

BÖLÜM I

LİGNOSELÜLOZİK VE ALGAL BİYOKÜTLENİN KATALİTİK PİROLİZİNDEN ELDE EDİLEN ÜRÜNLERİN İNCELENMESİ

*Investigation of Products Obtained from Catalytic Pyrolysis of
Lignocellulosic and Algal Biomass*

Ali ALAGÖZ¹ & Elif YAMAN ÇAMLİ² & Gamze GÜNDÜZ MERİÇ^{3*}

*¹Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi,
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Enerji
Sistemleri Mühendisliği Anabilim Dalı*

*²Doç. Dr., Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi,
Meslek Yüksekokulu, Alternatif Enerji
Kaynakları Teknolojisi Programı,
elif.yaman@bilecik.edu.tr, 0000-0002-1052-8779*

^{3}sorumlu yazarDoç. Dr., Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi,
Mühendislik Fakültesi,
Kimya Mühendisliği Bölümü,
gamze.gunduz@bilecik.edu.tr,
0000-0001-9487-4267*

1. Giriş

Yıllık küresel CO₂ emisyonlarının yüzyılın sonuna kadar ve 2050 gibi erken bir tarihte net sıfır veya net negatif olması talep edilmektedir (Tokimatsu vd., 2017). İklim değişikliğinin hafifletilmesine daha geniş bir perspektiften bakıldığında, küresel sıcaklık artışının boyutu, kümülatif CO₂ emisyonlarıyla doğru orantılıdır; buna göre, özellikle atmosfere fosil yakıt salınması gibi insan kaynaklı faaliyetlerden kaynaklanan herhangi bir ek CO₂

miktarı, gelecekteki ısınma miktarlarını artıracaktır (Lee vd., 2017; Lin vd., 2018). Bu nedenlerden dolayı, net sıfır emisyonu ulaşılmak, enerji politikaları ve küresel emisyon politikaları için açık ve mutlak bir hedeftir (DeAngelo vd., 2021; Messina vd., 2022). Bu hedefe ulaşmada hayati önem taşıyan unsurlar; enerji sistemlerinde acil ve kapsamlı bir devrim niteliğinde olan dönüşüm prosesleriyle birlikte, kömür, petrol ve doğal gaz gibi geleneksel enerji kaynaklarının kullanımındaki önemli düşüş, kaynak yönetimi ve dönüşüm verimliliğinde önemli iyileştirmeler ve karbon yönetimidir (Sachs vd., 2016; Ryu vd., 2020). Şimdiye kadar, karbon yakalama ve depolama ile biyoenerji (BECCS) (García-Freites vd., 2021; Yuan vd., 2021) ve ormancılık, net sıfır emisyon hedefleri için iki önde gelen yaklaşım olmuştur (Kemper, 2015). BECCS, piroliz veya biyokütle eş-yakımı gibi biyokütle enerjisi dönüşüm süreçleri sırasında CO₂ 'nin tutulmasını içeren bir teknolojidir (Lee vd., 2022). Sistem, CO₂ yakalama işlemi sırasında oluşan atık ısıyı yoğunlaşmış suyu ısıtmak için kullanarak sıfır karbon emisyonuna ulaşır ve sürdürülebilir ve çevre dostu bir çözüm sunar (Xue vd., 2022). Karbon yakalama teknolojisi olmasa bile, biyoenerji net sıfır emisyonda hala önemli bir rol oynamaktadır (Aniza vd., 2022; Chen vd., 2023). Biyokütle pirolizi, biyo-yağ, biyokömür ve biyo-sentez gazı üretmek için endüstriyel kömürle çalışan kazanlara ve fosil yakıt kaynaklarına bir alternatiftir (Yang vd., 2016; Cha vd., 2016).

Piroliz işlemi, biyokütle hammaddesinin inert bir atmosferde (N₂, Ar, He, Ne, Xe, Rn, Kr ve CO₂) termal olarak biyo-yağ, biyokömür ve biyo-sentez gazına dönüştürülmesiyle gerçekleşir (Aniza vd., 2021). Biyokütle piroliz tekniği, net sıfır emisyon hedefleri için geleneksel enerji üretim yöntemlerine göre avantajlar sunar. Avantajları arasında karbon tutulması, yenilenebilir enerji üretimi, atık azaltımı ve karbon negatifliğine ulaşma potansiyeli bulunur. Ayrıca, biyokütle pirolizi, önceden var olan altyapıda önemli değişiklikler yapılmadan doğrudan kullanılabilme ek avantajına sahiptir. Gelişmiş piroliz biçimleri, termal süreçleri iyileştirerek üretim süresini önemli ölçüde kısaltmış ve üretilen kirleticiler de emisyonlardan önce ayrılıp saflaştırılabilmektedir. Bu yeni ve geliştirilen teknikler, biyokütle hammaddelerinin uyarlanabilirliğini iyileştirmede başarılı olmuş, ayrıca çevre üzerindeki olumsuz etkileri en aza indirerek enerji dönüşüm verimliliğini artırmaya da yardımcı olmuştur.

Biyokütle hammaddelerinin pirolizatlarının endüstriyel kullanıma uygun olup olmadığı, esas olarak safsızlıkların varlığı, termal kararlılık, aşındırıcılık, reaktivite ve oksijenli bileşiklerin yüzdesi gibi birçok faktörle belirlenen kalitelerine bağlıdır. Şu anda, fosil yakıtların piroliz türevi biyoyakıt ile

değiştirilmesinin sınırlamaları, yüksek su içeriği (%15-30), düşük pH değerleri (%2-3) ve yüksek oksijen içeriği (%35-40) ile belirlenir (Yıldız vd., 2015). Genellikle, reaktif oksijenli bileşiklerin daha yüksek içeriği, biyo-yagın daha düşük bir ısıtma değerine ve yüksek moleküler türlerin oluşumuna neden olarak yakıt viskozitesinin artmasına, faz ayrılmasına ve tıkanmaya yol açar (Mochizuki vd., 2013; Lup vd., 2017). Ayrıca, biyokütle pirolizi, esterler, ketonlar, aldehytler, asitler vb. içeren kararsız ve heterojen bir karışım olan ürününün çeşitliliği ve karmaşıklığı nedeniyle zorluk yaşamaktadır. İşte bu noktada analitik piroliz devreye girer ve pirolizatların kimlikleri keşfedilebilir. Analitik piroliz, biyokütle ve bileşenlerinin ayrışma yolunu anlamak için de kullanılabilir (Akalın vd., 2014).

Gaz kromatografisi ve kütle spektrometrisi (Py-GC/MS) ile birleştirilmiş piroliz, karmaşık biyokütle, makromoleküler maddeler ve heterojen malzemelerin doğrudan analizi için köklü ve güvenilir bir yöntemdir (Chen vd., 2018; Gan vd., 2020). Bu analitik yaklaşım, biyokütlenin uçucu ve yarı uçucu bileşenleri serbest bırakan kontrollü sıcaklık programına tabi tutulmasını içerir. GC/MS daha sonra bu bileşenleri kütle spektrumlarına göre tanımlar. Py-GC/MS, biyokütle ayrışma ürünlerinin analizinde yaygın olarak kullanılır ve bileşik tanımlama için sürekli gelişen bir veritabanından yararlanır. Biyokütle pirolizinden elde edilen sıvı ürünler olan biyoyağlar, çeşitli organik bileşikler içeren karmaşık karışımlardır. Biyoyağların özgül bileşimi, kaynak materyal ve piroliz koşulları (örneğin sıcaklık, ısıtma hızı ve katalizör kullanımı) gibi faktörlere bağlı olarak değişmekle birlikte, bunlar ağırlıklı olarak fenoller, aldehytler, ketonlar, asitler ve esterler dahil olmak üzere oksijenli hidrokarbonlardan oluşur (Mariyam vd., 2022). Py-GC/MS aracılığıyla, biyokütleden türetilen bu bileşiklerin oluşumu tanımlanabilir ve karakterize edilebilir. Py-GC/MS analizi, biyoenerji ve biyoyakıtların potansiyeli hakkında değerli bilgiler sağladığından, döngüsel biyoekonomi ilkeleriyle uyumludur. Py-GC/MS aracılığıyla biyokütlenin termal ayrışmasının anlaşılmasıyla, hammadde ve ürün karakterizasyonu, piroliz prosesi optimizasyonu, proses izleme ve kalite kontrolü ile ürün geliştirme ve değerlendirme gibi birçok hayati görev aynı anda gerçekleştirilebilir (Aniza vd., 2023; De Falco vd., 2023).

Pirolizatların kalitesini artırmak ve katma değerli ürünler üretmek için birçok piroliz yöntemi geliştirilmiştir. Katalizörsüz tek bir hammaddeyi pirolizleyen geleneksel pirolizin yanı sıra, ko-proliz, katalitik piroliz ve katalitik ko-proliz de mümkündür. Birden fazla hammadde veya katalizör kullanılarak farklı reaksiyon yolları, benzersiz veya geliştirilmiş ürünlere yol açabilir (Gouws

vd., 2021; Mariyam vd., 2023). Hammaddeler arasında sinerjik etkiler de meydana gelerek ürün verimlerini ve benzersiz ürün oluşumlarını artırır (Ansari vd., 2021; Burra vd., 2018). Ayrıca, ürün bileşimi, hammadde karışımlarının oranı veya katalizör özellikleri ayarlanarak özelleştirilebilir. Bu farklı piroliz yöntemleri, katkı maddelerinin etkilerini ve iyileştirme derecesini anlamak ve üretilen ürünleri belirlemek için numuneyi Py-GC/MS analizine tabi tutarak en iyi şekilde anlaşılabilir.

2. Py-GC/MS Kullanılarak Biyokütlenin Analitik Pirolizinin Temelleri

2.1. *Biyokütle pirolizi*

Piroliz, oksijenin yokluğunda biyokütlenin termal bozunması olup, sürdürülebilir yakıtlar olarak kullanılabilen biyo-yag, biyokömür ve biyo-sentez gazı üretimiyle sonuçlanır (Truong vd., 2023). Hammadde, 300 ila 800 °C arasında değişen sıcaklıklarda azot veya argon gibi inert bir atmosfere yerleştirilir. Geleneksel pirolizin yanı sıra, ürün kalitesini iyileştirmek veya belirli özelliklere sahip katma değerli ürünleri teşvik etmek için eş piroliz ve katalitik piroliz gibi diğer yaklaşımlar da gerçekleştirilir. Bu piroliz metodları Şekil 1’de özetlenmiştir. Tek bir hammadde kullanılarak yapılan piroliz yerine, eş piroliz, iki veya daha fazla türde biyokütleyi birleştirerek bir ürün karışımı üretir. Farklı hammaddeler, eş piroliz sırasında sinerjik veya rekabetçi etkiler gibi etkileşime girer (Tang vd., 2016). Farklı biyokütle malzemeleri arasındaki sinerji, tek tek hammaddelerin piroliziyle üretilenlere kıyasla gelişmiş ürün özellikleri sağlar (Nardella vd., 2022). Rekabetçi etki için, belirli hammaddeler piroliz sırasında mevcut termal enerji ve reaktanlar için rekabet eder ve bu da belirli ürünlerin daha düşük verimle üretilmesine veya özelliklerinde değişikliklere neden olur. Eş piroliz sırasında ürün özelliklerini değiştirmek için başka kimyasal veya faz reaksiyonları da meydana gelebilir.

Katalitik piroliz, istenen kimyasal reaksiyonları desteklemek ve belirli ürünlerin verimini artırmak için biyokütleyle bir veya daha fazla katalizör türü eklemeyi içerir. Bir katalizör, reaksiyonların geçiş durumlarını değiştirerek aktivasyon enerjisini düşürür veya reaksiyon mekanizmalarını diğer yollara yönlendirir. Pirolizde kullanılan bazı yaygın katalizörler arasında zeolitler, metal oksitler veya alkali metaller bulunur (Lu vd., 2007). Piroliz sırasında hammaddeye katalizör eklemenin amaçları ve etkileri, kullanılan katalizör türüne bağlı olarak değişebilir (Mullen vd., 2010). Genellikle katalizörler, sentez gazı verimini ve biyo-yag kalitesini artırmak, kömürleşmeyi azaltmak

veya katma değerli ürünler elde etmek için istenen reaksiyonları ve seçiciliği desteklemek için eklenir. Katalizör eklemenin diğer faydaları arasında piroliz sırasında enerji gereksinimlerinin azaltılması veya üretilen biyo-yagdaki safsızlık konsantrasyonunun azaltılması yer alır. Örneğin, zeolitler biyokütlenin çatlamasını, dehidratasyonunu ve dekarbonilasyonunu destekleyerek biyo-yag veriminin artmasına neden olur (Margellou vd., 2021). Demir oksit, kalsiyum oksit, nikel oksit ve magnezyum oksit gibi metal oksitler, karmaşık moleküllerin çatlamasını teşvik ederek daha iyi biyo-yag verimi ve kalitesiyle sonuçlanır (Yoshioka vd., 2005; Chong vd., 2019).

Ko-piroliz ve katalitik pirolizin yanı sıra, her iki işlemin de katalitik ko-pirolizde birleştirilmesi de mümkündür; bu işlem sırasında birden fazla hammadde, bir veya daha fazla katalizör türüyle birlikte pirolize edilir. Seçilen hammaddeye veya katalizörlere bağlı olarak, katalitik ko-piroliz, geleneksel veya katalitik pirolizde bulunmayan yeni kimyasal türlerin veya ara maddelerin oluşumunu teşvik edebilir. Ancak seçicilik sınırlı olabilir ve tatmin edici olmayan dönüşümler de teşvik edilebilir. Dahası, katkı maddelerinin ve reaksiyon yollarının sayısındaki artış nedeniyle, piroliz mekanizmalarını ve reaktif ara maddeleri anlamak daha zor ve karmaşık hale gelecektir (Hemberger vd., 2017; Cheah vd., 2016). Bu mekanizmaları ve ara maddeleri belirlemek, birçok aracın bir kombinasyonunu ve izole bileşiklerin moleküler düzeyde derinlemesine incelenmesini gerektirebilir (Bodi vd., 2013).



Şekil 1. Piroliz türlerinin karakteristik özellikleri

2.2. Py-GC/MS sistemi

Py-GC/MS sistemi, bir GC/MS'nin üzerinde, pirolize edilmiş ürünleri GC/MS'ye besleyen enjektör portuna doğrudan bağlı bir pirolizöre sahiptir.

Pirolizör, ısı uygulamasıyla kimyasal bağları kopararak organik maddelerin daha küçük moleküllere parçalanmasına yardımcı olur. Bu teknik, biyokütle, plastikler ve kauçuk gibi karmaşık polimer analizleri için özellikle yararlıdır. Buna karşılık, geleneksel GC/MS, tek tek bileşenleri ayırmanın zorluğu nedeniyle etkili olmayabilir (Kusch, 2012). Numune pirolize edildikten sonra, uçucu maddeler inert bir gazla kolona taşınır ve burada ayrılırlar. GC, bileşikler sabit bir faza olan içsel eğilimlerini kullanarak ayırır. Tek tek bileşikler kütle spektrometresi kullanılarak tanımlanır. Kütle spektrometresi, bileşiklerin iyonlarını tespit eder ve miktarını belirler ve elde edilen kütle spektrumları daha sonra numunede bulunan bileşikler tanımlamak için bir kütle spektral kütüphanesiyle karşılaştırılır.

Çevrimdışı piroliz, pirolizörün doğrudan GC/MS'ye bağlı olmadığı durumlarda da mevcuttur. Bu tür bir uygulama sırasında piroliz, ürünlerin farklı analitik araçlar kullanılarak analiz edilmesine olanak tanıyan özel bir piroliz ünitesi kullanılarak ayrı olarak gerçekleştirilir (Fabbri vd., 2020). Ürünler daha sonra GC/MS'ye beslenir. Çevrimdışı piroliz yaklaşımı, özellikle karmaşık ve heterojen numunelerin analizinde faydalıdır ve pirolizatlar hakkında daha fazla bilgi sağlar. Py-GC/MS için çeşitli pirolizör tipleri kullanılabilir. En çok kullanılan pirolizörlerden bazıları mikro fırın, Curie Noktası ve dirençli ısıtmalı filamenttir (Wampler, 1999). Mikro fırın sisteminde, fırın belirlenen sıcaklığa önceden ısıtıldıktan sonra numune bir şırınga veya piston ile piroliz odasına enjekte edilir. Mikro fırınların önemli bir dezavantajı, diğer pirolizörlere göre daha yavaş ısıtma hızlarıdır ve bu da sabit bir ısıtma hızını korumayı zorlaştırır. Ek olarak, mikro fırın sistemi, diğer pirolizörlerin sıcaklık programlama kabiliyetinden yoksundur ve bu da analizler için çok yönlülüğünü sınırlar (Fischer vd., 2019). Bir diğer potansiyel dezavantaj ise, çalıştırmalar arasında ek soğutmanın olmamasıdır ve bu durum sistemin tekrarlanabilirliğini ve kararlılığını etkileyebilir.

3. Farklı Piroliz Tekniklerinin Ürünleri

3.1. Tek hammadde pirolizi

Lignoselülozik ve algal biyokütle, umut verici biyoyakıt kaynakları olarak kapsamlı bir şekilde araştırılmıştır. Her ikisi de biyokütle olarak kabul edilmelerine rağmen, kimyasal bileşimleri ve genel özellikleri önemli ölçüde farklılık gösterebilir. Önceki çalışmaların çoğu, lignoselülozik biyokütlenin çoğunlukla hemiselüloz, selüloz ve lignin içerdiği konusunda hemfikiridir

(Chen vd., 2019); algal biyokütle ise protein, lipit ve karbonhidrat içerir (Chen vd., 2022). Hammaddelerin piroliz yoluyla termal ayrışması sırasında oluşan ürünler, Py-GC/MS kullanılarak ayrılabilir ve tanımlanabilir (Şekil 1). Bu, bozunma yollarının ve ürünlerin kökenlerinin anlaşılmasını kolaylaştırabilir. Hammadde bileşenlerinin oluşumunu ve bozunmasını daha iyi gözlemlemek için farklı piroliz sıcaklıkları, kalış süreleri ve ön işlem koşulları değiştirilebilir.

3.2. *Lignoselülozik biyokütle*

Lignoselülozik biyokütle için, Py-GC/MS kullanılarak çok çeşitli hammaddeler araştırılmıştır. Odunsu biyokütle için, kavak ağacı talaşı 600 °C'de Py GC/MS kullanılarak piroliz edilmiştir. Piroliz sırasında oluşan baskın uçucu bileşikler arasında karboniller (aldehitler ve ketonlar) ile fenoller, furanlar, benzenler ve asitler yer almaktadır (Gu vd., 2013). Farklı odunsu biyokütle türlerinin piroliz ürünleri de Py-GC/MS kullanılarak karşılaştırılabilir. Py-GC/MS, altı Macaranga ağacı türünü karşılaştırmış ve *M. gigantea*'nın en yüksek biyo-yağ verimine sahip olduğu belirlenmiştir (Subagyo vd., 2021). Odunsu veya otsu olmayan biyokütle için, genotiple ilgili varyasyonun ve hasat zamanının hücre duvarı bileşimi ve potansiyel piroliz ürünleri üzerindeki etkisini araştırmak amacıyla çeşitli *Miscanthus* türleri ve genotipleri üzerinde Py-GC/MS analizi gerçekleştirilmiştir (Hodgson vd., 2011). Belirlenen bileşikler arasında asitler, esterler, ketonlar ve furanlar yer almaktadır. Genel olarak, hasat zamanı, pirolizatlar açısından *Miscanthus* genotip varyasyonuna kıyasla daha az etkiye sahiptir ve genotip, piroliz sırasında farklı holoselüloz bileşiklerinin üretimini etkilemiştir. Sonuçlar, yaygın olarak yetiştirilen *Miscanthus x giganteus* dışındaki *Miscanthus* genotiplerinin, yakıt ve kimyasalların biyolojik olarak rafine edilmesi için umut verici bir potansiyele sahip olduğunu göstermiştir.

Hammadde türünün yanı sıra, piroliz sıcaklığı da farklı uygulamalar için uygun özelliklere sahip, belirli gelişmiş ürünleri üretmek için sıcaklık aralığını belirlemek ve optimize etmek amacıyla değiştirilebilir. Kumar Mishra (Mishra, 2022), üç farklı piroliz sıcaklığı kullanarak analizler gerçekleştirmiştir: 450, 550 ve 650 °C. Py-GC/MS sonuçlarına göre, hidrokarbonlar artarken (%6,49-11,54) oksijen içeren ürünler sıcaklığın artmasıyla azalmıştır (%24,17-17,27). Benzer şekilde, *Mesua Ferrea L.* üç farklı sıcaklıkta pirolizi gerçekleştirmiştir: 400, 500 ve 600 °C, pirolizat bileşimleri incelenmiştir (Komandur vd., 2022). Sıcaklığın artmasıyla, düşük karbon sayılı alkenlerin (C4-C10) ve C15-C20 karbon bileşiklerinin dağılımı büyük ölçüde artarken oksijenatların dağılımı azalmıştır. Farklı hammaddeler ve piroliz sırasında gelişen ürünlerdeki varyansları da

Py-GC/MS kullanılarak karşılaştırılabilir. Volli, Gollakota ve Shu (Volli vd., 2021), farklı lignoselülozik biyokütle ve tarımsal atıklar arasındaki bozunma ürünlerindeki benzerlikleri ve farklılıkları anlamak için selüloz, lignin, talaş ve pirinç kabuğu ve şeker kamışı bagası gibi birçok farklı tarımsal kalıntı üzerinde analizler gerçekleştirmiştir. Sonuçlardan, her bir hammaddenin karakteristik olarak bağımlı piroliz ürün grupları belirlenebilmiş ve bu nedenle ticari olarak değerli ürünlerin oluşumu için koşullar tanımlanabilmiştir. Clemente-Castro, Palma, Ruiz-Montoya, Gir'aldez ve Díaz (Clemente-Castro vd., 2022) ayrıca 300 ile 360 °C arasında pirolize edildiğinde dört farklı baklagil türünün, yani *L. leucocephala*, *C. proliferus*, *P. alba* ve *S. sesban*'ın ürünlerini araştırmışlardır. Türler arasındaki farklılıklar, karakteristik selüloz ve hemiselüloz bozunma pikleri belirlenerek ve pirolizatlar karşılaştırılarak tespit edilmiştir.

3.3. Algal Biyokütle

Algal biyokütleleri, yüksek lipid içerikleri nedeniyle umut vadeden bir enerji üretimi kaynağı olarak ortaya çıkmıştır ve transesterifikasyon yoluyla biyodizele dönüştürülebilmektedir. Her bir bileşenin bileşimi, mikroalg ve makroalg dahil olmak üzere alg türüne bağlıdır. Birçok çalışmada, ayrışma yollarını ve katma değerli bileşik oluşumlarını belirlemeye yardımcı olan algal biyokütlesini analiz etmek için Py-GC/MS kullanılmıştır. Makroalglerin yakıt kaynağı olarak yaşayabilirliğinin değerlendirilmesi, bir çalışmada beş makroalg türü üzerinde Py-GC/MS kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Ross vd., 2008). Karşılaştırma amacıyla çeşitli karasal biyokütle türleri de analiz edilmiştir. Sonuçlar, karasal biyokütlenin aksine, makroalglerin lignin eksikliği nedeniyle daha düşük fenolik bileşik seviyeleri sergilediğini göstermiştir. Makroalgler ayrıca, emisyonlarda sorun yaratabilecek önemli ölçüde daha fazla azot içeren bileşik içermektedir. Ancak, makroalglerin karbonhidrat içerikleri selülozdan elde edilenlere benzer ancak farklı bileşikler üretmiştir. Mikroalglere gelince, *S. platensis*, *T. obliquus* ve *C. vulgaris* olmak üzere üç farklı tür Py-GC/MS kullanılarak araştırılmıştır (Kong vd., 2022). Sonuçlar, *S. platensis*'in daha yüksek oranda amin, amid ve diğer azot içeren bileşiklere sahip olduğunu göstermiştir. Öte yandan, *T. obliquus* ve *C. vulgaris*'ten üretilen hidrokarbonlar biraz daha yüksek lipid içeriklerine sahiptir. Bu mikroalg türlerinin biyoyakıt üretimi için mükemmel olduğu ve bunlardan değerli azot içeren heterosiklik bileşiklerin çıkarılabileceği sonucuna varılmıştır.

Ön işlemin algal biyokütlesi artışına etkisi Py-GC/MS kullanılarak da değerlendirilebilir. Anaerobik sindirim ve demineralizasyon gibi teknikler,

hedeflenen uçucu madde verimlerini artırmak için geliştirilir ve tekniklerin etkinliği, işlenmiş ve işlenmemiş hammaddelerin karşılaştırılmasıyla doğrulanır. İki mikroalg türü olan *Nannochloropsis gaditana* ve *Scenedesmus almeriensis*, ultrasonik işlem, su yıkama ve (in)organik asit liçi kullanılarak demineralize edilmiştir (Niu vd., 2022). Bu tekniklerin çoğu, alg türlerinde doğal olarak bulunan katalitik alkali ve toprak alkali metallerin baskılanması etrafında dönmektedir. Analize göre, *Nannochloropsis gaditana*'nın hidrokarbon dağılımı, HCl liçinden sonra %25,5'ten %32,1'e yükselmiştir. Benzer şekilde, *Scenedesmus almeriensis*'in hidrokarbon dağılımı %16,1'den %22,4'e yükselmiştir. Anaerobik sindirimin *Sargassum* pirolizatları üzerindeki etkisi de araştırılmıştır (Wang vd., 2022). Bu işlem, pirolizden önce fonksiyonel grupların ve gazların salınımını desteklemiş ve bu da pirolizatlardaki N bileşikleri ve hidrokarbonların göreceli olarak artmasına ve O bileşiklerinin azalmasına yol açmıştır.

3.4. Tek Hammaddeli Katalitik Piroliz

Piroliz sırasında belirli ürün verimlerini etkilemek için çeşitli katalizör türleri eklenir. Py-GC/MS analizi kullanılarak yapılan araştırmalar, öncelikle farklı katalizörlerin kömür ve biyo-yağ verimleri ile hidrokarbonlar, fenoller, aromatikler ve asitler gibi belirli bileşik grupları üzerindeki etkisini gözlemlemeye odaklanır. Sadece katalizör türü değil, aynı zamanda katalizörlerin özellikleri (örneğin partikül boyutu, gözenek boyutu, bileşik bileşimi vb.) de pirolizi olumlu veya olumsuz etkileyebilir. Ayrıca, birden fazla katalizör türünün karışımları da kullanılabilir ve farklı katalizör karışım oranları çok farklı sonuçlar verebilir. Seçilen makalelerde gerçekleştirilen analizlerin başlıca pirolizatları, katalizörleri ve piroliz koşulları çalışılmıştır. Katalizör olarak potasyumun, piroliz sırasında katalitik parçalanmaya ve biyokütle ayrışmasının hızlanmasına yardımcı olduğu bilinmektedir. Py-GC/MS kullanılarak, potasyum ilavesinin etkisi, bileşimdeki değişikliklerin ortaya çıkarılmasıyla anlaşılabilir. Bir çalışmada, lignoselülozik biyokütlenin hücre-kuyu bileşenleri (örneğin, hemiselülozlar, selüloz ve lignin) ve model bileşikler (levoglukozan ve klorojenik asit), 500 °C'de Py-GC/MS kullanılarak incelenmiştir (Nowakowski vd., 2008). Katalitik etkileri anlamak için potasyumlu ve potasyumsuz numuneler ayrı ayrı değerlendirilmiştir. Sonuçlar, ürün dağılımı üzerindeki etkilerin ham biyokütle malzemesinin türüne göre değişmesine rağmen, kömürleşme veriminin her malzeme için arttığını göstermiştir. Benzer şekilde, lignoselülozik hücre kuyusu bileşenleri, SBA-

15, Pt/SBA-15, AlSBA-15 ve Pt/AlSBA-15 dahil olmak üzere Santa Barbara Amorf-15 (SBA-15) katalizörleri kullanılarak test edilmiştir (Jeon vd., 2013). Bu dört katalizör arasında, Al/SBA-15 ve Pt/AlSBA-15, SBA-15 ve Pt/SBA-15'e kıyasla üstün katalitik performans sergilemiş ve Pt/AlSBA-15 en yüksek değerli furan ve aromatik verimlerini göstermiştir. Selüloz pirolizi sırasında, katalizörler levoglukoza'nın değerli furan ve aromatlara dönüşürülmesine yardımcı olmuştur. Alternatif olarak, hemiselüloz pirolizi furan, etanol ve aromatik verimlerini artırmıştır. Lignin pirolizi sırasında, karbonil grubu içeriğini azaltırken fenolik üretimi artırmıştır. Py-GC/MS analizi, farklı katalizör türlerinin, yani bir zeolit katalizörü olan Zeolit Socony Mobil-5'in (ZSM-5), iki farklı alüminosilikat mezogözenekli katalizörün (Al-MCM-41 ve Al-MSU-F) ve bir alümina stabilize seryum katalizörünün (MI-575) manyok köksapının hızlı pirolizi üzerindeki etkisini araştırmak için kullanılmıştır (Pattiya vd., 2008). Çalışmada, aromatik hidrokarbonlar, fenoller, lignin bileşikleri, karboniller, metanol ve asetik asidin bağlı konsantrasyonları üzerindeki katalitik etkiler incelenmiştir. Sonuçlar, tüm katalizörlerin aromatik hidrokarbon üretimini artırdığını, oksijenli lignin bileşiklerinin ise aynı anda azaldığını ortaya koymuştur. Bu dört katalizör arasında, güçlü asidik bölgeleri ve daha uygun şekil seçiciliği sayesinde en yüksek aromatik hidrokarbon ve hafif fenolik bileşik verimine sahip olan ZSM-5 en etkili katalizör olmuştur.

Zeolitler, biyokütle pirolizinde en çok kullanılan katalizörler arasındadır. Zeolitler için, katalizör gözenek yapısı, partikül boyutu ve Si/Al oranları, özellikle de asitliği ve katalitik aktiviteyi etkileyen Si/Al oranı, en çok dikkate alınan faktörlerden bazılarıdır. Daha yüksek Si/Al oranları daha düşük asitliğe yol açar. Si/Al oranının ayarlanması, katalizörün asiditesinin belirli reaksiyonları ve istenen ürün oluşumunu destekleyecek şekilde ayarlanmasını sağlar. Bir çalışmada, y-zeolit (8-9), mordenit (15-17) ve ZSM-5 (30-40) dahil olmak üzere farklı Si/Al oranlarına sahip zeolit katalizörlerinin soda ligninin pirolizi üzerindeki etkisi, Py-GC/MS kullanılarak 500°C ile 900°C arasında incelenmiştir (Kumar vd., 2019). Sonuçlar, y-zeolitin daha yüksek asitliği ve gözenek boyutunun, en yüksek aromatik dimer verimine yol açtığını göstermiştir. Daha yeni katalizör türleri de denenmiştir. Bir durumda, levoglukoza verimini artırmak için üç Nb bileşiği içeren beş tür biyokütle kullanılarak Nb bileşiklerinin katalitik etkileri değerlendirilmiştir (David vd., 2021). Seçilen hammaddeler ve katalizörler arasında, niyobyum oksalat katalizli şeker kamışı bagası %640 ile en yüksek levoglukoza artışına sahiptir.

3.5. Ko-piroliz

Tek tek hammaddelerin pirolizatlarının yanı sıra, ko-piroliz ürünleri de Py-GC/MS kullanılarak incelenebilir (Şekil 1). İki veya daha fazla biyokütle türü arasındaki çeşitli etkileşimler, ko-piroliz sırasında üretilen benzersiz ürünlerle gözlemlenebilir. Bazı makaleler, ko-piroliz sırasında küldeki inorganik elementler ile lignoselülozik bileşenlerin organik bileşikler arasında katalitik etkilerin mevcut olduğunu ve bu etkilerin belirli ürünlerin üretimini desteklediğini iddia etmektedir (Peng vd., 2015).

Ek olarak, ko-pirolize edilmiş hammaddelerin farklı uçucu madde bileşimleri, salınan uçucu bileşenler veya kömür arasında etkileşimlere neden olabilir ve bu da termal bozunma yollarını, reaktif ara ürünlerin oluşumunu ve nihai ürün dağılımını etkiler (Bielecki vd., 2023). Ayrıca, eş-pirolizin dehidratasyon, dekarboksilasyon ve metoksi gruplarının yeniden yapılandırılması ve uzun zincirli karbon bağlanması gibi önemli piroliz reaksiyon mekanizmalarını etkileme açısından sinerjik etkiler üretebileceği sonucuna varılmıştır (Wang vd., 2017). Eş-piroliz için, harmanlanmış ürünlerin türü ve oranı genellikle ürün dağılımını ve kalitesini etkileyen çok etkili faktörlerdir (Gouws vd., 2021). Farklı biyokütle hammaddeleri arasında eş-piroliz için bazı çalışmalar yürütülmüştür. Bir araştırma makalesinde, hurma çekirdekleri, kahve atıkları ve inek gübresi gibi çeşitli biyokütle atıklarının harmanlanmasının biyoyağ bileşimi üzerindeki etkisi incelenmiştir (Mariyam vd., 2022). Py-GC/MS analizi, tekli, ikili ve üçlü atık karışımları üzerinde gerçekleştirilmiştir. Üçlü karışımların biyo-yag bileşimi tekil hammadde muadilleriyle karşılaştırıldığında, aminler ve aldehytler %2'den daha düşük pik alanına düşürülmüştür. Ayrıca, eş-pirolizin asit ve keton içeriklerini iyileştirdiği (%32-44 pik alanı) bulunmuştur. Hammaddeler ve atıklar arasında eş-piroliz, ürün iyileştirmelerini ve seçiciliğini destekleyen bir atık azaltma çözümü olarak da önerilmiştir. Farklı kanalizasyon çamuru ve bagas oranlarının eş-pirolizi araştırılmıştır (Lin vd., 2017). Çamur külü, SiO₂ ve Al₂O₃ içererek C7P (> 7 karbon atomlu bileşikler) oluşumunu teşvik ederken, asetik asit, C7 (≤ 7 karbon atomlu bileşikler) ve furfural oluşumunu engellemiştir. Daha yüksek karbon zincirlerine sahip bileşikler (C7P), kanalizasyon çamuru ilavesinin artırılmasıyla desteklenmiştir. Alg (Enteromorpha) ve lignoselülozik (pirinç kabuğu) biyokütlesi arasında eş piroliz de denenmiştir (Xu vd., 2019) ve pirinç kabuğu eklemenin biyoyağ verimini %30,95'ten %34,12'ye çıkardığı bildirilmiştir. Reaksiyon yolları için, ikincil bir reaksiyonun furanları ve sakkaritleri azaltırken karboksilik asit ve hidrokarbon içeriğini artırdığı sonucuna varılmıştır.

3.6. Katalitik Ko-piroliz

Ko-piroliz ve katalitik pirolizin yanı sıra, katalitik ko-piroliz, katalizörlerin varlığında birden fazla hammaddenin piroliziyle de mümkündür. Belirli katalizörlerin eklenmesiyle, ko-pirolizin sonucu olarak ortaya çıkan olumlu etkiler daha da artırılabilir. Hammadde karışım oranlarının yanı sıra, katalizör karışım oranları ve katalizör-hammadde karışım oranları da dikkate alınarak, istenen ürünlerin üretimini optimize etmek için çeşitli ortamlar oluşturulur. Reaksiyon yollarının belirlenmesi bazen zor olsa da, katalitik ko-piroliz genellikle istenen ürünlerin seçiciliğini, verimini ve kalitesini olumlu yönde etkileyen sinerjik etkilere yol açar. Zeolit bazlı katalizörlerin genellikle oksijenli bileşikler önemli ölçüde azalttığı ve tespit edilen ürünlerde monosiklik ve aromatik hidrokarbonların seçiciliğini artırdığı bulunmuştur. Eş pirolizin ve eklenen katalizörlerin etkisi, farklı çinko modifiyeli zeolitler üzerinde yağlı çamur ve ceviz kabuklarında ayrı ayrı değerlendirilmiştir (Li vd., 2023). İki hammadde arasındaki sinerjik etki nedeniyle, ko-piroliz sırasında birçok hidrokarbon üretilmiştir. Farklı yağlı çamur ve ceviz kabuğu karışım oranları da test edilmiş ve eş piroliz sırasında sinerjik etki, %25 yağlı çamur ve %75 ceviz kabuğu kullanıldığında en belirgin hale gelmiştir. Kullanılan zeolitler arasında Zn-ZSM-5/25, daha yüksek Si/Al oranlarına sahip diğer Zn modifiyeli zeolitlerle karşılaştırıldığında, aktivasyon enerjisini düşürmede, piroliz hızlarını artırmada ve aromatik hidrokarbon üretimini iyileştirmede daha iyi performans göstermiştir.

Tek bir hammadde katalitik pirolizinde olduğu gibi, katalitik ko-piroliz için birden fazla katalizör kullanılabilir (Şekil 1). Pirinç kabuğu ve deniz yosunu *Enteromorpha clathrata*, biyo-yag kalitesini iyileştirmek için ZSM-5, MCM-41 ve her iki katalizörün bir karışımı ile katalize edilmiştir (Uzoejinwa vd., 2022). Her üç katalizör türünün de oksijenli bileşikler azalttığı bulunmuştur. Biyo-yagda bulunan monosiklik aromatik hidrokarbonlar da iyileştirilmiştir. Sonuçlar, MCM-41'in bozunma reaksiyonlarının aktivasyon enerjilerini azaltarak ZSM-5'ten daha iyi bir iyileştirme etkisine sahip olduğunu göstermiştir. Dahası, her iki katalizörün bir karışımının, tek tek katalizörlerden daha iyi bir etkiye sahip olduğu bulunmuştur. Başka bir çalışmada NiO ve MoO₃ birleştirilmiş ve metal oksit karışımı ZSM-5 ile modifiye edilmiştir. NiO ve MoO₃, fenol, keton ve furan oluşumunu desteklerken, zeolit aldehit üretimini iyileştirmiştir (Morni vd., 2021). Daha da önemlisi, istenmeyen polisiklik aromatik hidrokarbonların oluşumu NiO ve MoO₃ eklenerek %70,5 oranında azaltılmıştır. Başka bir

araştırmada, bambu artık ve atık yağlama yağının katalitik MgO ve HZSM-5 karışımı üzerinde katalitik ko-piroliz işlemi gerçekleştirilmiştir (Wang vd., 2017). Sadece HZSM-5 ile katalize etmeye kıyasla, MgO, ketonizasyon ve aldol kondensasyonu yoluyla deasetifikasyonu kolaylaştırarak daha az asit (%2,116) ve daha fazla keton (%28,805) üretmiştir. 3:2 HZSM-5/MgO oranı, aromatik verimi en çok artıran orandır. Hammadde karışımına %60 atık yağlama yağı eklenerek maksimum hidrokarbon verimi %70,305 olmuştur.

4. Sonuçlar

Sonuç olarak, bu çalışma, tek hammaddeli piroliz, eş piroliz, katalitik piroliz ve katalitik eş piroliz olmak üzere dört piroliz modu bağlamında analitik Py-GC/MS uygulamasının bir incelemesini sunmaktadır. Analitik Py-GC/MS kullanılarak, biyokütlenin biyoyakıtlara verimli bir şekilde dönüştürülmesi için hayati önem taşıyan lignoselülozik ve algal biyokütlenin piroliz ürün dağılımı hakkında değerli bilgiler edinilmiştir. Dört piroliz modundan elde edilen pirolizatlar ele alınmış ve mevcut araştırma eğilimi belirlenmiştir. Koşullarının ve ürünlerinin kapsamlı bir şekilde sınıflandırılması, alandaki araştırmacılar için değerli bir kaynak görevi görerek, biyokütle kullanımı için verimli piroliz süreçlerinin geliştirilmesine ve uygulanmasına yardımcı olmaktadır. Ayrıca, Py-GC/MS'nin tek başına piroliz mekanizması hakkında sınırlı bilgi sağladığı görülmüştür.

Kaynaklar

Akalın, M. K., & Karagöz, S. (2014). Analytical pyrolysis of biomass using gas chromatography coupled to mass spectrometry. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 61, 11-16.

Aniza, R., Chen, W. H., Yang, F. C., Pugazhendh, A., & Singh, Y. (2022). Integrating Taguchi method and artificial neural network for predicting and maximizing biofuel production via torrefaction and pyrolysis. *Bioresource technology*, 343, 126140.

Aniza, R., Chen, W. H., Lin, Y. Y., Tran, K. Q., Chang, J. S., Lam, S. S., ... & Tabatabaei, M. (2021). Independent parallel pyrolysis kinetics of extracted proteins and lipids as well as model carbohydrates in microalgae. *Applied Energy*, 300, 117372.

Aniza, R., Chen, W. H., Pétrissans, A., Hoang, A. T., Ashokkumar, V., & Pétrissans, M. (2023). A review of biowaste remediation and valorization for

environmental sustainability: Artificial intelligence approach. *Environmental pollution*, 324, 121363.

Ansari, K. B., Hassan, S. Z., Bhoi, R., & Ahmad, E. (2021). Co-pyrolysis of biomass and plastic wastes: A review on reactants synergy, catalyst impact, process parameter, hydrocarbon fuel potential, COVID-19. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(6), 106436.

Bielecki, M., & Zubkova, V. (2023). Analysis of interactions occurring during the pyrolysis of lignocellulosic biomass. *Molecules*, 28(2), 506.

Bodi, A., Hemberger, P., Osborn, D. L., & Sztáray, B. (2013). Mass-resolved isomer-selective chemical analysis with imaging photoelectron photoion coincidence spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 4(17), 2948-2952.

Burra, K. G., & Gupta, A. K. (2018). Kinetics of synergistic effects in co-pyrolysis of biomass with plastic wastes. *Applied energy*, 220, 408-418.

Cha, J. S., Park, S. H., Jung, S. C., Ryu, C., Jeon, J. K., Shin, M. C., & Park, Y. K. (2016). Production and utilization of biochar: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 40, 1-15.

Cheah, S., Starace, A. K., Gjersing, E., Bernier, S., & Deutch, S. (2016). Reactions of mixture of oxygenates found in pyrolysis vapors: deoxygenation of hydroxyacetaldehyde and guaiacol catalyzed by HZSM-5. *Topics in Catalysis*, 59(1), 109-123.

Chen, W. H., Wang, C. W., Kumar, G., Rousset, P., & Hsieh, T. H. (2018). Effect of torrefaction pretreatment on the pyrolysis of rubber wood sawdust analyzed by Py-GC/MS. *Bioresource technology*, 259, 469-473.

Chen, W. H., & Aniza, R. (2023). Specific chemical bioexergy and microwave-assisted torrefaction optimization via statistical and artificial intelligence approaches. *Fuel*, 333, 126524.

Chen, W. H., Wang, C. W., Ong, H. C., Show, P. L., & Hsieh, T. H. (2019). Torrefaction, pyrolysis and two-stage thermodegradation of hemicellulose, cellulose and lignin. *Fuel*, 258, 116168.

Chen, W. H., Aniza, R., Arpia, A. A., Lo, H. J., Hoang, A. T., Goodarzi, V., & Gao, J. (2022). A comparative analysis of biomass torrefaction severity index prediction from machine learning. *Applied Energy*, 324, 119689.

Chong, Y. Y., Thangalazhy-Gopakumar, S., Ng, H. K., Lee, L. Y., & Gan, S. (2019). Effect of oxide catalysts on the properties of bio-oil from in-situ

catalytic pyrolysis of palm empty fruit bunch fiber. *Journal of Environmental Management*, 247, 38-45.

Clemente-Castro, S., Palma, A., Ruiz-Montoya, M., Giráldez, I., & Díaz, M. J. (2022). Pyrolysis kinetic, thermodynamic and product analysis of different leguminous biomasses by Kissinger-Akahira-Sunose and pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 162, 105457.

David, G. F., Pereira, S. D. P. S., Fernandes, S. A., Cubides-Roman, D. C., Siqueira, R. K., Perez, V. H., & Lacerda Jr, V. (2021). Fast pyrolysis as a tool for obtaining levoglucosan after pretreatment of biomass with niobium catalysts. *Waste Management*, 126, 274-282.

DeAngelo, J., Azevedo, I., Bistline, J., Clarke, L., Luderer, G., Byers, E., & Davis, S. J. (2021). *Energy systems in scenarios at net-zero CO2 emissions*. *Nat. Commun.* 12, 6096.

De Falco, F., Nacci, T., Durndell, L., Thompson, R. C., Degano, I., & Modugno, F. (2023). A thermoanalytical insight into the composition of biodegradable polymers and commercial products by EGA-MS and Py-GC-MS. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 171, 105937.

Fabbri, D., Rombolà, A. G., Vassura, I., Torri, C., Franzellitti, S., Capolupo, M., & Fabbri, E. (2020). Off-line analytical pyrolysis GC-MS to study the accumulation of polystyrene microparticles in exposed mussels. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 149, 104836.

Fischer, M., & Scholz-Böttcher, B. M. (2019). Microplastics analysis in environmental samples—recent pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry method improvements to increase the reliability of mass-related data. *Analytical methods*, 11(18), 2489-2497.

Gan, Y. Y., Chen, W. H., Ong, H. C., Sheen, H. K., Chang, J. S., Hsieh, T. H., & Ling, T. C. (2020). Effects of dry and wet torrefaction pretreatment on microalgae pyrolysis analyzed by TG-FTIR and double-shot Py-GC/MS. *Energy*, 210, 118579.

García-Freites, S., Gough, C., & Röder, M. (2021). The greenhouse gas removal potential of bioenergy with carbon capture and storage (BECCS) to support the UK's net-zero emission target. *Biomass and Bioenergy*, 151, 106164.

Gouws, S. M., Carrier, M., Bunt, J. R., & Neomagus, H. W. (2021). Co-pyrolysis of coal and raw/torrefied biomass: A review on chemistry, kinetics and implementation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 135, 110189.

Gu, X., Ma, X., Li, L., Liu, C., Cheng, K., & Li, Z. (2013). Pyrolysis of poplar wood sawdust by TG-FTIR and Py-GC/MS. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 102, 16-23.

Hemberger, P., Custodis, V. B., Bodi, A., Gerber, T., & van Bokhoven, J. A. (2017). Understanding the mechanism of catalytic fast pyrolysis by unveiling reactive intermediates in heterogeneous catalysis. *Nature communications*, 8(1), 15946.

Hodgson, E. M., Nowakowski, D. J., Shield, I., Riche, A., Bridgwater, A. V., Clifton-Brown, J. C., & Donnison, I. S. (2011). Variation in *Miscanthus* chemical composition and implications for conversion by pyrolysis and thermochemical bio-refining for fuels and chemicals. *Bioresource technology*, 102(3), 3411-3418.

Jeon, M. J., Jeon, J. K., Suh, D. J., Park, S. H., Sa, Y. J., Joo, S. H., & Park, Y. K. (2013). Catalytic pyrolysis of biomass components over mesoporous catalysts using Py-GC/MS. *Catalysis Today*, 204, 170-178.

Kemper, J. (2015). Biomass and carbon dioxide capture and storage: A review. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 40, 401-430.

Komandur, J., Vinu, R., & Mohanty, K. (2022). Pyrolysis kinetics and pyrolysate composition analysis of *Mesua ferrea* L: A non-edible oilseed towards the production of sustainable renewable fuel. *Bioresource Technology*, 351, 126987.

Kong, W., Shen, B., Ma, J., Kong, J., Feng, S., Wang, Z., & Xiong, L. (2022). Pyrolysis of *Spirulina platensis*, *Tetrademus obliquus* and *Chlorella vulgaris* by TG-FTIR and Py-GC/MS: kinetic analysis and pyrolysis behaviour. *Energy*, 244, 123165.

Kumar, A., Kumar, A., Kumar, J., & Bhaskar, T. (2019). Catalytic pyrolysis of soda lignin over zeolites using pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry. *Bioresource Technology*, 291, 121822.

Kusch, P. (2017). Application of pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry (Py-GC/MS). In *Comprehensive analytical chemistry* (Vol. 75, pp. 169-207). Elsevier.

Lee, D., Nam, H., Seo, M. W., Lee, S. H., Tokmurzin, D., Wang, S., & Park, Y. K. (2022). Recent progress in the catalytic thermochemical conversion process of biomass for biofuels. *Chemical Engineering Journal*, 447, 137501.

Lee, Y. Y., Lin, S. L., Aniza, R., & Yuan, C. S. (2017). Reduction of atmospheric PM_{2.5} level by restricting the idling operation of buses in a busy station. *Aerosol and Air Quality Research*, 17(10), 2424-2437.

Li, Q., Yang, H., Chen, P., Jiang, W., Chen, F., Yu, X., & Su, G. (2023). Investigation of catalytic co-pyrolysis characteristics and synergistic effect of oily sludge and walnut shell. *International journal of environmental research and public health*, 20(4), 2841.

Lin, S. L., Aniza, R., Lee, Y. Y., & Wang, C. L. (2018). Reduction of traditional pollutants and polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans emitted from a diesel engine generator equipped with a catalytic ceramic fiber filter system. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 20(6), 1297-1309.

Lin, Y., Liao, Y., Yu, Z., Fang, S., & Ma, X. (2017). A study on co-pyrolysis of bagasse and sewage sludge using TG-FTIR and Py-GC/MS. *Energy Conversion and Management*, 151, 190-198.

Lu, C. B., Yao, J. Z., Lin, W. G., & Song, W. L. (2007). Study on biomass catalytic pyrolysis for production of bio-gasoline by on-line FTIR. *Chinese Chemical Letters*, 18(4), 445-448.

Lup, A. N. K., Abnisa, F., Daud, W. M. A. W., & Aroua, M. K. (2017). A review on reactivity and stability of heterogeneous metal catalysts for deoxygenation of bio-oil model compounds. *Journal of industrial and engineering chemistry*, 56, 1-34.

Margellou, A. G., Lazaridis, P. A., Charisteidis, I. D., Nitsos, C. K., Pappa, C. P., Fotopoulos, A. P., ... & Triantafyllidis, K. S. (2021). Catalytic fast pyrolysis of beech wood lignin isolated by different biomass (pre) treatment processes: Organosolv, hydrothermal and enzymatic hydrolysis. *Applied Catalysis A: General*, 623, 118298.

Mariyam, S., Alherbawi, M., Rashid, N., Al-Ansari, T., & McKay, G. (2022). Bio-oil production from multi-waste biomass co-pyrolysis using analytical Py-GC/MS. *Energies*, 15(19), 7409.

Mariyam, S., Zuhara, S., Parthasarathy, P., & McKay, G. (2023). A review on catalytic fast co-pyrolysis using analytical Py-GC/MS. *Molecules*, 28(5), 2313.

Mariyam, S., Alherbawi, M., Rashid, N., Al-Ansari, T., & McKay, G. (2022). Bio-oil production from multi-waste biomass co-pyrolysis using analytical Py-GC/MS. *Energies*, 15(19), 7409.

Messina, S., González, F., Saldaña, C., Peña-Sandoval, G. R., Tadeo, H., Juárez-Rosete, C. R., & Nair, P. K. (2022). Solar powered dryers in agricultural produce processing for sustainable rural development worldwide: A case study from Nayarit-Mexico. *Cleaner and Circular Bioeconomy*, 3, 100027.

Mishra, R. K. (2022). Pyrolysis of low-value waste switchgrass: Physicochemical characterization, kinetic investigation, and online characterization of hot pyrolysis vapours. *Bioresource Technology*, 347, 126720.

Mochizuki, T., Atong, D., Chen, S. Y., Toba, M., & Yoshimura, Y. (2013). Effect of SiO₂ pore size on catalytic fast pyrolysis of Jatropha residues by using pyrolyzer-GC/MS. *Catalysis Communications*, 36, 1-4.

Morni, N. A. H., Yeung, C. M., Tian, H., Yang, Y., Phusunti, N., Bakar, M. S. A., & Azad, A. K. (2021). Catalytic fast Co-Pyrolysis of sewage sludge–sawdust using mixed metal oxides modified with ZSM-5 catalysts on dual-catalysts for product upgrading. *Journal of the Energy Institute*, 94, 387-397.

Mullen, C. A., & Boateng, A. A. (2010). Catalytic pyrolysis-GC/MS of lignin from several sources. *Fuel Processing Technology*, 91(11), 1446-1458.

Nardella, F., Bellavia, S., Mattonai, M., & Ribechini, E. (2022). Co-pyrolysis of biomass and plastic: synergistic effects and estimation of elemental composition of pyrolysis oil by analytical pyrolysis–gas chromatography/mass spectrometry. *Bioresource technology*, 354, 127170.

Niu, Q., Ghysels, S., Wu, N., Rousseau, D. P., Pieters, J., Prins, W., & Ronsse, F. (2022). Effects of demineralization on the composition of microalgae pyrolysis volatiles in py-GC–MS. *Energy Conversion and Management*, 251, 114979.

Nowakowski, D. J., & Jones, J. M. (2008). Uncatalysed and potassium-catalysed pyrolysis of the cell-wall constituents of biomass and their model compounds. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 83(1), 12-25.

Pattiya, A., Titiloye, J. O., & Bridgwater, A. V. (2008). Fast pyrolysis of cassava rhizome in the presence of catalysts. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 81(1), 72-79.

Peng, X., Ma, X., Lin, Y., Guo, Z., Hu, S., Ning, X., ... & Zhang, Y. (2015). Co-pyrolysis between microalgae and textile dyeing sludge by TG–FTIR: kinetics and products. *Energy Conversion and Management*, 100, 391-402.

Ross, A. B., Jones, J. M., Kubacki, M. L., & Bridgeman, T. (2008). Classification of macroalgae as fuel and its thermochemical behaviour. *Bioresource technology*, 99(14), 6494-6504.

Ryu, H. W., Kim, D. H., Jae, J., Lam, S. S., Park, E. D., & Park, Y. K. (2020). Recent advances in catalytic co-pyrolysis of biomass and plastic waste for the production of petroleum-like hydrocarbons. *Bioresource technology*, 310, 123473.

Sachs, J. D., Schmidt-Traub, G., & Williams, J. (2016). Pathways to zero emissions. *Nature Geoscience*, 9(11), 799-801.

Subagyo, R. D. J., Qi, Y., Chaffee, A. L., Amirta, R., & Marshall, M. (2021). Pyrolysis-GC/MS analysis of fast growing wood macaranga species. *Indonesian Journal of Science and Technology*, 6(1), 141-158.

Tang, C. Y., & Zhang, D. X. (2016). Mechanisms of aliphatic hydrocarbon formation during co-pyrolysis of coal and cotton stalk. *Chinese Chemical Letters*, 27(10), 1607-1611.

Tokimatsu, K., Yasuoka, R., & Nishio, M. (2017). Global zero emissions scenarios: The role of biomass energy with carbon capture and storage by forested land use. *Applied Energy*, 185, 1899-1906.

Truong, H. B., Tran, T. C. P., Nguyen, T. P., Nguyen, T. T. N., Oanh, D. T., Thuy, D. T., & Nguyen, X. C. (2023). Biochar-based phosphorus recovery from different waste streams: sources, mechanisms, and performance. *Sustainability*, 15(21), 15376.

Uzoejinwa, B. B., Cao, B., Wang, S., Hu, X., Hu, Y., Pan, C., ... & He, Z. (2022). Catalytic co-pyrolysis of macroalgal components with lignocellulosic biomass for enhanced biofuels and high-valued chemicals. *International Journal of Energy Research*, 46(3), 2674-2697.

Volli, V., Gollakota, A. R. K., & Shu, C. M. (2021). Comparative studies on thermochemical behavior and kinetics of lignocellulosic biomass residues using TG-FTIR and Py-GC/MS. *Science of the Total Environment*, 792, 148392.

Wampler, T. P. (1999). Introduction to pyrolysis-capillary gas chromatography. *Journal of Chromatography A*, 842(1-2), 207-220.

Wang, J., Zhang, B., Zhong, Z., Ding, K., Deng, A., Min, M., ... & Ruan, R. (2017). Catalytic fast co-pyrolysis of bamboo residual and waste lubricating oil over an ex-situ dual catalytic beds of MgO and HZSM-5: Analytical PY-GC/MS study. *Energy Conversion and Management*, 139, 222-231.

Wang, Z., Che, Y., Li, J., Wu, W., Yan, B., Zhang, Y., ... & Li, X. (2022). Effects of anaerobic digestion pretreatment on the pyrolysis of Sargassum: Investigation by TG-FTIR and Py-GC/MS. *Energy Conversion and Management*, 267, 115934.

Xu, S., Hu, Y., Wang, S., He, Z., Qian, L., Feng, Y., ... & Payne, E. K. (2019). Investigation on the co-pyrolysis mechanism of seaweed and rice husk with multi-method comprehensive study. *Renewable Energy*, 132, 266-277.

Xue, X., Wang, Y., Chen, H., & Xu, G. (2022). A coal-fired power plant integrated with biomass co-firing and CO₂ capture for zero carbon emission. *Frontiers in Energy*, 16(2), 307-320.

Yang, Q., Han, F., Chen, Y., Yang, H., & Chen, H. (2016). Greenhouse gas emissions of a biomass-based pyrolysis plant in China. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 53, 1580-1590.

Yildiz, G., Ronsse, F., Venderbosch, R., van Duren, R., Kersten, S. R., & Prins, W. (2015). Effect of biomass ash in catalytic fast pyrolysis of pine wood. *Applied Catalysis B: Environmental*, 168, 203-211.

Yoshioka, T., Handa, T., Grause, G., Lei, Z., Inomata, H., & Mizoguchi, T. (2005). Effects of metal oxides on the pyrolysis of poly (ethylene terephthalate). *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 73(1), 139-144.

Yuan, D., Zhang, K., Wang, L., Jin, L., Guo, X., & Zhang, G. (2021). Gasification investigations of coal and biomass blends for high purity H₂ production with carbon capture potential. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 103, 42-48.