

PhD Research Article / Doktora Çalışması Araştırma Makalesi
**MODELLING OF PYROLYSIS YIELDS OF PISTACHIO SHELLS BY USING
VARIOUS EXPERIMENTAL DESIGN METHODS**

Korkut AÇIKALIN*¹, Esen BOLAT²

¹Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Yıldız-İSTANBUL

²Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Esenler-İSTANBUL

Received/Geliş: 25.01.2011 Accepted/Kabul: 25.02.2011

ABSTRACT

In this study, pyrolysis yields of a biomass waste material, namely pistachio nut shells, were modeled by using various experimental design methods. Box-Behnken and 3ⁿ Factorial Design were the chosen experimental design methods to investigate. Temperature, reaction time and sweeping gas flowrate were the factors whose effects on total conversion and liquid yields were studied in the ranges of 350-650°C, 10-50 min. and 50-450 ml/min., respectively. The models obtained were compared by using both statistical approaches and controlling experiments which were not involved to derive models. The results showed that the models derived from 3ⁿ Factorial Design are the most accurate models in the studied ranges.

Keywords: Biomass waste material, experimental design, pyrolysis.

**SIİRT FISTIĞI KABUKLARININ PİROLİZ ÜRÜN VERİMLERİNİN ÇEŞİTLİ DENEYSEL
TASARIM YÖNTEMLERİ İLE MODELLENMESİ**

ÖZET

Bu çalışmada, bir biyokütle atık madde olan Siirt fıstığı kabuklarının piroliz ürün verimleri çeşitli deneysel tasarım yöntemleri kullanılarak modellenmiştir. Bu amaçla uygulanan deneysel tasarım yöntemleri Box-Behnken Tasarımı ve 3ⁿ Faktöryel Tasarımdır. Toplam dönüşüm ve sıvı ürün verimleri üzerindeki etkisi incelenen faktörler sıcaklık, reaksiyon süresi ve süpürme gazı debisi olup çalışma aralıkları sırasıyla 350-650°C, 10-50 dk. ve 50-450 ml/dk.'dır. Deneysel tasarım yöntemlerinden elde edilen toplam dönüşüm ve sıvı ürün verimi modelleri modellerin türetilmesinde kullanılmayan kontrol deneylerinin sonuçları da kullanılarak istatistiksel yöntemlerle karşılaştırılmıştır. Karşılaştırmalar sonucu, çalışma aralıklarında ürün verimlerini en doğru biçimde temsil eden modellerin 3ⁿ Faktöryel Tasarımdan elde edilen modeller olduğu saptanmıştır.

Anahtar Sözcükler: Biyokütle atık madde, deneysel tasarım, piroliz.

1. GİRİŞ

Dünyadaki enerji ihtiyacı hızla artarken fosil yakıt rezervlerinin giderek azalması, buna bağlı olarak fosil yakıt fiyatlarının dalgalanması nedeniyle, ileriye dönük yenilenebilir enerji kaynaklarının araştırılması ve bu enerji kaynaklarının fosil yakıtlara alternatif olarak kullanılması, özellikle 1970'li yıllarda yaşanan petrol krizinden sonra gittikçe önem kazanmıştır [1,2]. Ayrıca,

*Corresponding Author/Sorumlu Yazar: e-mail/e-ileti: korkut.acikalin@gmail.com, tel: (533) 656 66 91

gelecekte kullanılacak olan enerji kaynaklarının yenilenebilir olmasının yanı sıra, verimli, ekonomik, kullanışlı ve güvenli olması gerektiği de bilinmektedir [3]. Alternatif enerji kaynaklarının kullanımını zorunlu kılan bir başka önemli sebep, fosil yakıtlarının yakılması sonucu atmosferdeki karbon dioksit konsantrasyonunun artması ve global ısınmaya sebep olmasıdır [4]. Yenilenebilir enerji kaynaklarının fosil yakıtlarının kullanımına karşılık çevresel açıdan daha tatmin edici olduğu ve sera etkisine daha az katkıda bulunduğu bilinmektedir [5]. Bu sebeple, alternatif yenilenebilir enerji kaynaklarının en iyi verimle kullanılmasını sağlayacak teknolojileri geliştirme ve uygulama çalışmaları yapılmaktadır [6].

Isı ve enerji üretiminde kullanılan yenilenebilir enerji kaynakları arasında biyokütle maddeler, sıvı, katı ve gaz ürünler verebilen tek enerji kaynağı konumundadır [7]. Biyokütle maddeler ucuz ve bol miktarda bulunabilen yenilenebilir enerji kaynaklarıdır. Dünya çapında yılda 10^{11} - 10^{12} ton üretim kapasitesinde oldukları tahmin edilmekte, dünyadaki enerji ihtiyacının %14'ünü karşıladıkları, gelişmekte olan ülkelerde ise bu oranın %43'e ulaştığı belirtilmektedir [8]. Biyokütle ve biyokütle atık maddelerden çeşitli proseslerle katı, sıvı ve gaz ürünler elde edilebilir. Böylece, orijinal hallerine kıyasla daha yüksek enerji yoğunluğuna sahip ve taşınabilmesi kolay yakıtlara dönüştürülebilirler. Bu amaçla uygulanan termokimyasal prosesler arasında, piroliz üzerinde en çok çalışma yapılan yöntemlerden biridir.

DeneySEL tasarım, istatistiksel analizde ilk ve en önemli adımdır. DeneySEL tasarım, prosesi etkileyen faktörlerin belirlenmesi, tanımlanması ve prosesin deneySEL modelinin geliştirilmesi amacıyla kullanılır. Kullanılan deneySEL tasarım tekniği, minimum deney sayısı ile maksimum bilgiyi sağlayarak, araştırmacının prosesin davranışını belirlemesini sağlar. Prosesin davranışında etkili olacağı düşünülen faktörler yapılan tasarım çerçevesinde değiştirilerek, proses hakkında bilgi sağlanmasının yanı sıra, prosteste yapılması gereken değişiklikler de belirlenebilir.

Bu çalışmada, yenilenebilir atık maddeler olan Siirt fıstığı kabuklarının piroliz işlemi çeşitli deneySEL tasarım teknikleri kullanılarak çalışılmış, sıcaklık, reaksiyon süresi ve süpürme gazı debisinin toplam dönüşüm ve sıvı ürün verimleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Türetilen modeller istatistiksel yaklaşımla ve kontrol deneyleri kullanılarak karşılaştırılmış, deneySEL sonuçları en doğru temsil eden model ve bu modeli türetmede kullanılan deneySEL tasarım yöntemi belirlenmiştir.

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1. Kullanılan Maddeler

Bu çalışmada yapılan deneylerde Siirt fıstığı kabukları kullanılmıştır. Siirt fıstığı parçacık boyutu 1-2 mm aralığında olacak şekilde hazırlanarak 105°C 'de vakum altında kurutulmuş ve cam şişelerde saklanmıştır. Siirt fıstığı kabuklarının kısa ve elementer analizleri Çizelge 1'de verilmektedir. Tüm piroliz deneyleri azot gazı atmosferinde gerçekleştirilmiştir.

2.2. Deneylerin Yapılışı

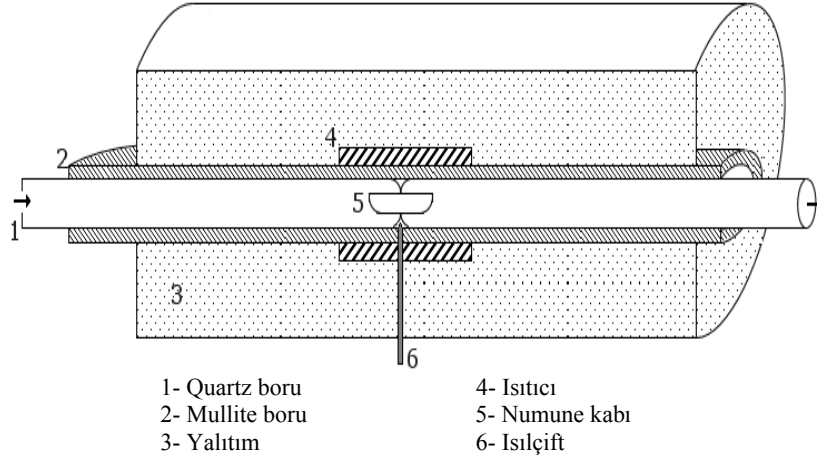
1-2mm parçacık boyutundaki 10g biyokütle atık madde numunesi, numune kabına konulmuş ve bu kap ısıtılan bölgeye denk gelecek şekilde reaktörün (Şekil 1) ortasına yerleştirilmiştir. Reaktör çıkışına, sıcaklığı yaklaşık 0°C olan iki adet su-buz karışımı tuzağı yerleştirilmiştir. Bağlantılar tamamlandıktan sonra, sistemden 40 dakika süre ile 250 ml/dakika debide azot gazı geçirilmiş ve sistemde hava kalmaması sağlanmıştır. Azot debisi istenen değere ayarlandıktan sonra, reaktör $40^{\circ}\text{C}/\text{dakika}$ ısıtma hızı ile istenen sıcaklığa ısıtılmıştır. Reaksiyon süresi sonunda ısıtma durdurulmuş ve sıcaklık 130°C 'ye düşüncüye kadar azot gazı sisteme gönderilmeye devam edilmiştir. Reaktör soğuduktan sonra, numune kabı reaktörden alınmış ve tartılarak katı ürün (char) ağırlığı saptanmıştır (Q_{k1}). Sıvı ürün veriminin hesaplanması için öncelikle tuzaklar ve bağlantı parçaları tartılmış ve ağırlık farkından bu parçalardaki sıvı ürün ağırlığı (Q_{s1})

kaydedilmiştir. Daha sonra katı ürün ve sıvı ürün içeren quartz boru tartılmış ve ağırlığı kaydedilmiştir (Q_{ks1}). Quartz boru tetrahidrofurana ile yıkanarak borudaki sıvı ürün alınmış ve kurutulduktan sonra quartz borunun tartımı alınmıştır (Q_{ks2}). $Q_{ks2} - Q_{ks1}$ farkından quartz borudaki sıvı ürün miktarı (Q_{s2}) belirlenmiştir. $Q_{s1} + Q_{s2}$ toplamından toplam sıvı ürün miktarı hesaplanmıştır. Q_{ks2} 'den quartz borunun ağırlığı çıkartılarak, reaksiyon sonrasında quartz boru içinde kalan katı ürün miktarı (Q_{k2}) belirlenmiştir. $Q_{k1} + Q_{k2}$ toplamından toplam katı ürün miktarı hesaplanmıştır. Gaz ürün miktarı ise farktan hesaplanmıştır.

Çizelge 1. Kısa ve elementer analiz sonuçları

	Siirt fıstığı kabuğu
Nem (orijinal), (%)	3,71
Uçucu madde (% ^a , kt ^a)	77,45
Kül (% ^a , kt)	0,41
Sabit karbon (% ^a , kt)	18,43
Isıl değer (kcal/kg)	4155
Karbon (%)	44,62
Hidrojen (%)	5,81
Azot (%)	0,32
Oksijen (% ^b)	49,25
Kükürt (%)	-

^aKuru temel; ^bfarktan hesaplanmıştır.



Şekil 1. Deneylerde kullanılan borusal reaktör

2.3. Deneysel Tasarım

Çalışılacak deneysel tasarım yöntemleri olarak, farklı çalışmalarda [9-12] kullanılan Box-Behnken Tasarımı ve 3ⁿ Faktöriyel Tasarım yöntemleri seçilmiştir. Birden fazla deneysel tasarım yöntemi, her bir deneysel tasarım planını aynı deneysel çalışma aralıklarına oturtarak elde edilen modelleri karşılaştırma yoluyla çalışma aralıklarındaki ürün verimleri dağılımlarını en doğru şekilde temsil eden deneysel tasarım yöntemini belirlemek amacıyla uygulanmıştır. Böylece, benzer çalışmalarda kullanılması uygun olacak bir deneysel tasarım yönteminin belirlenmesiyle literatürde eksikliği farkedilen bir çalışmanın yapılacağı düşünülmüştür. Çalışılan deneysel tasarım yöntemlerinde incelenmek üzere seçilen parametreler aşağıdaki şekilde kodlanmıştır:

Sıcaklık (T , °C) : x_1
 Reaksiyon süresi (RS, dakika) : x_2
 Süpürücü gaz debisi (SGD, ml/dakika) : x_3

Box-Behnken Tasarımı ve 3ⁿ Faktöryel Tasarım için kodlanmış değerler ile gerçek değerler arasındaki ilişki (1) eşitliğinden elde edilmiştir.

$$x_1=(T-500)/150 \quad x_2=(RS-30)/20 \quad x_3=(SGD-250)/200 \quad (1)$$

(1) eşitliği kullanılarak hesaplanan seviye değerleri Çizelge 2’de verilmektedir.

Çizelge 2. Deneysel tasarım yöntemleri için incelenen faktörlerin seviye değerleri

SEVİYE NO	T (°C)	RS (dakika)	SGD (ml/dakika)
<i>Box-Behnken Tasarımı</i>			
-1	350	10	50
0	500	30	250
+1	650	50	450
<i>3ⁿ Faktöryel Tasarım</i>			
-1	350	10	50
0	500	30	250
+1	650	50	450

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

3.1. Deneysel Tasarım Planları ve Sonuçlar

Box-Behnken Tasarımı ve 3ⁿ Faktöryel Tasarım planları gereğince yapılan deneylere ilişkin seviyeler ve bu deneylerde elde edilen sonuçlar sırasıyla Çizelge 3 ve Çizelge 4’te verilmektedir.

Çizelge 3. Box-Behnken Tasarımına uygun yapılan deneylerin sonuçları

DENEY NO	x_1	x_2	x_3	Sıvı ürün Verimi (% , ağı.)	Toplam Dönüşüm (% , ağı.)
1	+1	+1	0	47,50	78,18
2	+1	-1	0	49,27	77,95
3	-1	+1	0	51,52	70,10
4	-1	-1	0	51,93	69,21
5	+1	0	+1	46,20	78,20
6	+1	0	-1	47,06	77,46
7	-1	0	+1	50,65	69,74
8	-1	0	-1	46,87	69,57
9	0	+1	+1	49,17	76,69
10	0	+1	-1	49,77	76,49
11	0	-1	+1	52,25	75,70
12	0	-1	-1	51,65	75,81
13	0	0	0	52,43	75,50
14	0	0	0	52,98	76,14
15	0	0	0	52,96	75,11
16	0	0	0	52,06	75,34
17	0	0	0	52,86	75,26

Çizelge 4. 3ⁿ Faktöryel Tasarıma uygun yapılan deneylerin sonuçları

DENEY NO	x ₁	x ₂	x ₃	Sıvı Ürün Verimi (% ağı.)	Toplam Dönüşüm (% ağı.)
18	-1	-1	-1	50,51	68,56
19	-1	-1	+1	49,44	69,82
20	-1	+1	-1	48,82	69,92
21	-1	+1	+1	48,58	70,10
22	+1	-1	-1	48,99	77,21
23	+1	-1	+1	48,78	77,92
24	+1	+1	-1	46,59	77,57
25	+1	+1	+1	45,73	78,25
26	-1	-1	0	51,93	69,21
27	-1	+1	0	51,52	70,10
28	+1	-1	0	49,27	77,95
29	+1	+1	0	47,50	78,18
30	-1	0	-1	46,87	69,57
31	-1	0	+1	50,65	69,74
32	+1	0	-1	47,06	77,46
33	+1	0	+1	46,20	78,20
34	0	-1	-1	51,65	75,81
35	0	-1	+1	52,25	75,70
36	0	+1	-1	49,77	76,49
37	0	+1	+1	49,17	76,69
38	-1	0	0	48,53	69,21
39	+1	0	0	47,77	77,58
40	0	-1	0	52,96	75,32
41	0	+1	0	50,13	75,97
42	0	0	-1	53,08	75,22
43	0	0	+1	46,31	75,98
44	0	0	0	52,43	75,50
45	0	0	0	52,98	76,14
46	0	0	0	52,96	75,11
47	0	0	0	52,06	75,34
48	0	0	0	52,86	75,26

3.2. Model Denklemlerinin Geliştirilmesi ve Uygunluğunun İstatistiksel Kontrolü

Deneysel tasarım ışığında yapılan deneylerde elde edilen cevaplar, faktörlerin fonksiyonu olarak tanımlanmakta, model denkleminin oluşturulması için çeşitli polinom modelleri kullanılmaktadır. Bu polinomlar, elde edilen sistem cevabının parametre değerlerinin aynı anda değiştirilmesinden nasıl etkilendiğini göstermektedir. Box-Behnken Tasarımı gibi cevap yüzeyi verebilen tasarımlarda genellikle kullanılan polinom modeli (2) eşitliği ile verilmektedir.

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

Burada Y sistemin cevabı; β_0 sabit; β_i , β_{ii} , β_{ij} herbir faktörün katsayısı; x_i , x_j ise kodlanmış değişkenler (faktörler), k ise faktör sayısıdır. (2) eşitliği üç faktör için düzenlenirse aşağıdaki eşitlik elde edilir:

$$Y = \beta_0 + \beta_1x_1 + \beta_2x_2 + \beta_3x_3 + \beta_{12}x_1x_2 + \beta_{13}x_1x_3 + \beta_{23}x_2x_3 + \beta_{11}x_1^2 + \beta_{22}x_2^2 + \beta_{33}x_3^2 \quad (3)$$

(3) eşitliği ikinci dereeden polinom (Quadratic) modeli olarak isimlendirilmektedir. Yeterli sayıda deney içeren deneysel tasarım yöntemlerinde kullanılabilen bir diğer model kübik modeldir ve açık hali (4) denkliği ile verilmektedir.

$$Y = \beta_0 + \beta_1x_1 + \beta_2x_2 + \beta_3x_3 + \beta_{11}x_1^2 + \beta_{22}x_2^2 + \beta_{33}x_3^2 + \beta_{12}x_1x_2 + \beta_{13}x_1x_3 + \beta_{23}x_2x_3 + \beta_{111}x_1^3 + \beta_{222}x_2^3 + \beta_{333}x_3^3 + \beta_{123}x_1x_2x_3 + \beta_{112}x_1^2x_2 + \beta_{113}x_1^2x_3 + \beta_{122}x_1x_2^2 + \beta_{133}x_1x_3^2 + \beta_{223}x_2^2x_3 + \beta_{233}x_2x_3^2 \quad (4)$$

Bu çalışmada Box-Behnken Tasarım yöntemi ile model eldesi için (3) denklemi, 3ⁿ Faktöryel Tasarım ile model elde etmek içinse (4) denklemi kullanılmıştır. Model oluşturmak için gerekli katsayıların hesaplanması amacıyla kullanılan regresyon analizinde, Design Expert [13] yazılımı kullanılmıştır. Ürün verimlerinin hesaplanmasında yukarıda belirtilen polinomal ifadelerde, her bir katsayı için F-anlamlılık (F-significance) testi kapsamında istenen kriter olan %90 önemlilik derecesini ($\alpha = 0,1$) sağlamayan katsayıya ait terimler modelden çıkartılmıştır. Design Expert yazılımı her bir katsayı için bu testi uygulayıp modelden çıkartılması gereken terimleri belirttiğinden, ayrıca bir hesaplama yapılmamıştır.

Deneyle elde edilen sonuçlar ile model denklemleri olarak elde edilen polinomlar arasındaki uygunluk derecesini anlayabilmek için *kalanların toplamına* ve *korelasyon katsayılarına* bakılmıştır. Kalanların toplamının ($\sum e$) 0'a, korelasyon katsayısının (R) ise 1'e yakınlık derecesi, elde edilen model denkleminin sonuçları ile deneysel sonuçlar arasındaki yakınlık derecesini göstermiştir. Ayrıca, elde edilen bütün model denklemleri, istatistiksel anlam açısından uygunluklarının test edilmesi amacıyla, varyans analizine (ANOVA) tabi tutulmuştur.

3.2.1. Box-Behnken Tasarımı ile Elde Edilen Modeller

3.2.1.1. Toplam Dönüşüm İçin Model Denklemleri

Çizelge 3'teki deneysel veriler kullanılarak, cevap fonksiyonunun katsayılarını veren regresyon analizi yapıldıktan ve F-anlamlılık testine uymayan terimler elendikten sonra, toplam dönüşüm için geliştirilen model denklemi (5) eşitliği ile verilmiştir.

$$Y_{TD} = 75,47 + 4,15x_1 + 0,35x_2 + 0,13x_3 - 2,02x_1^2 + 0,41x_2^2 + 0,29x_3^2 \quad (5)$$

Toplam dönüşüm model denklemi için (Y_{TD}), kalanların toplamı 0,02, korelasyon katsayısı ise 0,994 olarak bulunmuştur. Varyans analizinin sonuçları Çizelge 5'te gösterilmektedir.

Çizelge 5. Box-Behnken Tasarımıyla elde edilen toplam dönüşüm denklemi için ANOVA analizi sonuçları

MADDE	KAYNAK	SERBESTLİK DERECEŚİ (v)	KARELERİN TOPLAMI (SS)	ORTALAMA KARE (MS)	F ORANI
SK	MODEL	6	156,37	26,06	259,58
	KALAN	10	1	0,1	
	TOPLAM	16	157,37		

Varyans analizi sonucunda Design Expert yazılımıyla toplam dönüşüm modeli için hesaplanan P değeri (P value) 0,0001'den küçük bulunmuştur. P değerleri 0,01 den küçük olduğundan elde edilen model denklemi %99 önem seviyesi şartını sağlamaktadır. Sağlanması istenen önem seviyesi %95 olduğundan model denkleminde herhangi bir değişikliğe gidilmesine gerek olmadığına karar verilmiştir.

3.2.1.2. Sıvı Ürün Verimi İçin Model Denklemleri

Deneysel tasarıma uygun olarak yapılan deneylerde (Çizelge 3) elde edilen sıvı ürün verimleri regresyon analizine tabi tutulduktan ve F-anlamlılık testine uymayan terimler elendikten sonra sıvı ürün verimi için geliştirilen model denklemi (6) eşitliği ile verilmektedir.

$$Y_S = 52,74 - 1,37x_1 - 0,89x_2 + 0,37x_3 - 1,16x_1x_3 - 2,80x_1^2 - 2,14x_3^2 \quad (6)$$

Sıvı ürün verimi model denklemi için (Y_S), kalanların toplamı 0,07, korelasyon katsayısı ise 0,949 olarak hesaplanmıştır. Varyans analizinin sonuçları Çizelge 6'da gösterilmektedir.

Çizelge 6. Box-Behnken Tasarımıyla elde edilen sıvı ürün verimi denklemi için ANOVA analizi sonuçları

MADDE	KAYNAK	SERBESTLİK DERECEŚİ (v)	KARELERİN TOPLAMI (SS)	ORTALAMA KARE (MS)	F ORANI
SK	MODEL	6	83,22	13,87	31,45
	KALAN	10	4,41	0,44	
	TOPLAM	16	87,63		

Varyans analizi sonucunda Design Expert yazılımıyla sıvı ürün verimi modeli için hesaplanan P değeri 0,0001'den küçüktür. P değeri 0,01'den küçük olduğu için türetilen model %99 önem seviyesindedir. Sağlanması planlanan önem seviyesi %95 olduğundan model denklemlerinde herhangi bir değişikliğe gidilmesine gerek olmadığına karar verilmiştir.

3.2.2. 3rd Faktöryel Tasarımla Elde Edilen Modeller

3.2.2.1. Toplam Dönüşüm İçin Model Denklemleri

Deneysel tasarıma uygun olarak yapılan deneylerde (Çizelge 4) elde edilen toplam dönüşüm değerleri regresyon analizine tabi tutulduktan ve F-anlamlılık testine uymayan terimler elendikten sonra toplam dönüşüm için geliştirilen model denklemi (7) eşitliği ile verilmektedir.

$$Y_{TD} = 75,61 + 4,12x_1 + 0,32x_2 + 0,25x_3 - 2,09x_1^2 + 0,28x_2^2 \quad (7)$$

Toplam dönüşüm model denklemi için (Y_{TD}), kalanların toplamı -0,25, korelasyon katsayısı ise 0,992 olarak bulunmuştur. Varyans analizinin sonuçları Çizelge 7'de gösterilmektedir.

Varyans analizi sonucunda Design Expert yazılımıyla toplam dönüşüm modeli için hesaplanan P değeri (P value) 0,0001'den küçük bulunmuştur. P değerleri 0,01 den küçük olduğundan elde edilen model denklemi %99 önem seviyesindedir. Sağlanması planlanan önem seviyesi %95 olduğundan model denkleminde herhangi bir değişikliğe gidilmesine gerek olmadığına karar verilmiştir.

Çizelge 7. 3ⁿ Faktöryel Tasarımla elde edilen toplam dönüşüm denklemi için ANOVA analizi sonuçları

MADDE	KAYNAK	SERBESTLİK DERECEŚİ (ν)	KARELERİN TOPLAMI (SS)	ORTALAMA KARE (MS)	F ORANI
SK	MODEL	5	339,82	67,96	648,96
	KALAN	25	2,62	0,1	
	TOPLAM	30	342,44		

3.2.2.2. Sıvı Ürün Verimi İçin Model Denklemleri

Deneyssel tasarıma uygun olarak yapılan deneylerde (Çizelge 4) elde edilen sıvı ürün verimleri regresyon analizine tabi tutulduktan ve F-anlamlılık testine uymayan terimler elendikten sonra sıvı ürün verimi için geliştirilen model denklemi (8) eşitliğinde verilmektedir.

$$Y_S = 52,15 - 1,05x_1 - 1,00x_2 - 1,13x_3 - 2,51x_1^2 - 1,56x_3^2 + 1,17x_1^2x_3 \quad (8)$$

Sıvı ürün verimi model denklemi için (Y_S), kalanların toplamı -0,04, korelasyon katsayısı ise 0,753 olarak hesaplanmıştır. Varyans analizinin sonuçları Çizelge 8'de gösterilmektedir.

Çizelge 8. 3ⁿ Faktöryel Tasarımla elde edilen sıvı ürün verimi denklemi için ANOVA analizi sonuçları

MADDE	KAYNAK	SERBESTLİK DERECEŚİ (ν)	KARELERİN TOPLAMI (SS)	ORTALAMA KARE (MS)	F ORANI
SK	MODEL	6	123,89	20,65	12,19
	KALAN	24	40,66	1,69	
	TOPLAM	30	164,55		

Varyans analizi sonucunda Design Expert yazılımıyla sıvı ürün verimi modeli için hesaplanan P değeri 0,0001'den küçüktür. Sıvı ürün verimi modelinin P değeri 0,01'den küçük olduğu için önem seviyesi %99'dur. Sağlanması planlanan önem seviyesi %95 olduğundan model denkleminde herhangi bir değişikliğe gidilmesine gerek olmadığına karar verilmiştir.

İstatistiksel inceleme sonucunda farklı deneyssel tasarım yöntemleri ile elde edilen tüm modellerin %95 önem seviyesi şartını sağladığı görülmektedir. Türetilen tüm modeller Çizelge 9'da verilmiştir.

Çizelge 9. Türetilen modeller

Box-Behnken Tasarım modelleri
$Y_{TD} = 75,47 + 4,15x_1 + 0,35x_2 + 0,13x_3 - 2,02x_1^2 + 0,41x_2^2 + 0,29x_3^2$
$Y_S = 52,74 - 1,37x_1 - 0,89x_2 + 0,37x_3 - 1,16x_1^2 - 2,80x_1^2x_3 - 2,14x_3^2$
3 ⁿ Faktöryel Tasarım modelleri
$Y_{TD} = 75,61 + 4,12x_1 + 0,32x_2 + 0,25x_3 - 2,09x_1^2 + 0,28x_2^2$
$Y_S = 52,15 - 1,05x_1 - 1,00x_2 - 1,13x_3 - 2,51x_1^2 - 1,56x_3^2 + 1,17x_1^2x_3$

3.3. Elde Edilen Modellerin Kontrol Deneyleri Kullanılarak Karşılaştırılması

Bölüm 3.2’de elde edilen sonuçlar, elde edilen tüm deneysel tasarım modellerinin istatistiksel olarak aranan %95 önem seviyesi şartını sağladığını göstermektedir. Çalışmanın bu kısmında, elde edilen tüm deneysel sonuçları en doğru şekilde temsil eden model denklemlerinin hangi deneysel tasarım yöntemi ile elde edildiğini belirlemek amacıyla, modellerin türetilmesinde kullanılmamış olan kontrol deneylerinin sonuçları türetilen model denklemlerinden hesaplanan sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Modellerden hesaplanan sonuçlar ile kontrol deneylerinde elde edilen sonuçlar kullanılarak her bir model için minimum, maksimum ve ortalama hatalar belirlenmiş (Çizelge 10, Çizelge 11), en küçük hata değerlerini veren model ve bu modeli veren deneysel tasarım yöntemi saptanmıştır.

Toplam dönüşüm değerleri için farklı deneysel tasarım yöntemlerinden elde edilen modellerden hesaplanan değerler ile kontrol deneylerinde bulunan değerler ve bu iki değer arasındaki fark % hata olarak Çizelge 10’te gösterilmektedir. Box-Behnken Tasarımı kullanılarak elde edilen toplam dönüşüm modelinde (model 1) minimum hata %0,10, maksimum hata %1,64, ortalama hata ise %0,49’dur. Bu değerler 3ⁿ Faktöryel Tasarımdan elde edilen model denklemi (model 2) için %0,01, %1,48 ve %0,44’tür. Bu sonuçlar ışığında kontrol deneylerinde elde edilen deneysel değerlere en yakın değerleri veren model denklemi model 2 yani 3ⁿ Faktöryel Tasarımdan elde edilen model denklemdir. Box-Behnken tasarımından elde edilen model denklemleri, 3ⁿ Faktöryel Tasarımdan elde edilen model denklemine yakın hassasiyette sonuçlar vermiştir. Box-Behnken Tasarımının 3ⁿ Faktöryel Tasarıma kıyasla oldukça az sayıda deney içermesine rağmen yakın hassasiyette sonuçlar vermesi dikkat çekicidir.

Çizelge 10. Farklı deneysel tasarımlardan türetilen toplam dönüşüm modellerinden elde edilen değerlerin kontrol deneylerinde bulunan değerler ile karşılaştırılması

Kontrol deneyleri			Deneyselden hesaplanan	Model 1	Model 1 % hata	Model 2	Model 2 % hata
T(°C)	RS (dk.)	SGD (ml/dk.)					
500	30	150	75,83	75,48	0,46	75,49	0,45
500	30	350	76,87	75,61	1,64	75,74	1,48
500	20	250	75,53	75,40	0,18	75,52	0,01
500	40	250	75,43	75,75	0,42	75,84	0,54
425	30	250	73,01	72,89	0,16	73,03	0,02
575	30	250	77,12	77,04	0,10	77,15	0,04

T=Sıcaklık, RS=Reaksiyon süresi, SGD=Süpürme gazı debisi, Model 1=Box-Behnken Tasarımından elde edilen model, Model 2=3ⁿ Faktöryel Tasarımdan elde edilen model.

Çizelge 11’de farklı deneysel tasarım yöntemlerinden türetilen sıvı ürün verimi modellerinden hesaplanan değerler ile kontrol deneylerinde bulunan değerlerin karşılaştırması, model ve deneyden elde edilen değerler arasındaki fark % hata cinsinden verilerek gösterilmektedir. Box-Behnken Tasarımı kullanılarak türetilen sıvı ürün verimi modelinde (model 1) minimum, maksimum ve ortalama hata değerleri sırasıyla %0,20, %4,02 ve %1,98 olarak hesaplanmıştır. 3ⁿ Faktöryel Tasarımla türetilen model (model 2) için hesaplanan bu değerler sırasıyla %0,03, %3,30 ve %1,46’dır. Bu sonuçlara göre kontrol deneylerinde bulunan değerleri en doğru şekilde temsil eden model denklemi 3ⁿ Faktöryel tasarımdan elde edilen modeldir (model 2). Box-Behnken Tasarımından türetilen modeller, 3ⁿ Faktöryel Tasarımdan elde edilen model denklemine yakın hassasiyette sonuçlar vermiştir ve daha az deney yapılarak gerçekleştirildiklerinden kullanımlarının avantajlı olacağı gözükmektedir.

Çizelge 11. Farklı deneysel tasarımlardan türetilen sıvı ürün verimi modellerinden elde edilen değerlerin kontrol deneylerinde bulunan değerler ile karşılaştırılması

Kontrol deneyleri			Deneysen hesaplanan	Model 1	Model 1 % hata	Model 2	Model 2 % hata
T(°C)	RS (dk.)	SGD (ml/dk.)					
500	30	150	53,36	52,02	2,51	52,72	1,21
500	30	350	51,57	52,39	1,59	51,59	0,03
500	20	250	53,08	53,19	0,20	52,26	1,54
500	40	250	51,16	52,30	2,22	51,26	0,20
425	30	250	51,52	52,73	2,34	52,05	1,02
575	30	250	49,37	51,36	4,02	51,00	3,30

T=Sıcaklık, RS=Reaksiyon süresi, SGD=Süpürme gazı debisi, Model 1=Box-Behnken Tasarımından elde edilen model, Model 2=3ⁿ Faktöryel Tasarımdan elde edilen model.

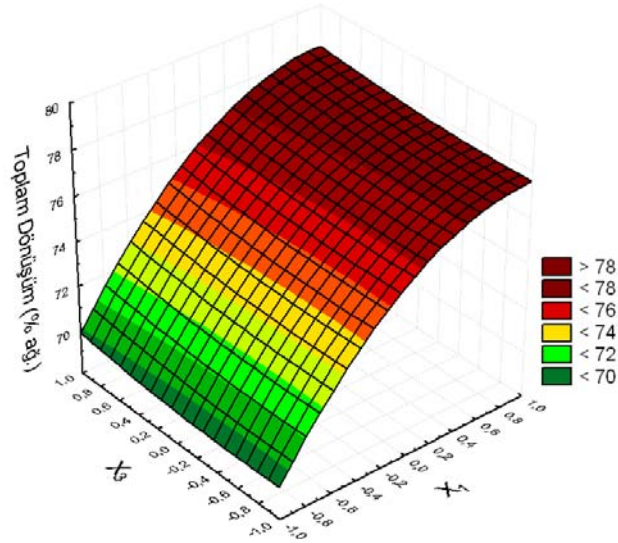
3.4. Model Denklemlerinin Yorumlanması

Bölüm 3.3'te kontrol deneyleri ile modelden hesaplanan değerlerin karşılaştırılması sonucunda, çalışma aralığındaki deneysel sonuçları en az hatayla temsil eden modellerin 3ⁿ Faktöryel Tasarımdan elde edilen modeller olduğu belirlenmiştir. Bu modeller toplu olarak Çizelge 9'da verilmektedir.

3ⁿ Faktöryel Tasarımdan türetilen toplam dönüşüm modeli (Y_{TD}) incelendiğinde ana etkilerin (x_1, x_2, x_3) katsayılarının pozitif değerler olması, incelenen faktörlerin artırılmasının toplam dönüşümü arttıracakını belirtmektedir. Bir başka deyişle sıcaklık, reaksiyon süresi ve süpürme gazı debisinin artırılması toplam dönüşümde artışa neden olacaktır. Toplam dönüşüm modelinde en yüksek katsayı, x_1 , yani sıcaklık etkisinin katsayısıdır. Bu durum, sıcaklığın toplam dönüşüm değerinde en etkili faktör olduğunu göstermektedir. Reaksiyon süresi (x_2) ve süpürme gazı debisinin (x_3) katsayıları sıcaklık katsayısıyla kıyaslandığında oldukça düşüktür. Bir başka deyişle, reaksiyon süresi ve süpürme gazı debisinin değiştirilmesi, toplam dönüşüm değerinde sıcaklığın değiştirilmesi ile elde edilen pozitif etkiden daha düşük etkiye sebep olacaktır.

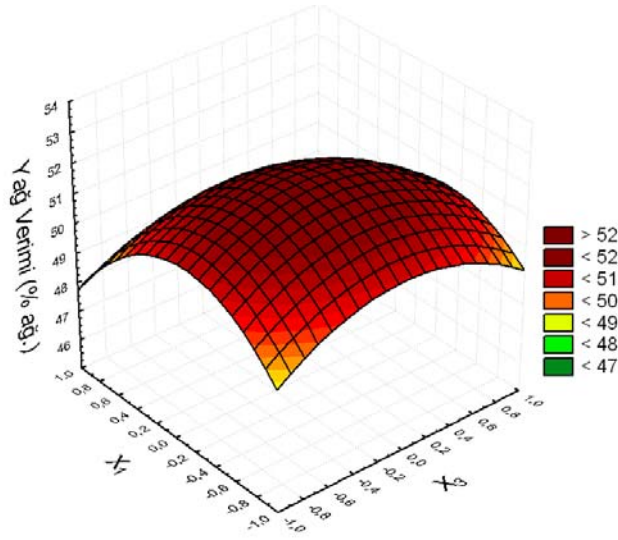
Toplam dönüşüm cevabını sıcaklık (x_1) ve süpürme gazı debisi (x_3) faktörleriyle ilişkilendiren STATISTICA [14] yazılımı ile oluşturulmuş cevap yüzeyi Şekil 2'de verilmektedir. Bu cevap yüzeylerinden çıkarılan sonuç, Siirt fıstığı kabuklarının piroliz dönüşümünün sıcaklık değişiminden oldukça fazla etkilendiği ve maksimum toplam dönüşüm değerine sıcaklık kodlanmış değerinin 0,6-1 (590-650°C) değerleri arasında ulaşıldığıdır. Bu bölge Şekil 2'de koyu kahverengi ile gösterilmektedir ve bu bölgede toplam dönüşüm %78'den yüksektir.

Sıvı ürün verimi modeli (Y_S) incelendiğinde ana etkilerin katsayılarının negatif değerler olması, sıcaklık (x_1), reaksiyon süresi (x_2) ve süpürme gazı debisinin (x_3) artırılmasının sıvı ürün veriminde düşüşe neden olacağını göstermektedir. Sıvı ürün verimi modelinde en büyük katsayı süpürme gazı debisinin katsayısıdır. Bu durum sıvı ürün veriminde en etkili faktörün süpürme gazı debisinin olduğunu göstermektedir. İkinci etkili faktör ise sıcaklıktır (x_1). Reaksiyon süresinin (x_2) katsayısı sıcaklık katsayısına yakın değerlerde olup, reaksiyon süresinin değişiminin sıvı ürün verimine etkisinin sıcaklığın değiştirilmesiyle gözlenen değişimlere yakın değerlerde olacağını ifade etmektedir.



Şekil 2. Toplam dönüşüm için cevap yüzeyi

Sıvı ürün verimini sıcaklık (x_1) ve süpürme gazı debisi (x_3) faktörleriyle ilişkilendiren STATISTICA yazılımı ile oluşturulmuş cevap yüzeyi Şekil 3'de verilmektedir. Bu cevap yüzeylerinden çıkarılan sonuç Siirt fıstığı kabuklarının sıvı ürün veriminin sıcaklık ve süpürme gazı debisinin değişiminden oldukça fazla etkilendiğidir. Maksimum sıvı ürün veriminin elde edilebileceği bölge her iki faktörün de çalışılan merkez değerlerinin etrafında kümelenmiştir ve sıcaklık için -0,2 ile 0,2 (470-530°C), süpürme gazı debisi içinse -0,4 ile 0,4 (170-350 ml/dk.) kodlanmış değerleri arasındadır. Koyu kahverengi ile belirtilen bu alanda sıvı ürün veriminin %52'den büyük olduğu görülmektedir.



Şekil 3. Sıvı ürün verimi için cevap yüzeyi

4. SONUÇ

Siirt fıstığı kabuklarının piroliz işlemi Box-Behnken ve 3ⁿ Faktöryel Tasarım yöntemleri uygulanarak gerçekleştirilmiş, toplam dönüşüm ve sıvı ürün verimleri modellenmiştir. Türetilen modeller istatistiksel yaklaşımla incelendiğinde, tüm model denklemlerinin %95 önem seviyesini sağladığı belirlenmiştir. Modellerin türetilmesinde kullanılmayan kontrol deneylerinde elde edilen sonuçlar, modellerden elde edilen sonuçlarla karşılaştırıldığında, ürün verimlerini en yüksek doğrulukla temsil eden modellerin 3ⁿ Faktöryel Tasarımdan elde edilen modeller olduğu görülmüştür. Bu modellerdeki katsayılar incelendiğinde, daha yüksek katsayılara sahip olan sıcaklık ve süpürme gazı debisinin reaksiyon süresine kıyasla piroliz ürün verimleri üzerindeki etkileri daha yüksek olan parametreler olduğu anlaşılmaktadır. Katsayıların pozitif ya da negatif olmasına dayanılarak, toplam dönüşümün sıcaklık, reaksiyon süresi ve süpürme gazı debisi arttıkça artacağı, sıvı ürün veriminin ise bu parametrelerin değerlerinin artırılması ile azalacağı belirlenmiştir. 3ⁿ Faktöryel Tasarım deneysel sonuçları kullanılarak toplam dönüşüm ve sıvı ürün verimi için çizilen cevap yüzey grafikleri, maksimum toplam dönüşüm değeri için 590-650°C reaksiyon sıcaklığı, maksimum sıvı ürün verimi içinse 470-530°C reaksiyon sıcaklığı ve 170-350 ml/dk. süpürme gazı debisi şartlarının sağlanması gerektiğini göstermektedir. Bu şartlar altında gözlenen toplam dönüşüm değeri ≈%78, sıvı ürün verimi ise ≈%52'dir.

5. SEMBOLLER

e	Deneysel hata
k	Faktör sayısı
kt	Kuru temel
MS	Ortalama kare
R	Korelasyon katsayısı
RS	Reaksiyon süresi
SGD	Süpürme gazı debisi
SK	Siirt fıstığı kabuğu
SS	Karelerin toplamı
T	Sıcaklık
Y_S	Siirt fıstığı kabukları için sıvı ürün verimi
Y_{TD}	Siirt fıstığı kabukları için toplam dönüşüm
ν	Serbestlik derecesi
Y	Cevap Yüzeyi
x_1	Sıcaklık için kodlanmış seviye değeri
x_2	Reaksiyon süresi için kodlanmış seviye değeri
x_3	Süpürme gazı debisi için kodlanmış seviye değeri
β_0	Polinom sabiti
β_i	Polinomun katsayıları
α	Önem seviyesi

REFERENCES / KAYNAKLAR

- [1] Mahlia, T.M.I., Abdulmuin, M.Z., Alamsyah, T.M.I. ve Mukhlisien, D., "An Alternative Energy Source from Palm Wastes Industry for Malaysia and Indonesia", *Energy Conversion and Management*, 42:2109-2118, 2001.
- [2] Özbay, N., Pütün, A.E., Uzun, B.B. ve Pütün, E., "Biocrude from biomass: pyrolysis of cottonseed cake", *Renewable Energy*, 24:615-625, 2001.
- [3] Chum, H.L. ve Overend, R.P., "Biomass and Renewable Fuels", *Fuel Processing Technology*, 71:187-195, 2001.

- [4] Komiya, H., Mitsumori, T., Yamaji, K. ve Yamada, K., "Assessment of Energy Systems by Using Biomass Plantation", *Fuel*, 80:707-715, 2001.
- [5] Bridgwater, A.V., Meier, D. ve Radlein, D., "An Overview of Fast Pyrolysis of Biomass", *Organic Geochemistry*, 30:1479-1493, 1999.
- [6] Ediger, V.Ş. ve Kentel, E., "Renewable Energy Potential as an Alternative to Fossil Fuels in Turkey", *Energy Conversion and Management*, 40:743-755, 1999.
- [7] Bridgwater, A.V. ve Peacocke, G.V.C., "Fast Pyrolysis Processes for Biomass", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 4:1-73, 2000.
- [8] Yorgun, S., Şensöz, S. ve Koçkar, Ö.M., "Characterization of the Pyrolysis Oil Produced in the Slow Pyrolysis of Sunflower-extracted Bagasse", *Biomass & Bioenergy*, 20:141-148, 2001.
- [9] Gratuito, M.K.B., Panyathanmaporn, T., Chumnanklang, R.-A., Sirinuntawittaya, N. ve Dutta, A., "Production of Activated Carbon from Coconut Shell: Optimization Using Response Surface Methodology", *Bioresource Technology*, 99:4887-4895, 2008.
- [10] He, R., Ye, X.P., English, B.C. ve Satrio, J.A., "Influence of Pyrolysis Condition on Switchgrass Bio-oil Yield and Physicochemical Properties", *Bioresource Technology*, 100:5305-5311, 2009.
- [11] Özyurt, İ., *Biyokütle Atık Madde Olarak Ayçiçeği Çekirdeği Kabuklarının Sıvılaştırılması ve Elde Edilen Ürünlerin Analizi*, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2006.
- [12] Zhuang, X.L., Zhang, H.X., Yang, J.Z. ve Qi, H.Y., "Preparation of Levoglucosan by Pyrolysis of Cellulose and Its Citric Acid Fermentation", *Bioresource Technology*, 79:63-66, 2001.
- [13] Design Expert Version 7.0.0, Stat-Ease.
- [14] Statistica Version 8.0, Statsoft.