmiştir. Elde edilen bulgular, mercimek sapının termal dönüşüm dinamiklerinin daha iyi anlaşılmasına katkı sağlamakta ve biyokütle tabanlı enerji üretim süreçlerine yönelik önemli bilgiler sunmaktadır.

3.3.2. Kas yöntemi

Bu yöntemde aktivasyon enerjisi (E_a), Eşitlik 9 temel alınarak herhangi bir reaksiyon modelinin bilinmesine gerek kalmadan, $1/T - \ln \beta$ grafiğinin eğiminden ($-E_a/R$) hesaplanabilir. Şekil 3, aktif piroliz basamakları için sabit dönüşüm değerlerinde çizilen $1/T - \ln(\beta/T^2)$ grafiklerini sunmaktadır.



Şekil 3. KAS yöntemi için çizilen grafikler
Figure 3. Graphs drawn for the KAS method

Bu grafikten, her bir dönüşüm değeri için elde edilen doğrusal regresyon eşitlikleri, bu eşitliklere ait korelasyon katsayıları (R^2) ve

eğimlerden hesaplanan E_a değerleri Tablo 4'te verilmiştir.

Tablo 4. Mercimek sapı için KAS yöntemi kullanılarak farklı dönüşüm değerleri için elde edilen doğrusal denklemler, R^2 değerleri ve aktivasyon enerjileri

Table 4. Linear equations, R^2 values and activation energies obtained for different conversion values using the KAS method for lentil stalks

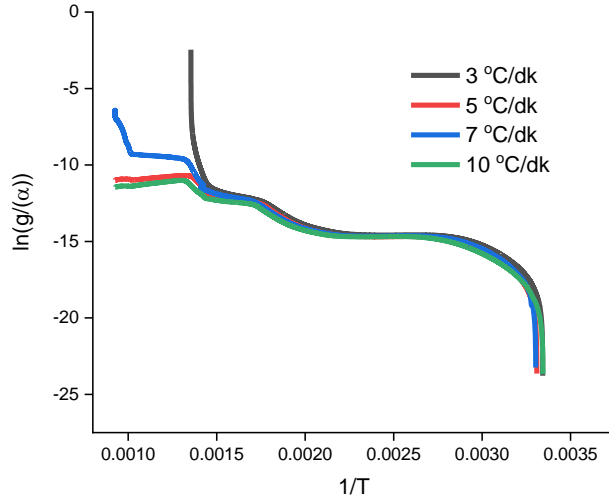
Dönüşüm(α)	Doğrusal Denklem	R^2	Aktivasyon Enerjisi (kJ mol ⁻¹)
0.05	$y=-7685.9x+11.094$	0.6886	63.90057
0.1	$y=-11148x+13.274$	0.8974	92.68447
0.2	$y=-14097x+16.6$	0.9671	117.2025
0.3	$y=-14781x+16.711$	0.9839	122.8892
0.4	$y=-14573x+15.509$	0.9874	121.1599
0.5	$y=-14572x+14.806$	0.9898	121.1516
0.6	$y=-6951.9x+0.7079$	0.8084	57.7981
0.7	$y=-4211.9x+4.6571$	0.7235	35.01774
0.8	$y=-6751.6x+1.5377$	0.7738	56.1328
0.9	$y=-8082.8x+0.2144$	0.7824	67.2004

Mercimek sapının farklı dönüşüm oranları (α) için aktivasyon enerjilerinin Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) yöntemi ile hesaplandığı Tablo 'da dönüşüm oranına bağlı olarak aktivasyon enerjisinde belirgin değişimler olduğu gözlemlenmiştir. Düşük dönüşüm oranlarında (0.05-0.2), aktivasyon enerjisinin 63.90 kJ mol⁻¹'den 117.20 kJ mol⁻¹'e yükseldiği belirlenmiştir. Bu artış, biyokütlede bulunan selülozun bozunma sürecine karşılık gelmekte olup, selülozun termal bozunması sırasında glikozidik bağların kırılması nedeniyle daha yüksek enerjiye ihtiyaç duyulduğunu göstermektedir. Dönüşüm oranının 0.3-0.5 aralığında aktivasyon enerjisinin en yüksek seviyelere ulaştığı (122.89-121.15 kJ mol⁻¹) tespit edilmiştir. Bu sıcaklık aralığında, hemiselüloz ve lignin yapılarının parçalanmasının etkili olduğu düşünülmektedir. Lignin, daha karmaşık ve çapraz bağlı bir yapıya sahip olduğundan, bozunması için daha fazla enerji gerektirmektedir. Yüksek dönüşüm oranlarında (0.6-0.9) aktivasyon enerjisinin düştüğü ve 57.79-67.20 kJ mol⁻¹ seviyelerine gerilediği görülmektedir. Bu düşüş, biyokütlenin büyük ölçüde bozunmuş olması ve kalan materyalin daha az reaktif hale gelmesiyle açıklanabilir. Yüksek dönüşüm

oranlarında reaksiyon için gerekli enerjinin azalması, karbonizasyon sürecine giren yapının daha kararlı olmasıyla ilişkilendirilmektedir. Genel olarak, mercimek sapının termal bozunma sürecinde aktivasyon enerjisinin dönüşüm oranına bağlı olarak değişkenlik gösterdiği, düşük dönüşümlerde selülozun, orta dönüşümlerde hemiselüloz ve ligninin etkili olduğu, yüksek dönüşümlerde ise bozunma ürünlerinin reaktivitesinin azaldığı belirlenmiştir. Bu veriler, mercimek sapının termal dönüşüm özelliklerinin anlaşılmasına katkı sağlamakta ve biyokütle tabanlı enerji üretimi süreçleri için önemli bilgiler sunmaktadır.

3.3.3. Coats-Redfern yöntemi

Mercimek sapının kinetik analizleri, model bazlı Coats-Redfern yöntemi kullanılarak incelenmiştir. Kinetik hesaplamalar yapılırken, termal bozunma grafiklerinin ikinci ve üçüncü bölgeleri birlikte değerlendirilmiştir. Bu iki bölge her ne kadar farklı görünse de benzer davranışlar sergiledikleri için tek bir bölge olarak kabul edilerek kinetik hesaplamalar gerçekleştirilmiştir. Mercimek sapı için Coats-Redfern yöntemiyle çizilen grafikler Şekil 4'te sunulmuştur.



Şekil 4. Coats-Redfern kinetik grafiği
Figure 4. Coats-Redfern kinetic graph

Tablo 5. Mercimek sapının Coats-Redfern yöntemi ile farklı ısıtma hızlarında hesaplanan doğrusal denklemler, R^2 değerleri, aktivasyon enerjileri ve reaksiyon mertebeleri

Table 5. Linear equations, R^2 values, activation energies and reaction orders calculated at different heating rates of lentil stems by the Coats-Redfern method

Isıtma hızı (°C/dk)	Doğrusal Denklem	R^2	Aktivasyon Enerjisi /Ea (kJ mol ⁻¹)	Reaksiyon Mertebesi(n)
3	$y=-3239.1x+6.5139$	0.8161	26.92988	2
5	$y=-2779.9x+7.846$	0.9234	23.11209	2
7	$y=-4200.9x+4.4856$	0.8951	34.92628	2
10	$y=-2589.5x+8.4764$	0.9102	21.5291	2

Mercimek sapının farklı ısıtma hızlarında Coats-Redfern yöntemi kullanılarak hesaplanan aktivasyon enerjilerinin yer aldığı Tablo incelendiğinde, ısıtma hızına bağlı olarak aktivasyon enerjisinde dalgalanmalar olduğu gözlemlenmiştir. Isıtma hızı 3 °C dk⁻¹ iken aktivasyon enerjisi 26.93 kJ mol⁻¹ olarak hesaplanmış, 5 °C dk⁻¹ hızında 23.11 kJ mol⁻¹ seviyesine düştüğü belirlenmiştir. Ancak, 7 °C dk⁻¹ hızında aktivasyon enerjisinin 34.93 kJ mol⁻¹ seviyesine yükseldiği, ardından 10 °C dk⁻¹ hızında 21.53 kJ mol⁻¹ seviyesine tekrar düştüğü görülmektedir. Bu durum, mercimek sapının termal bozunma mekanizmasının ısıtma hızına bağlı olarak değişiklik gösterebileceğini ve farklı sıcaklık aralıklarında bileşenlerin ayrışma kinetiğinin değişkenlik gösterdiğini düşündürmektedir. Tablodaki R^2 değerleri 0.8161 ile 0.9234 arasında değişmekte olup, genel olarak yüksek değerler göstermektedir. Bu durum, kullanılan Coats-Redfern yönteminin mercimek sapının piroliz kinetik analizinde güvenilir sonuçlar sağladığını göstermektedir. Ayrıca, reaksiyon

mertebesinin tüm ısıtma hızları için 2 olarak hesaplanması, mercimek sapının bozunma sürecinde belirli bir reaksiyon kinetiği izlediğini göstermektedir. Sonuç olarak, mercimek sapının aktivasyon enerjisinin ısıtma hızına bağlı olarak değiştiği, özellikle orta ısıtma hızlarında daha yüksek aktivasyon enerjisi gerektirdiği belirlenmiştir. Bu durum, piroliz sürecinin farklı bileşenlerin ayrışma sıcaklıklarına duyarlı olduğunu göstermekte olup, biyokütlenin termal dönüşüm verimliliğini optimize etmek için uygun ısıtma hızlarının belirlenmesinin önemli olduğunu ortaya koymaktadır.

4. Sonuç

Mercimek sapı biyokütlesinin piroliz davranışı izotermal olmayan termogravimetrik analiz yöntemiyle incelenmiştir. Yapılan deneyler sonucunda, piroliz sürecinin üç ana aşamada gerçekleştiği belirlenmiştir. İlk aşamada nem ve düşük moleküler ağırlıklı bileşiklerin uzaklaştırıldığı, ikinci ve üçüncü aşamalarda ise hemiselüloz, selüloz ve ligninin

termal bozunmaya uğradığı tespit edilmiştir. Aktif piroliz aşamalarında en yüksek kütle kayıplarının 200-500 °C arasında gerçekleştiği gözlemlenmiş, bozunmanın büyük ölçüde 600 °C'nin altında tamamlandığı belirlenmiştir. Mercimek sapının elementel analiz sonuçları, biyokütlenin yüksek uçucu madde içeriğine sahip olduğunu ve düşük kül oranı nedeniyle enerji verimliliği açısından avantaj sunduğunu göstermiştir. Bununla birlikte, biyokütlenin C ve H içeriğinin fosil yakıtlara kıyasla daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Ancak, bu özellik mercimek sapının biyoyakıt üretimi için uygun bir hammadde olabileceğini göstermektedir. Kinetik analizler model içermeyen Flynn-Wall-Ozawa (FWO) ve Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) yöntemleri ile model bazlı Coats-Redfern yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen aktivasyon enerjileri, mercimek sapı bileşenleri için literatürdeki diğer lignoselülozik biyokütlelerle uyumlu aralıklarda bulunmuştur. Elde edilen bulgular, mercimek sapının biyoyakıt üretimi için uygun bir hammadde olabileceğini ve biyokütle bazlı enerji üretimine katkı sağlayabilecek önemli bir kaynak olduğunu göstermektedir. Ayrıca mercimek sapı biyokütlesinin piroliz süreçlerinin tasarımı ve optimizasyonu için bilimsel bir temel oluşturmakta ve yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımına yönelik önemli veriler sunmaktadır.

Kaynaklar

- Aboelela, D., Saleh, H., Attia, A.M., Elhenawy, Y., Majozi, T., Bassyouni, M., 2023. Recent advances in biomass pyrolysis processes for bioenergy production: optimization of operating conditions. *Sustainability*, 15(14): 11238.
- Alvarado Flores, J., Alcaraz Vera, J., Ávalos Rodríguez, M., López Sosa, L., Rutiaga Quiñones, J., Pintor Ibarra, L., Márquez Montesino, F., Aguado Zarraga, R., 2022. Analysis of pyrolysis kinetic parameters based on various mathematical models for more than twenty different biomasses: a review. *Energies*, 15(18): 6524.
- Bach, Q.V., Chen, W.H., 2017) Pyrolysis characteristics and kinetics of microalgae via thermogravimetric analysis (TGA): A state-of-the-art review. *Bioresource Technology*, 246: 88–100.
- Díaz, L., Fuentes, R., R-Díaz, J., Rodríguez, K. E., González, L.A., 2024. Enhancing sustainable energy production in the canary islands: valorization of local biomass resources through thermochemical processes. *Biomass and Bioenergy*, 188:107327.
- Fong, M.J.B., Loy, A.C.M., Chin, B.L.F., Lam, M.K., Yusup, S., Jawad, Z.A., 2019. Catalytic pyrolysis of *Chlorella vulgaris*: Kinetic and thermodynamic analysis. *Bioresource Technology*, 289: 121689.
- Gai, C., Dong, Y., Zhang, T., 2013. The kinetic analysis of the pyrolysis of agricultural residue under non-isothermal conditions. *Bioresource Technology*, 127: 298–305.
- Gao, W., Chen, K., Zeng, J., Xu, J., Wang, B., 2017. Thermal pyrolysis characteristics of macroalgae *Cladophora glomerata*. *Bioresource Technology*, 243: 212–217.
- Giertl, T., Vitázek, I., Gaduš, J., Kollárik, R., Przydatek, G., 2024. Thermochemical Conversion of Biomass into 2nd Generation Biofuel. *Processes*, 12(12): 2658.
- Gong, J., Yang, L., 2024. A review on flaming ignition of solid combustibles: pyrolysis kinetics, experimental methods and modelling. *Fire Technology*, 60(2): 893–990.
- Luo, L., Guo, X., Zhang, Z., Chai, M., Rahman, M. M., Zhang, X., Cai, J., 2020. Insight into Pyrolysis Kinetics of Lignocellulosic Biomass: Isoconversional Kinetic Analysis by the Modified Friedman Method. *Energy & Fuels*, 34(4): 4874–4881.

- Mehmood, M.A., Ahmad, M.S., Liu, Q., Liu, C.G., Tahir, M.H., Aloqbi, A.A., Tarbiah, N.I., Alsufiani, H.M., Gull, M., 2019. Helianthus tuberosus as a promising feedstock for bioenergy and chemicals appraised through pyrolysis, kinetics, and TG-FTIR-MS based study. *Energy Conversion and Management*, 194: 37–45.
- Mujtaba, M., Fernandes Fraceto, L., Fazeli, M., Mukherjee, S., Savassa, S.M., Araujo de Medeiros, G., do Espírito Santo Pereira, A., Mancini, S.D., Lipponen, J., Vilaplana, F., 2023. Lignocellulosic biomass from agricultural waste to the circular economy: a review with focus on biofuels, biocomposites and bioplastics. *Journal of Cleaner Production*, 402: 136815.
- Parenti, A., Zegada-Lizarazu, W., Dussan, K., López-Contreras, A.M., de Vrije, T., Staritsky, I., Elbersen, B., Annevelink, B., Di Fulvio, F., Oehmichen, K., Dögnitz, N., Monti, A., 2024. Advanced Biofuel Value Chains Sourced by New Cropping Systems With Low iLUC Risk. *GCB Bioenergy*, 16(12).
- Şahin, Ö., Saka, C., Ceyhan, A.A., Baytar, O., 2016. The pyrolysis process of biomass by two-stage chemical activation with different methodology and iodine adsorption. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 38(12): 1756–1762.
- Shahzad, H.M.A., Asim, Z., Khan, S.J., Almomani, F., Mahmoud, K.A., Mustafa, M.R.U., Rasool, K., 2024. Thermochemical and biochemical conversion of agricultural waste for bioenergy production: an updated review. *Discover Environment*, 2(1): 134.
- Tarragona, J., Pisello, A.L., Fernández, C., de Gracia, A., Cabeza, L.F., 2021. Systematic review on model predictive control strategies applied to active thermal energy storage systems. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 149: 111385.
- Taşar, Ş., 2021. Biyokütle kaynaklarının proximate bileşimleri ile üst ısı değerleri arasında yeni bir denklem geliştirilmesi ve denklemin başarısının araştırılması. *Artvin Çoruh Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi*, 22(1): 42–51.
- Teğin, Ş.Ö., Şahin, Ö., Baytar, O., İzgi, M.S., 2020. Preparation and characterization of activated carbon from almond shell by microwave-assisted using ZnCl₂ activator. *International Journal of Chemistry and Technology*, 4(2): 130–137.
- Tian, H., Wang, X., Lim, E.Y., Lee, J.T.E., Ee, A.W.L., Zhang, J., Tong, Y.W., 2021. Life cycle assessment of food waste to energy and resources: Centralized and decentralized anaerobic digestion with different downstream biogas utilization. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 150: 111489.
- Yang, C., Li, R., Zhang, B., Qiu, Q., Wang, B., Yang, H., Ding, Y., Wang, C., 2019. Pyrolysis of microalgae: A critical review. *Fuel Processing Technology*, 186: 53–72.

Atf Şekli: Yıldız, H., 2025. Mercimek Sapı Pirolozinin Kinetik ve Termal Özelliklerinin İncelenmesi. *MAS Uygulamalı Bilimler Dergisi*, 10(1): 179–190.

DOI: <http://dx.doi.org/10.5281/zenodo.15099542>.

To Cite: Yıldız, H., 2025. Investigation of the Kinetic and Thermal Properties of Lentil Stalk Pyrolysis. *MAS Journal of Applied Sciences*, 10(1): 179–190.

DOI: <http://dx.doi.org/10.5281/zenodo.15099542>.
