

T.C.
BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**METAL YÜKLENMİŞ KATALİZÖRLERİN BİYOKÜTLENİN PİROLİZİNDE
KULLANILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

AYDAN TATMAN

TEZ DANIŐMANI
PROF.DR. NURGÜL ÖZBAY

İKİNCİ TEZ DANIŐMANI
DOÇ.DR. FATMA EROĞLU

BİLECİK, 2023

10546927

T.C.
BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**METAL YÜKLENMİŞ KATALİZÖRLERİN BİYOKÜTLENİN PİROLİZİNDE
KULLANILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

AYDAN TATMAN

TEZ DANIŐMANI
PROF.DR. NURGÜL ÖZBAY

İKİNCİ TEZ DANIŐMANI
DOÇ.DR. FATMA EROĞLU

BİLECİK, 2023

10546927

BEYAN

“Metal Yüklü Katalizörlerin Biyokütlenin Pirolizinde Kullanılması” adlı yüksek lisans tezinin hazırlık ve yazımı sırasında bilimsel araştırma ve etik kurallarına uyduğumu, başkalarının eserlerinden yararlandığım bölümde bilimsel kurallara uygun olarak atıfta bulunduğumu, kullandığım verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı, tezin herhangi bir kısmının Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunulmadığını, aksinin tespit edileceği muhtemel durumlarda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Bu çalışmanın, Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP), TÜBİTAK veya benzeri kuruluşlarca desteklenmesi durumunda; projenin ve destekleyen kurumun adı proje numarası ile birlikte, ETİK KURUL onayı alınması durumunda ise ETİK KURUL tarih karar ve sayı bilgilerinin beyan edilmesi gerekmektedir.			
DESTEK ALINMIŞTIR	<input type="checkbox"/>	DESTEK ALINMAMIŞTIR	X
Destek alındı ise;			
Destekleyen kurum;			
Desteğin Türü		Proje Numarası	
1- BAP (Bilimsel Araştırma Projesi)			
2- TÜBİTAK			
Diğer;.....			
ETİK KURUL onayı var ise;			
ETİK KURUL karar tarih/sayı:	/...../.....	

Aydan TATMAN

..../..../2023

İmza

ÖN SÖZ

Tez çalışmalarım boyunca desteğini ve ilgisini benden esirgemeyen, her daim yanımda olan, değerli bilgi birikimiyle kıymetli katkılarından dolayı sayın danışman hocam Prof. Dr. Nurgül ÖZBAY'a sevgi ve saygılarımla teşekkür ederim.

Deneyisel çalışmalarına katkı sağlayan değerli eş danışman hocam Doç. Dr. Fatma EROĞLU'na teşekkür ederim.

Deneyisel çalışmalarım boyunca yardımlarını her daim gördüğüm, emeğinin çokça olduğu kıymetli hocam Doç. Dr. Adife Şeyda YARGIÇ'a, Laboratuvar çalışmalarım da bana hep destek ve her zaman yanımda olan hocam Dr. Öğr. Üyesi Elif YAMAN'a, Manevi desteğini hep gördüğüm, laboratuvar çalışmalarım da ihtiyaç duyduğumda her an yol gösteren hocam Doç. Dr. Rahmiye Zerrin YARBAY'a teşekkür ederim.

Yüksek Lisans yolculuğuma çıkmama vesile olan canım arkadaşım Elif BALBAY'a ve eşi Ali BALBAYA'a ve Yüksek Lisans yolculuğuma başladıktan sonra Bilecik'te bana yuva olan, hakkını ödeyemeyeceğim desteği ve yardımları için değerli hocam Doç. Dr. Şenay BALBAY'a, Yüksek Lisans eğitimimde tanıştığımız, güzel yüreğiyle her daim yanımda olan, umutsuzluğa düştüğümde desteğiyle bana moral veren, değerli eğitim yoldaşım Kimya Yüksek Mühendisi Mustafa ŞENER'e, Laboratuvar çalışmalarım da tanışma fırsatı bulduğum ve zamanımızın büyük çoğunluğunu beraber geçirdiğimiz, kalbinin güzelliğiyle bana her zaman kıymetli desteklerini gösteren, motive kutusu değerli arkadaşım Deniz EMRE'ye, Yüksek Lisans eğitimimizde tanışıp, manevi desteğini her daim gördüğüm, güzel yürekli değerli arkadaşım Yüksek Biyolog Nuray KOŞ'a, İş hayatımda tanışma fırsatı bulup, bilgisine güvendiğim ve her daim desteğini gördüğüm değerli arkadaşım Yüksek Biyolog Ulviye Adamcı'ya teşekkür ederim.

Eğitim hayatım boyunca bana her türlü desteği gösteren, sevgilerini her daim hissettiğim, bu günlerime kadar gelmemde bana her daim ışık olan kıymetli babam Selahattin TATMAN'a, kıymetli annem Abide TATMAN'a, kıymetli kardeşim Cansel ÇELEBİ'ye ve kıymetli eşi Burak ÇELEBİ'ye ve benim için sevgisinin tarifi olmayan can yeğenim Deren ÇELEBİ'ye, sonsuz sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Aydan TATMAN

2023

ÖZET

METAL YÜKLENMİŞ KATALİZÖRLERİN BİYOKÜTLENİN PİROLİZİNDE KULLANILMASI

Biyokütle, petrol türevi polimerlerin ve yakıtların yerini alma potansiyeline sahip en önemli yenilenebilir enerji kaynaklarından biridir. Çevre sorunları nedeniyle, dünya çapında daha temiz yakıt ve kimyasalların kullanımı her geçen gün artmaktadır. Katalitik piroliz, biyoyakıt üretiminde en önemli yöntemlerden biridir. Katalitik piroliz ile elde edilen sıvı ürün, sürdürülebilir bir enerji sistemi için hem potansiyel bir biyoyakıt hem de kimyasal ham madde kaynağıdır. Bu çalışmada, biyoyağ üretmek için biyokütle kaynağı olarak şeker pancarı küspesi kullanılmıştır. Çalışmanın ilk bölümünde pirolizde kullanılacak %5 Metal/Al₂O₃ (Me: Ca, Co, Fe, Mn, Ni, Zn) katalizleri birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenmiş ve katalizörler SEM-EDX, BET, XRD ve FTIR yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir. İkinci bölümde, şeker pancarı küspesinin 550°C'de katalitik piroliz deneyleri, 10°C/dk ısıtma hızı ile Py-GC/MS sistemi ile gerçekleştirilmiştir. Katalitik piroliz sonuçlarına göre şeker pancarı küspesi pirolizinden fenolik bileşikler gibi değerli kimyasal ham maddelerin elde edilebileceği görülmüştür. Sonuçta; ticari katalizörlere göre ekonomik avantajları olan katalizörlerin sentezlenmesi ve biyokütle ham maddesinden petrole eş değer sıvı ürünlerin üretiminde kullanılması önerilmektedir.

Anahtar Kelimeler: Biyoyakıt, Karakterizasyon, Katalitik Piroliz, Metal/Al₂O₃ (Me: Ca, Co, Fe, Mn, Ni, Zn).

ABSTRACT

USE OF METAL-LOADED CATALYSTS IN THE BIOMASS PYROLYSIS

Biomass is one of the most important renewable energy sources with the potential to replace petroleum-derived polymers and fuels. Due to environmental problems, the use of cleaner fuels and chemicals is increasing worldwide. Catalytic pyrolysis is one of the most important methods in biofuel production. The liquid product obtained by catalytic pyrolysis is both a potential source of biofuel and chemical raw materials for a sustainable energy system. In this study, sugar beet pulp was used as a biomass source to produce bio-oil. In the first part of the study, %5 Metal/ Al_2O_3 (Me: Ca, Co, Fe, Mn, Ni, Zn) catalysts to be utilized in pyrolysis were synthesized by the co-precipitation method, and the catalysts were characterized by using SEM-EDX, BET, XRD, and FTIR methods. In the second part, catalytic pyrolysis experiments of sugar beet pulp at 550°C were carried out by Py-GC/MS system with a heating rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$. According to catalytic pyrolysis results, it has been observed that valuable chemical raw materials such as phenolic compounds can be obtained from sugar beet pulp pyrolysis. Eventually; it is recommended to synthesize catalysts that have economic advantages over commercial catalysts and to use them in the production of liquid products equivalent to petroleum from biomass.

Keywords: Bio-fuel, Characterization, Catalytic Pyrolysis, Metal/ Al_2O_3 (Me: Ca, Co, Fe, Mn, Ni, Zn).

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖNSÖZ	i
ÖZET	ii
ABSTRACT	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
TABLolar LİSTESİ	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ	viii
KISALTMALAR VE SİMGELER LİSTESİ.....	x
1. GİRİŞ	1
2. ENERJİ.....	3
2.1. Birincil enerji kaynakları.....	3
2.2. Yenilenebilir enerji kaynakları.....	6
3. BİYOKÜTLE.....	9
3.1. Biyokütlenin yapısı.....	10
3.2. Biyokütle kaynakları.....	14
3.3. Biyokütle potansiyeli	15
3.4. Şeker pancarı küspesi	19
4. KATALİZÖRLER.....	22
4.1. Katalizör hazırlama yöntemleri.....	22
4.2. Metal/Alümina (Al ₂ O ₃) destekli katalizörler	22
5. BİYOKÜTLEYE UYGULANAN TERMAL DÖNÜŞÜM YÖNTEMLERİ	24
5.1. Yanma.....	25
5.2. Sıvılaştırma	25
5.3. Gazlaştırma	26
5.4. Piroliz.....	27

5.5. Pirolizden elde edilen ürünler ve uygulama alanı	29
5.5.1. Katı ürün	30
5.5.2. Sıvı ürün	31
5.5.3. Gaz ürün	33
5.6. Katalitik piroliz	33
5.7. Piroliz deneyinde kullanılan Py-GC/MS sistemi	34
6. KONU İLE İLGİLİ LİTERATÜRDE YER ALAN ÇALIŞMALAR	36
7. MALZEME VE METODLAR	41
7.1. Malzeme	41
7.2. Pirolizde kullanılan katalizörlerin hazırlanması	41
7.3. Ham maddeye uygulanan ön analizler ve katalizörlerin karakterizasyonu	41
7.3.1. Nem miktarı tayini	42
7.3.2. Kül miktarı tayini	42
7.3.3. Uçucu madde miktarı tayini	43
7.3.4. Sabit karbon tayini	43
7.3.5. Lignin miktar tayini	44
7.3.6. Ekstraktif miktar tayini	44
7.3.7. Holoselüloz miktar tayini	45
7.3.8. Hemiselüloz miktar tayini	45
7.3.9. Elementel (CHN&S) analiz	46
7.3.10. SEM (taramalı elektron mikroskobu) ve EDX (enerji saçınımlı x ışını spektroskopisi) analizi	46
7.3.11. FTIR (fourier transform kızılötesi spektroskopisi) analizi	46
7.3.12. BET (brunauer-emmett-teller) analizi	47
7.3.13. XRD (x ışını kırınımı) analizi	47
7.3.14. TG (termogravimetrik) analizi	47

7.4. Py-GC/MS analizi.....	47
8. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	48
8.1. Biyokütle karakterizasyonu	48
8.1.1. Biyokütle numunesinin özellikleri	48
8.1.2. Biyokütlenin SEM ve EDX analizi	49
8.1.3. Biyokütlenin FTIR analizi	50
8.1.4. Biyokütlenin TG analizi.....	52
8.2. Katalizörlerin karakterizasyonları.....	53
8.2.1. Katalizörlerin SEM ve EDX analizleri.....	53
8.2.2. Katalizörlerin FTIR analizleri	56
8.2.3. Katalizörlerin BET analizleri.....	57
8.2.4. Katalizörlerin XRD analizleri	58
8.3. Biyokütlenin Py-GC/MS analizi	63
8.4. Biyokütlenin katalitik pirolizi	64
9. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER	71
KAYNAKÇA	74

TABLULAR LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 2.1. Enerji kaynaklarının sınıflandırılması	4
Tablo 3.1. Bazı biyokütle bileşenleri	13
Tablo 3.2. Biyokütle kaynakları	15
Tablo 3.3. Türkiye'nin atık miktarları ve atıkların toplam enerji miktarları	19
Tablo 3.4. Dünya şeker üretiminde Türkiye'nin yeri	20
Tablo 3.5. Pancar küspesinin bileşenleri.....	21
Tablo 5.1. Pirolizin ısıtma hızına göre temel çalışma şartları.....	29
Tablo 5.2. Katı ürün kullanım alanları.....	31
Tablo 5.3. Pirolitik sıvı ve dizel, fuel oil gibi yakıtların özellik kıyaslaması	32
Tablo 8.1. Ham maddenin elementel, kısa, bileşen analiz sonuçları	48
Tablo 8.2. Ham maddenin FT-IR sonuçları	51
Tablo 8.3. Katalizörlerin yüzey özellikleri (BET)	58

ŞEKİLLER LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 3.1. Biyokütlenin temel bileşenleri	10
Şekil 3.2. Biyokütle yapısı bileşenleri.....	11
Şekil 3.3. Selüloz yapısının molekül dizilimi	11
Şekil 3.4. Hemiselüloz yapısının molekül dizilimi	12
Şekil 3.5. Lignin yapısının molekül dizilimi	13
Şekil 3.6. Türkiye 2022 yılı Ağustos ayı sonu itibarıyla elektrik üretiminin kaynaklara göre dağılımı	16
Şekil 3.7. Türkiye'nin yıllara göre biyokütle + atık ısı enerjisine dayalı kurulu güç değişimi	17
Şekil 3.8. Türkiye'nin yıllara göre biyokütle + atık ısı enerjisine dayalı toplam kurulu güç içerisindeki oranı	17
Şekil 3.9. Türkiye'nin biyokütle enerji potansiyeli dağılımı	18
Şekil 5.1. Biyokütleyle uygulanan termal dönüşüm yöntemleri sonucu oluşan ürünler	25
Şekil 5.2. Piroliz prosesleri sonucu oluşan birincil ve ikincil ürünler.....	30
Şekil 8.1. Şeker pancarı küspesi SEM görüntüsü a) 500x, b) EDX sonucu	50
Şekil 8.2. Şeker pancarı küspesinin FT-IR spektrumu	51
Şekil 8.3. Şeker pancarı küspesinin TG analizi.	53
Şekil 8.4. Fe/Al ₂ O ₃ SEM görüntüsü a) 1000x, b) EDX sonucu	54
Şekil 8.5. Ca/Al ₂ O ₃ SEM görüntüsü a) 1000x, b) EDX sonucu	54
Şekil 8.6. Co/Al ₂ O ₃ SEM görüntüsü a) 1000x, b) EDX sonucu	54
Şekil 8.7. Mn/Al ₂ O ₃ SEM görüntüsü a) 1000x, b) EDX sonucu	55
Şekil 8.8. Ni/Al ₂ O ₃ SEM görüntüsü a) 1000x, b) EDX sonucu	55
Şekil 8.9. Zn/Al ₂ O ₃ SEM görüntüsü a) 1000x, b) EDX sonucu	55
Şekil 8.10. Metal/Al ₂ O ₃ destekli katalizörlerin FT-IR spektrumları.....	57
Şekil 8.11. %5 Ca/Al ₂ O ₃ katalizörünün XRD deseni.....	60
Şekil 8.12. %5 Co/Al ₂ O ₃ katalizörünün XRD deseni	60

Şekil 8.13. %5 Fe/Al ₂ O ₃ katalizörünün XRD deseni	61
Şekil 8.14. %5 Mn/Al ₂ O ₃ katalizörlerinin XRD deseni	61
Şekil 8.15. %5 Ni/Al ₂ O ₃ katalizörünün XRD deseni	62
Şekil 8.16. %5 Zn/Al ₂ O ₃ katalizörünün XRD deseni.....	62
Şekil 8.17. Şeker pancarı küspesinin katalitik olmayan Py-GC/MS spektrumu	63
Şekil 8.18. Şeker pancarı küspesinin Py-GC/MS spektrumlarından elde edilen ürün dağılımı	64
Şekil 8.19. CaAl katalizörünün GC/MS kromatogramı, katalitik Py-GC/MS spektrumu	65
Şekil 8.20. CoAl katalizörünün GC/MS kromatogramı, katalitik Py-GC/MS spektrumu	65
Şekil 8.21. FeAl katalizörünün GC/MS kromatogramı, katalitik Py-GC/MS spektrumu.....	65
Şekil 8.22. MnAl katalizörünün GC/MS kromatogramı, katalitik Py-GC/MS spektrumu	66
Şekil 8.23. NiAl katalizörünün GC/MS kromatogramı, katalitik Py-GC/MS spektrumu.....	66
Şekil 8.24. ZnAl katalizörünün GC/MS kromatogramı, katalitik Py-GC/MS spektrumu	66
Şekil 8.25. CaAl katalizörünün Py-GC/MS spektrumundan elde edilen ürün dağılımı	67
Şekil 8.26. CoAl katalizörünün Py-GC/MS spektrumundan elde edilen ürün dağılımı	68
Şekil 8.27. FeAl katalizörünün Py-GC/MS spektrumundan elde edilen ürün dağılımı	68
Şekil 8.28. MnAl katalizörünün Py-GC/MS spektrumundan elde edilen ürün dağılımı	69
Şekil 8.29. NiAl katalizörünün Py-GC/MS spektrumundan elde edilen ürün dağılımı	69
Şekil 8.30. ZnAl katalizörünün Py-GC/MS spektrumu elde edilen ürün dağılımı	69

KISALTMALAR VE SİMGELER LİSTESİ

BEPA	: Biyokütle Enerjisi Potansiyel Atlası
EİGM	: Enerji İşleri Genel Müdürlüğü
OECD	: Organisation for Economic Cooperation and Development (Ekonomik Kalkınma ve İşbirliği Örgütü)
IEA	: International Energy Agency (Uluslararası Enerji Ajansı)
ETKB	: T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı
TMMOB	: Türk Mühendis ve Mimar Odaları Birliği
TPAO	: Türkiye Petrolleri Anonim Ortaklığı
BP	: British Petroleum
EC	: European Commission
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
EDX	: Enerji Saçınımlı X Işını Spektroskopisi
BET	: Brunauer-Emmett-Teller Yöntemi
XRD	: X Işını Difraksiyonu
TGA	: Termogravimetrik Analiz
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
Py-GC/MS	: Piroliz-Gaz Kromatografisi/Kütle Spektrometresi
GC/MS	: Gaz Kromatografisi/Kütle Spektrometresi
Al₂O₃	: Alümina
Ni	: Nikel
Zn	: Çinko
Mn	: Mangan
Co	: Kobalt
Ca	: Kalsiyum
Fe	: Demir

He	: Helyum
H	: Hidrojen
O	: Oksijen
C	: Karbon
S	: Kükürt
N	: Azot
Ar	: Argon
Pt	: Platin
H₂O	: Dihidrojen monoksit
CO	: Karbonmonoksit
CO₂	: Karbondioksit
CH₄	: Metan
N₂O	: Nitroz Oksit
HFC	: Hidroflorür Karbon
PFC	: Perfloro Karbon
SF₆	: Sülfürhekza Florid
SO_x	: Kükürt Oksitler
NO₃⁻	: Nitrat İyonu
KOH	: Potasyum Hidroksit
NaOH	: Sodyum Hidroksit
Na⁺	: Sodyum İyonu
H₂SO₄	: Sülfirik Asit
SO₄²⁻	: Sülfat İyonu
C₂H₅OH	: Etanol
MW	: Megawatt
MTEP	: Milyon Ton Eşdeğer Petrol

TEP	: Toplam Eşdeğer Petrol
St	: Ster (1 m ³ 'e eşit hacim ölçüsü birimi)
α	: Alfa
β	: Beta
γ	: Gama
θ	: Teta
λ	: Lamda
cst	: Stokes (kinematik viskozite birimi m ² /s)
Å	: Angstrom
N	: Normalite

1. GİRİŞ

Dünya enerji talebindeki artış, çevresel kaygılar ve fosil yakıtların kıtlığı alternatif enerji kaynaklarına olan ilgiyi artırmıştır. Biyokütle böyle bir alternatif ve yenilenebilir enerji kaynağıdır. Çeşitli yenilenebilir enerji türleri arasında, biyokütle, petrole umut verici bir alternatif ve yenilenebilir bir kaynak olarak kabul edilir. Çünkü yüksek katma değerli yakıtlar ve/veya kimyasallar, fermantasyon, gazlaştırma ve piroliz gibi uygun dönüşüm teknolojileri kullanılarak biyokütleden elde edilebilir (Stefanidis vd., 2016).

Piroliz, biyoyağ, sentez gazı ve biyokömür elde etmek için oksijensiz ve yüksek sıcaklıklı ortamlarda uygulanan endotermik bir ayrıştırma işlemidir. Biyoyağ, biyokütledeki holoselüloz ve lignin fraksiyonlarının termal bozunmasından türetilen oksijenli bileşiklerin (yani ketonlar, fenolikler, furanlar, asitler, aldehitler, vb.) karmaşık bir karışımıdır. Biyoyağ veya piroliz yağı, düşük kalorifik değere ve termal kararlılığın yanı sıra yüksek aşındırıcılığa ve viskoziteye sahiptir (Ozbay vd., 2019), bu da alternatif ulaşım yakıtlarına doğrudan biyoyağ uygulamasını kısıtlar. Bu sorunu çözmek ve biyoyağlardan oksijeni uzaklaştırmak için iyileştirme yöntemi geliştirilmelidir (Kim vd., 2016).

Biyokütle piroliz ürünlerinin özelliklerini iyileştirmek için katalizör kullanımı en yaygın yöntemlerden biridir. Katalizör, piroliz ara ürünleri için uygundur ve spesifik kimyasallara yönelik ikincil reaksiyonları hızlandırır, böylece biyoyağdaki hedef bileşenlerin seçiciliğini iyileştirir (Özbay vd., 2018). Çeşitli katalitik sistemler veya katalizörler, istenen kimyasalları elde etmek için uygun reaksiyonları destekleyebilir. Biyoyağ ve katma değerli kimyasal ürünlerin verimini ve performansını optimize etmek için alkali metaller, geçiş metalleri ve toprak alkali metaller, moleküler elekler gibi farklı katalizör türleri araştırılmış, birçok metal ve bunların oksitleri ayrıcalıklı özellikler göstermiştir. (Dai vd., 2020). Ancak, çoğu çalışmada yalnızca tek tür etkili metalin veya başka bir gözenekli metal destekli malzeme (γ -Al₂O₃ gibi) üzerinde tek bir etkili metalin kullandığı belirtilmektedir. Alümina üzerindeki en aktif yüzey alanları köşeler, kenarlar ve oksit yapısı eksik olan bölgelerdir, yüzey plakaları üzerinde bulunan kısımlar muhtemelen daha az reaktiftir. Boşluklu kısımlar üzerinde, depolanan gruplar ilk önce etkileşime girerken, daha yüksek kapsama alanında daha az reaktif kısmı da tutarlar. Etkin metaller üzerine araştırma ve ikisi arasındaki etkileşimi saptamak son derece sınırlıdır (Farahmandjou vd., 2020).

Tarımsal üretimden kaynaklanan sayısız atık türü arasında şeker pancarı küspesi önemli bir rol oynamaktadır. Pancar küspesi, pancar şekeri üretiminden kaynaklanan atık bir üründür. Katalitik piroliz reaksiyonları için ham madde olarak da kullanılabilir. Türkiye, pancardan şeker

üreten ülkeler arasında önemli bir konuma sahip olup, dünyada ABD, Rusya, Fransa ve Almanya'dan sonra beşinci, Avrupa Kıtası'nda ise Rusya, Almanya ve Fransa'dan sonra dördüncü sırada yer almaktadır. Şeker pancarı küspesi hayvan yemi olarak, kozmetik ve kağıt sanayide ham madde olarak kullanılabilir (Türkşeker, 2020).

Piroliz ve online gaz kromatografisi ve kütle spektroskopisi (Py-GC/MS), biyokütlenin pirolitik performansını ve uçucu ürün karakterizasyonunu incelemek için doğrudan bir yöntem olarak bildirilmiştir. Aslında, çeşitli çalışma koşulları altında tanımlanması tam yoğunlaştırma gerektiren sıvı ürünlerin GC/MS'de tanımlanmasına göre, Py-GC/MS daha üstün verimliliğe sahiptir.

Py-GC/MS, tüm pirolitik ürünleri tanımlamaya izin verdiği için son yıllarda büyük bir ilgi çekmektedir (Bensidhom vd., 2021). Bu çalışmada; Ni/Al₂O₃, Zn/Al₂O₃, Mn/Al₂O₃, Co/Al₂O₃, Ca/Al₂O₃, Fe/Al₂O₃ katalizörlerinin birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenmesi ve SEM, BET, XRD, TGA ve FTIR gibi analitiksel yöntemleri kullanılarak karakterize edilmesi ve Py-GC/MS teknolojisi kullanılarak, şeker pancarı küspesinin katalitik pirolizinden elde edilen yüksek katma değerli biyoyağ ve kimyasal ham madde üretimi araştırılmıştır.

2. ENERJİ

İş yapabilme kabiliyeti enerji olarak tanımlanmaktadır ve ülkeler iş yapmak, bağımsız geleceğe sahip olmak için enerjiye ihtiyaç duyarlar. Fakat her geçen gün fazlalaşan enerji talebinin yanı sıra enerji maliyetlerinin artması, çevresel faktörler ve kaynak kıtlığı enerji kaygısını da beraberinde getirmektedir (Kanlı ve Kaplan, 2018).

İş gücü ve sermaye gibi enerji de ekonomik gelişmenin başlıca unsurlarındandır. Bunun nedeni; enerjinin, üretim sürecinin hem girdisi hem de çıktısı olarak karşımıza çıkmasıdır. Yani enerji, hem bir üretim faktörü hem de tüketimdeki gönenç seviyesinin bir göstergesidir. Özellikle yirminci yüzyılın son çeyreğinde; enerji faktörü, 1973-1974 petrol krizi, kentleşme, teknolojik ilerlemeler, iklim değişikliği ve çevre kirliliği gibi olgular sonucunda, modern ekonomilerin en hassas bileşenlerinden biri haline gelmiştir (Özbek ve Apaydın, 2020).

Ekonomik olarak sürdürülebilir olmanın en önemli aracı enerjidir. Nüfusun hızla artması ve sanayileşme gibi durumlar dünyanın dört bir yanında muazzam enerji talebine neden olmuştur. Bu devasa enerji talebini karşılamak için dünya genelinde yenilebilir enerji kaynaklarına yapılan yatırımlar artmıştır. Günümüzde yeni enerji yatırımları, temiz enerjiye doğru yönelmektedir. Yenilebilir enerji kaynakları, ülkelerin enerji gereksinimlerini karşılamalarını ve çevreyi neredeyse sıfır emisyonla korumalarını sağlar (Akin ve Kara, 2015). Bununla birlikte yenilenebilir enerji kaynakları, yeni dünya düzeninde, ülkelerin ekonomik olarak ilerlemelerinde bir umut olarak bakılmaktadır.

2.1. Birincil enerji kaynakları

Birincil enerji, enerjinin doğrudan herhangi bir varyasyona uğramamış halidir. Birincil enerji olarak nitelendirdiğimiz; fosil yakıtlar (kömür, petrol, doğal gaz), yenilenebilir kaynaklar (güneş, rüzgar, biyokütle, jeotermal, hidrolik, hidrojen ve okyanus enerjileri), nükleer enerji (uranyum, toryum) kaynakları emsal olarak gösterilebilir. Birincil enerji kaynaklarının farklı yöntemler sonucunda dönüştürülmüş enerjisi ikincil yahut sekonder enerji olarak adlandırılır. İkincil enerji kaynağı olarak elektrik örnek olarak gösterilebilir (Keskin, 2006). Bu kaynaklar tahvil edilebilir olmasına göre birincil ve ikincil, tükettikçe hiç bitmeme durumuna göre de yenilenebilir ve yenilenemez enerji kaynakları olarak bölümlendirilebilir. Birincil ve ikincil enerji kaynakları Tablo 2.1’de verilmektedir.

Tablo 2.1. Enerji kaynaklarının sınıflandırılması

Birincil Enerji Kaynakları		İkincil Enerji Kaynakları
Yenilenemez	Yenilenebilir	
Kömür	Güneş	Elektrik
Petrol	Hidroelektrik	Benzin, Mazot, Motorin
Doğal gaz	Rüzgar	Kok Kömürü
Uranyum	Biyokütle	Hidrojen
Toryum	Jeotermal	LPG
	Dalga	

Kaynak: (Koç ve Şenel, 2013)

Mineral yakıtlar olarak da isimlendirilen fosil yakıtlar, karbon ve hidrojen içeriğine sahip enerji kaynaklarıdır. Ayrıca hidrokarbonlar olarak da anılan fosil yakıtlar, maddenin üç haline göre; gaz halinde doğal gaz, sıvı halde petrol, katı halde ise kömür olarak karşımıza çıkar.

Öz bileşeni karbon olan kömür, diğer elementlerin (hidrojen, kükürt, azot ve oksijen) değişken miktarda bulunmasıyla, uzun yıllar süren, kimyasal ve fiziksel tepkimeler sonucunda oluşan kayaçlardır diyebiliriz. 18. yy.'nın ikinci yarısında yaygınlaşmaya başlayan kömür kullanımı, hızla büyüme gösteren bir endüstri haline gelmiş, en etkili ekonomik güçtür. Bilhassa 1973 yılında ortaya çıkan petrol kriziyle, iyileştirilen yeni yöntemlerle, kömür kullanımı bu devre kadar yaygın bir şekilde gelmiştir (Acaroğlu, 2013; IEA, 2018; Atakan, 2018). 2017 yılı dünya kömür rezervlerinin yıllık üretimi 114 yıl süresince tüketimi karşılayacak olup, fosil kaynaklı yakıtlardan en fazla rezerv üretim miktarına haiz olduğu beyan edilmektedir (ETKB, 2016).

Petrol, belirli bileşimi olmayan, hidrokarbon karışımlarından oluşan, yoğun kıvamlı ve koyu renkli, yer altından işlenmeden çıkartılan doğal yanıcı mineral yağdır. İnsanoğlu ilk fosil kaynaklardan olan petrolle tanışmıştır ve Mezopotamya'da gemicilik ve inşaat sahalarında kullanılarak yararlanılmıştır (TMMOB, 2020). Diğer enerji kaynaklarının önüne geçmiş olan petrol, 20. yy'da stratejik konumu bakımından fosil enerji kaynağı olarak ülkeler tarafından

benimsenmiştir (Akkuş, 2010). 2017 yılı dünyada toplamda yaklaşık 1,7 trilyon varil olduğu açıklanan petrol rezerv miktarının 51 yıllık tüketimi için yetebileceği söylenmektedir (TPAO, 2016).

Petrol türevi olan doğal gaz, çoğunu metan gazının oluşturduğu hidrokarbon bileşimidir. Geçmiş zamanlarda petrol üretiminde çıkan, yararlı olmayan atık bir gaz olarak görülmüş ise de şu anda çok kıymetli ve ülkeler arasında stratejik önemi olan bir kaynaktır. Zahmetsiz taşınması, işlenmesi ve depolanması, 1790 yılında İngiltere’de yaygın olarak kullanılmasına neden olmuştur. Doğal gazın kullanımı 1815’de Batı Virginia’da olduğu ifade edilmektedir (TMMOB, 2020). Dünya enerji talebinde, doğal gazın 2030 yılındaki payı %2,3 genişleme ile %25 olacağı öngörülmektedir (IEA, 2004). Doğal gazın 2017 yılı üretim miktarı 193,5 trilyon m³ ile yaklaşık 53 yıla kadar tükenebileceği tahmin edilmektedir (BP, 2018). Kömür ve petrole nazaran, içerisinde bulunan bileşenlere bakıldığında doğal gaz diğerlerine kıyasla içeriği en temiz kaynaktır.

Dünya enerji isteğinin takribi %87’si fosil yakıtlardan temin edildiği için, birincil kaynaklar enerji ihtiyacında kimlik oluşturucu yerini muhafaza etmektedir. Fosil rezervlerinin %70’i kömür, %14’ü petrol, %16’sı doğal gazdan teşekkül etmektedir (Önal, 2006). Elektrik üretiminin %67’si fosil enerji kaynakları kullanılarak üretilmektedir (Önal ve Yarbay, 2010).

Birçok alanda uygun fosil enerji kaynaklarının kullanımı her geçen gün artmaktadır. Ülkelerin nüfusu arttıkça ve teknoloji bu yönde geliştikçe, enerjiye olan bağımlılık da artar. Bu nedenle enerji kaynaklarının çıkarılması ve tüketicilere ulaştırılması ile ilgili çalışmalar hızla devam etmektedir. Enerji taşımının birçok yolu vardır ancak günümüzde pratik ve hızlı yöntemler tercih edilmektedir. Artan fosil enerji kaynaklarının kullanımı insanların yararına olsa da çevreye verdiği zararın yüksek olduğu bilinmektedir. Fosil enerji olarak tanımlanabilecek kömür, petrol ve doğal gazın neden olduğu hasarın temel nedeni karbon emisyonudur. Fosil enerji kaynakları, artan kullanım nedeniyle karbon emisyonlarının çevreye salınımına sebebiyet vermektedir. Bu durum sıcaklık artışı ve iklim değişikliği gibi birçok olaya neden olmaktadır. Fosil enerji bilinçsizce kullanıldığı ve enerji tasarrufu yapılmadığı sürece küresel ısınmanın etkileri artarak devam edecektir. Kömür, petrol ve doğal gaz rezervlerinin fosil yapısı ve doğa üzerindeki olumsuz etkileri nedeniyle pek çok ülke yenilenebilir enerji projelerine geçiş yapmaya başlamıştır (Enerdata, 2018).

2.2. Yenilenebilir enerji kaynakları

Dünya üzerinde bulunan ve ana kaynağı Güneş olan, zaman içerisinde doğal yollarla yenilenen, tükenmeyen, sürekliliğe sahip, karbon nötr kaynaklar olan güneş ışığı, rüzgar, dalga, jeotermal, hidrolik, biyokütle enerjileri “yenilenebilir” olarak tanımlanmaktadır. Nüfus, sanayi ve yaşam standartları gelişimi enerji ihtiyacını günbegün artırmaktadır. Günümüzce kullanılan enerji kaynaklarının fosil yakıtlar olması, doğaya verdiği zararları gözle görünür kıldığı için, yeni nesillere daha sürdürülebilir bir yaşam bırakmak adına alternatif enerji kaynaklarına ilgiyi ve geçişi hızlandırmıştır. Bu bağlamda yenilenebilir enerji kaynakları gelecek için önemli bir yatırımdır. Ülkelerin kalkınmaları için en uygun yenilenebilir enerji kaynaklarının seçimi önemli olup farklı kriterler dikkate alınmalıdır.

Güneş, rüzgar vb. enerji kaynaklarından elde edilen yararlar ve önemi;

- Karbondioksit (CO₂), metan (CH₄), nitroz oksit (N₂O), hidroflorür karbonlar (HFC’ler), perfloro karbonlar (PFC’ler), sülfürhekza florid (SF₆) gazlarının emisyonlarında azalma elde edilmesi,
- Yerel iş imkanları ve gelirlerde pozitif etkiyle sosyal, ekonomik olarak refahı kazandırması,
- Kaynak çeşitlendirmesine fayda göstermesi,
- Sınırlı fosil yakıt rezervlerinin korunmasına katkı sunması,
- Elektrik ve başka enerji kullanımlarından sebebiyet veren kirliliğin düşürülmesi,
- Sürdürülebilir kalkınmaya fayda sağlaması gibi başlıklar sıralanabilir (Terzi ve Güney, 1997).

Yenilenebilir enerji kaynakları üç sınıfa ayrılır;

- Güneş enerjisi ve jeotermal enerji “ısı yenilenmesi sonucu meydana gelen”, denizlerin altı ve üstü arasındaki sıcaklık farkından oluşan okyanusların ısı gücü olarak ayrılır.
- Rüzgar enerjisi, hidrolik enerji, gelgit-dalga enerjisi, akımlar enerjisi “hareket yenilenmesi sonucu meydana gelen” enerji kaynaklarıdır.
- Biyokütle enerjisi ise fotosentezle oluşan bitkisel maddelerden meydana gelen enerji “madde yenilenmesi ile oluşan” kaynaktır (Keleş, 2009).

Güneş enerjisi; yaşam kaynağı olarak nitelendirdiğimiz güneş, canlılığın devam etmesini sağlayan en esas oluşumdur. Güneş enerjisi, güneşin çekirdeğinde, “füzyon

reaksiyonu” olarak bilinen, H₂'yi (hidrojen gazı) He'a (helyum) dönüştüren tanecik yayımıdır. Güneşin enerji varlığı, diğer enerji kaynaklarıyla mukayese edilemeyecek kadar değerlidir. Güneş enerjisi, bol bulunan, temiz, sürdürülebilir ve yenilenebilir, kirlenici ve zararlı gazlar oluşturmayan bir enerji membasıdır.

Rüzgar enerjisi; geoit şeklinden dolayı dünyaya gelen güneş ışınlarının farklı görüş ve yönlerle yeryüzüne ulaşmasından kaynaklı, “sıcaklık, basınç, nem” gibi parametrelerde ayrımlar meydana gelir. Bu ayrımlar, yer kabuğunun ısınması ve soğumasından kaynaklı basınç alanları oluşturur ve yüksek basınçtan alçak basınca doğru hava devinimi rüzgar enerjisini oluşturur (Özdemir, 2022). Kaynağının güneş olması, tükenmez, girdisinin masrafsız olması gibi faydaları rüzgar enerjisini avantajlı konuma getirmektedir.

Dalga enerjisi; yaygın bir enerji kaynağı olmamasıyla birlikte, rüzgarın yarattığı aksiyonla, denizler ve okyanuslarda meydana gelen dalgaların itme işini yaparak oluşturdukları enerji tipidir. Bu enerjinin kullanılabilir düzeye getirilmesinin olumlu yönleri ise sonsuz, sınırsız, kullanımı serbest, iş imkanı yaratabilecek alan oluşturması bakımından avantajlı enerji alanıdır.

Jeotermal enerji; yerin derinliklerinde toplanmış ısı ve basıncın oluşturduğu sıcaklığın, içerisinde çözülmüş mineraller, çeşitli tuzlar ve gazlar ihtiva eden, sıcak su, buhar ve gazlar ile yer üstüne taşınan ısı enerjisidir (ETKB, 2022). Çevre dostu, ucuz, yüksek verimliliğe sahip, yanma teknolojileri uygulanmadığından neredeyse sıfır emisyon salınımının olması; meskenlerde, tarımda, endüstride, turizmde, elektrik üretiminde, ısıtma uygulamalarında kullanılması, hava olaylarına (rüzgar, yağmur, kar, güneş, vb.) bağlı olmaması, jeotermal enerjinin avantajları arasındadır.

Hidrolik enerji; Eski devirlerden beri diğer yenilenebilir enerjilere kıyasla en yaygın olarak kullanılan hidrolik enerji, güneş kaynaklı, doğal su döngüsü sonucunda oluşan, durgun suyun hareketli hale geçip kinetik enerji kazanmasıyla meydana gelir. Bu su döngüsü içerisinde, suyun taşıdığı enerji sürekli olarak kendini yeniler. Temiz enerji olarak nitelendirdiğimiz hidrolik enerji, tarımsal sulamada, sellerin önlenmesinde, üretiminde herhangi bir atık üretmemesi yani çevreye duyarlı olması gibi olumlu özellikleriyle karşımıza çıkmaktadır (Avcıoğlu, 2017).

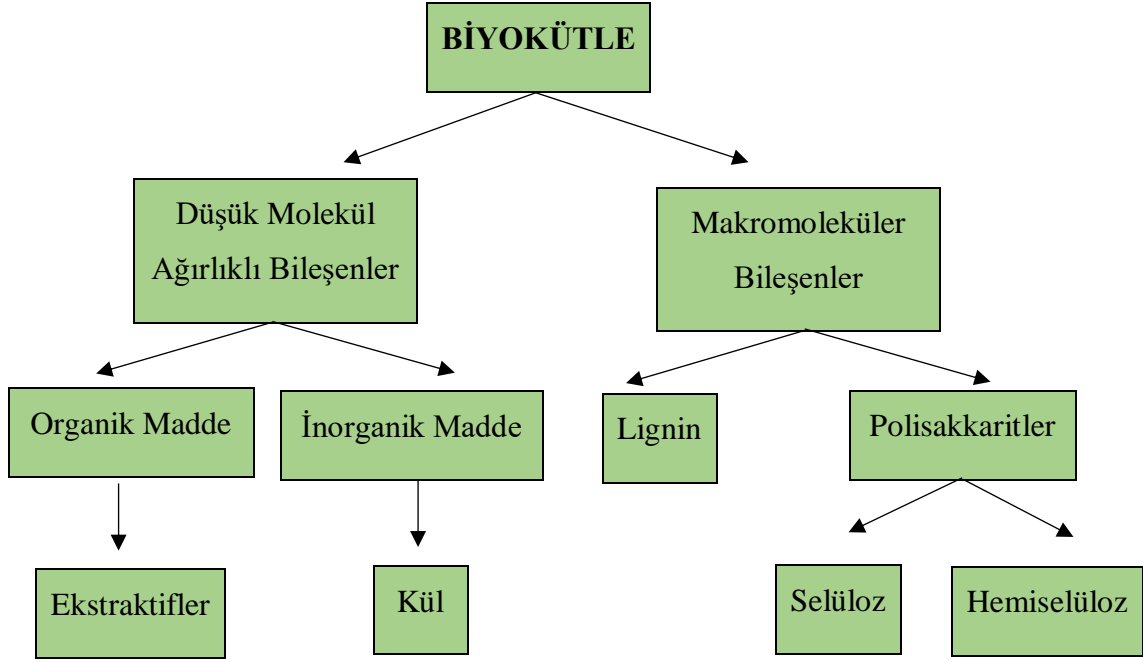
Biyokütle enerjisi; Besin zincirinin başında yer alan, klorofil pigmentlerine sahip bitkiler, güneş ışığını fotosentez ile kimyasal enerjiye dönüştürürler ve bu dönüşüm sonucunda elde edilen organik madde kalıntısından üretilen enerji biyokütle enerjisi olarak adlandırılır. Bu

enerjiyi sağlayacak kaynakların karbon kaynağı olması, çok çeşitli ve her yerde yetiştiriliyor olabildiğini ile üretimde iş kolu yaratması, elektrik ve biyoyakıtlar elde edilebiliyor olması, CO₂ dengesini stabil etmesi, asit yağmurlarına neden olmaması, depolanabilir özelliğinden sebebiyet kazanım sağlayan enerjidir.

3. BİYOKÜTLE

Biyokütle, geniş kullanılabilirliği ve çevresel nedenlerle öne çıkan yenilenebilir enerji kaynaklarından biridir. Tipik olarak bitki, hayvan ve mikroorganizmalardan elde edilen organik, fosil olmayan ve biyolojik olarak parçalanabilen malzemeleri ifade eder. Tarım ve ormancılıkla ilgili ürünler ve atıkların yanı sıra endüstriyel ve belediye atıklarının biyolojik olarak parçalanabilen organik fraksiyonları da tanıma dahildir. Ayrıca, fosil olmayan ve biyolojik olarak bozunabilen malzemelerin ayrıştırılmasından geri kazanılan gazlar ve sıvılar da biyokütle olarak kabul edilir (Basu, 2013). Biyokütle, üçüncü dünya ülkelerinde yaygın olarak kullanılan yenilenebilir enerji kaynağıdır (World Bank, 2001). Günümüzde pek çok ülke daha çok ulaşım ve elektrik üretimi için fosil yakıtlara ihtiyaç duymaktadır. Ancak fosil yakıt tükenebilir ve fosil yakıt rezervlerinin azalmakta olduğu tespit edilmiştir (BP, 2013). Önemli ve sürekli ısı üretebilen bir yakıt potansiyeli ile biyokütle, fosil yakıtların yerini almak için kullanılabilir uygun bir yakıttır. Biyokütle, enerjiye dönüştürülebilen karbon, hidrojen, oksijen, kükürt ve azottan oluşur. Fotosentez yoluyla bitkiler, karbondioksit ve suyu, bitkilerin çeşitli kısımlarında depolanan karbonhidratlara dönüştürerek güneşten gelen enerjiyi yakalar. Fosil yakıtlara benzer şekilde, biyokütle yakıldığında, enerji, buhar veya elektrik üretmek için etkin bir şekilde kullanılabilen ısı enerjisi şeklinde açığa çıkar (Phoochinda, 2015).

Yenilenebilir bir enerji kaynağı olarak biyokütle, mevcut enerji üretim teknolojileriyle uyumlu olmanın yanı sıra çok çeşitli ticari kimyasallara da dönüştürülebilir (Huber vd., 2006; Chheda vd., 2007; Schmidt ve Dauenhauer, 2007). Biyokütle, biyolojik çeşitliliğe dayalı olarak farklı formlarda (hayvan, bitki, çöp ve ormancılık) ortaya çıkmaktadır ve bu çeşitlilik özellikle gelişmiş ülkelerde biyodizel, bioetanol, biyogaz, biyometanol ve biyoyağ gibi biyoenerjinin kullanımını sağlamaktadır (Demirbas, 2009).

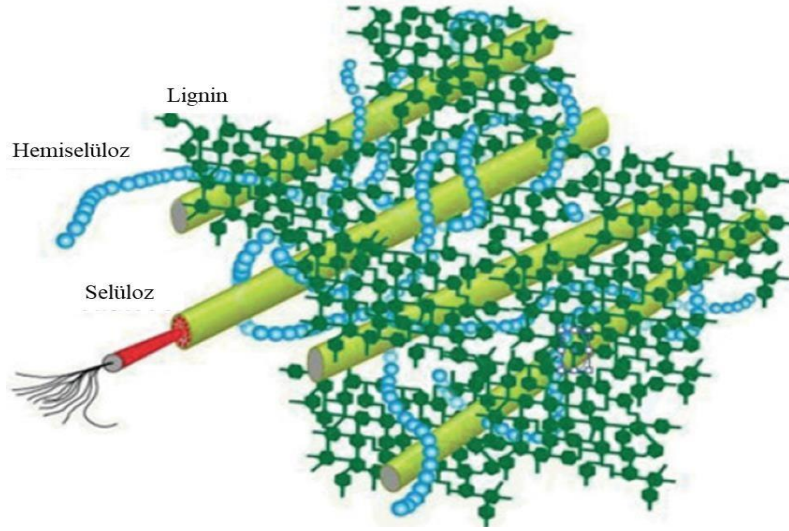


Şekil 3.1. Biyokütlenin temel bileşenleri

Kaynak: (Mohan vd., 2006)

3.1. Biyokütlenin yapısı

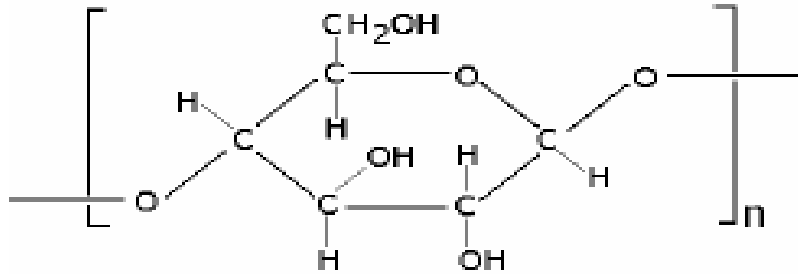
Otsu ve odunsu bitkiler de dahil olmak üzere lignoselülozik biyokütle, esas olarak selüloz, hemiselüloz ve ligninden oluşur ve ayrıca yenilenebilirliği ve yıllık üretiminin çok sayıda olması nedeniyle tüm ham madde türleri arasında en iyi seçeneklerden biri olarak kabul edilir (Wang vd., 2020). Bu yapılar haricinde biyokütle yapısında proteinler, karbo-hidratlar (monosakkaritler ve disakkaritler), nişasta, diğer hidrokarbonlar, kül içerikleri de mevcuttur. Bu bileşenlerin yapısındaki miktarlar; türler, hasat aşamaları, büyüme koşulları gibi etkenlerle değişkenlik gösterir (Tekin, 2013). Şekil 3.2’de biyokütle temel bileşenleri ve yapı bileşenleri gösterilmektedir.



Şekil 3.2. Biyokütle yapısı bileşenleri

Kaynak: (Wang ve Luo, 2017)

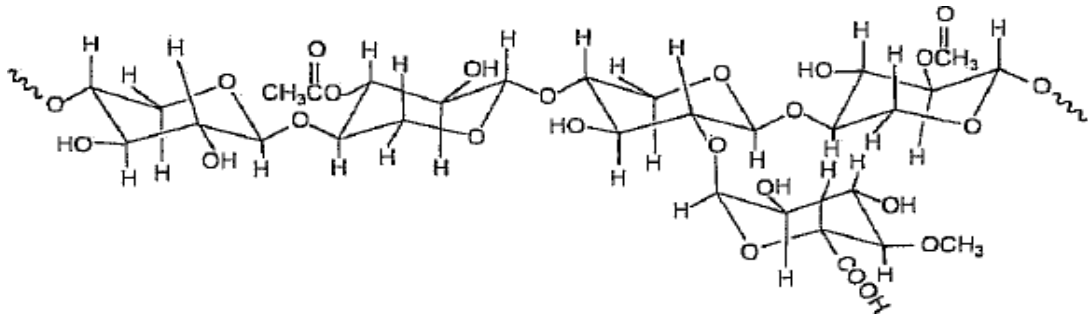
Selüloz; uzun zincir yapısına sahip doymuş bir polisakkarit olan selüloz $(C_6H_{10}O_5)_n$ formülü ile gösterilir ve biyokütlenin %40 ya da %50'lik kısmını meydana getirir. Selüloz bitkinin ana hücresinde bulunur ve bitkinin sert ve güçlü duruşunun olmasını sağlar. Bu bileşenin alt ve üst tabakaları hidrofobik ve yan tabakaları hidrofiliktir. Bu sebepten dolayı suda ve bazı organik çözücülerde çözünmez diyebiliriz (İbrahim vd., 2012). Çoğu katının atomları arasında görülen, tekrarlı düzenler olan kristal yapı, selülozun dekompozisyonlara (bozunmalara) karşı dirençli olmasına neden olur (Mohan vd., 2006). Selüloz, piroliz sırasında yanan uçucu bileşenlerin oluşumundan mesuldür. Yapısında %44,4 karbon (C), %6,2 hidrojen (H), %49,4 oksijen (O) ihtiva eder. Şekil 3.3'te selüloz yapısının molekül dizilimi mevcuttur.



Şekil 3.3. Selüloz yapısının molekül dizilimi

Kaynak: (Tiftik, 2006; Schniewind, 1989)

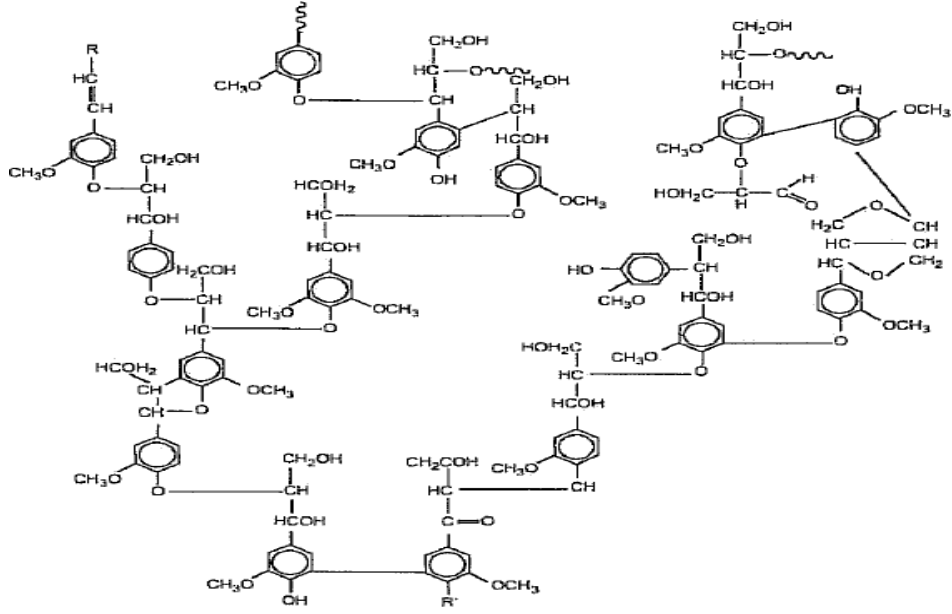
Hemiselüloz; beş karbonlu pentoz şekerleri (ksiloz, arabinoz vb.), altı karbonlu heksoz şekerleri (mannoz, glukoz, galaktoz vb.) ve şeker asitlerinden (aldonik asit) oluşan, homojen olmayan bir karbo-hidrattır. Hemiselüloz, atomların kararlı bir kristal yapıya sahip olmadığı katılar olarak adlandırılan amorf yapıdır ve $(C_5H_8O_4)_n$ formülasyonu ile gösterilen dallanmış ve kısa zincirlerden oluşmuş bir heteropolisakkarittir. Biyokütlerde %20 ila %30 oranında görünürler. Yapısından kaynaklı suda ve seyreltik alkali çözeltilerinde çözünme özelliğine sahiptirler. Şekil 3.4'te hemiselüloz yapısının molekül dizilimi gösterilmiştir.



Şekil 3.4. Hemiselüloz yapısının molekül dizilimi

Kaynak: (Morf, 2001)

Lignin; ester ve eter bağları ile selüloz ve hemiselüloz arasındaki boşluklarda bulunan, oldukça heterojen ve kararlı bir aromatik polimerdir (Bhowmick vd., 2017; Tursi, 2019). Kompleks bir yapıda olan lignin çok sayıda aromatik yapıya sahip olup üç boyutlu çapraz bağlı amorf bir polimerdir ve doğada selülozdan sonra en bol bulunan ikinci biyokütle kaynağıdır (Upton ve Kasko, 2016; Lin vd., 2022). Lignin, bünyesinde hidroksil, metoksi, karbonil ve karboksil gibi çeşitli fonksiyonel grupları barındırır. $(C_{10}H_{11}O_2)_n$ kapalı formülüne sahip olup biyokütlenin %25-%35'lik kısmını oluşturur. Şekil 3.5'te lignin yapısının molekül dizilimi şematize edilmiştir. Tablo 3.1'de ise bazı biyokütle bileşenleri gösterilmiştir.



Şekil 3.5. Lignin yapısının molekül dizilimi

Kaynak: (Morf, 2001)

Tablo 3.1. Bazı biyokütle bileşenleri

Örnek	Hemiselüloz (% ağırlık)	Selüloz (% ağırlık)	Lignin (% ağırlık)
Fındık kabuğu	29,90	25,90	42,50
Yumuşak odun	24,40	45,80	28,00
Sert odun	31,30	45,20	21,70
Çay atığı	19,90	30,20	40,00
Ağaç kabuğu	29,80	24,80	43,80
Buğday sapı	39,10	28,80	18,60
Mısır koçanı	32,00	52,00	15,00
Kurutulmuş mısır	30,70	51,20	14,40

Tablo 3.1. (tablonun devamı) Bazı biyokütle bileşenleri

Örnek	Hemiselüloz (% ağırlık)	Selüloz (% ağırlık)	Lignin (% ağırlık)
Tütün sapı	28,20	42,40	27,00
Tütün lifi	34,40	36,30	12,10
Zeytin kabuğu	23,60	24,00	48,40
Ladin ağacı	21,20	50,80	27,50
Kayın ağacı	31,80	45,80	21,90

Kaynak: (Demirbaş, 1997)

3.2. Biyokütle kaynakları

Günümüzde tüm dünyayı ilgilendiren en büyük sorun sağlıklı ve güvenilir enerji üretimidir. Bol, ucuz, temiz, güvenli ve doğrudan katı, sıvı, gaz yakıtlara dönüştürülebilen alternatif ve yenilenebilir enerji kaynağı olan biyokütle (Goyal vd., 2008), tipik olarak bitki, hayvan ve mikroorganizmalardan elde edilir ve tarım ve ormancılık ile ilgili ürünler ve atıkların yanı sıra endüstriyel ve kentsel atıklarını da kapsar (Basu, 2013). Tarımsal biyokütle kaynaklarından olan yağlı tohumlu bitkilere; kanola, ayçiçeği, soya vb. örnekler, şeker ve nişasta bitkilerine; patates, buğday, mısır, şeker pancarı vb. örnekler, elyaf bitkilerine; keten, kenevir, sorgum, miskantus vb. örnekler, bitkisel artıklara; dal, sap, saman, kök, kabuk vb. örnekler verilebilir. Tablo 3.2’de biyokütle kaynaklarını ve nelerden elde edildiğine dair bilgiler mevcuttur.

Tablo 3.2. Biyokütle kaynakları

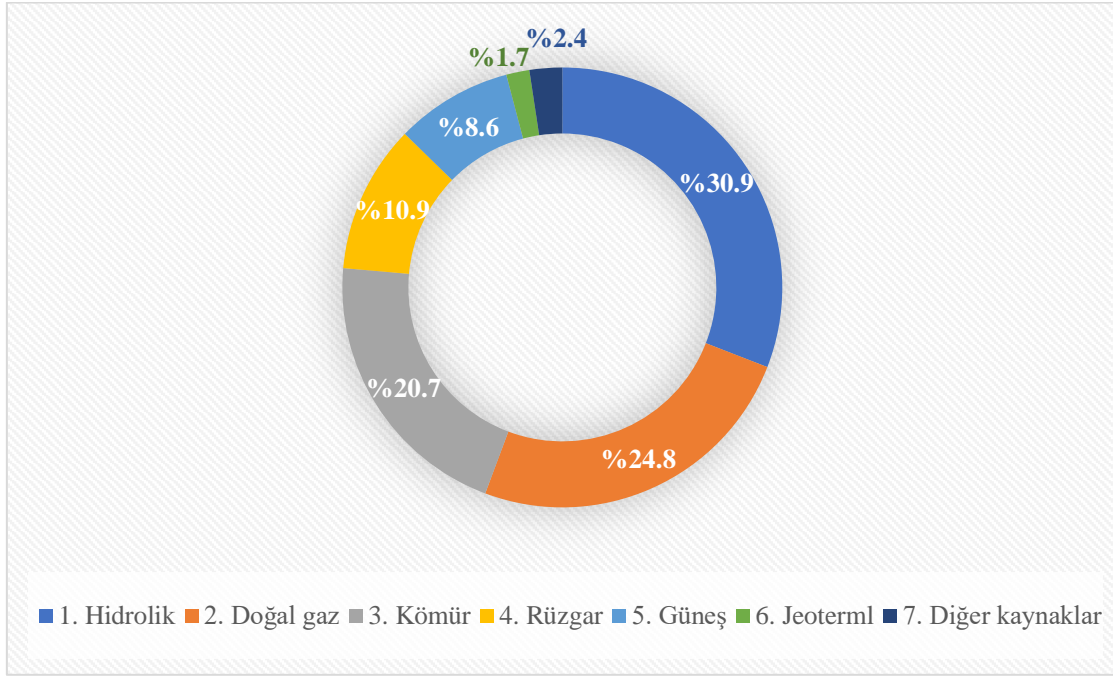
Biyokütle Kaynakları	
Tarımsal Kaynaklar	<ul style="list-style-type: none">• Yağlı tohum bitkileri• Şeker ve nişasta bitkileri• Elyaf bitkileri• Bitkisel artıklar• Enerji ormanları• Enerji bitkileri
Hayvansal Kaynaklar	<ul style="list-style-type: none">• Hayvan dışkıları• Mezbaha atıkları• Hayvansal ürünlerin işlenmesinden çıkan atıklar
Kentsel Ve Endüstriyel Atıklar	<ul style="list-style-type: none">• Biyolojik kökenli endüstri atıkları• Belediye atıkları• Arıtma çamurları

Kaynak: (ETKB, 2022)

3.3. Biyokütle potansiyeli

Coğrafi konumuyla Türkiye, yenilenebilir enerji kaynakları bakımından zengin çeşitliliğe sahip bir ülkedir. Ancak Türkiye’de yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımı mevcut potansiyelinin altında seyretmektedir. Yenilenebilir enerji, sürdürülebilir enerjiyi kullanmak, ihracata bağımlılığı ve çevresel hasarı azaltmak açısından önemli bir potansiyeldir. Elektrik üretiminde yenilenebilir enerji kullanım miktarı mevcut potansiyele göre düşük kalmakla birlikte kaynakların kullanımı her yıl artmaktadır (Güven ve Atalay, 2018). Türkiye’de yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımı hususunda önemli gelişmeler kaydedilmiş ve 2022 yılı Ağustos ayı sonu itibariyle kurulu güç 102.043 MW’a ulaşmış olup kaynaklara göre dağılımı; %30,9’u hidrolik enerji, %24,8’i doğal gaz, %20,7’si kömür,

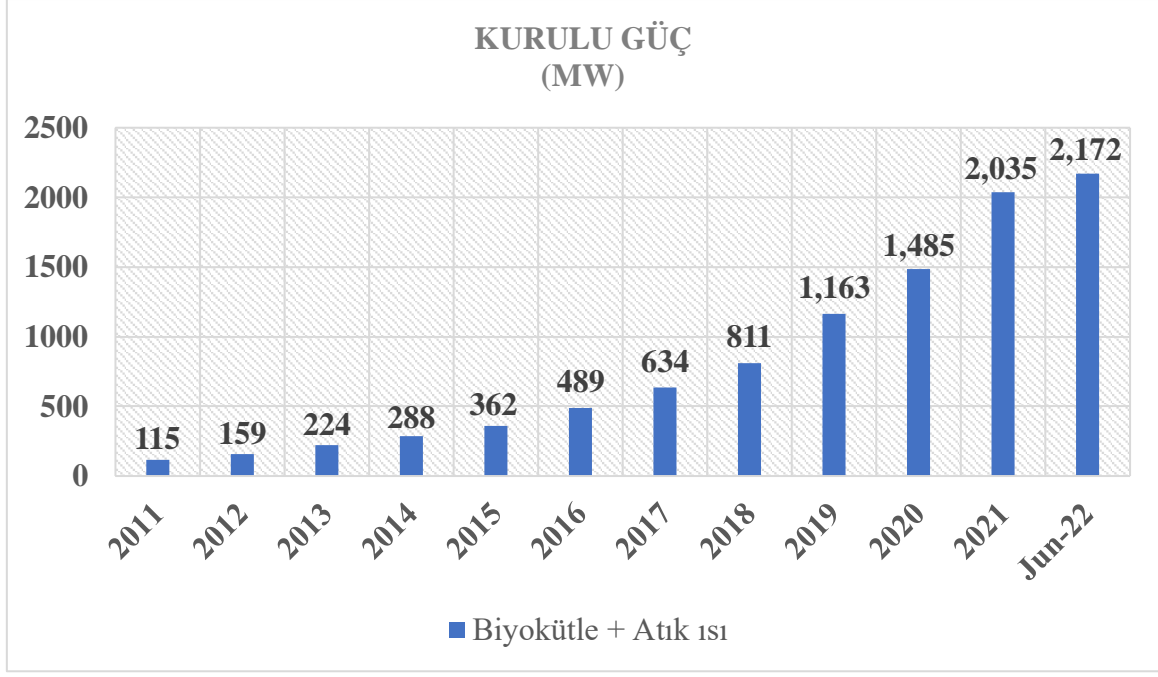
%10,9'u rüzgar, %8,6'sı güneş, %1,7'si jeotermal ve %2,4'ü diğer kaynaklar şeklinde belirtilmiştir. Ülkemizde elektrik enerjisi üretim santrali 2022 yılı Ağustos ayı sonu itibariyle lisanssız santrallerde dahil olmak üzere 11.027'ye ulaşmıştır. Mevcut santrallerin 750'si hidroelektrik, 67'si kömür, 357'si rüzgar, 63'ü jeotermal, 345'i doğal gaz, 8.957'si güneş ve 488'i diğer kaynaklı santraller olarak kayda geçmiştir. Şekil 3.6'da Türkiye'nin 2022 yılı Ağustos ayı sonu itibariyle elektrik üretiminin kaynaklara göre dağılımı verilmiştir.



Şekil 3.6. Türkiye 2022 yılı Ağustos ayı sonu itibariyle elektrik üretiminin kaynaklara göre dağılımı

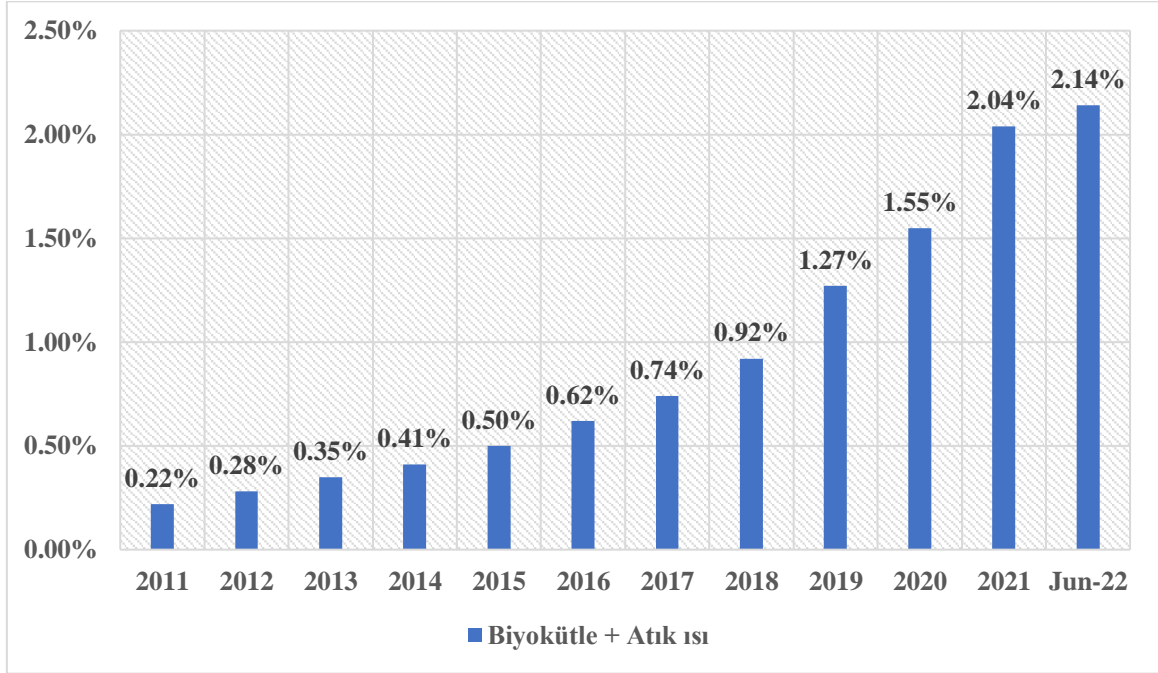
Kaynak: (ETKB, 2022)

Ülkemizin BEPA (Biyokütle Enerjisi Potansiyel Atlası) verilerine göre, değerlendirilen atıkların toplam ekonomik eşdeğeri yaklaşık 3.9 MTEP/yıl olarak kayıtlar altına alınmıştır. Biyokütle ve atık ısı enerjisine dayalı kurulu güç 2022 yılı Haziran sonu itibariyle 2.172 MW'dur ve kurulu güç içerisindeki oranı %2,14 olup yıllara göre kurulu güç değişimi ve toplam kurulu güç içerisindeki oranı Şekil 3.7 ve Şekil 3.8'de gösterilmiştir.



Şekil 3.7. Türkiye'nin yıllara göre biyokütle + atık ısı enerjisine dayalı kurulu güç değişimi

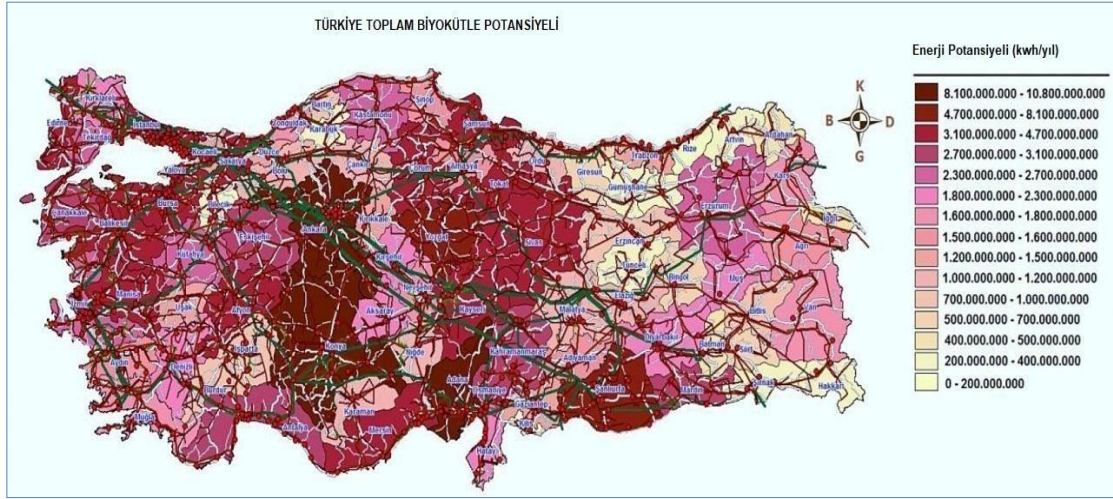
Kaynak: (ETKB, 2022)



Şekil 3.8. Türkiye'nin yıllara göre biyokütle + atık ısı enerjisine dayalı toplam kurulu güç içerisindeki oranı

Kaynak: (ETKB,2022)

Türkiye, toprak ve iklim çeşitliliğine sahip olduğu için birçok tarım ürününün yetişmesi için uygundur (Açıkalm ve Gözke, 2021). Genel anlamda tarım, orman, hayvan, kentsel atıklar vb. Türkiye'nin biyokütle kaynakları potansiyelini oluştururlar ve Şekil 3.9'da coğrafi illere göre biyokütle enerji potansiyeli dağılımları gösterilmiştir.



Şekil 3.9. Türkiye'nin biyokütle enerji potansiyeli dağılımı

Kaynak: (Toklu, 2017)

Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı'na bağlı olan Enerji İşleri Genel Müdürlüğü (EİGM) tarafından Türkiye'nin biyokütle enerji potansiyelini açıklayan BEPA'ya (Biyokütle Enerjisi Potansiyeli Atlası) göre; 422.832.374 adet hayvan olup yıllık 193.878.079 ton atıktan üretebileceği enerji miktarı 4.385.371 TEP (toplam eşdeğer petrol), 62.206.754 ton bitkisel atıktan yılda 184.593.134 ton bitki üretilirken bu atıklardan yılda 6.009.049 TEP (toplam eşdeğer petrol) enerji üretilir, 81 ildeki belediye atık miktarı yıllık 32.170.975 ton olup bu atıklardan yılda 3.373.011 TEP (toplam eşdeğer petrol) enerji üretilir, Yılda oluşan 3.914.904 st (ster) orman atığından ise 859.899 TEP (toplam eşdeğer petrol) enerji üretimi yapılır. Bu verilere göre BEPA Türkiye'nin atıklardan enerji üretim potansiyelinin 14.627.331 TEP/yıl olarak açıklamaktadır. Ayrıca BEPA verilerine göre Türkiye'de 199 adet biyokütle kaynaklı elektrik üretim, 8 adet biyodizel ve 5 adet biyoetanol tesisinin olduğunu belirtmiştir (BEPA, 2020). Tablo 3.3'te Türkiye'nin atık miktarları ve atıkların toplam enerji miktarlarına yer verilmiştir.

Tablo 3.3. Türkiye'nin atık miktarları ve atıkların toplam enerji miktarları

Nüfus	82.003.882
Hayvan sayısı (adet)	422.832.374
Hayvansal atık miktarı (ton/yıl)	193.878.079
Hayvansal atıkların teorik enerji eşdeğeri (TEP/yıl)	4.385.371
Hayvansal atıkların ekonomik enerji eşdeğeri (TEP/yıl)	1.084.506
Bitkisel üretim miktarı (ton/yıl)	184.593.134
Bitkisel atık miktarı (ton/yıl)	62.206.754
Bitkisel atıkların teorik enerji eşdeğeri (TEP/yıl)	6.009.049
Bitkisel atıkların ekonomik enerji eşdeğeri (TEP/yıl)	1.462.159
Belediye atıkları miktarı (ton/yıl)	32.170.975
Belediye atıklarının teorik enerji eşdeğeri (TEP/yıl)	3.373.011
Belediye atıklarının ekonomik enerji eşdeğeri (TEP/yıl)	485.858
Orman varlığı artıkları(ster/yıl)	3.914.904
Orman artıklarının enerji eşdeğeri (TEP/yıl)	859.899
Atıkların toplam enerji eşdeğeri (TEP/yıl)	14.627.331

Kaynak: (BEPA, 2020)

3.4. Şeker pancarı küspesi

Şeker pancarı (beta vulgaris), Amaranthaceae familyasına ait olup köklerinde yüksek oranda sakkaroz (sükroz) (yaklaşık %20) bulunduğundan, 1802'den beri dünya çapında şeker üretimi için ticari olarak yetiştirilmektedir (Berlowska vd., 2018). Sakkarozun yanı sıra köklerinde %75 su ve %5 küspe içerir (FAO ve EBRD, 1999). Ayrıca, şeker veya sakkaroz içeriği konsantrasyonu, yetiştirme koşullarına, bitkinin yaşına, hasat zamanına ve çeşidine bağlı

olarak %12-21 arasında değişiklik gösterebilir. Şeker pancarı bitkisinin hasatta ortalama ağırlığı 0,5-1 kg aralığındadır ve yaprakları yaklaşık 35 cm uzunluğuna kadar büyür. Genellikle yaz mevsiminde soğuk bölgelerde, kış mevsiminde ise sıcak bölgelerde yetiştirilir. Tipik olarak tropik bölgelerde yetiştirilen şeker kamışı, 1750'den önce tek şeker kaynağıydı ve o zaman şeker pancarı bahçe sebzesi ve yem amaçlı olarak yetiştirilmektedir (Almazan vd., 1998). Şeker pancarı, insanların tükettiği beyaz şeker üretiminde kullanılan, şeker kamışından sonra dünyanın en çok işlenen ikinci ürünüdür ve genellikle beyaz şeker olarak adlandırılır (Duraisam vd., 2017). Avrupa Birliği (AB), dünya çapında toplam miktarın yaklaşık %50'sini üreten büyük bir pancar şekerü üreticisidir (EC, 2022).

Türkiye; pancardan şeker üreten ülkeler arasında önemli bir konuma sahip olup, Dünya'da ABD, Rusya, Fransa ve Almanya'nın ardından beşinci, Avrupa Kıtası içerisinde Rusya, Almanya ve Fransa'nın ardından dördüncü sırada yer almaktadır. Tablo 3.4'te Dünya şeker üretiminde Türkiye'nin yeri miktar, yüzde payı ve sıralamadaki yeri şeklinde gösterilmiştir.

Tablo 3.4. Dünya şeker üretiminde Türkiye'nin yeri

	Üretim miktarı (bin ton)	Türkiye'nin payı (%)	Türkiye'nin sıralamadaki yeri
Dünyada toplam şeker üretimi	170.512	1,50	14
Pancar şekerü	37.400	6,82	5
Kamış şekerü	133.112	-	-
Avrupa kıtası toplam şeker üretimi	27.341	10,02	4
Türkiye toplam şeker üretimi	2.550	-	-

Kaynak: (Türkşeker, 2022)

Ülkemizde pancar tarımı; taşımacılık, tarım alet ve makinaları olmak üzere birçok sanayi kolunun gelişmesine, gübre ve ilaç gibi tarımsal girdilerin kullanımı ile endüstriyel sektöre katkılar sağlamakla birlikte şeker pancarı, ekim yapılan alana eşdeğer bir orman alanına kıyasla üç kat fazla oksijen ürettiğinden canlılar için önem arz eden oksijen kaynağıdır. Şeker pancarı, kendinden sonra ekilecek ürünlerde verim artışını sağlar ve alternatiflerine göre daha fazla istihdam olanağı kazandırır. Pancar tarımı; Doğu Karadeniz, Ege ve Akdeniz sahil şeridi

ile Güney Doğu Anadolu Bölgesi dışındaki tüm bölgelerde gerçekleştirilmektedir (Türkşeker, 2022).

Tarımsal üretimden kaynaklanan sayısız atık türü arasında şeker pancarı küspesi önemli bir rol oynamaktadır. Pancar küspesi, pancar şekeri üretiminden kaynaklanan atık bir ürün olmakla birlikte kozmetik ve kağıt sektörünün ham maddesi ve hayvan yemi olarak kullanılmaktadır.

Şeker pancarı küspesi, şeker pancarının köklerinden şekerin ekstraksiyonundan sonra arta kalan, enerji açısından zengin, oldukça lifli artık maddedir. Katı bir organik artık olan şeker pancarı küspesi, şeker endüstrilerinden elde edilen önemli bir yan ürün olmakla birlikte %20 arabinoz içerir. Şeker pancarı küspesi çoğunlukla üç biyopolimerden oluşur; selüloz, hemiselüloz ve pektin (Joanna vd., 2018). Tablo 3.5'te pancar küspesinin bileşenlerine yer verilmiştir.

Tablo 3.5. Pancar küspesinin bileşenleri

	Pektin	Selüloz	Lignin	Proteinler	Yerleşmiş kül
En sık rastlanan değerler	24-32%	22-30%	3-6%	5%	4-4,5%
Aşırı değerler	21-41%	14-36%	2-7,4%	2-7,4%	2-6,6%

Kaynak: (Çimen, 2010)

4. KATALİZÖRLER

Katalizör, bir kimyasal tepkimede tükenmeden ve yapısında değişiklik olmadan, kimyasal tepkime yönünü değiştirmeden reaksiyon hızını arttıran maddelere verilen isimdir. Biyokütle pirolizinde katalizör kullanımı önemli rol oynar ve yaygın olarak kullanımından yararlanır. Genellikle; katalizörler, yüksek molekül ağırlıklı bileşikler, düşük hidrojen ve karbon bileşiklerine indirgeyerek, piroliz reaksiyon kinetiğini geliştirmek adına faydalanılır (Ahmed ve Gupta, 2010). Katalizör kullanmak; oksijenin uzaklaştırılması, kalorifik değerinin artırılması, viskozitenin azaltılması ve stabilitenin artırılması gibi biyokütleden elde edilen biyoyağ kalitesini iyileştirmek ve piroliz sürecini verimli kılmak adına yarar sağlar (Tripathi vd., 2016).

4.1. Katalizör hazırlama yöntemleri

Katalizör hazırlanmasında kullanılan çeşitli metodlar olmasına karşın en çok kullanılan yöntemler arasında emdirme (impregnasyon) ve çöktürme yöntemleri vardır diyebiliriz.

Emdirme veya impregnasyon yöntemi; iki türlü gerçekleştirilebilen emdirme yöntemi kuru ve ıslak olarak gruplandırılır. Temel prensip olarak değerlendirilecek olursak bu yöntemde destek maddesi üzerine aktif ögelerin emdirilmesi hususu yer alırken aktif olan öge fiyat açısından pahalı ise bu yöntemin tercih edilmesi daha elverişlidir. Destek maddesine emdirilen sulu/metal çözeltilisindeki suyu uzaklaştırmak için kurutulup, kalsine edildikten sonra metal tuzları ve oksitleri olmak üzere iki ayrı formu oluşur. Emdirme yöntemiyle hazır duruma getirilen katalizörler geniş yüzey alanı ve gözeneklilik yapısına sahip olup yüzeyin anyonik ve katyonik olması önem teşkil eder (Saraçoğlu, 2016).

Çöktürme yöntemi; en az iki çözeltilinin karıştırılıp çöktürüldükten sonra filtrasyon, yıkama, kurutma ve kalsinasyon adımları takip edilerek işlem gerçekleştirilir. Temel prensibi, içerisinde belli konsantrasyonda metal bulunan metal+tuz karışımının destek maddesine çöktürülmesi olarak ifade edilir (Yaşar, 2010; İçten, 2011).

4.2. Metal/Alümina (Al_2O_3) destekli katalizörler

Alümina, katalizör üretimi için geleneksel bir madde olmasının yanında kararlı yapısı, yapısal özellikleri ve ucuzluğu nedeniyle, temel olarak katalizör yapımı için idealdir. Al_2O_3 üç faza ayrılır; alfa (α), beta (β) ve gama (γ). Alüminyum oksit, yüksek sıcaklık toleransı, yüksek gözeneklilik ve yüksek katalitik aktivite ile karakterize edilir (Verma vd., 2021). Alüminyum oksit veya alümina (Al_2O_3), iyi mekanik özelliklere, darbe direncine, kimyasal dirence, aşınma direncine ve yüksek sıcaklık özelliklerine sahip asidik bir malzemedir (Dixit vd., 2016).

Benzersiz katalitik, adsorpsiyon, optik ve elektronik özellikleri nedeniyle, alümina farklı uygulamalarda kullanılabilir (Li vd., 2017). Al_2O_3 'ün yüksek kimyasal pasifliği, geniş spesifik yüzey alanı ve kristal yapısı nedeniyle yaygın uygulamalarından biri de temel bir katalizör destek malzemesi olarak kullanılmasıdır (Paranjpe, 2017). Kullanılan ana kaynağa, hazırlama yöntemine, numune geçmişine ve kalsinasyon koşullarına bağlı olarak, sentezlenen alümina fazlarının özellikleri modellenebilir (Mojović vd., 2019).

Alümina gözenekli bir malzemedir ve yaygın olarak bir adsorban ve katalizör desteği olarak, özellikle kromatografik amaçlar için, yani organik ve inorganik maddelerin tanımlanmasında ve ayrılmasında yararlanır.

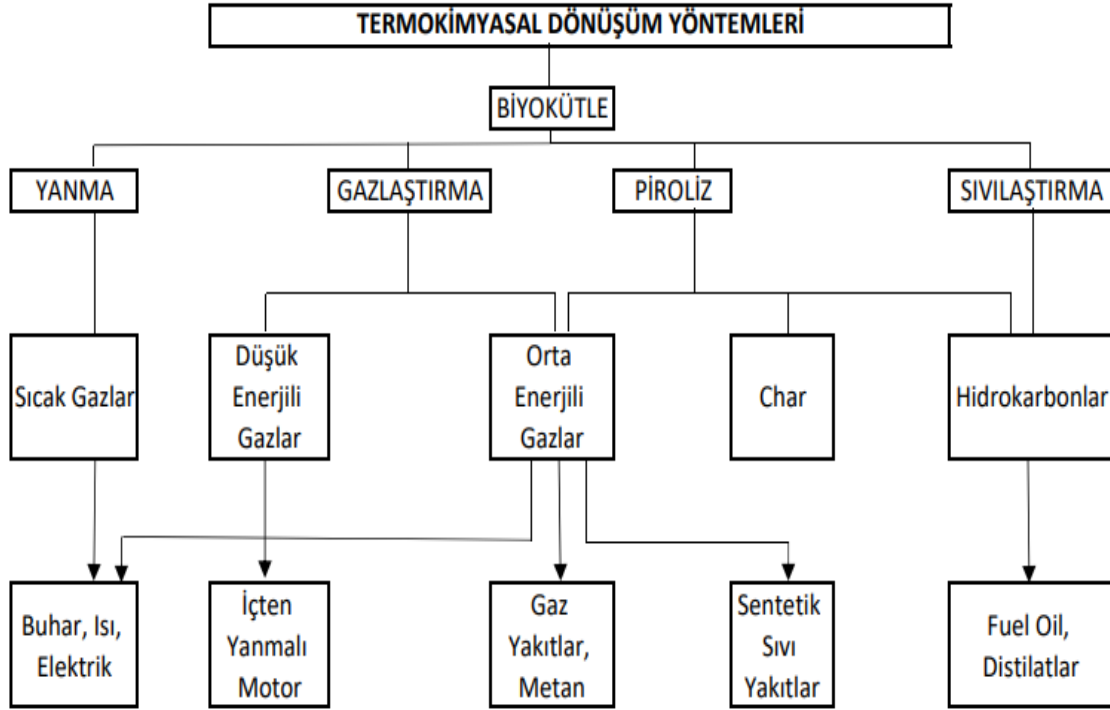
Yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve yüzey alanı nedeniyle metal iyonlarını, boyaları ve organik asitleri ve çözücüleri çözeltilerden uzaklaştırmak için yaygın olarak kullanılır. Alüminanın destek veya katalizör olarak önemi de yaygın olarak bilinmektedir. Endüstriyel açıdan önemli birçok katalitik proseste faydalanılmaktadır. Alüminanın kimyasal özellikleri ve yapısı katalitik süreçte önemli bir rol oynar. Bu özellikler, katalitik reaksiyonlarda yüzeyin hem reaktivitesi hem de seçiciliği üzerinde derin bir etkiye sahip olup bir adsorban olarak işlev görür. Son yıllarda araştırmacıların, emdirme tekniği ile alüminayı metal iyonları ile modifiye ettiği, fiziksel ve kimyasal yöntemlerle karakterize ettiği çalışmalar mevcuttur (Qadeer ve Ikram, 2005).

5. BİYOKÜTLEYE UYGULANAN TERMAL DÖNÜŞÜM YÖNTEMLERİ

Biyokütleyi kullanılabilir enerji türlerine dönüştürmek için çeşitli yöntemler bulunmaktadır. Dönüşüm prosedürlerine, özellikle biyokütlenin niceliği ve türü, amaçlanan enerji kaynağı, çevresel gereklilikler, piyasa koşulları ve projenin özellikleri tesir etmektedir. Birçok durumda, istenen enerji biçimine karar veren süreç faydalanılan tekniktir. Bunu, kullanılan biyokütlenin türü ve miktarı takip eder. Yakıt, faydalı kimyasallar ve enerji/ısı üretimi biyokütleden oluşturulabilecek üç temel üründür. Termokimyasal ve biyokimyasal süreçler, biyokütleden enerji elde etmenin iki temel yoludur (Mckendry, 2002). Termokimyasal ve biyokimyasal yöntemler karşılaştırıldığında, termokimyasal yöntemlerin daha üstün olduğu ortaya çıkmaktadır. Çünkü termokimyasal süreçler çok sayıda karmaşık bileşik üretir ve reaksiyonlar dakikalar veya saniyeler içinde tamamlanırken, etanol ve biyogaz (yaklaşık %60'ı metanol olan) gibi bir veya daha fazla özel ürünün oluşumu, biyokimyasal prosedürler kullanıldığında çok uzun süren reaksiyonlar sırasında gerçekleşebilir (Bridgwater, 2006).

Biyokütlenin kullanımında çeşitli termokimyasal yöntemler arasında yanma, sıvılaştırma, gazlaştırma ve piroliz yer alır. Bu termokimyasal yöntemlerin her biri farklı verim ve karbon seviyesi ile sonuçlanır. Sıvılaştırma, büyük biyokütle maddelerini küçük biyokütle maddelerine ayrıştırmayı hedefler. Gazlaştırma ve piroliz katı biyokütleyi farklı kimyasal ürünlere dönüştürmeyi amaçlarken, yanma ise diğer uygulamalar için biyokütleyi ısı enerjisine dönüştürmeyi amaçlayan yöntemdir (Liu, 2017). Biyokütle piroliz ürünleri biyoyag, biyokömür ve biyogazı içerirken, gazlaştırma temel olarak katı biyokütleyi gaza dönüştürür (Azeta vd., 2021).

Termokimyasal dönüşümün temel amacı, proses parametrelerini optimize ederek istenmeyen yan ürünleri bertaraf etmektir (Hoang, 2021). Şekil 5.1'de termokimyasal dönüşüm yöntemleri uygulanan ham maddenin, son ürün çıktısı gösterilmiştir.



Şekil 5.1. Biyokütleye uygulanan termal dönüşüm yöntemleri sonucu oluşan ürünler

Kaynak: (Mckendry, 2002)

5.1. Yanma

Yanma, özünde geri döndürülemez bir işlem olup biyokütlenin yüksek sıcaklıkta doğrudan ısıya dönüştürülmesini kapsar. Termokimyasal dönüşümün en eski teknolojisi biyokütlenin doğrudan yanması işlemidir ve insanların ateşi bir kullanım tekniği olarak ilk keşfettikleri zamana kadar uzanmaktadır (Mehrabian vd., 2015).

Yanma sırasında, tüm yanıcı bileşenler ısı üretmek için tamamen oksitlenir (Lee vd., 2022). Biyokütle enerjisi, yanma yoluyla ısıya, mekanik güce ve elektriğe dönüştürülebilir. Biyokütlenin, 800°C-1000°C gibi yüksek sıcaklıklarda yanması sırasında gaz açığa çıkar. Yanma olayının gerçekleşmesi için biyokütle ham maddesinin en az %85 oranında kuru olması gerekmektedir. Ham maddeler nemli olduğunda yanma verimliliği azalır. Çünkü enerjinin bir kısmı, biyokütlerdeki nemi buharlaştırmak için harcanmaktadır (Hall vd., 1982; Alaçakır, 1991). Sanayi için enerji üretimi, hem küçük hem de büyük ölçekli yanma tesislerinde 100 MW-3000 MW arasında değişmektedir. Net dönüşüm verimliliği aralığı %20-40'tır (Akgül, 2003).

5.2. Sıvılaştırma

Sıvılaştırma, büyük biyokütle moleküllerinin daha küçük moleküllü sıvılara ayrıştırılması işlemidir. Bu durum, bir katalizör varlığında, düşük sıcaklık ve yüksek basınçta

meydana gelir. Bu küçük moleküller kararsız ve reaktif olup çok çeşitli moleküler ağırlık dağılımına sahip yağ bileşiklerine polimerize olabilir (Mehrabian vd., 2015). Biyokütlenin, %2-10 gaz ürün, %50-80 sıvı ürün ve %5-10 katı ürün üretecek şekilde sıvılaştırılması için basıncın, sıcaklığın, sulu ortam ve katalizörün uygun şartlarda sağlanmış olması gerekmektedir (Bridgwater ve Bridge, 1991). Bu yöntem, biyokütlenin doğrudan sıvı yakıtıya dönüştürülmesi ve bunun sonucunda ortaya çıkan yüksek yakıt verimliliği ile ayırt edilir. Bu yöntemle oluşturulan yakıtın oksijen içeriği, pirolizle oluşturulan yakıtın oksijen içeriğinden daha düşüktür. Sonuç olarak, kimyasal açıdan stabil olan bir yakıt üretilir. Sıvılaştırmada amaç yüksek H/C oranına sahip sıvı yakıt üretmektir. Ancak işlem için gereken basınç maliyetinin ucuz olmaması ve tipik olarak bir katalizör ile birlikte kullanılması gibi nedenlerle, pirolize kıyasla uygulaması sınırlıdır (Angın, 2005; Zhang, 2010; Gollakota vd., 2018).

Biyokütlenin, yakıt üretmek için son yirmi yıldır araştırılan termokimyasal prosesi olan sıvılaştırılmasında hedef; reaksiyon hızını ve mekanizmasını yöneterek, sıvı ürünün oksijen konsantrasyonunu en aza indirip verimini en üst düzeye çıkarırken doğal gaz ve fuel oil yerine kullanılabilir ürünler yaratmaktır (Elliot ve Schiefelbein, 1989; Akgül, 2003).

5.3. Gazlaştırma

Gazlaştırma, yüksek sıcaklıklarda gazlaştırıcı bir madde kullanarak, karbonlu maddeleri yanıcı gaz karışımlarına dönüştüren termokimyasal bir yöntemdir. Yanıcı gaz kombinasyonu sentez gazı veya üretici gazı olarak adlandırılır. Üretici gaz temel olarak karbonmonoksit (CO), karbondioksit (CO₂), hidrojen (H₂), metan (CH₄), eser miktarda yüksek hidrokarbonlar (eten, etan), su, nitrojen (oksitleyici olarak hava ile) ve küçük kömür parçacıkları, kül, katran ve yağlar gibi çeşitli kirleticilerden meydana gelir. Gazlaştırma sıcaklığı ve kullanılan oksitleyici maddeler (oksijen/hava, buhar) ayarlanarak ürün gazının bileşimi değiştirilebilir.

Oksijen, bir üretici gazın daha az hidrojen ve daha fazla karbon bazlı gaz bileşeni (esas olarak CO ve CO₂) içermesini temin eder. Az miktarda oksijen kullanıldığında üretici gaz CO'dur; ancak daha fazla oksijen kullanıldığında gaz bileşimi CO₂ olarak karışıma çıkar. Ayrıca, oksijen miktarı stokiometrik seviyeyi aştığında gazlaştırma işlemi yanma eğilimine girer ve bu da üretilen gaz ürününün daha düşük ısıl değere sahip olmasına neden olur. Analiz değerlendirmeleri için en umut verici ürün olan hidrojen bakımından zengin sentez gazının buhar durumunda hidrojen/karbon oranı yüksek olduğundan sonucu değerli kılmaktadır (Safarian vd., 2019; Basu, 2010; Rezaiyan ve Cheremisinoff, 2005).

5.4. Piroliz

Ham maddeleri enerji ve diğer kullanılabilir yan ürünlere dönüştürebilen en uygun maliyetli, ölçeklenebilir ve en basit teknoloji olarak karşımıza çıkan piroliz, oksijensiz ortamda, katı yakıtların hem gazlaştırılmasının hem de yanmasının öncüsü olan temel kimyasal reaksiyon süreci olarak tanımlanır. Yüksek katran ve kömür verimi için en cazip olan termokimyasal yöntem pirolizdir (Mehrabian vd., 2015).

Piroliz sırasında depolimerizasyon, dehidrasyon, karbonilasyon, dekarboksilasyon, deoksijenasyon, oligomerizasyon ve aromatisasyon gibi olaylar yoluyla büyük hidrokarbon molekülleri nispeten daha küçük moleküllere ayrılır (Mihalçık vd., 2011; Basu, 2010). Biyokütle pirolizinin birincil yan ürünleri katı, sıvı ve gazdır. Bu bileşenlerin miktarı ve oranı ısıtma hızı, piroliz sıcaklığı, biyokütle içeriği ve katalizör etkisi gibi çeşitli değişkenlere bağlıdır (Balat vd., 2009; Bulushev ve Ross, 2011; Bu vd., 2012).

Piroliz sürecinde, genellikle daha küçük molekül yapıları üreten kimyasal ve ısıl bozulma meydana gelir. Piroliz veya bozunmayı çeşitli sıcaklıklarda, reaksiyon hızlarında ve basınçlarda gerçekleştirmek mümkündür. Buna ek olarak, piroliz işlemleri boyunca katalizörler, reaktif gazlar veya sıvılar kullanılabilir. Termal olarak kararsız ürünlerin oluşması durumunda, işlem atmosferik basınç altında, yani vakumda veya buhar gibi seyrelticilerle gerçekleştirilebilir. Piroliz işlemi için basınç çoğunlukla atmosferiktir ve piroliz reaksiyonları için önemli miktarda ısı gereklidir (Scheirs ve Kaminsky, 2006).

Bir biyokütle piroliz işleminde, biyokütle makromoleküllerindeki organik maddeler, inert atmosfer altında veya oksijen yokluğunda dışarıdan sağlanan ısı yoluyla yüksek sıcaklıklarda ayrıştırılır (Shurong vd., 2017). Piroliz, eski Mısır'a kadar uzanan ve sonrasında da kömür üretimi için kullanılan bir yöntemdir (Ringer vd., 2006). Biyokütlenin fiziksel durumunda ve kimyasal bileşiminde değişikliklere yol açan geri dönüşü olmayan bir süreçtir (Fahmy vd., 2020). Genel olarak odun, saman ve bazı belediye katı atıkları gibi düşük nem içeriğine sahip (genellikle %10-20'den az) ham madde için biyokütle piroliz işlemi uygulanır (Castello vd., 2018). Sabit yatak, akışkan yatak, kabarcıklı akışkan yatak ve deneysel TGA vb. dahil olmak üzere piroliz reaktörleri genellikle 400-750°C aralığında yürütülür (Wang vd., 2020). Biyokütle pirolizi, maddenin üç halini de üretebilen avantaja sahiptir: 1) aromatik bileşikler gibi bazı safsızlıkları da içerebilen katı karbon kalıntısı veya biyokömür, 2) CO, H₂, CO₂, CH₄ ve diğer kısa zincirli hidrokarbon gazlarını içeren gaz ürünleri, 3) alifatik ve aromatik bileşikler, fenoller, alditler vb. ve su dahil biyoyağlar olarak sıvı ürünler (Shurong vd., 2017;

Chintala, 2018). Farklı işlem süresi ve sıcaklığına göre, piroliz genellikle yavaş piroliz, hızlı piroliz ve flaş piroliz olarak kategorize edilir.

Yavaş piroliz; 1900'lü zamanlara dayanan bu piroliz tekniği, genellikle karbonizasyon olarak adlandırılır. Isıtma hızının düşük, katı madde bekleme süresinin uzun olduğu düşük sıcaklıklarda gerçekleşir ve önemli miktarda katı, sıvı ve gaz ürünlerini oluşturur (Babu, 2008; Kan vd., 2016; Carrier vd., 2011). Bu süreç, uzun alıkonma süresi ve nispeten düşük ısıtma hızının, daha fazla karbonlu katı madde oluşumuna sebebiyet vermesi nedeniyle, yaklaşık %15 daha fazla biyoçar verimi eldesini destekler niteliktedir (Omulo vd., 2019).

Hızlı piroliz; endüstriyel ve ulaşım yakıtları olarak kullanımı önemli bir potansiyele sahip olan biyoyağ, biyokütle dönüşümü için tercih edilen hızlı piroliz ürünüdür (Heo vd., 2010). Bu prosesin geliştirilmesinde, yüksek kalite ve miktarda biyoyağ verimi alabilmek için teknolojiler kullanılmaktadır (Tetteh vd., 2018). Yüksek yanma verimliliği, düşük depolama ve nakliye maliyetleri hızlı pirolizin sağladığı avantajlardır. Hızlı piroliz teknolojileri arasında ergitme piroliz reaktörleri, vakumlu piroliz reaktörleri, sürüklenen akış reaktörleri, akışkan yatak ve sabit yatak reaktörleri gibi çeşitli reaktörler yer alır. İnce öğütülmüş biyokütle birlikteliğinde, çok yüksek sıcaklıklarda ısı transferi ve ısıtma hızları ile biyoyağ elde etmek için piroliz buharının hızla soğutulması hızlı piroliz sürecinin istenilen temel unsurlardır (Heo vd., 2010). Hızlı piroliz, yüksek sıcaklıklarda, 5 saniyenin altında buhar kalma süreleri ve 10-200°C/s ısıtma hızları (ısıtma ünitesinin sıcaklığı tarafından kontrol edilir) ile yüksek sıvı verimi sunar (Heo vd., 2010; Siengchum vd., 2013).

Flaş piroliz; partikül boyutundaki biyokütle için çok yüksek sıcaklıklarda, yüksek hızlarda ve çok kısa temas sürelerinde yürütülür (Babu, 2008; Guedes vd., 2018). 200 µm'den fazla olmayan partikül boyutları, 1000-10000°C/s'lik yüksek ısıtma hızları ve daha kısa bekleme süreleri (<0,5 s) ile karakterizedir ve ağırlıkça %75-80'e varan çok yüksek biyoyağ verimleri ortaya çıkar (Kan vd., 2016). Pirolizin ısıtma hızına göre temel çalışma şartları Tablo 5.1'de gösterilmektedir.

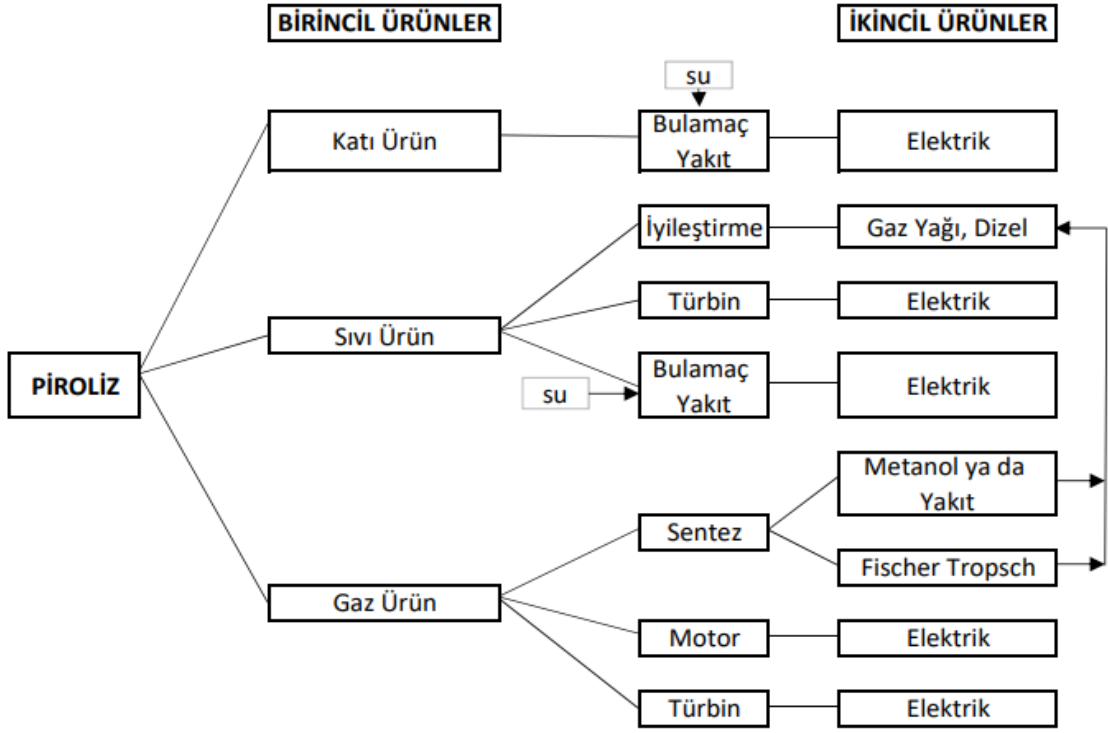
Tablo 5.1. Pirolizin ısıtma hızına göre temel çalışma şartları

	Yavaş Piroliz	Hızlı Piroliz	Flaş Piroliz
Piroliz sıcaklığı (°C)	300-700	600-1000	800-1000
Isıtma hızı(°C/min)	0,1-1	10-200	>1000
Parçanın büyüklüğü (mm)	5-50	<1	<0,2
Katının kalma süresi (min)	300-550	0,5-10	<0,5

Kaynak: (Bahng vd., 2009)

5.5. Pirolizden elde edilen ürünler ve uygulama alanları

Piroliz işlemlerinde ürün verimleri; besleme içerik bileşimine (nem içeriği, parçacık boyutu, gözeneklilik, sabit karbon/uçucu madde ve selüloz/lignin oranı, alkali metal içeriği), reaksiyon sıcaklığına, ısıtma hızına, gaz ortamının türüne (inert gaz, reaktif gaz, basınç), reaktörde kalma süresine, reaktörün türüne, katalizörün varlığına ve çeşidine bağlı olarak değişkenlik gösterebilir. Ürün verimi ve dağılımı üzerinde en fazla etkiye sahip üç faktör; reaksiyon sıcaklığı, ısıtma hızı ve reaktörde kalma süresidir. Düşük sıcaklık ve düşük ısıtma hızı, uzun kalma süresinde katı ürün veriminin; düşük-orta sıcaklık ve yüksek ısıtma hızı, gazlar için düşük kalma sürelerinde sıvı ürün veriminin; yüksek sıcaklık ve düşük ısıtma hızı, gazlar için uzun kalma sürelerinde gaz ürün veriminin azami değerlerde olmasına sebebiyet verir (Demirbaş ve Balat, 2007). Piroliz prosesleri sonucu oluşan birincil ve ikincil ürünler Şekil 5.2’de gösterilmiştir.



Şekil 5.2. Piroliz prosesleri sonucu oluşan birincil ve ikincil ürünler

Kaynak: (Bridgwater ve Cottam, 1992)

5.5.1. Katı ürün

Ham madde bileşenlerinin kısmen ya da tümüyle ayrışması sonucu ortaya çıkan, dönüşüme uğramamış organik haldeki katılar, karbon bazlı katıların yanı sıra mineral kısmını da içeren bir ürün şeklinde ifade edilir (Kan vd., 2016). Genellikle gözenekli bir yapı ve yüksek karbon içeriği, yavaş piroliz ile üretilen katının tipik özellikleridir. Kimyasal kompozisyonu piroliz koşullarına tabidir. Elde edilen katı ürün verimini piroliz sıcaklığı, alıkonma süresi, ısıtma hızı, parçacık boyutu gibi başlıklar değişikliğe uğratar. Yüksek sıcaklık ve yüksek ısıtma hızında katı ürün verimi azalma eğilimi gösterir (Yaman, 2004). Yoğunlaştırılmış organik kalıntılar ve inorganik fazlardan oluşan biyokütle pirolizinin katı bir yan ürünü olan “çar (char)”, biyokütle ham maddesine bağlı olarak 28,5 ila 29 MJ.kg⁻¹ arasında değişen yüksek ısıtma değerine sahiptir (Encinar vd., 2009; Acma ve Yaman, 2009). Çar bir katı bileşen olarak düşük kaliteli yakıt ve toprak katkı maddesi olarak değerlendirilebilir. Uzunca yıldır Asya Kıtası’nda, çeltik tarlalarının gübrenmesinde pirinç kabuğu çarının kullanımı yaygın bir şekilde sürmektedir. Hasat vaktinde çarın toprağa katılımı, toprakta azalan karbon, azot ve besin maddelerinin değerini dengeler. Çarda bulunan karbon, toprak ortamında oldukça kararlı olduğu gibi çok uzun sürelerce bu durumunu koruyabilir (Dhyani ve Bhaskar, 2018).

Katı ürün, evsel (ısınma vb.), tarımsal (toprak katkı maddesi), metalurjik (bakır vb.), kimyasal (aktif karbon vb.) gibi alanlarda kullanımı mevcuttur (Karaosmanoglu ve Tetik, 1999). Katı ürünün çeşitli kullanım alanları Tablo 5.2’de gösterilmektedir.

Tablo 5.2. Katı ürün kullanım alanları

Yakıt	Metalurji	Kimya Endüstrisi
Doğrudan Yakıt	Bakır	Aktif Karbon
	Pirinç	Karbon Siyahı
	Dökme Demir	Karbondisülfür
Karışım Yakıt	Çelik	Kalsiyum Karpit
	Nikel	Silikon Karpit
	Alüminyum	İlaç
Biriktirme İle Yakıt	Elektro-Manganez	Pastel Boya
	Zırhlı Plaka	Su Sıfırtırma
	Dökme Plaka	Gaz Absorpsiyonu

Kaynak: (Gürleyik, 2006)

5.5.2. Sıvı ürün

Katran veya pirolitik yağ olarak isimlendirilen, biyokütlenin pirolizinden sonra açığa çıkan, kimyasal olarak oksijenli bileşikler içeren hidrokarbonlar ve sudan meydana gelen bir üründür. Biyoyağlar, petrolden sağlanan yakıtlardan farklı fiziksel özellikler sergilerler. Biyoyağlar; selüloz, hemiselüloz ve ligninin bozunma süreçleri ile üretilen çeşitli boyutlardaki moleküllerin bir karışım halidir (Bridgwater, 2004). Biyokütle ham maddesinin parametreleri, yani birincil biyokütle bileşenlerinin yüzdeleri, biyoyağın kimyasal bileşimini etkiler. Selülozun dekompozisyonu, biyoyağın yakıt kalitesi açısından değerli organik bileşikler olarak kabul edilen levoglukosan ve furfural oluşumuna öncülük eder (Abu Bakar ve Titiloye, 2013). Biyoyağ kompozisyonu, ana biyokütleyle çok benzerlik sağlar. Biyoyağı bir mikro emülsiyon olarak ele alırsak; katrana benzer faz çoğunlukla pirolitik lignin makromoleküllerinden oluşmasına rağmen sulu faz, holoselüloz bozunma ürünleri ile birlikte lignin bozunmasıyla

meydana gelen mikromolekülleri kapsar (Mohan vd., 2006). Biyoyağ yaklaşık %20-25 su, %25-30 suda çözünmeyen pirolitik lignin; %5-12 organik asitler, %5-10 polar olmayan hidrokarbonlar, %5-10 anhidroşeker ve %10-25 diğer oksijenat bileşiklerini içerir diyebiliriz. Su içeriği, kalorifik değer ve alev sıcaklığının yüksek olmamasına, alev tutuşturma sorunlarına, ön ısıtma sırasında erken buharlaşmanın neden olduğu enjeksiyon sorunlarına sebebiyet verebilir. %35'e kadar su emebilen biyoyağlar, suda çözünmeyen petrol ürünlerinin aksine son derece polar bir özelliktedir (Balat vd., 2009).

Çoğunlukla koyu renk görünümüne sahip olan piroliz sıvısı, ham madde ve piroliz teknoloji prosesine bağlı olarak farklı renklere de (siyah, koyu kahverengi, kırmızı, yeşil) görünmek mümkündür. Piroliz sonucu elde edilen sıvıda var olan su önemli bir etki teşkil eder. Piroliz sıvısında bulunan bu su bilhassa elde edilen ürünlerin ısı değerlerinin ve viskozitelerinin düşmesine, sahip olduğu pH'larında ve saflaştırma işlemlerinde etkilidir. Mevcuttaki su için, oda koşullarında damıtma veya 100°C sıcaklık ile buharlaştırma şeklinde uzaklaştırması sağlanamaz. Zira sıvıların fiziksel ve kimyasal yapısı 100°C ve üzeri sıcaklıklarda gerçekleştirilen uygulamalarda değişime uğrar (Bridgwater ve Cottam, 1992; Bridgwater ve Bridge, 1991; Esnouf vd., 1990). Pirolitik sıvı ve dizel, fuel oil gibi yakıtların özellik kıyaslaması Tablo 5.3'te gösterilmiştir.

Tablo 5.3. Pirolitik sıvı ve dizel, fuel oil gibi yakıtların özellik kıyaslaması

Özellikler	Pirolitik Sıvı	Dizel	Fuel Oil
Yoğunluk (kg/m ³ ; 15°C)	1220	854	963
C (%)	48,5	86,3	86,1
H (%)	6,4	12,8	11,8
O (%)	42,5	-	-
S (%)	-	0,9	2,1
Viskozite (cst; 50°C)	13	0,9	2,1
Alevlenme noktası (°C)	66	70	100
Akma noktası (°C)	-27	-20	21

Tablo 5.3. (tablonun devamı) Pirolitik sıvı ve dizel, fuel oil gibi yakıtların özellik kıyaslaması

Kül (% ağırlıkça)	0,13	<0,01	0,03
Su içeriği (% ağırlıkça)	20,5	0,1	0,1
Alt ısı değeri (MJ/kg)	17,5	42,9	40,7
pH	3	-	-

Kaynak: (Bridgwater vd., 2002)

5.5.3. Gaz ürün

Piroliz yöntemiyle kazanılan gaz ürün, termal parçalanmadan oluşan doymuş (metan, vb.), doymamış hidrokarbon bileşimleri ve gazları (H₂, CO, vb.) bünyesinde barındırır. Gaz ürün karışımı H₂, CO₂, CO, CH₄, H₂O ve organik bileşim buharlarından meydana gelir. Biyokütle, bileşiminde çoğunlukla kükürt (S) bulundurmadığı için çevre dostu olmayan SO_x gibi zararlı gazların, piroliz sonu oluşan ürünlerde görülmesi imkansız hale gelir. Üretilen gaz ürün; güç santralleri, ısıtma işlemleri, beslemenin kurutulması gibi alanlarda kullanılabilirlik özelliğini kazanır. Besleme bileşimi, su içerik özelliği, reaksiyon sıcaklığı, piroliz ürünlerinin yükseltgenme kademeleri gibi faktörler gaz bileşimini etkileyici unsurlardandır (Bridgwater, 2003).

5.6. Katalitik piroliz

Piroliz ürünlerini üretmek ve geliştirmek için piroliz süreci sırasında çeşitli katalizörler kullanılır (Kan vd., 2020). Ham maddenin uygun bir katalizör kullanılarak bozunması katalitik piroliz olarak bilinir. Katalitik piroliz prosesinde, enerji girdisi azaltılırken prosesin ürün seçiciliğini artırmak olasıdır (Kim vd., 2006). Katalitik piroliz sırasında C-C bağlarının; dehidrasyon, dekarboksilasyon ve dekarbonizasyon sonucu kırılması ile aromatik hidrokarbonlar, su ve karbondioksit (CO₂) oluşması meydana gelir. Katalizör, ham madde, piroliz buharları gibi birbiri ile ilişkili üç temel unsur, katalitik piroliz işleminin iki başlık altında uygulanabilirliğini verir: *i*) ham madde ve katalizör birbiriyle karıştırılarak veya reaktördeki katalizör yatağına beslemesi yapılarak piroliz işlemi yapılır, *ii*) piroliz buharları reaktör içinde veya dışında bulunan sabit katalizör yatağının içinden geçirilerek piroliz işlemi uygulanır (López vd., 2011).

Katalitik pirolize, bir katalizörün dahil edilmesi karbon sayısı aralığını küçültürken, katalitik olmayan piroliz genellikle geniş bir karbon sayısı aralığına (C₆-C₂₅) sahip hidrokarbonların bir karışımı olarak sıvı ürünler verir ve böylece ek bir proses ihtiyacını ortadan kaldırır (Gaca vd., 2008; Akpanudoh vd., 2005).

Katalitik pirolizde oluşan buharlar üretilir üretilmez katalizör ile parçalama işlemine gönderilir. Bu yöntemle, çeşitli iyileştirme aşamaları kısaltılır ve oksijen içeriği daha az olan biyoyağ elde edilir. Biyoyağ özelliklerini geliştirmek için katalitik pirolizin çeşitli faydaları mevcuttur. Yeniden ısıtma esnasında yoğun molekül polimerizasyonu önlenir. Çünkü deoksijenasyon ve piroliz buhar fazında eş zamanlı olarak gerçekleşir. Ayrıca, anhidro şekerler de dahil olmak üzere bazı bileşikler buhar fazında nispeten kararludur ve kok üretimine yol açmaz (Carlson vd., 2011). Buna ek olarak, gaz halindeki ürünler avantajlıdır. Çünkü endotermik bir parçalanma işleminin enerji gereksinimlerini karşılamak için yakılabilirler. Öte yandan, fazla gaz üretimi istenmeyen bir unsurdur. Yüksek ulaşım masrafları nedeniyle, gaz halindeki ürünler düşük değerli ürünler olarak kabul edilir. Sonuç olarak, sıvı ürün veriminde artış, ticari açıdan faydalı bir geri dönüşüm sürecinin hedefi olarak düşünülmektedir. Bu tür reaksiyonlar için yaygın olarak silika alümina gibi zeolit bazlı katalizörler, kil bazlı malzemeler ve MCM tipi katalizörler tercih edilmektedir (Akpanudoh vd., 2005).

Katalitik piroliz, yüksek kaliteli biyoyağ üretmek için etkili bir teknoloji olarak yaygın bir şekilde kullanımı tercih edilmektedir. Bununla birlikte, yüksek proses maliyeti ve katalizörlerin hızlı deaktivasyonu, büyük ölçekli üretimde uygulanmasına engel teşkil etmektedir (Wang vd., 2021).

5.7. Piroliz deneyinde kullanılan Py-GC/MS sistemi

Katı kalıntıları analiz etmek ve lignoselülozik malzemelerin pirolizi ile üretilen ürünlerin dağılımını araştırmak için uygulanabilir analitik yaklaşımlardan biri Py-GC/MS'dir (Liaw vd., 2014). Bu sistem, çeşitli piroliz ortamlarında ürünlerin gelişimini analiz etmek için kullanılır ve incelenmesi için az miktarlarda malzemeye ihtiyaç duyar (Zhou vd., 2013). Bu tür bir cihazda, flash ısıtmanın 10000°C.s⁻¹'den fazla, genellikle 100 µg gibi çok küçük bir biyokütle örneği ile 400°C ila 600°C arasındaki sıcaklıklarda uygulaması yapılır.

Biyokütle pirolizi, ham madde, nem içeriği, kalma süresi ve sıcaklık gibi birçok farklı değişkene bağlı olan çok karmaşık bir reaksiyon serisidir. Py-GC/MS, kabul edilebilir özelliklere sahip biyoyağ üretmek için efektif bir yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır. Biyokütle yapı taşlarının piroliz özelliklerinin bilinmesi, biyokütlenin değerli ürünlere

termokimyasal dönüşümü için temel öneme sahip olmaktadır (Mabrouki vd., 2016; Yang vd., 2006). Biyokütle karakterizasyonu ve analitik pirolizin gaz kromatografisi-kütle spektrometresi (Py-GC/MS) ile birleştirilmesi, uçucu maddelerin belirlenmesi ve değerlendirilmesi için bir araç niteliğindedir. Py-GC/MS, düşük numune hacmi gereksinimi, yüksek tekrarlanabilirlik ve hız gibi avantajlara sahiptir (Karagöz vd., 2016; Liu vd., 2016). Bu analitik sistem, biyokütlenin biyoyakıt dönüşümünü laboratuvar ölçeğinde incelemek için sıklıkla kullanılmaktadır (Shurong vd., 2017; Akalın ve Karagöz, 2014).

6. KONU İLE İLGİLİ LİTERATÜRDE YER ALAN ÇALIŞMALAR

Jeon vd., (2013), mezo gözenekli malzemeler olan SBA-15 katalizörleri (SBA-15, Pt/SBA-15, AISBA-15 ve Pt/AISBA-15), biyokütle bileşenlerinden olan selüloz, hemiselüloz ve lignine uygulanmış ve Py-GC/MS ile piroliz edilmiştir. Katalitik performans, ürün bileşimleri analiz edilerek değerlendirilmiştir. Katalizörler; TEM (geçirimli elektron mikroskobu), XRD (x-ışını kırınımı), azot adsorpsiyonu ve NH₃-TPD (NH₃-sıcaklık programlı desorpsiyon) kullanılarak karakterize edilmiştir. SBA-15'e kıyasla daha fazla asit bölgesine sahip AISBA-15 kullanıldığında yağ kalitesindeki iyileşme çok daha etkili olmuştur. Özellikle, Pt/AISBA-15 kullanıldığında, furanlar ve aromatikler gibi katma değerli türlerin verimi büyük ölçüde artmıştır. Katalitik yükseltme, her üç biyokütle bileşeni için de ürün biyoyağının kalitesinin iyileştirilmesiyle sonuçlanmıştır.

Mihalçik vd., (2011), zeolitlerin, piroliz sırasında kraking reaksiyonlarını etkili bir şekilde desteklediği ve bunun sonucunda yüksek oranda oksijensiz ve hidrokarbon açısından zengin bileşikler ve kararlı piroliz yağı elde edildiği gösterilmiştir. Py-GC/MS, meşe, mısır koçanı, mısır sapı ve çim (*panicum virgatum*), oluşan lignoselülozik biyokütle örneklerinin katalitik hızlı pirolizinin yanı sıra biyokütlenin selüloz, hemiselüloz ve lignin bileşenlerini incelemek için de kullanılmıştır. Lignoselülozik biyokütle ve bileşen ham maddesi, Py-GC/MS deneyleri aracılığıyla ticari olarak temin edilebilen asidik zeolit katalizörü kullanılarak katalitik olmayan ve katalitik olarak yapılmıştır. Tüm katalizörler pirolitik buharlardaki oksijen içeren türleri azaltırken, H-ZSM-5 katalizörü oksijen bakımından zengin buharlardan aromatik hidrokarbonların üretilmesinde en etkili katalizör olmuştur. Katalizörlerin yapısı ve Si/Al oranı, buharları etkili bir şekilde oksijensizleştirdikleri ve aromatik hidrokarbonlar oluşturdukları konusunda kilit faktörler olmuştur.

Williams ve Nugranad, (2000), pirinç kabukları akışkan yataklı reaktörde 400, 450, 500, 550 ve 600°C sıcaklıklarda pirolize edilmiştir. Pirinç kabukları daha sonra 550°C'de zeolit ZSM-5 katalizörü ile piroliz edilmiştir. Piroliz yağları kondansatör ve soğuk kapanda toplanmış ve proses koşullarına bağlı olarak verim ve bileşenlerin belirlenmesi için analiz edilmiştir. Gazlar dolgu kolon gaz kromatografisi ile off-line olarak analiz edilmiştir. Kataliz öncesi piroliz yağları homojen, düşük viskoziteli ve yüksek oranda oksijenliydi. Polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH) yağlarda düşük konsantrasyonda bulunmuş ve artan piroliz sıcaklığı ile konsantrasyonda artış göstermiştir. Yağlardaki oksijenli bileşikler esas olarak fenoller, kresoller, benzenedioller ve guaiacol ve bunların alkillenmiş türevlerinden oluşmaktadır. Katalizör varlığında, katalizör üzerinde kok oluşumu ile yağın oksijen içeriği azalmasına

rağmen, yağ verimi de belirgin bir şekilde azalmıştır. Katalizörün etkisi, piroliz yağındaki, oksijeni düşük katalizör sıcaklıklarında H₂O'ya, yüksek katalizör sıcaklıklarında ise CO ve CO₂'ye dönüştürmek olmuştur. Yağların moleküler ağırlık dağılımı kataliz sonrasında azalmış olup, kataliz sıcaklığının artmasıyla daha da azalmıştır. Aromatik ve polisiklik aromatik türlerin konsantrasyonu, artan katalizör sıcaklığı ile artmıştır. Artan piroliz sıcaklığı ile verimde bir düşüş ve bunun sonucunda da gaz veriminde artış ile birlikte char veriminde de düşüş göstermiştir.

Cheng vd., (2022), ZSM-5 katalizörü ile katalitik olmayan ve katalitik pirolizde, selüloz ürünlerini ve reaksiyon mekanizmalarını analiz etmek için Py-GC/MS ve yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) kullanmışlardır. ZSM-5 katalizörünün varlığında, reaksiyonun enerjisi azaltılmış ve piroliz işlemi sırasında selüloz deoksidize edilmiştir. Bu da biyoyağ kalitesini artırmıştır. Katalitik olmayan piroliz ana ürünlerinin furanlar, furfuraller, aldehitler, ketonlar, karboksilik asitler, esterler ve karbonhidratlar olduğunu göstermiştir. Katalitik pirolizde ise furan içeriği azalmış ve yeni bir bileşen (aromatik hidrokarbonlar) ortaya çıkmıştır. DFT çalışmaları, katalizörün asit bölgelerindeki bir hidrojen protonunun, selülozun piroliz reaksiyonlarının çoğunda doğrudan yer aldığını göstermiştir. Katalitik piroliz, dehidrasyon ve dekarbonilasyonun aktivasyon enerjisini, katalitik olmayan pirolize kıyasla sırasıyla 40-70 kcal/mol ve 86,05 kcal/mol azaltmıştır.

Li vd., (2021), alkali ve ağırlıkça %2, 4, 6, 8 oranlarında Fe metali yüklenmiş ZSM-5 katalizörü, XRD, BET, TEM ve NH₃-TPD analizleri ile karakterize edilmiştir. Kavak talaşının Fe yüklenmiş ZSM-5 katalizörü ile katalitik pirolizi, Py-GC/MS ve TG-FTIR kullanılarak gerçekleştirilmiştir. NaOH uygulaması, mikro-mezo-makro gözenekli kanallar oluşturan ek mezogözenekler üretmiştir. Örneklere Fe yüklenmesi, asit değerinde ve yüksek asit bölgelerinin sayısında artışa neden olmuştur. Sonuçlar, katalizörün alkali prosesinin ve Fe yüklemesinin katmanlı ve gözenekli bir yapı oluşturduğunu, asitliğini artırarak yüksek monoaromatik ve olefin seçiciliğine yol açtığını göstermiştir. Ağırlıkça %4 Fe yüklenmiş ZSM-5 katalizörü, monoaromatiklere karşı %15,30'luk yüksek seçicilik ile üstün performans sergilemiştir. TG-FTIR analizi, uçucu madde salınım özelliklerini ve FTIR spektrumlarının piroliz davranışı ile tutarlı olduğunu göstermiştir. Kinetik analiz, Fe yüklenmiş ZSM-5 katalizörünün, kavak talaşının katalitik pirolizinde, aktivasyon enerjisini düşürdüğünü ortaya koymuştur.

Lu vd., (2022), lignoselülozik biyokütle ve bileşenlerinin furanlara dönüşümü için katı asit katalizörleri olarak, biyobazlı aktif karbon destekli Al içeren bimetaller geliştirilmiştir. Bimetallik katalizörler arasında 2Al-4Zr/AC hem furan içeriğini hem de 5-metilfurfural (5-

MFF) seçiciliğini artırmıştır ve furanların en yüksek pik alanı %88,6 ve 5-MFF seçiciliği %44,5 olarak, glikozun katalitik pirolizinden elde edilmiştir ve çam odununun katalitik pirolizinden elde edilen benzer sıralama %56,3 ve %30,7 değerleri olmuştur. 5-MFF'ye ek olarak, 2-metilfuran (2-MF), furfural (FF) ve 2,5-dimetilfuran (DMF) da furanlara dahil edilmiştir. Lignoselülozik biyokütlenin katalitik pirolizinde, C₆ bazlı şekerlerin 5-MFF üretimine elverişliken, C₅ bazlı şekerlerin 2-MF ve FF oluşumunu tercih ettiği görülmüştür. NH₃-TPD, Piridin-IR, N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon, XRD ve XPS ile karakterizasyon, geniş yüzey alanı ve mikro ve mezo gözenekli yapıya sahip 2Al-4Zr/AC'nin furan içeriğini artırarak, hem sakkaritlerin dehidrasyonunu hem de siklopentanonların dehidrojenasyonunu teşvik ettiğini göstermiştir. Katalizörde, Al türleri (Al₂O₃, AlO(OH) ve Al(OH)₃) ve Zr türleri (ZrO₂) arasındaki etkileşim, katalitik aktivitede önemli bir rol oynamış ve Al türleri, aktiviteye büyük katkı sağlamıştır.

Lu vd., (2020), biyobazlı, aktif karbon destekli Cu, Al, Sn ve bunların bimetalleri, furan bileşikleri üretmek ve ksilanın pirolizi için katı asit katalizörleri olarak kullanılmak üzere geliştirilmiş ve katalitik aktiviteleri Py-GC × GC/MS ile değerlendirilmiştir. Farklı Cu/Al oranlarına sahip Cu-Al/C katalizörleri, furan içeriğini ve 2-MF (2-metilfuran) seçiciliğini arttırmada diğer katalizörlere kıyasla daha iyi performans sergilemiştir. Cu-Al/C katalizörü arasında, 4Cu-2Al/C %80,6 oranında yüksek furan bileşiği içeriğine ulaşmış ve 2-MF, FF (furfural) ve furan sırasıyla %44,0, %30,0 ve %15,8 oranında seçicilik değerleriyle ana furan ürünleri olmuştur. Ayrıca, katalizör, furan üretmek için ksiloz, glikoz, selüloz ve çamın pirolizini sağlamada da iyi sonuç vermiş ve en yüksek ve en düşük furan içeriği sırasıyla glikoz (%87,8) ve çamdan (%70,1) elde edilmiştir. Bu sonuçlar, 4Cu-Al/C'nin furan oluşumunu desteklediğini ve bunun diğer katı asit katalizörleriyle karşılaştırılabilir olduğunu göstermiştir. XRD, XPS, NH₃-TPD, N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon ve SEM ile karakterizasyonu, Cu türleri ile Al türleri arasındaki etkileşimlerin, sakkaritlerin dehidrasyonunu ve furan bileşiklerini artırmak için siklopentanonların dehidrojenasyonunu kolaylaştırdığını göstermiştir. Al türlerinde, başta Al₂O₃ olmak üzere, Lewis asit bölgelerine en büyük katkıyı sağlamış ve Cu türü ise asitliğin düzenlenmesinde ve 2-MF'nin seçiciliğinin artırılmasında önemli bir rol oynamıştır. Furanlara ek olarak, 4Cu-2Al/C'nin piroliz ürünlerinde asit oluşumunu engellemesi yönünde olumlu etkileri olduğu bulunmuştur.

Kim vd., (2016), farklı turunçgil kabuklarının, termal ve ex-situ katalitik pirolizi termogravimetrik (TG), gelişmiş GC-MS ve tandem mikro reaktör GC/MS analizleri ile incelenmiştir. Kinetik analiz, narenciye kabuklarında pektin bulunması nedeniyle, karmaşık

reaksiyon adımlarını ve daha geniş bir aktivasyon enerjisi aralığını ortaya çıkarmıştır. Her bir narenciye kabuğundan büyük miktarlarda metanol oluşumu, pektinin ana ayrışma sıcaklıkları olan 150-250°C arasında, gelişmiş GC/MS ve hızlı Py-GC/MS analizleri ile de kaydedilmiştir. Mezogözenekli MFI'nin, Al-MCM-41'den (mono aromatik bileşikler % 0,67-0,93 C ve hafif olefinler % 3,61-4,58 C), mono aromatik bileşiklerin (benzen, toluen, etilbenzen ve ksilen; % 3,06-4,17 C) ve hafif olefinlerin (eten, propen, büten ve bütadien; % 8,13-9,13 C) üretiminde daha etkili bir katalizör olduğu bulunmuştur. Çünkü mezogözenekli MFI'nin güçlü asitliği nedeniyle deoksijenasyon ve aromatisasyonda daha yüksek katalitik aktiviteye sahip olduğu görülmüştür.

Zhang vd., (2020), yüksek katma değerli biyoyağ ve biyokömür üretimi için, talaşın katalitik pirolizine $MgCl_2$ ve $Mg(NO_3)_2$ yüklemesinin etkileri ile katalitik piroliz proses mekanizması araştırılmıştır. Termal bozunma davranışı ve gaz, biyoyağ ve biyokömür gibi piroliz ürünlerini, TG analizör ve laboratuvar ölçekli sabit yataklı reaktör sistemi kullanılarak elde edilmiştir. Ürün özellikleri; GC, GC/MS, N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon, XRD ve TEM ile analiz ve karakterize edilmiştir. Elde edilen sonuçlar, Mg tuzları yüklenmesinin, zayıflayan hidrojen bağları nedeniyle, katalitik pirolizin termal bozunma sürecini kolaylaştırdığını ve kristal yapıları bozduğunu göstermiştir. Mg'nin katalitik etkisiyle, piroliz ara ürünlerinin çapraz bağlanma ve repolimerizasyon reaksiyonları, gaz ve biyokömür verimlerinin artmasına, biyoyağ veriminin azalmasına neden olmuştur. Mg tuzlarının yüklenmesi ayrıca, CO verimini azaltırken, CO_2 veriminin artmasına neden olmuştur. Biyoyağdaki Mg yüklenmiş numuneler için; ketonların ve furanların bağlı içeriklerinin arttığı, fenollerin ve şekerlerin bağlı içeriklerinin ise azaldığı görülmüştür. Ayrıca, Mg tuzları yüklenmesi, elde edilen biyokömürde, gelişmiş gözenek yapısını ve homojen dağılmış MgO nanopartiküllerinin oluşumunu da desteklemiştir. Genel olarak bu çalışmada, $MgCl_2$ ya da $Mg(NO_3)_2$ yüklü talaş numunesinin katalitik pirolizi, yüksek katma değerli biyoyağ ve MgO emdirilmiş biyokömür ürünleri elde etmek için uygulanabilir bir yöntem olduğu vurgulanmıştır.

Lee vd., (2021), biyokütle karbonunun sürdürülebilir kullanımı için, ham madde olarak CO_2 kullanan çam kabuğunun katalitik pirolizi ile sentez gazı üretilmiştir. Pirolizden elde edilen sıvı ve gaz numunelerinin incelenmesi, CO_2 'nin, çam kabuğunun termolizinden ortaya çıkan uçucu ürünlerle, gaz fazı reaksiyonlarını hızlandırdığını ortaya koymuştur. CO_2 ve uçucu maddeler arasındaki gaz fazı reaksiyonları, Boudouard reaksiyonlarından bağımsız olarak, $\geq 600^\circ C$ 'de CO oluşumuna yol açmıştır. İki aşamalı piroliz, ek bir ısıtma kaynağı ile gerçekleştirilmiş ve Ni/SiO₂ ve CO_2 'nin kullanımı, $\leq 600^\circ C$ 'de sentez gazı oluşumunu harekete

geçirmiştir. 700°C'deki CO₂ atmosferinde, katalitik pirolizden oluşan H₂ ve CO, iki aşamalı pirolizden elde edilenlere kıyasla sırasıyla 10 ve 5 kat daha fazla oluşmuştur. İşlenmeden kullanılan katalizörler arasındaki katalitik deaktivasyon koşulları, sıcaklık programlı oksidasyon kullanılarak karşılaştırılmıştır. Katalizör yüzeyindeki organik türlerin belirgin bir şekilde azalması, CO₂'nin kok oluşumunu bastırdığını göstermiştir. Buna göre, katalitik pirolizde CO₂ ve Ni/SiO₂'nin birlikte kullanımı, katalizör deaktivasyonu için uygun koşullar altında ve sentez gazı üretiminde, önerilebilir bir teknik olmuştur.

7. MALZEME VE METODLAR

Bu bölümde; Ni/Al₂O₃, Zn/Al₂O₃, Mn/Al₂O₃, Co/Al₂O₃, Ca/Al₂O₃, Fe/Al₂O₃ katalizörlerini hazırlama, karakterizasyon teknikleri ile Py-GC/MS deneyleri detaylı olarak anlatılmış olup, çalışmada kullanılan biyokütle ham maddesinin özellikleri de belirlenmiştir.

7.1. Malzeme

Bu çalışma için kullanılan şeker pancarı küspesi, İç Anadolu'da bulunan Eskişehir ili civarındaki şeker fabrikalarından temin edilmiştir. Ham madde, kullanımından önce, ortalama bir parçacık boyutuna sahip olacak şekilde öğütülmesi sağlanmıştır. Uçucu madde, kül, nem ve sabit karbon miktarlarını tespit etmek için şeker pancarı küspesine kısa analiz uygulanmıştır. Bileşen analizi, bir elementel analiz cihazı olan LECO CNH628 S628 kullanılarak yapılmıştır.

7.2. Pirolizde kullanılan katalizörlerin hazırlanması

%5 Fe içeren Fe/Al₂O₃, %5 Ca içeren Ca/Al₂O₃, %5 Co içeren Co/Al₂O₃, %5 Mn içeren Mn/Al₂O₃, %5 Zn içeren Zn/Al₂O₃, %5 Ni içeren Ni/Al₂O₃ katalizörlerini hazırlamak için birlikte çöktürme yöntemi kullanılmıştır. Katalizör sentezi yoluyla, gerekli miktarlarda Fe(NO₃)₃.9H₂O ve Al(NO₃)₃.9H₂O, Ca(NO₃)₂.4H₂O ve Al(NO₃)₃.9H₂O, Co(NO₃)₂.6H₂O ve Al(NO₃)₃.9H₂O, Mn(NO₃)₂.4H₂O ve Al(NO₃)₃.9H₂O, Zn(NO₃)₂.6H₂O ve Al(NO₃)₃.9H₂O, Ni(NO₃)₂.6H₂O ve Al(NO₃)₃.9H₂O içeren sulu çözeltiler 0,1 N konsantrasyonlu olacak şekilde ayarlanmıştır. Daha sonra metal tuzları belirli oranda tartılmış ve ilave olarak üzerine hesaplanan oranlarda su eklenmiştir. Metal tuzları-su karışımı 4 saat boyunca karıştırılmıştır. 1 N KOH (potasyum hidroksit) çözeltisi hazırlanmıştır ve pH 9 olana kadar metal tuzları-su karışımının üzerine yavaş yavaş eklenmiştir. Sonrasında karışım tekrar 4 saat daha karıştırılmıştır. Süzme düzeneği hazırlanmış ve birlikte çökeltilen katalizörler tamamen yıkanmış, süzölmüş, 110°C'deki etüvde 12 saat kurutulmuştur. Daha sonra katalizörler, 6 saat boyunca 900°C'de tüp fırında kalsine edilmiştir.

7.3. Ham maddeye uygulanan ön analizler ve katalizörlerin karakterizasyonu

DeneySEL çalışmalarda kullanılan ham maddeye (şeker pancarı küspesi) uygulanan ön analizler; nem miktarı tayini, kül miktarı tayini, uçucu madde miktarı tayini, sabit karbon tayini, lignin miktar tayini, ekstraktif miktar tayini, holoselüloz miktar tayini, hemiselüloz miktar tayini belirlenmiştir. Ham maddenin ısıl değerini belirlemek için ise elementel analiz yapılmıştır. Ham maddenin ve katalizörlerin karakterizasyonlarında; fonksiyonel gruplarını belirlemek için FTIR, yüzey morfolojilerini belirlemek için SEM, içeriklerinde bulunan elementleri belirlemek için EDX, yüzey alanları ve gözenek dağılımlarını belirlemek için BET,

kristal yapı özelliklerini ve içerdikleri faz dizilimlerini belirlemek için ise XRD analizleri uygulanmıştır.

7.3.1. Nem miktarı tayini

Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde gerçekleştirilen nem miktarı tayini uygulaması; hazırlanan numuneden %0,1 duyarlılıkta 2 g tartılıp, sabit tartıma getirilen saat camına alınıp, 2 saat kalacak şekilde 105°C'ye ayarlanmış olan etüve yerleştirilmiştir. Numuneler etüvden çıkartılıp desikatöre konulduktan yarım saat sonra tartımı alınmıştır. İki tartım arası fark 0,2 mg oluncaya kadar bu işleme devam edilmiştir. Nem miktarı tayini, numunenin ağırlık yüzdesi olarak aşağıdaki eşitlikten (7.1) yararlanılarak hesaplanmıştır (ASTM E 871-82).

$$\text{Nem Tayini (\%)} = \left[\frac{(g_1 - g_2)}{g_1} \right] \times 100 \quad (7.1)$$

Eşitlik 7.1'de;

g_1 = Numune başlangıç ağırlığı, (g)

g_2 = 105°C'deki etüvde kurutulduktan sonra numune ağırlığı, (g)

7.3.2. Kül miktarı tayini

Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde gerçekleştirilen kül miktarı tayini uygulaması; öncesinde fırını 1000°C'deki sıcaklıkta temizleme işlemine tâbi tutulduktan sonra boş porselen kroze, kapağı ile birlikte 600°C'deki fırına yerleştirilmiştir. Belli bir süre sonra fırından çıkartılan kroze+kapak desikatörde yarım saat soğutulup, iki tartım arası fark 0,1 mg oluncaya kadar bu işleme devam edilmiştir. %0,1 duyarlılıkta tartılan 2 g numune, sabit tartıma getirilmiş kroze konulup yine sabit tartıma getirilmiş kroze kapağı ile kapatılmış ve kroze+kapak+numune tartımı alınmıştır. Sonrasında kroze+numune 100°C-105°C aralığındaki sıcaklıkta olan etüvde kurumaya bırakılmıştır. Bir saat sonra etüvden alınan kroze+numune, kapağı kapatılarak desikatörde soğutulmaya bırakılmış ve ardından tartımı alınmıştır. Bu işlem, iki tartım arası fark 0,1 mg oluncaya kadar aynı şekilde devam edilmiş ve desikatörde soğutma işlemi ve tartım alınma esnasında, kroze+kapak ve numunenin özellikle havanın nemini absorblamamasına dikkat edilerek uygulanmıştır. Kroze+kapak+numune tartımından kroze+kapak tartımı çıkartılarak, etüvdeki kuru numune ağırlığı hesaplanmıştır. Kroze içindeki numune, krozenin kapağı açık bir durumda tüm karbon giderilinceye kadar fırında yakılmıştır. Isıtma işlemi, yavaş olacak şekilde ve numunenin alev almasını önler vaziyette sürdürülmüştür. 580°C-600°C fırın

sıcaklığında yakma işlemi gerçekleştirildikten sonra çıkartılan krozenin kapağı kapatılıp desikatörde soğuma işlemine bırakılmıştır. İşlem, yarım saat ara ile iki tartım arası fark 0,2 mg oluncaya kadar tekrar edilmiştir. Kül miktarı tayini, numune ağırlık yüzdesi olarak aşağıdaki eşitlikten (7.2) faydalanarak hesaplanmıştır (ASTM D 2016-74).

$$Kül\ Tayini\ (\%) = \left[\frac{g_1}{g_2} \right] \times 100 \quad (7.2)$$

Eşitlik 7.2’de;

g_1 = Fırından alınan kül ağırlığı, (g)

g_2 = Etüvden alınan kuru numune ağırlığı, (g)

7.3.3. Uçucu madde miktarı tayini

Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi’nde gerçekleştirilen uçucu madde miktarı tayini uygulaması; hava ortamında kurutulmuş numuneden, 0,1 mg duyarlılıkta 1 g olacak şekilde, sabit tartıma getirilen kroze içine koyulmuştur. Sabit tartıma getirilen krozenin kapağı kapatılarak 900°C sıcaklıktaki fırına yerleştirilip yanmamasına dikkat edilerek 7 dk süre ile bekletilmiştir. Sonrasında numune fırından çıkartılıp soğuması için desikatöre yerleştirilmiştir. Soğuma işlemi gerçekleştirildikten sonra numune tartımı alınmıştır. Uçucu madde miktarı tayini, yüzde olarak aşağıdaki eşitlikten (7.3) hesaplanmıştır (ASTM E 872-82).

$$Uçucu\ madde\ tayini\ (\%) = \left\{ \left[\frac{g_1 - g_2}{g_1} \right] - M \right\} \times 100 \quad (7.3)$$

Eşitlik 7.3’te;

g_1 = Kullanılan numune ağırlığı, (g)

g_2 = Numunenin ısıtma sonrası ağırlığı, (g)

M = Numune nem yüzdesi

7.3.4. Sabit karbon tayini

Hesaplanabilen bir değer olan sabit karbon, (%) nem, (%) kül ve (%) uçucu madde miktarları toplamından 100 değerinin çıkartılmasıyla hesaplanmıştır. Sabit karbon tayini, yüzde (%) olarak aşağıdaki eşitlikten (7.4) yararlanılarak bulunmuştur.

$$Sabit\ karbon\ (\%) = 100 - [(\%)\ nem + (\%)\ kül + (\%)\ uçucu\ madde] \quad (7.4)$$

7.3.5. Lignin miktar tayini

Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Kimya Mühendisliği Laboratuvarı'nda gerçekleştirilen lignin miktar tayini uygulaması; 1 g olacak şekilde tartılan, nem oranı ve ekstraktifleri belirlenmiş numune behere alınmıştır. Sabit tartıma gelinceye kadar, 105°C'deki etüvde kuruması sağlanan numune sonrasında desikatöre soğuması için alınmış ve oda sıcaklığına geldiğinde tartılmıştır. Kuru numuneye 15 mL %72'lik sülfürik asit (H₂SO₄) çözeltisi yavaş olacak şekilde üzerine eklenmiş ve en az 1 dk süre ile karıştırılması sağlanmıştır. Manyetik karıştırıcıda 2 saat daha karıştırılan numune behere alındıktan sonra üzerine 560 mL saf su eklenerek seyreltilmiş ve 4 saat olacak şekilde kaynatılmıştır. Süre sonunda süzülen numuneye, içerisinde sülfat iyonu (SO₄²⁻) kalmayınca kadar saf su ile yıkama işlemi uygulanmıştır. Elde kalan katı numune, sabit tartıma gelinceye kadar 105°C'ye ayarlanmış etüve kuruması için konulmuştur. Etüvden çıkartılan katı numune desikatörde soğutulduktan sonra tartımı alınmıştır. Lignin miktar yüzdesi (%), aşağıdaki eşitlikten (7.5) hesaplanmıştır (ASTM D 1106-96).

$$\text{Lignin tayini (\%)} = \left[\frac{m_1}{m_2} \right] \times 100 \quad (7.5)$$

Eşitlik 7.5'te;

m_1 = İlk kurutma sonrası numune ağırlığı, (g)

m_2 = Son kurutma sonrası numune ağırlığı, (g)

7.3.6. Ekstraktif miktar tayini

Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Kimya Mühendisliği Laboratuvarı'nda gerçekleştirilen ekstraktif miktar tayini uygulaması; nem içeriği belirlenen numunedan m_0 ($m_0 = 4$ g) gram alınarak, (2:1) oranında benzen:etanol (150 mL : 75 mL) karışımında 4 saat süre ile özütlenme işlemine tâbi tutulmuştur. Numune karışımı süzildükten sonra elde kalan özütlenmiş katı, saf su ile yıkanarak havada kurumaya bırakılmıştır. Sonrasında numune, 107°C'deki etüve konularak sabit tartıma gelinceye kadar kuruması sağlanmıştır ve desikatörde soğutulduktan sonra tartımı alınmıştır. Ekstraktif miktar yüzdesi (%), aşağıdaki eşitlikten (7.6) hesaplanmıştır (ASTM D 1107-96).

$$\text{Ekstraktif tayini (\%)} = \left[\frac{(m_0 - m_1)}{m_0} \right] \times 100 \quad (7.6)$$

Eşitlik 7.6'da;

m_0 = Başlangıç kuru numune ağırlığı, (g)

m_1 = Özütleme sonrası kalan kuru numune ağırlığı, (g)

7.3.7. Holoselüloz miktar tayini

Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Kimya Mühendisliği Laboratuvarı'nda gerçekleştirilen holoselüloz miktar tayini uygulaması; daha önceden öğütülmüş numuneden 0,001 g duyarlılıkta 3 gram tartılarak, 200 mL 0,255 N sülfürik asit (H_2SO_4) çözeltisi içerisinde kaynatılmış ve daha sonrasında süzme işlemi yapılmıştır. Süzgeç kağıdı saf su ile yıkanmış olup, bu numune, kaynatma kabında 200 mL 0,313 N sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisi ile tekrar kaynatma işlemine tâbi tutulmuştur ve süzölmüştür. Saf su ile bir kez daha yıkandıktan sonra son kez 25 mL 0,255 N sülfürik asit (H_2SO_4) çözeltisi ile yıkanmış ve 25 mL etanol (C_2H_5OH) ile susuzlaştırılmıştır. Numune, daha önceden sabit tartıma getirilmiş kroze içerisine alınıp, 103°C'deki etüv sıcaklığında iki tartım arası fark 0,001 g oluncaya dek tutulmuştur. Numune kurutma işleminden sonra, 550°C'de olan kül fırınında, sabit tartıma gelinceye kadar yakma işlemi yapılmıştır. Holoselüloz miktar yüzdesi (%), aşağıdaki eşitlikten (7.7) yararlanılarak hesaplanmıştır (TS, 1985).

$$\text{Holoselüloz tayini (\%)} = \left[\frac{(m_1 - m_2)}{m_0} \right] \times 100 \quad (7.7)$$

Eşitlik 7.7'de;

m_0 = Numune ağırlığı, (g)

m_1 = Kurutma işlemi sonrası (kroze+numune) ağırlığı, (g)

m_2 = Yakma işlemi sonrası (kroze+numune) ağırlığı, (g)

7.3.8. Hemiselüloz miktar tayini

Ekstraktifleri belirlenmiş m_1 ($m_1 = 1$ g) gram numune balona konulmuş ve içerisine 20 g/L sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisi (150 mL) ilave edilip 3,5 saat süre ile balona geri soğutucu takılarak ısıtılmıştır. Sonrasında çözelti süzölüp, numune içerisinde hiç sodyum iyonu (Na^+) kalmayacak şekilde saf su ile yıkanmış ve numune önce havada kurutulmuş, daha sonra da sabit tartıma gelinceye kadar 105°C'deki etüvde kurutma işlemine devam edilmiştir.

Desikatörde soğutma işlemi yapıp, hassas terazi ile tartılmıştır. Hemiselüloz miktar yüzdesi (%), aşağıdaki eşitlikten (7.8) hesaplanmıştır.

$$\text{Hemiselüloz tayini (\%)} = \left[\frac{(m_1 - m_2)}{m_0} \right] \times 100 \quad (7.8)$$

Eşitlik 7.8’de;

m_0 = Ekstraktif miktar tayini numune başlangıç ağırlığı, (g)

m_1 = Özütleme işlemi sonrası kuru numune ağırlığı, (g)

m_2 = Etüvde kurutma işlemi sonrası numune ağırlığı, (g)

7.3.9. Elementel (CHN&S) analiz

Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi’nde bulunan Leco CHN628, S628 cihazında, kuru hava, helyum ve oksijen gazları kullanılarak gerçekleştirilen elementel analiz, ham maddenin içerdiği azot (N), karbon (C), hidrojen (H) ve oksijen (O) miktarlarını belirlemek için uygulanmıştır. Elementel analiz için ham madde, kapsül içerisine alınmış ve 950°C’deki analiz fırını içerisine yerleştirilerek yakılmıştır. Elementel oranlarına göre pikler oluşturularak N, C, H, O miktarları yüzde (%) olarak belirlenmiştir. Karbon, hidrojen, oksijen değerleri belirlenen numunenin ısı değeri Dulong Eşitliği ile hesaplanmıştır.

$$\text{Isıl Değer (MJ/kg)} = 33,83C + 144,3 [H - (O/8)] + 2,3N \quad (7.9)$$

7.3.10. SEM (taramalı elektron mikroskobu) ve EDX (enerji saçınımlı x ışını spektroskopisi) analizi

Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi’nde gerçekleştirilen SEM ve EDX analizi, ham maddenin ve katalizörlerin yüzey yapısını belirlemek için Zeiss Supra VP 40 taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Öncesinde numuneler karbon bantlarına yerleştirilmiş ve Quorum Q150R ES DC Sputter Coater cihazı kullanılarak argon (Ar) atmosferinde platin (Pt) ince tabaka ile kaplanmıştır. SEM cihazı ile beraber çalışan EDX dedektörü ile ham madde ve katalizörlerin yapısındaki temel elementler tayin edilmiştir.

7.3.11. FTIR (fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi) analizi

Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi’nde gerçekleştirilen FTIR analizi, ham maddenin ve katalizörlerin hangi fonksiyonel grupları içerdiğini belirleyebilmek için, ATR tekniği ile 4000-400 cm⁻¹ dalga sayısı

aralığındaki yapısal grupları analizleyen Perkin Elmer Spectrum 100 cihazı kullanılarak tayin edilmiştir.

7.3.12. BET (brunauer-emmett-teller) analizi

Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Laboratuvarları'nda gerçekleştirilen BET analizi, katalizörlerin yüzey alanlarını belirleyebilmek için Quantachrome NovaWin cihazı kullanılarak, N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermelerinden hesaplanmıştır. N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon deneyleri yapılmadan önce numuneler, 360°C'de 300 dakika boyunca gazdan arındırılmıştır ve yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek boyutunun belirlenebilmesi için -196°C'deki çalışmalarda otomatik bir volumetrik sorpsiyon analizörü kullanılmıştır.

7.3.13. XRD (x-ışını kırınımı) analizi

Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Laboratuvarları'nda gerçekleştirilen XRD analizi, katalizörlerin x ışını kırınım ölçümleri PANalytical Empyrean Difraktometre cihazı ile ölçülmüştür. CuK α radyasyonu ($\lambda=0,15405$ nm, 45 kV, 40 mA değerlerinde çalışan) kullanılarak kristal yapılar belirlenmiştir. XRD desenleri, $2\theta=10-90$ derece aralığında, her 0,02 derecede (2θ) bir adım başına 2 s süre ile elde edilmiştir.

7.3.14. TG (termogravimetrik) analizi

Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Laboratuvarları'nda gerçekleştirilen TGA analizi, ham maddenin ısı bozunma ve pirolitik davranış karakterini tayin etmek için Setaram LabSys Evo cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Tartımı alınan numune cihaz krozesine yerleştirilmiş ve 20 mL/dk azot akış hızında, 1000°C'ye kadar 10°C/dk ısıtma hızında ısıtılmış ve TG-dTG grafikleri elde edilmiştir.

7.4. Py-GC/MS analizi

Şeker pancarı küspesini piroliz etmek için, bir Py-GC/MS sistemi (Frontier Py-2020 pyrolyzer, Shimadzu QP2010 GC/MS) kullanılmıştır. Yaklaşık 1,0 mg ham madde, küçük boyuttaki kroze içerisine alınarak mikro fırına aktarılmıştır. Reaksiyon süresi 10 dakika olan piroliz işlemi, 550°C'de izotermal olarak gerçekleştirilmiştir. Kolon ve enjeksiyon sıcaklıkları sırasıyla 40°C ve 320°C olup, kullanılmış olan taşıyıcı gaz ise 1,0 mL/dk'da akan helyumdur (He).

8. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Deneysel verilerden elde edilen bilgiler bu bölüm altında detaylı olarak incelenecektir.

8.1. Biyokütle karakterizasyonu

Bu bölümde şeker pancarı küspesine uygulanan elementel analiz, kısa analiz, bileşen analizi, SEM-EDX, FTIR, TG analizleri ile karakterizasyon sonuçları verilmiştir.

8.1.1. Biyokütle numunesinin özellikleri

Şeker pancarı küspesinin kısa analizinden elde edilen sonuçlar sırasıyla; %9,9 nem, %4,2 kül (kuru baz), %11,4 sabit karbon (kuru baz) vermiştir. Uçucu madde miktarı %74,5 (kuru baz) olan şeker pancarı küspesi, piroliz için uygun bir biyokütle kaynağıdır. Tablo 8.1’de ham maddeye uygulanan elementel, kısa ve bileşen analizleri sonuçları gösterilmiştir. Elementel analiz (ağırlıkça %, kuru baz) şeker pancarı küspesi için sırasıyla; %41,2 C, %6,7 H, %1,3 N ve %50,8 O olarak elde edilmiştir. Şeker pancarı küspesinin ısıl değeri, dulong formülü ve elementel analiz sonuçları kullanılarak 14,47 MJ/kg hesaplanmıştır.

Tablo 8.1’de görüldüğü gibi şeker pancarı küspesinin içerdiği ekstraktif madde miktarı %10,34, hemiselüloz miktarı %19,79, holoselüloz miktarı %12,69 ve lignin miktarı ise %72,52 olarak bulunmuştur.

Tablo 8.1. Ham maddenin elementel, kısa, bileşen analiz sonuçları

Elementel Analiz	
Bileşen (%)	Şeker pancarı küspesi
C	41,2
N	1,3
H	6,7
O*	50,8
Molar gösterim	CH _{1,95} N _{0,03} O _{0,93}
H/C	1,95

Tablo 8.1. (tablonun devamı) Ham maddenin elementel, kısa, bileşen analiz sonuçları

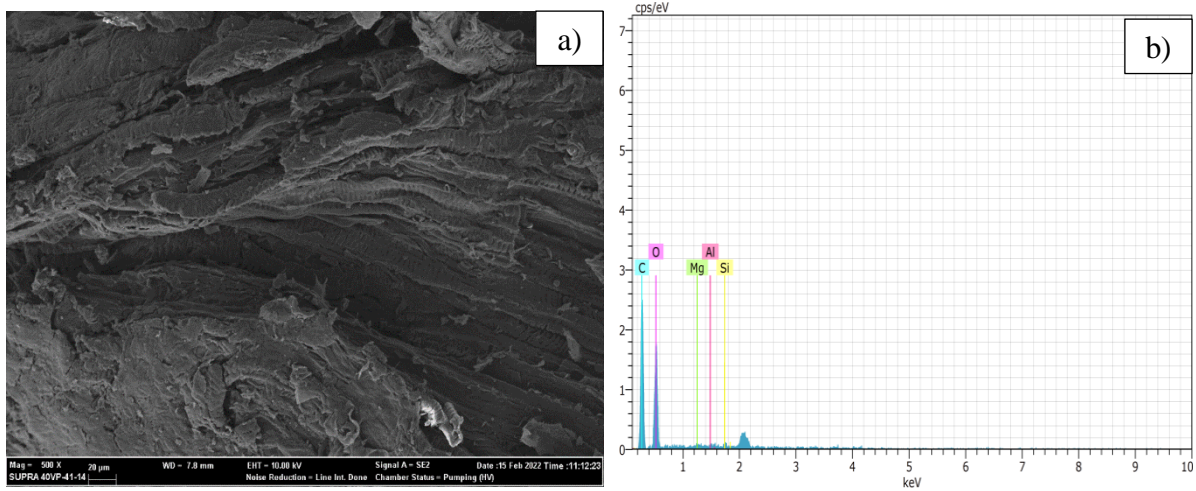
O/C	0,93
Isıl değer (MJ/kg)	14,47
Kısa Analiz (% ağırlıkça)	
Nem	9,9
Kül	4,2
Uçucu madde	74,5
Sabit karbon*	11,4
Bileşen Analizi (% ağırlıkça)	
Ekstraktif madde	10,34
Lignin	72,52
Hemiselüloz	19,79
Holonselüloz	12,69

* farktan hesaplanmıştır.

8.1.2. Biyokütlenin SEM ve EDX analizi

Ham maddenin fiziksel yapı, biçim ve yüzey özelliklerinin incelenmesinde SEM (taramalı elektron mikroskobu) tekniği kullanılmıştır. Şekil 8.1'de ham maddenin 500x büyütme oranındaki SEM görüntüsü ve EDX sonuçları verilmiştir. Ham maddenin elementel bileşimini elde etmek için EDX analizinden yararlanılmıştır. EDX analizi ile ham madde numunesinin kimyasal bileşimini, hangi elementleri içerdiğini, bu elementlerin dağılımı ve yoğunluğu hakkında bilgi edinilmektedir. EDX analizi daha nicel sonuçlar elde etmemizi sağlar. Ancak ham madde homojen yapıda olmadığı için farklı noktalardan aynı nicel sonuçları elde etmek mümkün olmamaktadır. Ham madde SEM görüntüsü incelendiğinde heterojen ve gözenekli olmayan yapı ve biçime sahip olduğu görülmüştür. Şekil 8.1'de verilen EDX grafiği

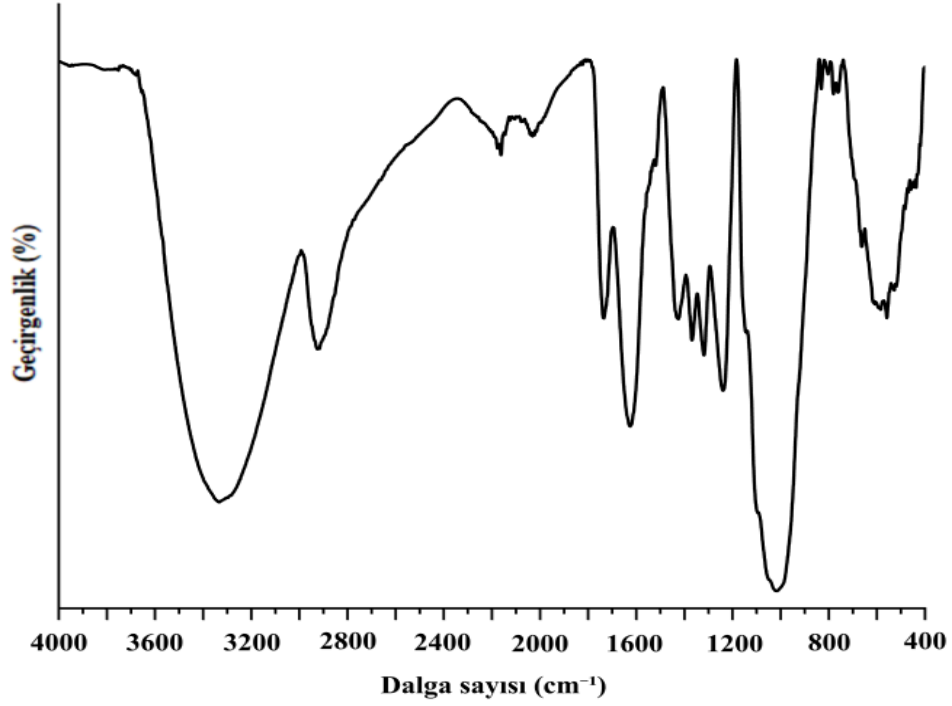
incelendiğinde ise ham maddenin temelde karbon, oksijen, magnezyum, alüminyum ve silisyum elementlerinden oluştuğu gözlemlenmiştir.



Şekil 8.1. Şeker pancarı küspesi SEM görüntüsü a) 500x, b) EDX sonucu

8.1.3. Biyokütlenin FT-IR analizi

Ham maddenin kimyasal yapısının incelenmesinde FT-IR analizinden yararlanılmıştır. FT-IR spektrumuna Şekil 8.2’de yer verilmiştir. Lignoselülozik yapıya sahip ham maddenin kimyasal yapısındaki fonksiyonel gruplar ve FT-IR sonuçları Tablo 8.2’de gösterilmiştir. Tablo 8.2’de görüldüğü gibi, 3600-3300 cm^{-1} civarındaki pikler (hidrojen bağı oluşumundan kaynaklı) geniş ve yayvan -OH bandı alkol, fenol veya karboksilik asitlerin varlığını gösterirken, 2950-2800 cm^{-1} aralığında görülen pikler asimetric ve simetric alifatik C-H titreşimleri yapılarının varlığını göstermektedir. 1770-1590 cm^{-1} civarındaki şiddetli pikler aromatik yapılarda bulunan olefinik C=C titreşimlerinden ve karbonil grubu C=O titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Bu pikler esterler, ketonlar, karboksilli asitler ve aldehitlerin varlığını kanıtlamaktadır. 1480-1420 cm^{-1} civarındaki pikler alifatik yapılardaki C-H eğilme titreşimlerini ifade etmektedir. 1430-1200 cm^{-1} bant aralığındaki pikler ise -OH bükülme ve C-O gerilim titreşimlerini belirtmekte olup, doymamış eterlerin ve fenollerin varlığının kanıtıdır (Gündüz, 2007).



Şekil 8.2. Şeker pancarı küspesinin FT-IR spektrumu

Tablo 8.2. Ham maddenin FT-IR sonuçları

Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Fonksiyonel gruplar	Atomik yapı ve gruplar	Şeker pancarı küspesi
3600-3300	O-H gerilim bandı	Hidroksil, asit, fenol	+
3040-3000	C-H gerilme	C-H gerilme	+
2950-2800	C-H gerilim bandı	Simetrik ve asimetric alifatik CH ₃ ve CH ₂	+
1770-1650	C=O gerilim bandı	Karbonil grubu	+
1625-1590	C=C gerilim bandı	Olefinik yapılar	+
1600 1580 1450	C=C gerilim bandı	Aromatik yapılar	+

Tablo 8.2. (tablonun devamı) Ham maddenin FT-IR sonuçları

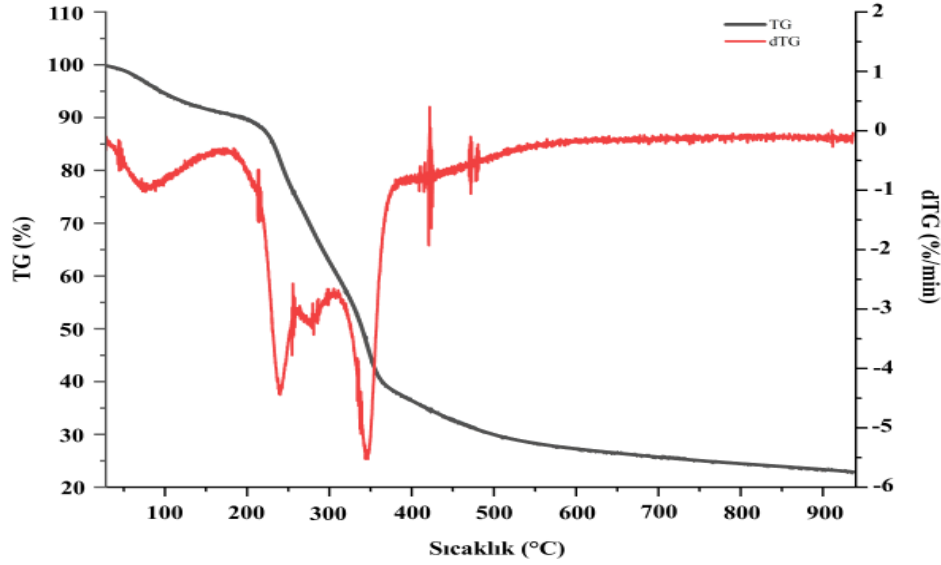
1450 1375	C-H bükülme bandı	Alifatik CH ₃	+
1465	C-H bükülme bandı	Alifatik CH ₂	+
1275-1200	C-O-C gerilim bandı	Doymamış eterler	+
1200-1000	Düzlem dışı C-H bükülme bandı	Aromatik yapılar	+
1060-1020	C-O-C gerilim bandı	Alifatik eter Birincil veya ikincil alkol	+
900-700		Aromatik halkaya bağlı süstitüentler	+

8.1.4. Biyokütlenin TG analizi

Ham maddenin ısıl davranışlarını belirlemek, piroliz sıcaklığını tespit etmek amacıyla ham maddeye termogravimetrik analiz uygulanmıştır. Şekil 8.3'te TG-dTG termogramı görülmektedir. Şeker pancarı küspesinin termal bozunma sonucunda kütle kaybı %76,99'dur. Ham maddenin TG eğrisinde, sıcaklığa bağlı olarak üç bölgede termal değişim olduğu görülmüştür. Birinci bölge, 50-100°C arasında olup biyokütlenin nem kaybının olduğu ve düşük kaynama noktası bileşenlerinin bozunmasından oluşmaktadır. İkinci bölge, 200-300°C arasında olup ısıl bozunmanın ve piroliz reaksiyonlarının gerçekleştiği basamaktır. Genellikle kütle kaybının en fazla görüldüğü kısım ikinci bölgedir. Üçüncü bölgede ise bozunma 300-400°C arasında gerçekleşmiştir. Biyokütle yapısı temelde selüloz, hemiselüloz ve ligninden oluşmaktadır. Bu bileşenler için yapılan termogravimetrik analiz, her bir bileşenin bozunma sıcaklığı hakkında bize bilgi verir. Biyokütle bileşenlerinden selüloz, hemiselüloz ve lignin sırasıyla 325-400°C, 250-350°C ve 200-720°C sıcaklıklar arasında bozunur ve termogramda pikler verir (Apaydın Varol, 2007).

Şekil 8.3'te görüldüğü gibi kütle kaybı, hemiselüloz ve selülozun parçalanmasından sonra yavaşlamış ve yaklaşık 600°C civarında sabit kalmıştır. Bunun nedeni ligninin yavaş bozunmasından kaynaklanmaktadır. Piroliz işlemlerinde, katı ürün durumunda ligninin bu

özelliğinin etkili olduğu bilinmektedir. Kütle kaybından sonra geriye kalan madde kül, bozunmayan karbon ve kalıntıdan oluşmaktadır.



Şekil 8.3. Şeker pancarı küspesinin TG analizi

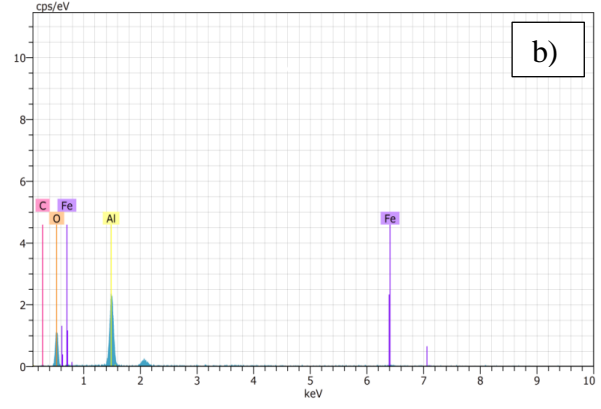
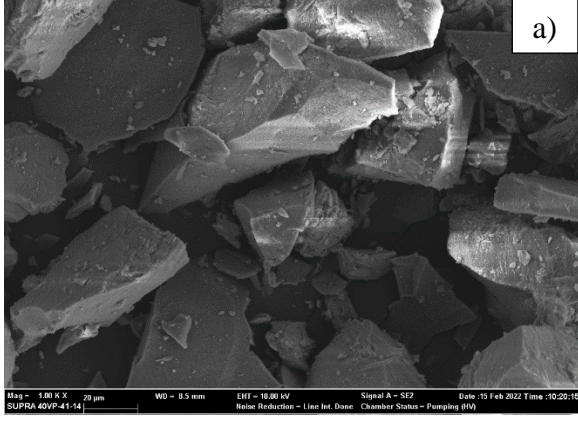
8.2. Katalizörlerin karakterizasyonları

Katalizör olarak kullanılan metal/alümina (Me: Ni, Zn, Mn, Co, Ca, Fe) bileşiklerine; SEM-EDX, FT-IR, BET ve XRD analizleri uygulanmış ve karakterizasyon sonuçlarına yer verilmiştir.

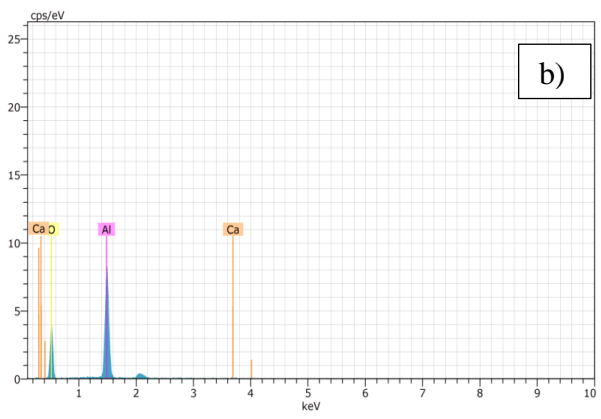
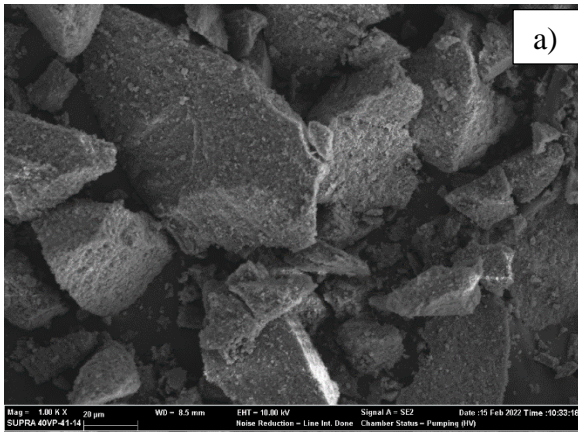
8.2.1. Katalizörlerin SEM ve EDX analizleri

Birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanmış Ni/Al₂O₃, Zn/Al₂O₃, Mn/Al₂O₃, Co/Al₂O₃, Ca/Al₂O₃, Fe/Al₂O₃ katalizörlerinin SEM görüntüleri x1000 büyütme oranında alınmıştır.

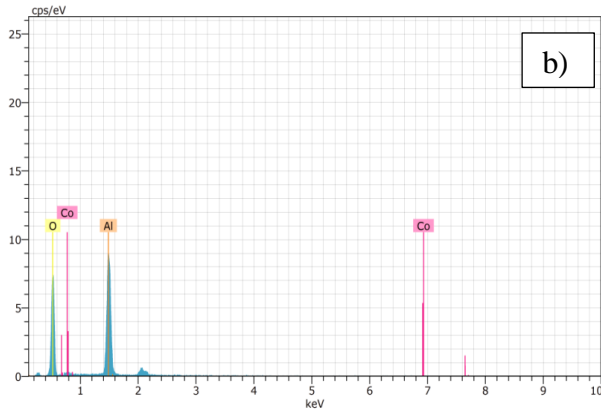
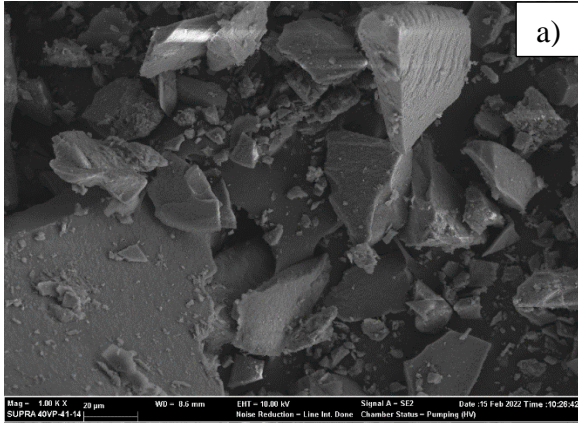
Morfolojik yapılarını belirlemek için alınan SEM ve EDX analizlerinden elde edilen görüntüler Şekil 8.4, Şekil 8.5, Şekil 8.6, Şekil 8.7, Şekil 8.8 ve Şekil 8.9'da gösterilmiştir. EDX sonuçlarına göre katalizörlerin ortak olarak oksijen ve alüminyum elementlerine sahip oldukları görülmüştür. SEM görüntülerinden de açıkça görüldüğü gibi metal katkı maddeleri (Me: Ca, Co, Fe, Mn, Ni, Zn), tüm metal yüklü katalizörlerin morfolojik yapısını etkilememiştir. Katalizör tanecikleri ise geniş bir boyut aralığında olup, açısız bir morfolojiye sahiptir ve metallerin, alümina yüzeyinde homojen bir şekilde dağıldığı görülmektedir.



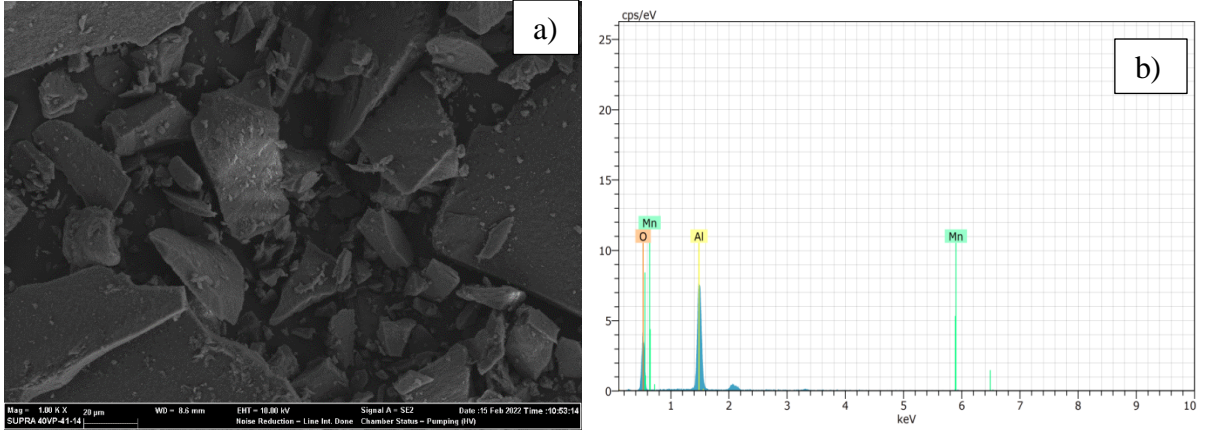
Şekil 8.4. Fe/Al₂O₃ SEM görüntüsü a) 1000x, b) EDX sonucu



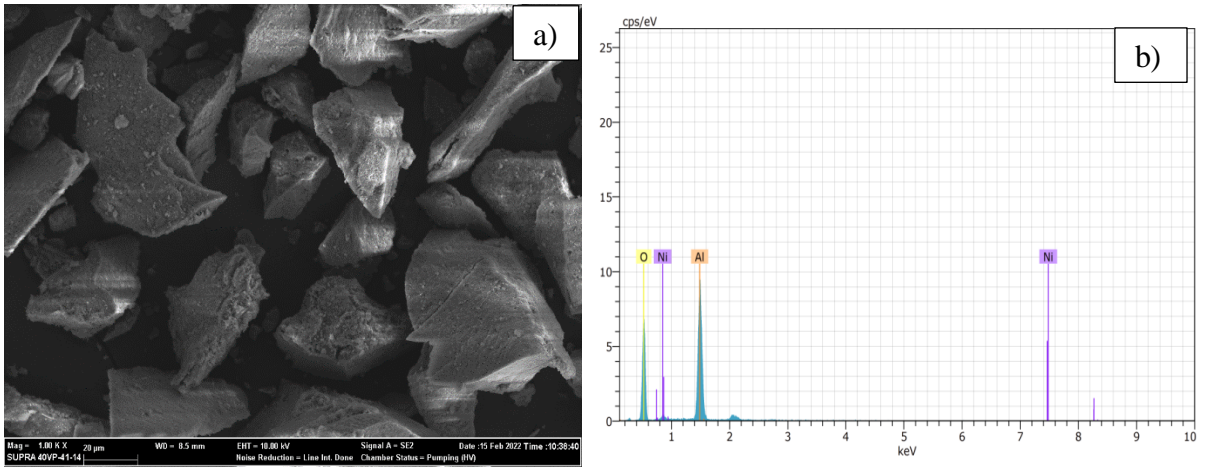
Şekil 8.5. Ca/Al₂O₃ SEM görüntüsü a) 1000x, b) EDX sonucu



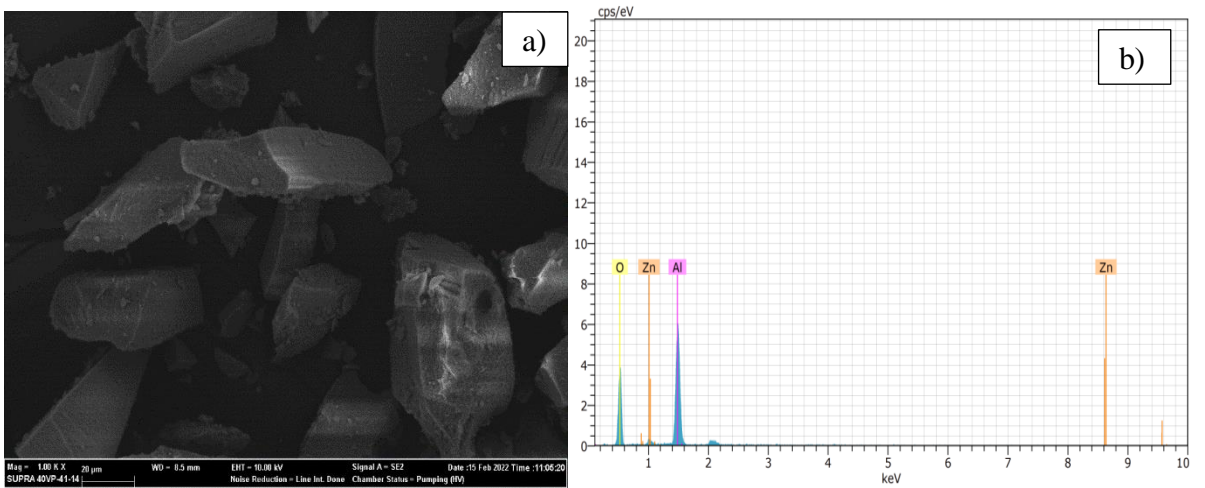
Şekil 8.6. Co/Al₂O₃ SEM görüntüsü a) 1000x, b) EDX sonucu



Şekil 8.7. Mn/Al₂O₃ SEM görüntüsü a) 1000x, b) EDX sonucu



Şekil 8.8. Ni/Al₂O₃ SEM görüntüsü a) 1000x, b) EDX sonucu



Şekil 8.9. Zn/Al₂O₃ SEM görüntüsü a) 1000x, b) EDX sonucu

8.2.2. Katalizörlerin FTIR analizleri

Katalizörlerin, farklı fonksiyonel gruplarını belirlemek amacıyla FTIR spektrumları alınmış ve Şekil 8.10'da verilmiştir. Metal yüklü alüminyum oksidin FTIR spektrumları incelendiğinde birkaç karakteristik bant gözlemlenmiştir. FTIR spektrumunda, $3700-3500\text{ cm}^{-1}$ arasında gözlemlenen bant OH gruplarının varlığını gösterir ki bu bant, yüzeyin hidrofilik özellikleri hakkında bilgi verir (Gündüz, 2007; Skoog vd., 2007; Gonçalves, vd., 2018).

Şekil 8.10'da görüldüğü gibi sentezlenen metal yüklü alümina katalizörlerinin FTIR spektrumlarında tüm katalizörler için $3410-3372\text{ cm}^{-1}$ arasında görülen pikler -OH piklerine aittir.

Metal yüklü alüminyum oksidin FTIR spektrumunda, $1800-1600\text{ cm}^{-1}$ arasında gözlemlenen bant, Al-OH veya Al-OH₂ gruplarına ait olup Lewis asitliği ile ilgilidir. Bu gruplar, alüminyum oksit yüzeyinde asidik siteler olarak hareket edebilir ve birçok kimyasal reaksiyon için katalizör olarak kullanılabilir. Ayrıca bu karakteristik bantların gözlemlenmesi, alümina katalizörünün Bronsted asitliği hakkında da bilgi verir. Alümina katalizörler, yüzeyindeki asidik gruplar nedeniyle Bronsted asitleri olarak da davranabilirler ve birçok kimyasal reaksiyon için etkili katalizörler olabilirler (Gündüz, 2007; Skoog vd., 2007; Gonçalves, vd., 2018).

Alümina destekli metal yüklü tüm katalizörler için Lewis asit kısımlarını gösteren pikler yaklaşık 1445 cm^{-1} görülmüş olup, 1445 cm^{-1} 'de görülen pikin şiddeti tüm metal yüklü katalizörlerde birbirine çok yakın elde edilmiştir. Ayrıca 1540 cm^{-1} ve 1640 cm^{-1} 'de Bronsted asitliğine ait pikler de gözlenmiştir (Gündüz, 2007; Skoog vd., 2007; Gonçalves, vd., 2018).

Metal yüklü alümina destekli katalizörlerde, $500-400\text{ cm}^{-1}$ arasında görülen band Al-O bağının varlığını gösterir ki bu bant, metal oksitlerde yaygın olarak gözlemlenen bir özellik olup kristal yapının simetrisine bağlı olarak farklı şekillerde görülebilir ve metalin, alüminyum oksit yüzeyindeki varlığını doğrular (Gündüz, 2007; Skoog vd., 2007; Gonçalves, vd., 2018).

Sentezlenen metal yüklü katalizörlerin FTIR spektrumu incelendiğinde, spinel bir yapıya sahip metal yüklü alümina destekli katalizörler için Me-O, Al-O ve Me-O-Al titreşim modları $900-450\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenmektedir.

Co/Al₂O₃ katalizörü için 660 cm^{-1} , 560 cm^{-1} ve 517 cm^{-1} civarında görülen pikler Co-O, Al-O ve Co-O-Al titreşim modlarına aittir (Şekil 8.10). 670 cm^{-1} ve 570 cm^{-1} 'de görülen zayıf pik Co₃O₄ yapısının varlığını göstermekte olup bu pik Co (kobalt) tetrahedral formda olduğunda görülmektedir.

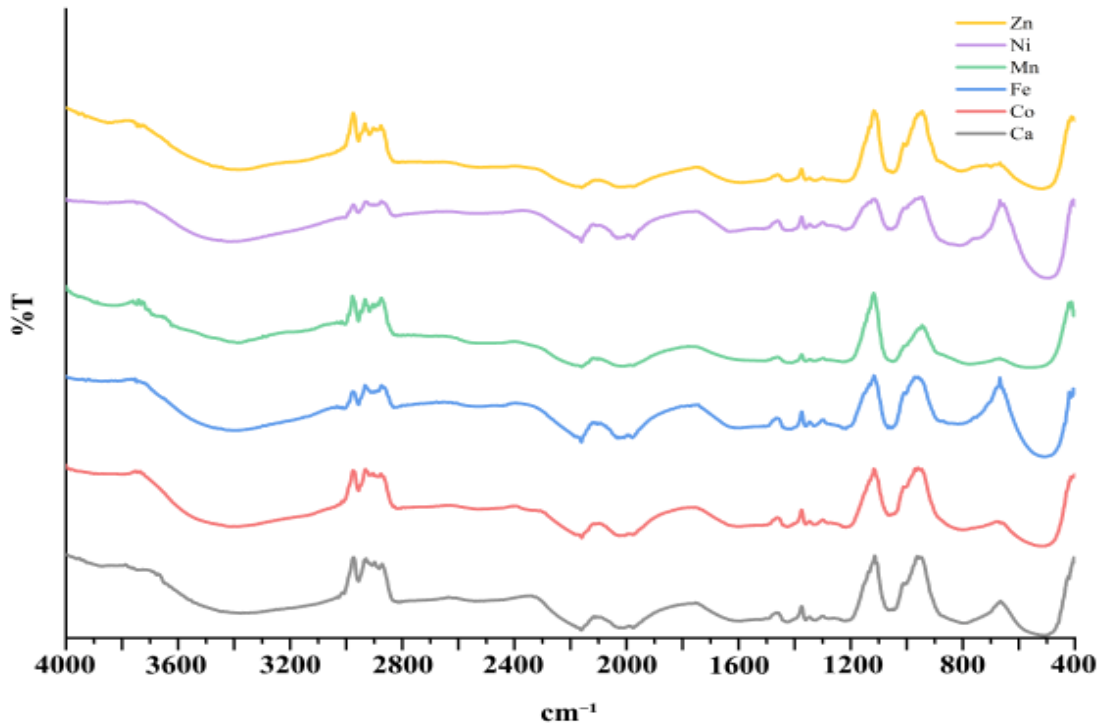
Ni/Al₂O₃ katalizörünün FTIR spektrumu (Şekil 8.10) incelendiğinde 700 cm⁻¹'de gözlenen ve 690-510 cm⁻¹ arasında görülen zayıf absorpsiyon bandları Ni-O, Al-O ve Ni-O-Al gerilme titreşimlerine aittir.

Fe/Al₂O₃ katalizörünün FTIR spektrumu incelendiğinde 446 cm⁻¹'de görülen titreşim piki α-Fe₂O₃'e ait olup 570 cm⁻¹'de gözlenen ise γ-Al₂O₃ yapısına ait Al-O-Al pikleridir.

Ca/Al₂O₃ katalizörünün FTIR spektrumu incelendiğinde 800-500 cm⁻¹ arasında görülen bandlar Ca-O, Al-O ve Ca-O-Al gerilme titreşimlerine aittir.

Mn/Al₂O₃ katalizörünün FTIR spektrumu incelendiğinde (Şekil 8.10), 777-549 cm⁻¹ arasında görülen bandlar Mn-O, Al-Mn ve Mn-O-Al gerilme titreşimlerine aittir.

Zn/Al₂O₃ katalizörünün FTIR spektrumu incelendiğinde 808-513 cm⁻¹ arasında görülen bandlar Zn-O, Al-Zn ve Zn-O-Al gerilme titreşimlerine aittir (Şekil 8.10).



Şekil 8.10. Metal/Al₂O₃ destekli katalizörlerin FT-IR spektrumları

8.2.3. Katalizörlerin BET analizleri

Tablo 8.3'te metal yüklü alümina destekli katalizörlere ait azot adsorpsiyonu/desorpsiyonu (BET) analizinden elde edilen BET yüzey alanı (m²/g), gözenek boyutu (nm) ve toplam gözenek hacmi (cm³/g) değerleri verilmiştir. Gözenekler; çapı 2 nm'den

küçük ise mikro gözenek, çapı 2 nm ile 50 nm arasında ise mezo gözenek, çapı 50 nm'den büyük ise makro gözenek olarak adlandırılmaktadır (Sarıkaya, 1993).

Tablo 8.3'te görüldüğü gibi, en büyük yüzey alanı Ni/alümina destekli katalizör (26,48 m²/g) ve en küçük yüzey alanı ise Co/alümina destekli katalizördür (11,72 m²/g). Kobalt yüklü katalizör varlığında daha büyük gözenek boyutu (95,88 nm) elde edildiği söylenebilir.

Sentezlenen metal yüklü alümina katalizörlerinin 49 ile 95 nm arasındaki değerlerde gözenek boyutu dağılımlarının olduğunu göstermektedir. Bu durum gözenek boyutunu ve katalizörlerin gözlenen sınırlı mikro gözenekliliğe neden olan birkaç tekstürel ve yapısal kusurla yüksek oranda makro gözenekli olduğuna dair mezo/makro gözenek hacmi verilerini belirtmektedir.

Tablo 8.3. Katalizörlerin yüzey özellikleri (BET)

Katalizör tipi	Yüzey alanı (m²/g)	Gözenek boyutu (nm)	Toplam gözenek hacmi V_{total} (cm³/g)
%5 Fe/Al ₂ O ₃	13,22	63,14	0,42
%5 Ca/Al ₂ O ₃	18,11	58,55	0,53
%5 Co/Al ₂ O ₃	11,72	95,88	0,56
%5 Mn/Al ₂ O ₃	13,32	58,14	0,39
%5 Zn/Al ₂ O ₃	14,57	67,53	0,49
%5 Ni/Al ₂ O ₃	26,48	49,01	0,65

8.2.4. Katalizörlerin XRD analizleri

X-ışını difraksiyonu ile tayin edilen kristal yapıları Şekil 8.11, Şekil 8.12, Şekil 8.13, Şekil 8.14, Şekil 8.15 ve Şekil 8.16'da gösterilmiştir. Birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanan katalizörlerin, 2θ=10-90 derece aralığında XRD spektrumları çekilmiştir.

Şekil 8.11'de görülen %5 Ca/Al₂O₃'ün XRD grafiğinde, Ca/Al₂O₃ katalizörünün 2θ=29,45°, 37,60°, 39,43°, 45,89°, 66,85°'de pikler verdiği görülmüştür. XRD spektrumunda; 2θ=29,45°, 37,60°, 45,89°'de hegzagonal Ca metal (PDF No.96-900-8490), 2θ=37,60°, 66,85°'de kübik CaO bileşiği (PDF No.96-900-6705), 2θ=39,43°, 45,89°, 66,85°'de kübik Al₂O₃ bileşiği (PDF No.98-003-0267) pikleri gözlemlenmiştir.

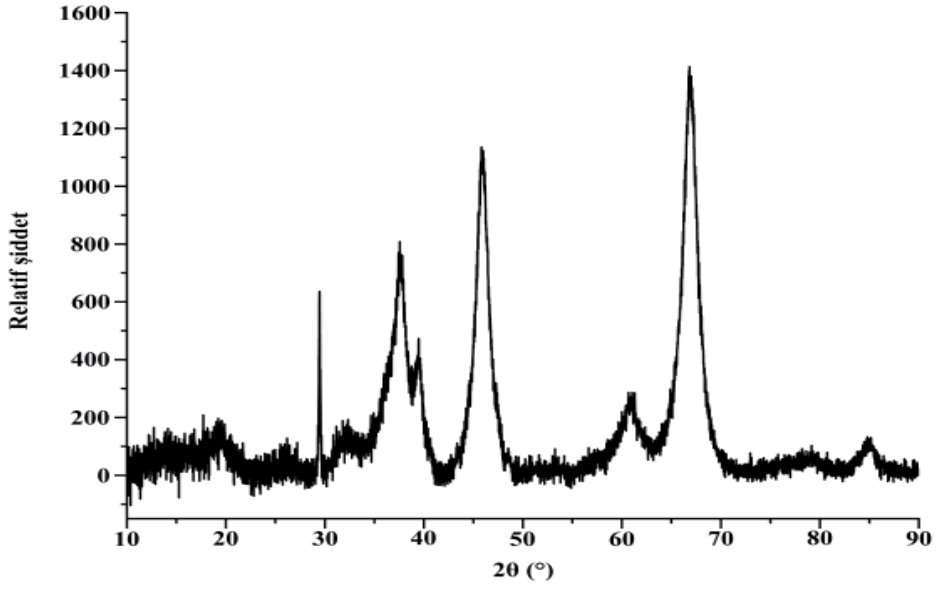
%5 Co/Al₂O₃ katalizörünün XRD spektrumu, 2θ=10-90 derece aralığındaki değerleri Şekil 8.12’de gösterilmiştir. %5 Co/Al₂O₃’ün 2θ=36,90°, 39,55°, 44,57°, 66,49°’daki pik değerleridir. 2θ=36,90°, 39,55°, 44,57°, 66,49°’de kübik Co₂O₄ bileşiği (PDF No.98-017-3821), 2θ=44,57°, 66,49°’de kübik Al₂O₃ bileşiği (PDF No.98-003-0267) fazları görülmüştür.

%5 Fe/Al₂O₃ katalizörünün XRD spektrumu Şekil 8.13’de verilmiştir. %5 Fe/Al₂O₃’ün 2θ=33,41°, 36,95°, 39,53°, 46,03°, 66,72° değerlerinde pikler verdiği görülmüştür. 2θ=33,41°, 36,95°, 39,53°, 46,03°, 66,72°’de kübik Fe₂O₃ bileşiği (PDF No.98-010-8905), 2θ=39,53°, 46,03°, 66,72°’de kübik Al₂O₃ bileşiği (PDF No.98-003-0267) fazları meydana gelmiştir.

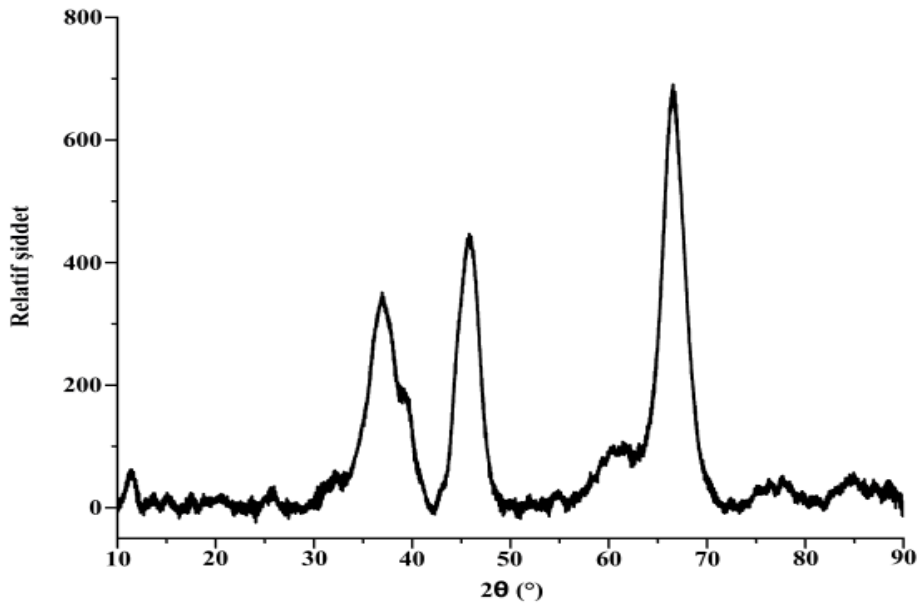
%5 Mn/Al₂O₃ katalizörünün XRD spektrumu Şekil 8.14’te verilmiştir. %5 Mn/Al₂O₃’ün 2θ=10,22°, 39,73°, 46,25°, 66,85°, 84,85° değerlerinde pikler vermiştir. 2θ=10,22°, 39,73°, 46,25°’de kübik AlMn bileşiği (PDF No.98-001-4374), 2θ=39,73°, 46,25°, 66,85°, 84,85°’de kübik Al₂O₃ bileşiği (PDF No.98-003-0267) fazları görülmüştür.

Şekil 8.15’te görülen, %5 Ni/Al₂O₃’ün XRD grafiğinde, 2θ=19,55°, 37,64°, 39,28°, 45,94°, 55,65°, 66,87°, 84,89°’de pikler verdiği görülmüştür. XRD spektrumunda; 2θ=19,55°, 37,64°, 39,28°, 45,94°, 66,87°, 84,89°’de kübik Al₂NiO₄ bileşiği (PDF No.98-015-7690), 2θ=37,64°, 39,28°, 45,94°, 55,65°, 66,87°, 84,89°’de ortorombik Al₂O₃ bileşiği (PDF No.98-016-1061) pikleri gözlemlenmiştir.

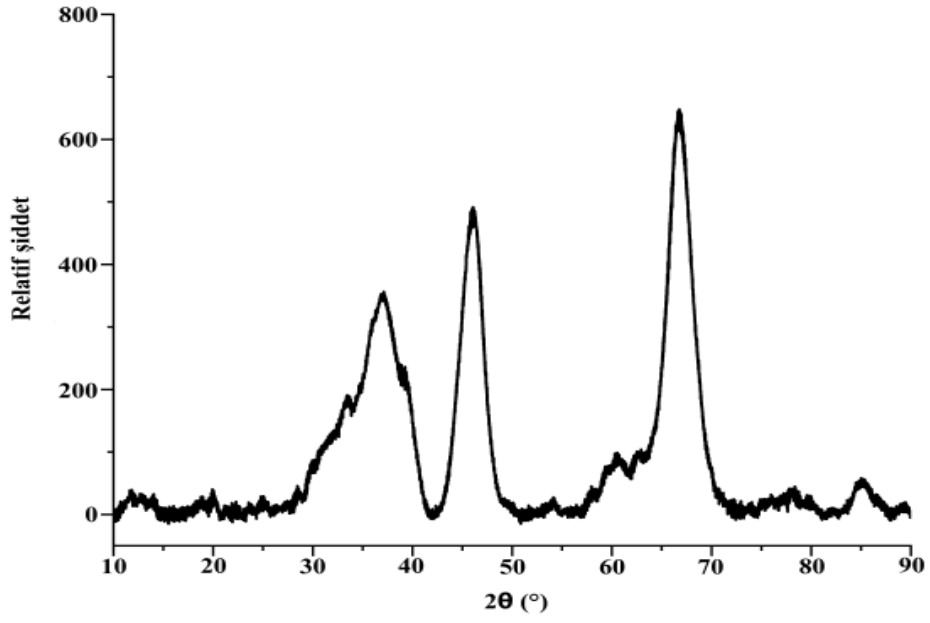
%5 Zn/Al₂O₃ katalizörünün XRD spektrumu Şekil 8.16’da verilmiştir. %5 Zn/Al₂O₃’ün 2θ=19,57°, 37,30°, 39,52°, 45,72°, 60,51°, 66,55° değerlerinde pikler verdiği görülmüştür. 2θ=39,52°, 45,72°, 66,55°’de kübik ZnO bileşiği (PDF No.98-016-6358), 2θ=19,57°, 37,30°, 39,52°, 45,72°, 60,51°, 66,55°’de kübik Al₂O₃ bileşiği (PDF No.96-153-1490) fazları meydana gelmiştir.



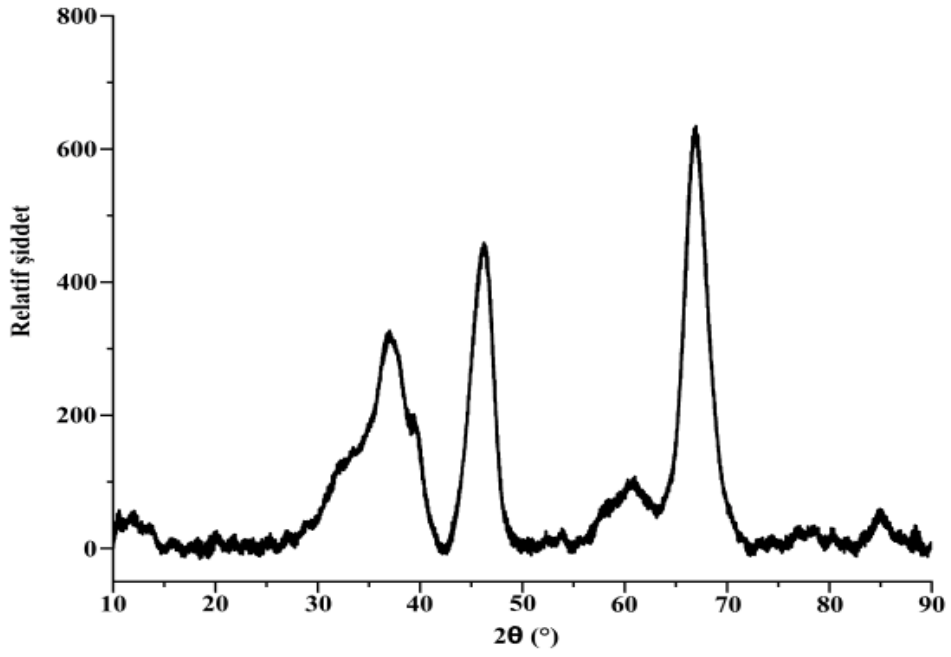
Şekil 8.11. %5 Ca/Al₂O₃ katalizörünün XRD deseni



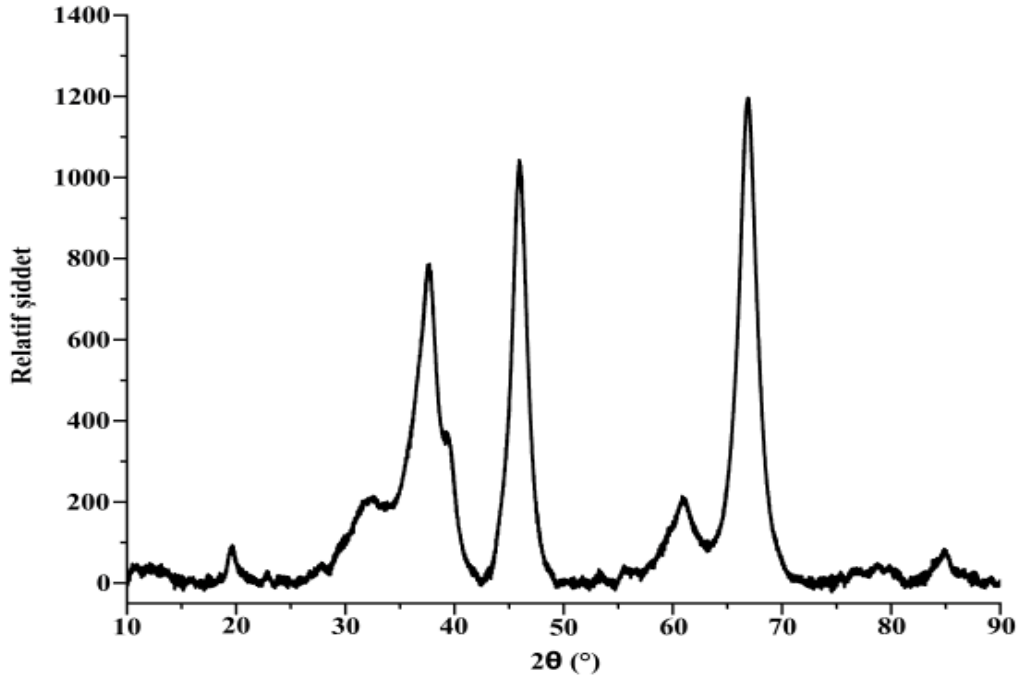
Şekil 8.12. %5 Co/Al₂O₃ katalizörünün XRD deseni



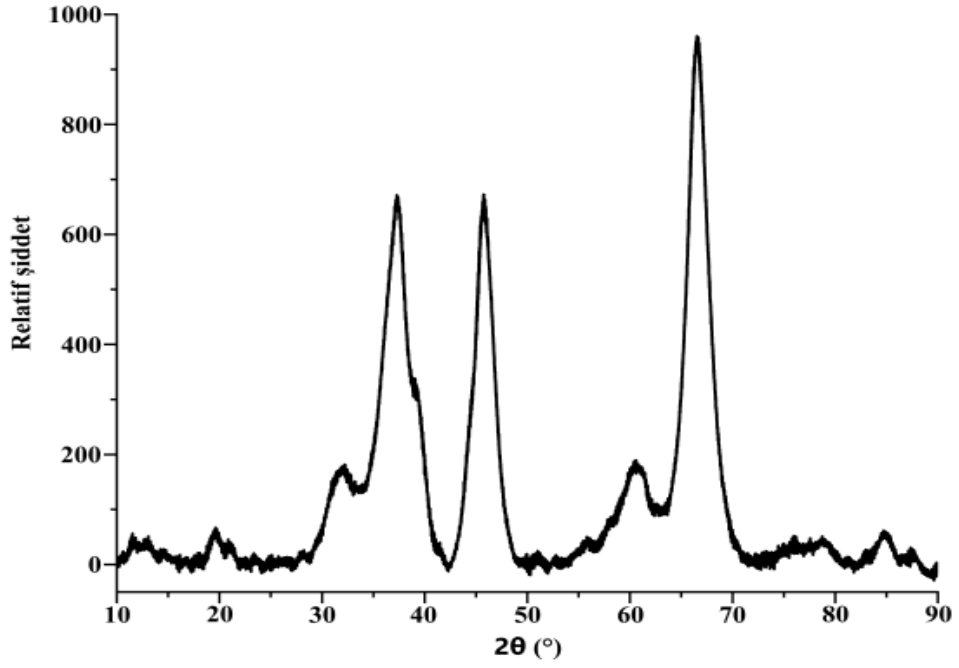
Şekil 8.13. %5 Fe/Al₂O₃ katalizörünün XRD deseni



Şekil 8.14. %5 Mn/Al₂O₃ katalizörlerinin XRD deseni



Şekil 8.15. %5 Ni/Al₂O₃ katalizörünün XRD deseni



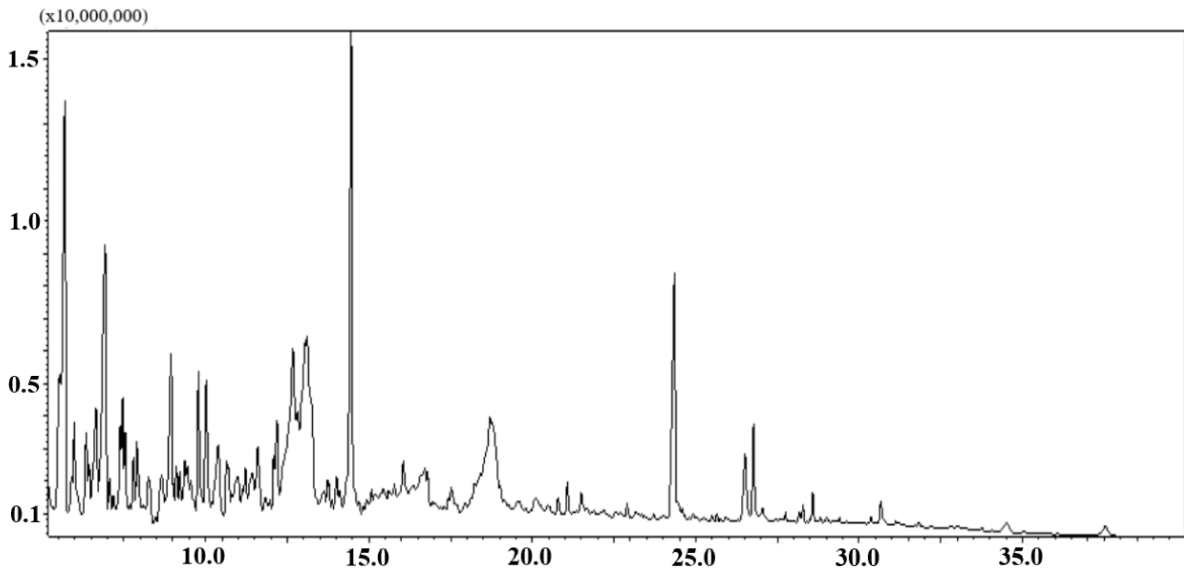
Şekil 8.16. %5 Zn/Al₂O₃ katalizörünün XRD deseni

8.3. Biyokütlenin Py-GC/MS analizi

Lignoselülozik maddelerin Py-GC/MS metodu ile pirolizi sonucunda oluşan uçucu bileşenlerin analizi kalitatif ve kantitatif olarak yapılabilmektedir. Şeker pancarı küspesinin katalitik olmayan ve katalizör ortamında Py-GC/MS yöntemi ile gerçekleştirilen piroliz ürünleri NIST kütüphanesi kullanılarak belirlenmiştir. Elde edilen ürünler aromatikler, aldehitler, ketonlar, alkoller, asitler, hidrokarbonlar ve tanımlanamayan bileşikler olarak gruplandırılmıştır.

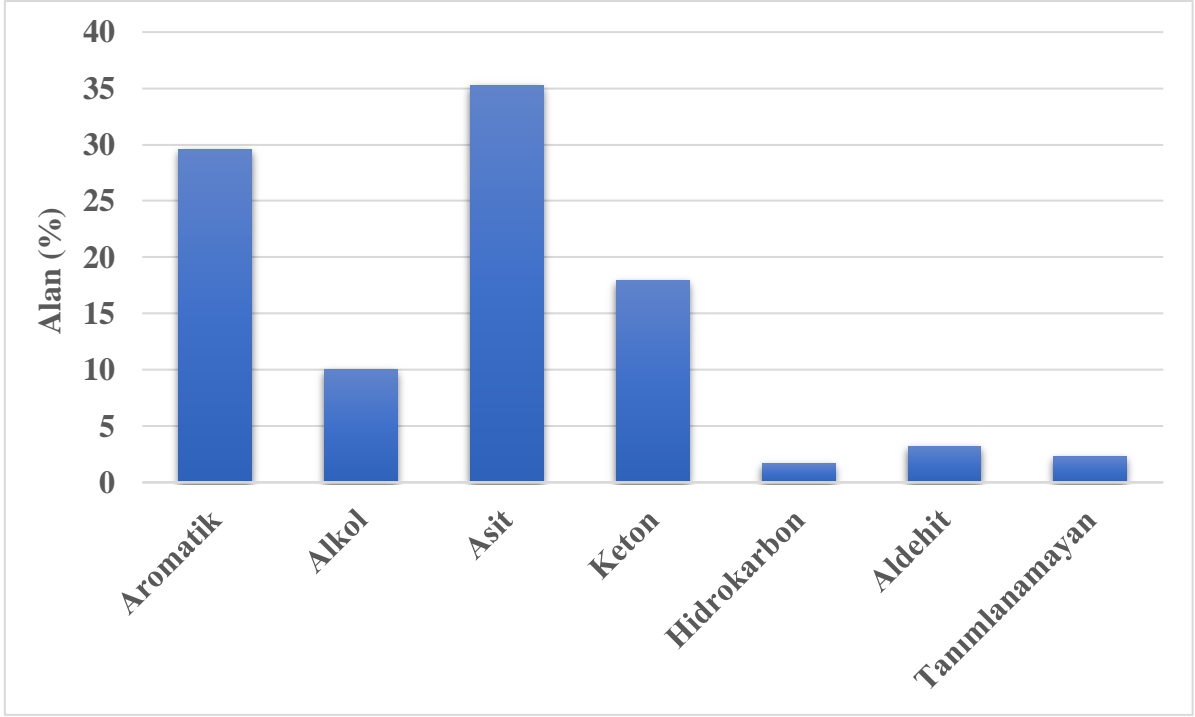
Şekil 8.17’de şeker pancarı küspesinin katalitik olmayan Py-GC/MS spektrumu görülmektedir. Şeker pancarının pirolitik bozunma ürünleri selüloz, hemiselüloz ve ligninin bozunmasından oluşmuş olup karbon dağılımı C₅-C₃₁ aralığında değişen organik bileşiklerdir. Bu ürünlerin içinde en çok aromatikler, asitler, alkoller ve ketonlar bulunmaktadır.

Alifatik gruplar ise; n-alkanlar, alkenler ve dallı hidrokarbonlardan oluşmaktadır. Katalitik olmayan Py-GC/MS deneylerinden elde edilen uçucu bileşenlerin dağılımını belirlemek için kromatografik pik alanlarının yüzdesi aracılığıyla yarı nicel bir çalışma yapılmıştır ve sonuçlar Şekil 8.18’de verilmiştir.



Şekil 8.17. Şeker pancarı küspesinin katalitik olmayan Py-GC/MS spektrumu

Şekil 8.18’de görüldüğü gibi en yüksek pik alanı %35,27 ile asitli bileşiklerdir. Diğer kimyasal ürünlerin pik alanları sırası ile aromatik, alkol, keton, hidrokarbon ve aldehit olarak %29,58, %10, %17,97, %1,7 ve %3,2 miktarlarında elde edilmiştir.

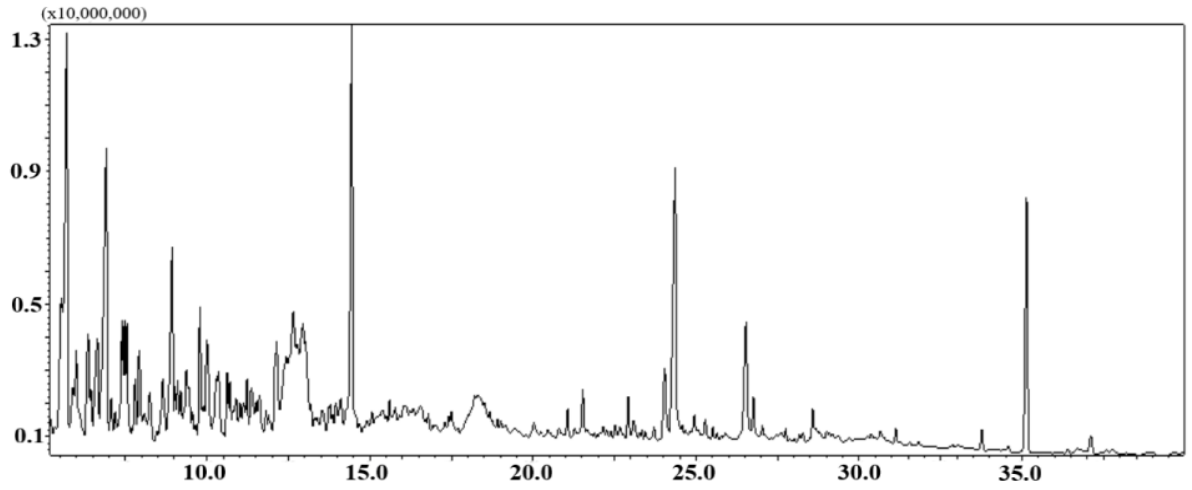


Şekil 8.18. Şeker pancarı küspesinin Py-GC/MS spektrumlarından elde edilen ürün dağılımı

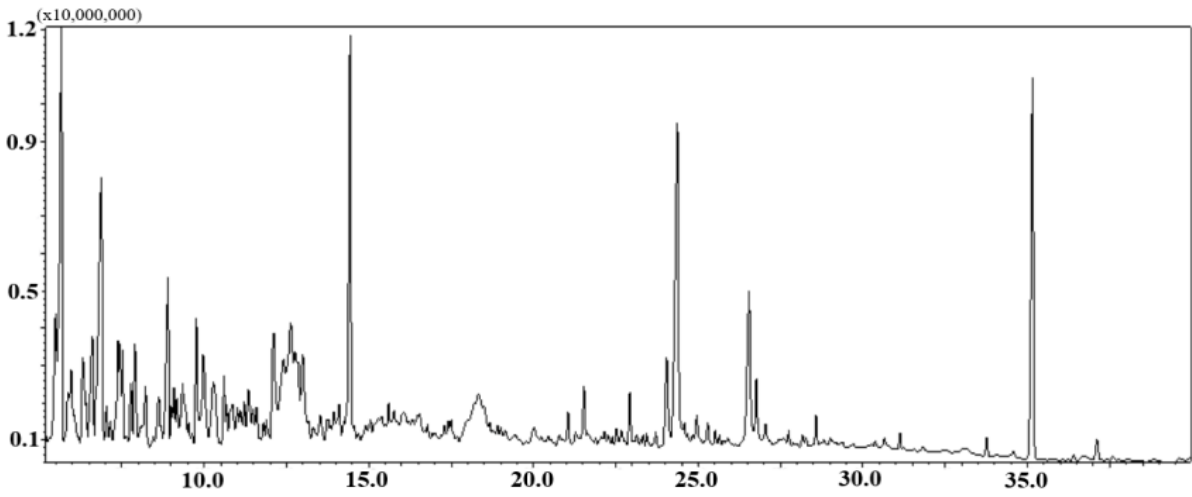
8.4. Biyokütlenin katalitik pirolizi

Biyokütlenin katalitik pirolizi, biyokütlenin yüksek sıcaklıkta ve oksijensiz ortamda katalitik bir reaksiyonla kimyasal olarak parçalanması işlemidir. Katalitik piroliz, bir katalizörün varlığında piroliz reaksiyonunu hızlandırarak, istenen ürünlerin oluşumunu artırır. Katalitik piroliz yöntemi ile biyokütleden biyo-yakıt ve değerli kimyasal maddelerin üretimi yapılabilir.

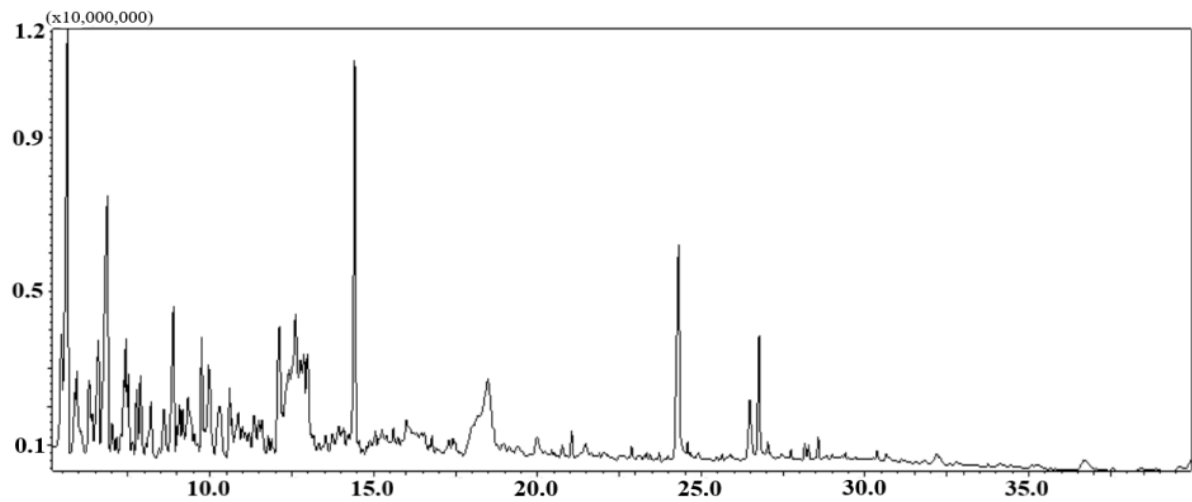
Şekil 8.19, Şekil 8.20, Şekil 8.21, Şekil 8.22, Şekil 8.23 ve Şekil 8.24'te şeker pancarı küspesininin, sırasıyla Ca, Co, Fe, Mn, Ni ve Zn yüklü alümina (Al_2O_3) destekli katalizörler ile katalitik pirolizinden elde edilen Py-GC/MS kromatogramları görülmektedir. Kromatogramlar incelendiğinde karbon dağılımlarının C_5 - C_{35} aralığında olduğu görülmektedir.



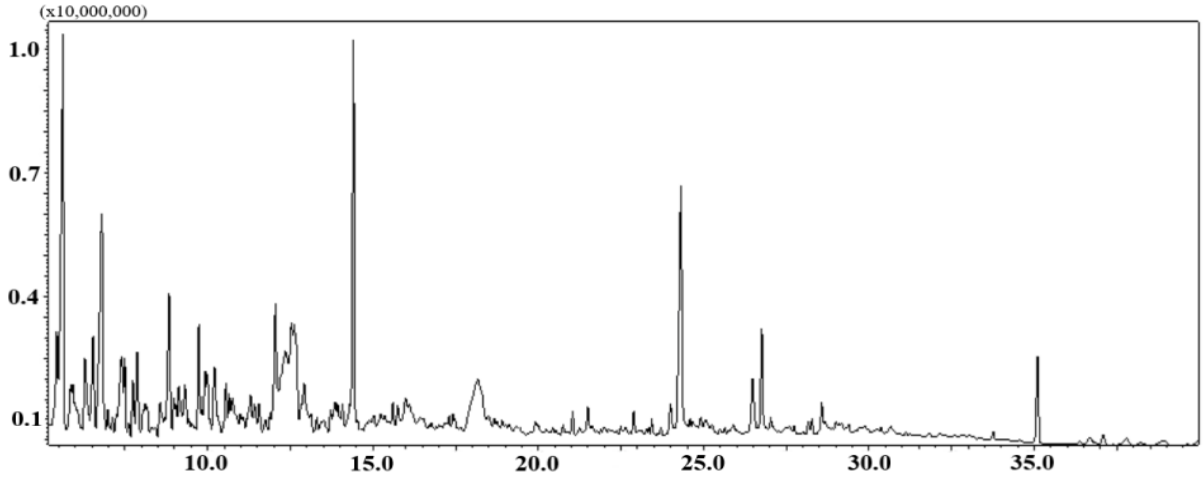
Şekil 8.19. CaAl katalizörünün GC/MS kromatogramı, katalitik Py-GC/MS spektrumu



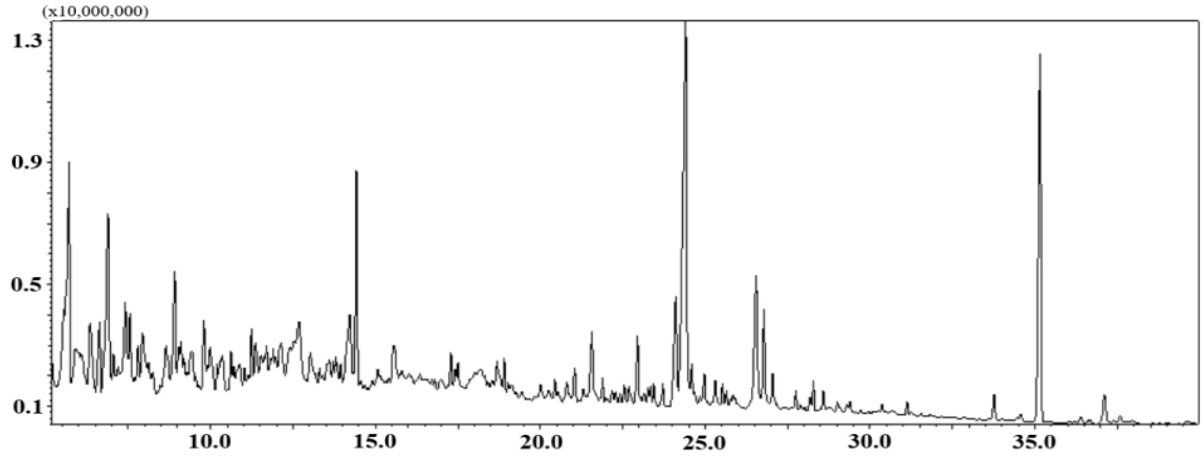
Şekil 8.20. CoAl katalizörünün GC/MS kromatogramı, katalitik Py-GC/MS spektrumu



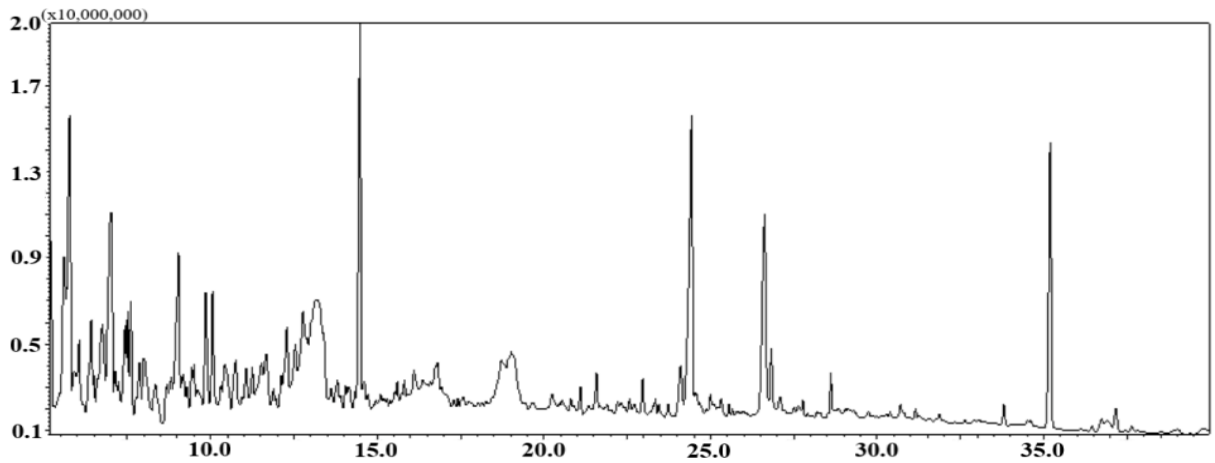
Şekil 8.21. FeAl katalizörünün GC/MS kromatogramı, katalitik Py-GC/MS spektrumu



Şekil 8.22. MnAl katalizörünün GC/MS kromatogramı, katalitik Py-GC/MS spektrumu



Şekil 8.23. NiAl katalizörünün GC/MS kromatogramı, katalitik Py-GC/MS spektrumu

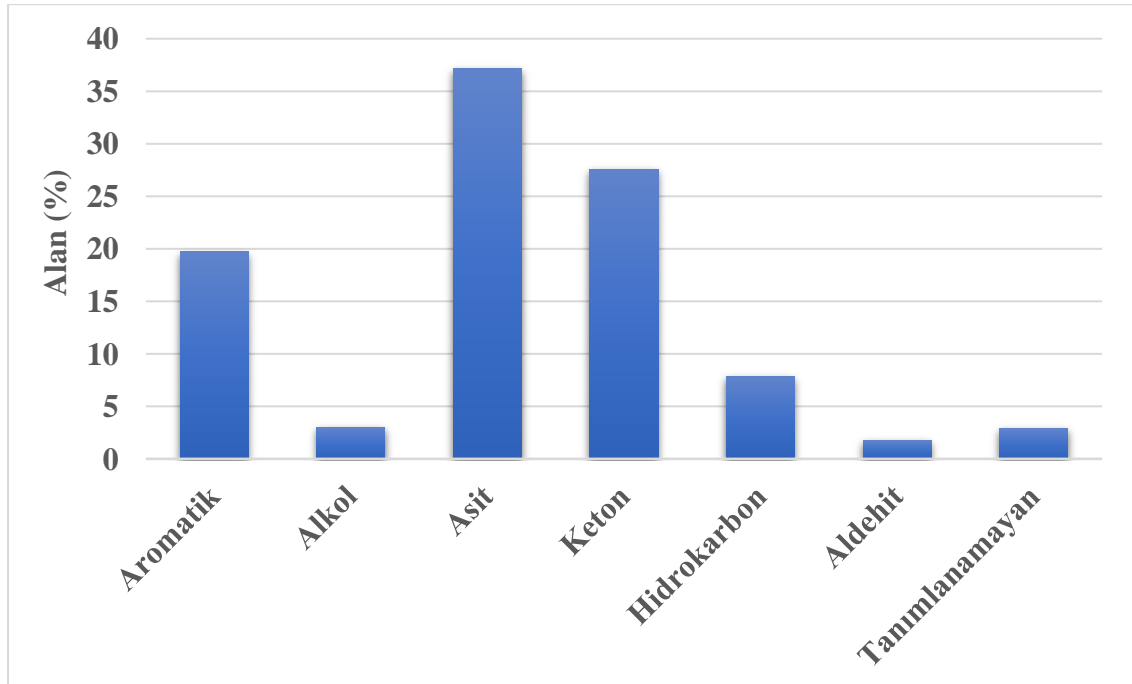


Şekil 8.24. ZnAl katalizörünün GC/MS kromatogramı, katalitik Py-GC/MS spektrumu

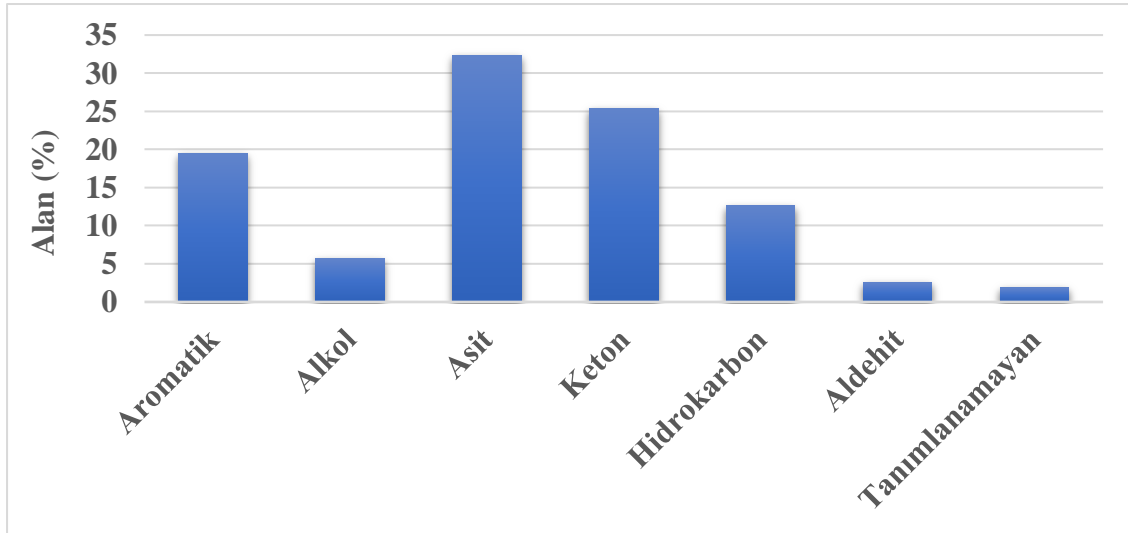
Sırasıyla Ca, Co, Fe, Mn, Ni ve Zn yüklü alümina katalizörlerin piroliz ürün dağılımları üzerine etkisinin incelenmesi için gerçekleştirilen Py-GC/MS sonuçları Şekil 8.25, Şekil 8.26, Şekil 8.27, Şekil 8.28, Şekil 8.29 ve Şekil 8.30'da verilmiştir.

Biyokütle temelli ham maddelerin piroliz sonucu genel olarak benzer bileşiklerden oluşmaktadır. Kütüphane taraması sonucuna göre, şeker pancarı küspesinin katalitik pirolizinden oik asitler, aldehitler, fenoller, alkanlar, elkenler, alkoller, ketonlar ve diğerleri bu ürünleri oluşturmakta olup tüm metallerde hemen hemen aynı bileşikler farklı miktarlarda görülmüştür. Bundan dolayı da metal türünün ürün dağılımı üzerinde çok fazla bir etkisinin olmadığı ancak ürün miktarlarına etkisinin olduğu sonucuna varılmıştır.

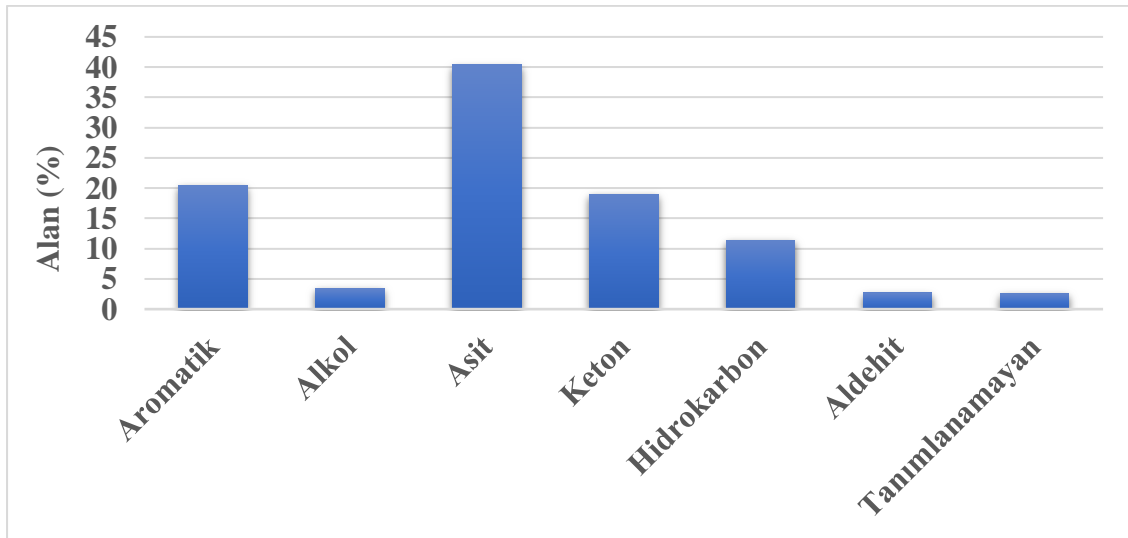
Şeker pancarı küspesinin katalitik Py-GC/MS spektrumlarından elde edilen ürünler çeşitli asit (propanoik asit, dekonik asit v.s.), keton (3-hidroksi-2-bütanon, siklopentanon v.s.) ve alkol (3-hepten-1-ol, 1-dodekanol v.s.) gibi bileşikler olmuştur. Ayrıca aromatik bileşiklerin ağırlıklı olması kayda değer miktarda olduğu görülmüştür. Şekillerden de görüldüğü gibi aromatik bileşikler en yüksek Mn/Al₂O₃ (%21,47) ve Fe/Al₂O₃ (%20,48) katalizörlerinde, asitli bileşikler ise en yüksek Zn/Al₂O₃ (%43,22) ve Fe/Al₂O₃ (%40,38) katalizörlerinde, alkol bileşiklerinde en yüksek Co/Al₂O₃ (%5,75) ve Fe/Al₂O₃ (%3,44), keton bileşiklerinde en yüksek Ca/Al₂O₃ (%27,59) ve Co/Al₂O₃ (%25,39), hidrokarbon bileşiklerinde en yüksek Ni/Al₂O₃ (%19,61) ve Co/Al₂O₃ (%12,62) ve aldehit bileşiklerinde en yüksek Mn/Al₂O₃ (%11,99) ve Fe/Al₂O₃ (%2,69) katalizörlerinde gözlemlenmiştir.



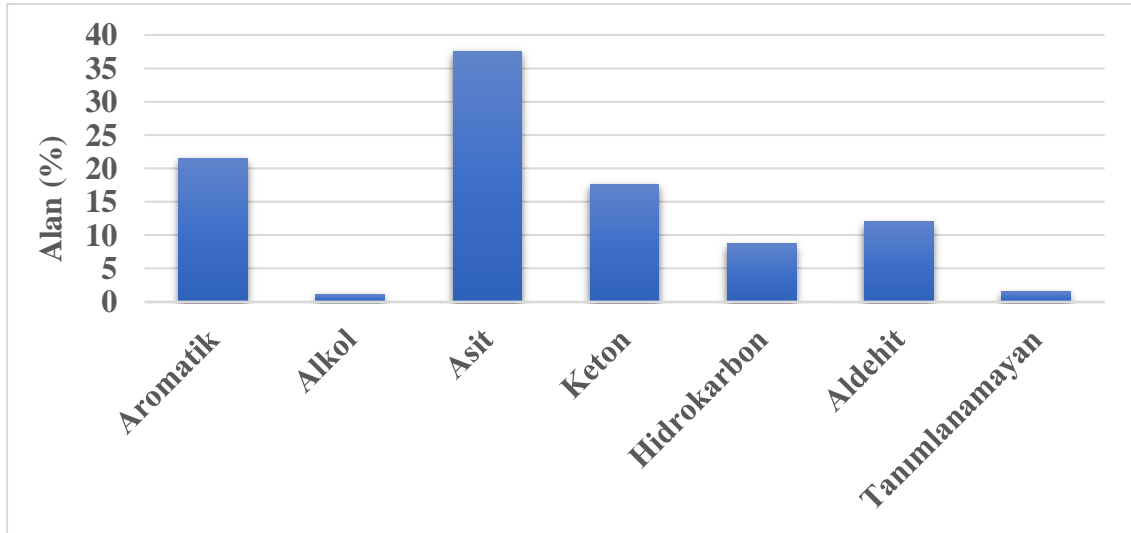
Şekil 8.25. CaAl katalizörünün Py-GC/MS spektrumundan elde edilen ürün dağılımı



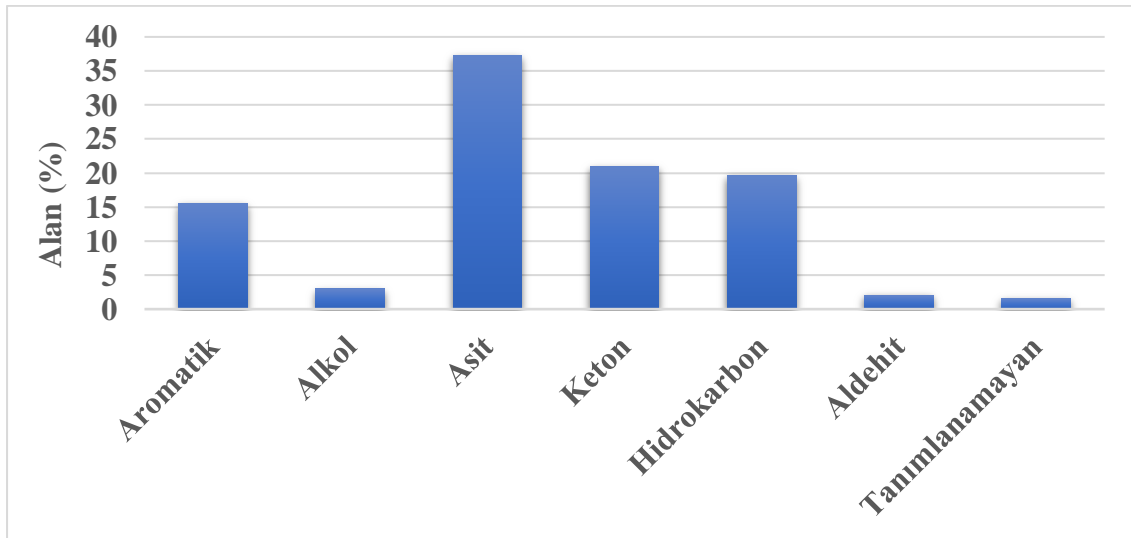
Şekil 8.26. CoAl katalizörünün Py-GC/MS spektrumundan elde edilen ürün dağılımı



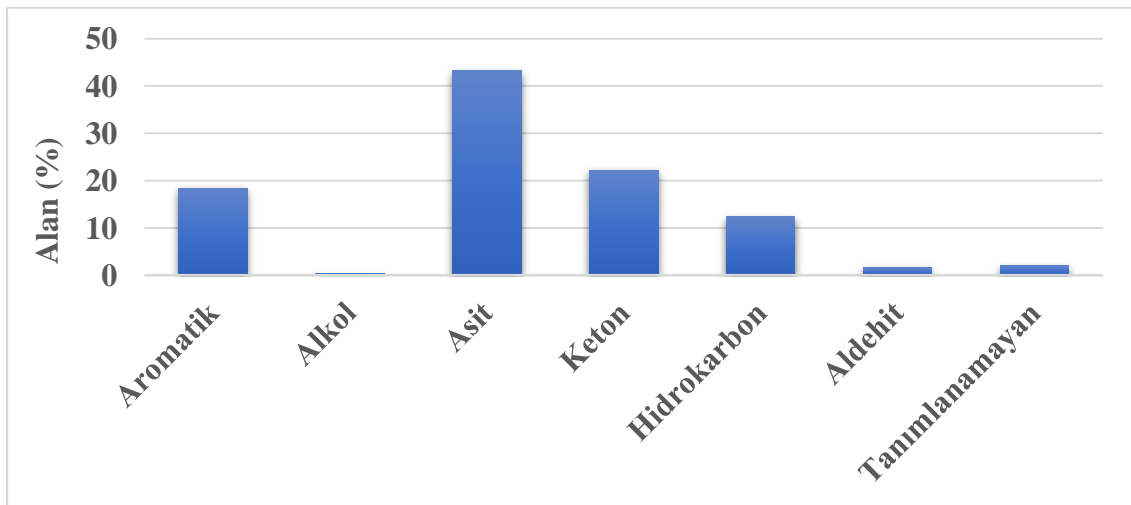
Şekil 8.27. FeAl katalizörünün Py-GC/MS spektrumundan elde edilen ürün dağılımı



Şekil 8.28. MnAl katalizörünün Py-GC/MS spektrumundan elde edilen ürün dağılımı



Şekil 8.29. NiAl katalizörünün Py-GC/MS spektrumundan elde edilen ürün dağılımı



Şekil 8.30. ZnAl katalizörünün Py-GC/MS spektrumu elde edilen ürün dağılımı

Katalitik Py-GC/MS piroliz ürünleri içinde en yüksek hidrokarbon miktarına Ni/Al₂O₃ (%19,61) katalizörü kullanıldığında ulaşılmış olup bunu sırasıyla Co/Al₂O₃ (% 12,62), Zn/Al₂O₃ (% 12,32), Fe/Al₂O₃ (% 11,41), Mn/Al₂O₃ (%8,71) ve Ca/Al₂O₃ (%7,82) izlemiştir. En yüksek asit miktarına ise %43,22 ile Zn/Al₂O₃ katalizörü ile ulaşırken bunu sırasıyla %40,38 ile Fe/Al₂O₃ katalizörü, %37,53 ile Mn/Al₂O₃ katalizörü, %37,3 ile Ni/Al₂O₃ katalizörü, %37,18 ile Ca/Al₂O₃ katalizörü ve %32,31 ile Co/Al₂O₃ katalizörü ile yapılan Py-GC/MS piroliz ürününde görülmüştür. Eğer piroliz ürünü olarak biyoyakıt ürünü elde edilmesi amaçlanıyorsa hidrokarbon bileşiğinin en yüksek olduğu Ni/Al₂O₃ katalizörü tercih edilmelidir. Piroliz ürünü olarak kimyasal ham madde eldesi için ise asit bileşiğinin en düşük olduğu Co/Al₂O₃ katalizörü tercih edilmelidir.

Şeker pancarının katalitik Py-GC/MS sonuçlarından tanımlanamayan ürünlerin görülmesinin sebebi ise metal yüklü alümina destekli katalizörlerin piroliz reaksiyonlarını gazlaştırma tepkimelerine doğru kaydırmasından kaynaklanmaktadır.

9. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu bölüm altında, yapılan çalışmalardan elde edilen genel sonuçlara yer verilmiştir. Biyokütle kaynağı olarak seçilen şeker pancarı küspesinin karakterize etmek için;

Ham maddenin kısa analizi olarak; nem, kül, uçucu madde, sabit karbon analizleri yapılmış olup ağırlıkça %9,9 nem, %4,2 kül ve %11,4 sabit karbon değerleri elde edilmiş olup uçucu madde bileşimi %74,5 olarak bulunmuştur. Uçucu madde miktarı biyokütleden kimyasal madde üretimi için önemlidir.

Ham maddeye uygulanan bileşen analizi ile ağırlıkça %19,79 hemiselüloz, %12,69 holoselüloz, %72,52 lignin, %10,34 ekstraktif madde değerleri hesaplanmıştır.

Elementel analiz ile ham maddenin karbon (C) %41,2, hidrojen (H) %6,7, azot (N) %1,3 ve oksijen (O) %50,8 değerleri elde edilmiş ve Dulong formülü ile de ham maddenin ısı değeri 14,47 MJ/kg olarak hesaplanmıştır. Ham maddenin molar gösterimi $CH_{1,95}N_{0,03}O_{0,93}$ şeklinde olup H/C oranı 1,95 ve O/C oranı ise 0,93'tür.

Termogravimetrik analiz (TGA) tekniği, şeker pancarı küspesinin ısı bozunma davranışlarını incelemek amacıyla kullanılmış olup, hemiselüloz, selüloz ve ligninin bozunma sıcaklıkları aralığındaki karakteristik pikleri vermişlerdir. Ham maddenin termal bozunması sonucu kütle kaybı %76,99 olarak hesaplanmıştır. Bu kütle kaybı ligninin yavaş bozunmasından kaynaklandığı bilinmektedir. Kütle kaybından sonra geriye kalan madde kül, bozunmayan karbon ve kalıntılardır.

Şeker pancarı küspesinin fonksiyonel gruplarını belirlemek amacıyla FTIR spektrumu alınmış ve alkol, karboksilik asit, eter, ester, alkol ve aromatik bileşiklere ait pikler görülmüştür.

Ham maddenin x500 büyütme oranındaki SEM görüntüsü alınarak yüzey morfolojisi belirlenmiştir. Ayrıca EDX grafiği incelendiğinde ise C, O, Mg, Al ve Si elementlerinden oluştuğu gözlemlenmiştir.

Metal yüklü alümina destekli katalizörler (Me:Ni, Zn, Mn, Co, Ca, Fe), birlikte çöktürme yöntemi kullanılarak %5Ni, %5Zn, %5Mn, %5Co, %5Ca, %5 Fe yükleme oranlarında sentezlenmiştir.

Birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenen alümina destekli metal yüklü katalizörlerin faz bileşimlerini belirlemek amacıyla XRD analizleri yapılmış ve istenilen fazların elde edildiği görülmüştür.

Katalizörler, SEM ve BET analiz sonuçlarına göre sınırlı mikro gözenekliliğe neden olan birkaç tekstürel ve yapısal kusurla yüksek oranda makro gözenekli olduğuna dair mezo/makro gözenek hacmi verileri elde edilmiş olup başarılı bir şekilde sentezlenmiştir.

Piroliz deneyleri, Py-GC/MS sistemi ile 550°C sıcaklıkta, 1.0 mL/dk helyum akış hızında, 10°C/dk ısıtma hızında ve 10 dk reaksiyon süresinde gerçekleştirilmiştir.

Şeker pancarı küspesinin katalitik olmayan Py-GC/MS metodu ile pirolizinde, pirolitik bozunma ürünler selüloz, hemiselüloz ve ligninin bozunmasından oluşmuş olup karbon dağılımı C₅-C₃₁ aralığındadır. Bu ürünler aromatikler, asitler, alkoller ve ketonlardır. Ham maddenin kimyasal yapısında en çok %35,27 ile asitli bileşikler bulunmuştur. Diğer kimyasal ürünlerin pik alanları sırası ile aromatik, alkol, keton, hidrokarbon, aldehit ve tanımlanamayan olarak %29,58, %10, %17,97, %1,7, %3,2 ve %2,28 miktarlarında elde edilmiştir.

Ham maddenin, %5 metal içeren (Me: Ca, Co, Fe, Mn, Ni, Zn) metal yüklü alümina destekli katalizörler ile katalitik Py-GC/MS piroliz sonuçlarından elde edilen ürünlerinin karbon dağılımı C₅-C₃₅ aralığındadır. Ham maddenin katalitik pirolizinden; oik asitler, aldehitler, fenoller, alkanlar, elkenler, alkoller, ketonlar ve diğerleri bu ürünleri oluşturmakta olup tüm metallerde hemen hemen aynı bileşikler farklı miktarlarda görülmüştür. Bundan dolayı da metal türünün ürün dağılımı üzerinde çok fazla bir etkisinin olmadığı ancak ürün miktarlarına etkisinin olduğu sonucuna varılmıştır. Aromatik bileşikler en yüksek Mn ve Fe içeren katalizörlerde, alkol bileşikleri en yüksek Co ve Fe içeren katalizörlerde, asitli bileşikler en yüksek Zn ve Fe içeren katalizörlerde, keton bileşikleri en yüksek Ca ve Co içeren katalizörlerde, hidrokarbon bileşikleri en yüksek Ni ve Co içeren katalizörlerde, aldehit bileşikleri en yüksek Mn ve Fe içeren katalizörlerde gözlemlenmiştir.

Şeker pancarı küspesi; şeker fabrikası atığı olarak açığa çıkmakta olup, bol bulunması ve ucuza temin edilmesi açısından ülkemiz ve pek çok dünya ülkesi için önemli bir biyokütle kaynağıdır. Son yıllarda fabrika atıklarından enerji üretiminde faydalanılması ülkemizde ve dünyada hızla yaygınlaşmaktadır. Bu amaçla yapılan çalışmada, atık bir biyokütle olan şeker pancarı küspesini katalitik ve katalitik olmayan Py-GC/MS yöntemiyle hem kimyasal ham madde hem de sıvı yakıt kaynağı olarak değerlendirilebileceği ortaya konulmuştur. Uygun katalizörlerin sentezlenerek piroliz reaksiyonlarında kullanılması ile ürünün seçiciliği artırılarak, ek maliyet ve enerji miktarı azaltılabilir.

İlerleyen çalışmalarda; sıcaklık, ısıtma hızı, farklı metal türleri, metallerin farklı yükleme oranlarının değiştirilmesi ile piroliz reaktörü kullanılarak araştırılmasına yönelik çalışmaların yapılması önerilmektedir.

KAYNAKÇA

- Abu Bakar, M.S., & Titiloye, J.O.** (2013). Catalytic pyrolysis of rice husk for bio-oil production. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 103, 362-368.
- Acaroğlu, M.** (2013). Alternatif Enerji Kaynakları, 3.baskı. *Nobel Yayın Dağıtım*, Ankara.
- Acma, H.H., & Yaman, S.** (2009). Thermogravimetric Investigation on the Thermal Reactivity of Biomass During Slow Pyrolysis. *International Journal of Green Energy*, 6(4), 333-342.
- Açıkahn, K., & Gözke, G.** (2021). Kavun çekirdeği pirolizine ait kinetik parametrelerin ve termodinamik özelliklerin belirlenmesi. *Niğe Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 10(2), 723-736.
- Ahmed, I.I., & Gupta, A.K.** (2010), Pyrolysis and gasification of food waste: Syngas characteristics and char gasification kinetics. *Applied Energy*, 87(1), 101-108.
- Akaln, M.K., & Karagöz, S.** (2014). Analytical pyrolysis of biomass using gas chromatography coupled to mass spectrometry. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 61, 11-16.
- Akgül, M.** (2003). Biyokütlenin yakıt potansiyeli olarak değerlendirilmesi. *Yeni ve Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu ve Sergisi Bildiriler Kitabı*, TMMOB, Kayseri, 281-283.
- Akin, S., & Kara, Y.A.** (2015). A Wind Power Plant Feasibility Study for Bursa, Gemlik Region, Turkey. *European Journal of Sustainable Development Research*, 2458-8091.
- Akkuş, M.S.** (2010). *Türkiye'nin Enerji Kaynakları ve Alternatif Bir Kaynak Olarak Rüzgâr ve Güneş Enerjisinin Değerlendirilmesi*. (Yüksek Lisans Tezi). Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Akpanudoh, N.S., Gobin, K., & Manos, G.** (2005). Catalytic degradation of plastic waste to liquid fuel over commercial cracking catalysts: Effect of polymer to catalyst ratio/acidity content. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 235(1-2), 67-73.
- Alaçakır, F.B.** (1991). Yenilenebilir enerji kaynaklarından olan biyokütle teknolojisi ve dünyadaki uygulama çalışmaları. *E. İ. E. Bülteni*, Ankara, 153.
- Almazan, O., Gonzalez, L., & Galvez, L.** (1988). The sugar cane, its by-products and co-products. *Food and Agricultural Research Council, Réduit, Mauritius*, xiii-xxv.

Angın, D. (2005). *Aspir Tohumu Pres Küspesinin Pirolyzi*. (Doktora Tezi). Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 47-170.

Apaydın Varol, E. (2007). *Farklı Biyokütlelere Değişik Isıl İşlemler Uygulanması ve Elde Edilen Ürün Özelliklerinin Belirlenmesi*. (Doktora Tezi). Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.

Atakan, Y. (2018). *Herkes Bilim Teknoloji*. [Erişim: 15.10.2022, <https://www.herkesbilimteknoloji.com/haberler/surdurulebilirlik/dunya-komur-nukleeri-birakamiyor>]

Avcıoğlu, A.O. (2017). *Yenilenebilir Enerji Kaynakları ve Teknolojileri Dersi 7*. Ankara Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Tarım Makinaları ve Teknolojileri Mühendisliği Bölümü, Ankara.

Azeta, O., Ayeni, A.O., Agboola, O., & Elehinafe, F.B. (2021). A review on the sustainable energy generation from the pyrolysis of coconut biomass. *Scientific African*, 13, e00909.

Babu, B.V. (2008). Biomass pyrolysis: a state-of-the-art review. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 2(5), 393-414.

Bahng, M.K., Mukarakate, C., Robichaud, D.J. & Nimlos, M.R. (2009). Current technologies for analysis of biomass thermochemical processing: A review. *Analytica Chimica Acta*, 651(2), 117-138.

Balat, M., Balat, M., Kırtay, E., & Balat, H. (2009). Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals. Part 1: Pyrolysis systems. *Energy Conversion and Management*, 50(12), 3147-3157.

Basu, P. (2010). Biomass Gasification and Pyrolysis: Practical Design and Theory. *Academic Press*, Burlington, USA.

Basu, P. (2013). Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction. *ELSEVIER*, 47-86.

Bensidhom, G., Arabiourrutia, M., Trabelsi, A.B.H., Cortazar, M., Ceylan, S., & Olazar, M. (2021). Fast pyrolysis of date palm biomass using Py-GCMS. *Journal of the Energy Institute*, 99, 229-239.

Berlowska, J., Binczarski, M., Dziugan, P., Wilkowska, A., Kregiel, D., & Witońska, I.A. (2018). Sugar Beet Pulp as a Source of Valuable Biotechnological Products. *Advances in Biotechnology for Food Industry*, 359-392.

- Bhowmick, G.D., Sarmah, A.K., & Sen, R.** (2018). Lignocellulosic biorefinery as a model for sustainable development of biofuels and value added products. *Bioresource Technology*, 247, 1144-1154.
- Biyokütle Enerji Potansiyeli Atlası (BEPA)** (2020). *Enerji Portalı*. [Erişim: 17.09.2022, <https://www.enerjiportali.com/biyokutle-enerjisi-atlasi-bepa-yenilendi/>]
- Bridgwater, A.V.** (2003). Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. *Chemical Engineering Journal*, 91(2-3), 87-102.
- Bridgwater, A.V.** (2004). Biomass fast pyrolysis. *Thermal Science*, 8(2), 21-49.
- Bridgwater, A.V., & Bridge, S.A.** (1991), A Review of Biomass Pyrolysis and Pyrolysis Technologies: Biomass Pyrolysis Liquids Upgrading and Utilization. *Elsevier Applied Science*, 11-92.
- Bridgwater, A.V., & Cottam, L.M.** (1992). Opportunities for biomass pyrolysis liquids production and upgrading. *Energy & Fuels*, 6(2), 113-120.
- Bridgwater, A.V., Toft, A.J., & Brammer, J.G.** (2002). A techno-economic comparison of power production by biomass fast pyrolysis with gasification and combustion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 6(3), 181-248.
- Bridgwater, T.** (2006). Biomass for energy. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 86(12), 1755-1768.
- British Petroleum (BP)** (2013). *BP Statistical Review of World Energy*. UK. [Erişim: 10.01.2022, <http://large.stanford.edu/courses/2013/ph240/lim1/docs/bpreview.pdf>]
- British Petroleum (BP)** (2018). *BP Statistical Review of World Energy*, 27. [Erişim: 23.02.2022, <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2018-full-report.pdf>]
- Bu, Q., Lei, H., Ren, S., Wang, L., Zhang, Q., Thang, J., & Ruan, R.** (2012). Production of phenols and biofuels by catalytic microwave pyrolysis of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, 108, 274-279.
- Bulushev, D.A., & Ross, J.R.H.** (2011). Catalysis for conversion of biomass to fuels via pyrolysis and gasification: A review. *Catalysis Today*, 171(1), 1-13.

- Carlson, T.R., Cheng, Y.T., Jae, J., & Huber, G.W.** (2011). Production of green aromatics and olefins by catalytic fast pyrolysis of wood sawdust. *Energy & Environmental Science*, 4, 145-161.
- Carrier, M., Hugo, T., Gorgens, J., & Knoetze, H.** (2011). Comparison of slow and vacuum pyrolysis of sugar cane bagasse. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 90(1), 18-26.
- Castello, D., Pedersen, T.H., & Rosendahl, L.A.** (2018). Continuous Hydrothermal Liquefaction of Biomass: A Critical Review. *Energies*, 11(11), 3165.
- Cheng, X., Jiang, D., Cao, B., Wang, S., Li, H., Barati, B., Xia, Z., Zhou, J., & Wang, S.** (2022). Study on ZSN-5 catalytic pyrolysis mechanism of cellulose based on the Py-GC/MS and the density functional theory. *Combustion and Flame*, 241, 112131.
- Chheda, J.N., Huber, G.W., & Dumesic, J.A.** (2007). Liquid-phase catalytic processing of biomass-derived oxygenated hydrocarbons to fuels and chemicals. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 46(38), 7164-7183.
- Chintala, V.** (2018). Production, upgradation and utilization of solar assisted pyrolysis fuels from biomass – A technical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 90, 120-130.
- Çimen, H.** (2010). *Şeker Üretim Sürecinde Şerbetlerdeki Şeker Dışı Maddelerin İletkenlik ve Gravimetrik Yöntemle Tayini*. (Yüksek Lisans Tezi). Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Konya.
- Dai, L., Wang, Y., Liu, Y., He, C., Ruan, R., Yu, Z., Jiang, L., Zeng, Z., & Wu, Q.** (2020). A review on selective production of value-added chemicals via catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass. *Science of The Total Environment*, 749, 142386.
- Demirbas, A.** (2009). Biofuels from Agricultural Biomass. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 31, 1573-1582.
- Demirbaş, A.** (1997). Calculation of higher heating values of biomass fuels. *Fuel*, 76, 431-434.
- Dhyani, V., & Bhaskar, T.** (2018). A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass. *Renewable Energy*, 129(B), 695-716.
- Dixit, D., Pal, R., Kapoor, G., & Stabenau, M.** (2016). Lightweight ballistic composites: Military and law-enforcement applications, Second edition. *Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering*, 157-216.

- Duraisam, R., Salegn, K., & Berekete, A.K.** (2017). Production of Beet Sugar and Bioethanol from Sugar beet and its Bagasse: A Review. *International Journal of Engineering Trends and Technology (IJTT)*, V43(4), 222-233.
- Elliot, D.C., & Schiefelbein, G.F.** (1989). Liquid Hydrocarbon Fuels from Biomass. *American Chemical Society, Fuel Chemistry Preprints*, 34(4), 1160-1166.
- Encinar, J.M., Gonzalez, J.F., Martinez, G., & Roman, S.** (2009). Catalytic pyrolysis of exhausted olive oil waste. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 85(1-2), 197-203.
- Enerdata** (2018). *Global Energy Statistical Yearbook*. [Erişim: 23.10.2021, <https://yearbook.enerdata.net/total-energy/world-consumption-statistics.html>]
- Esnouf, C., François, O., & Churn, E.** (1990). A review of pyrolysis product characteristics and upgrading technologies to liquid fuels: Biomass for energy and industry. *Elsevier Applied Science*, 2, 482-489.
- European Commission (EC)** (2022). *Agriculture and rural development*. [Erişim: 02.12.2022, https://agriculture.ec.europa.eu/farming/crop-productions-and-plant-based-products/sugar_en]
- Fahmy, T.Y.A., Fahmy, Y., Mobarak, F., El-Sakhawy, M., & Abou-Zeid, R.E.** (2020). Biomass pyrolysis: past, present, and future. *Environment, Development and Sustainability*, 22, 17-32.
- Farahmandjou, M., Khodadadi, A., & Yaghoubi, M.** (2020). Low Concentration Iron-Doped Alumina (Fe/Al₂O₃) Nanoparticles Using Co-Precipitation Method. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 33(11), 3425-3432.
- Food and Agriculture Organization (FAO) & European Bank for Reconstruction and Development (EBRD)** (1999). Sugar Beets / White Sugar, vol.4. *Agribusiness Handbooks*.
- Gaca, P., Drzewiecka, M., Kaleta, W., Kozubek, H., & Nowińska, K.** (2008). Catalytic Degradation of Polyethylene over Mesoporous Molecular Sieve MCM-41 Modified with Heteropoly Compounds. *Polish Journal of Environmental Studies*, 17(1), 25-31.
- Gollakota, A.R.K., Kishore, N. & Gu, S.** (2018). A review on hydrothermal liquefaction of biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 81(1), 1378-1392.
- Gonçalves, A.A.S., Costa, M.J.F., Zhang, L., Ciesielczyk, F., & Jaroniec, M.** (2018). One-pot Synthesis of MeAl₂O₄ (Me = Ni, Co, or Cu) Supported on γ -Al₂O₃ with Ultralarge

Mesopores: Enhancing Interfacial Defects in γ -Al₂O₃ to Facilitate the Formation of Spinel Structures at Lower Temperatures. *Chemistry of Materials*, 30, 436-446.

Goyal, H.B., Seal, D., & Saxena, R.C. (2008). Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12(2), 504-517.

Guedes, R.E., Luna, A.S., & Torres, A.R. (2018). Operating parameters for bio-oil production in biomass pyrolysis: A review. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 129, 134-149.

Gündüz, T. (2007). İnrümentel Analiz. *Gazi Kitabevi*, Ankara.

Gürleyik, E. (2006). *Fosil Kaynakların Yağlı Tohumlar ile Birlikte Pirolyzi ve Ürünlerin İncelenmesi*. (Yüksek Lisans Tezi). Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.

Güven, S., & Atalay, O. (2018). Use of the Renewable Energy Resources in Turkey. *The Eurasia Proceedings of Science, Technology, Engineering & Mathematics (EPSTEM)*, 4, 167-170.

Hall, D.O., Barnard, G.W. & Mass, P.A. (1982). Biomass for energy in developing countries. *Pergamon Press*, Oxford, UK, 97-111.

Heo, H.S., Park, H.J., Park, Y.K., Ryu, C., Suh, D.J., Suh, Y.W., Yim, J.H., & Kim, S.S. (2010). Bio-oil production from fast pyrolysis of waste furniture sawdust in a fluidized bed. *Bioresource Technology*, 101(1), S91-S96.

Hoang, A.T., Ong, H.C., Fattah, I.M.R., Chong, C.T., Cheng, C.K., Sakthivel, R., & Ok, Y.S. (2021). Progress on the lignocellulosic biomass pyrolysis for biofuel production toward environmental sustainability. *Fuel Processing Technology*, 223, 106997.

Hu, X., & Gholizadeh, M. (2020). Progress of the applications of bio-oil. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 134(323), 110124.

Huber, G.W., Iborra, S., & Corma, A. (2006). Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering. *Chemical Reviews*, 106(9), 4044-4098.

Ibrahim, N., Dam-Johansen, K., & Jensen, P.A. (2012). *Bio-oil from Flash Pyrolysis of Agricultural Residues*. (PhD Thesis). Technical University of Denmark, Kongens Lyngby.

International Energy Agency (IEA) (2004). *World Energy Outlook*, 129-130. [Erişim: 02.01.2022, <https://iea.blob.core.windows.net/assets/e2be51f1-b04c-433f-9a68-93bfd46c7ad4/WorldEnergyOutlook2004.pdf>]

International Energy Agency (IEA) (2018). *World Energy Outlook*, 215-233, Paris. [Erişim: 15.10.2022, https://iea.blob.core.windows.net/assets/77ecf96c-5f4b-4d0d-9d93-d81b938217cb/World_Energy_Outlook_2018.pdf]

İçten, O. (2011). *Sorgum biyokütlesinden sulu faz reformlama ile hidrojen gazı eldesi*. (Yüksek Lisans Tezi). Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya, Adana.

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.

Kan, T., Strezov, V., & Evans, T.J. (2016). Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 57, 1126-1140.

Kan, T., Strezov, V., Evans, T., He, J., Kumar, R., & Lu, Q. (2020). Catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass: A review of variations in process factors and system structure. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 134, 110305.

Kanlı, İ.B., & Kaplan, B. (2018). Yenilenebilir Enerji Kaynaklarının Etkin Kullanımı İçin Bir Model Önerisi: Şehir Enerji Kooperatifleri. *SİYASET, EKONOMİ ve YÖNETİM ARAŞTIRMALARI DERGİSİ*, 6(4), 2147-7035.

Karagöz, S., Kawakami, T., Kako, A., Iiguni, Y., & Ohtani, H. (2016). Single shot pyrolysis and on-line conversion of lignocellulosic biomass with HZSM-5 catalyst using tandem micro-reactor-GC-MS. *RSC Advances*, 6, 46108-46115.

Karaosmanoglu, F., & Tetik, E. (1999). Charcoal from the Pyrolysis of Rapeseed Plant Straw-Stalk. *Energy Sources*, 21(6), 503-510.

Keleş, S. (2009). *Hızlı Piroliz Yöntemi İle Fındık Kupulasının Katalitik Pirolyzi ve Sıvı Ürünlerin Karakterizasyonu*. (Doktora Tezi). Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.

Keskin, M.H. (2006). *Stratejik Açından Avrupa Birliği Enerji Politikası ve Uluslararası Güvenlik Sistemine Etkisi*. (Doktora Tezi). Dokuz Eylül Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, İzmir.

Kim, S., Jang, E.S., Kim, J.S., Jeon, J.K., Yim, J.H., Kim, J.M., Jung, J., & Park, Y.K. (2006). Catalytic degradation of high density polyethylene over post grafted MCM-41 catalyst: kinetic study. *Studies in surface science and catalysis*, 437-440.

- Kim, Y.M., Jae, J., Lee, H.W., Han, T.U., Lee, H., Park, S.H., Kim, S., Watanabe, C., & Park, Y.K.** (2016). Ex-situ catalytic pyrolysis of citrus fruit peels over mesoporous MFI and Al-MCM-41. *Energy Conversion and Management*, 125, 277-289.
- Koç, E., & Şenel, M.C.** (2013). Dünyada ve Türkiye’de Enerji Durumu-Genel Değerlendirme. *Mühendis ve Makina*, 54(639), 32-44.
- 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, T., Jung, S., Kim, K.H., & Kwon, E.E.** (2021). Catalytic pyrolysis of pine bark over Ni/SiO₂ in a CO₂ atmosphere. *Energy*, 220, 119827.
- Li, Y., Nishu, Yellezuome, D., Chai, M., Li, C., & Liu, R.** (2021). Catalytic pyrolysis of biomass over Fe-modified hierarchical ZSM-5: Insights into mono-aromatics selectivity and pyrolysis behavior using Py-GC/MS and TG-FTIR. *Journal of the Energy Institute*, 99, 218-228.
- Li, Y., Su, J., & Li, R.** (2017). Preparation and characterization of super-microporous alumina with crystalline structure. *Microporous Mesoporous Materials*, 243, 9-15.
- Liaw, S.S., Perez, V.H., Zhou, S., Justo, O.R., & Perez, M.G.** (2014). Py-GC/MS studies and principal component analysis to evaluate the impact of feedstock and temperature on the distribution of products during fast pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 109, 140-151.
- Lin, X., Liu, J., Wu, L., Chen, L., Qi, Y., Qiu, Z., Sun, S., Dong, H., Xueqing, Q., & Qin, Y.** (2022). In situ coupling of lignin-derived carbon-encapsulated CoFe-Co_xN heterojunction for oxygen evolution reaction. *AIChE Journal*, 68(10), e17785.
- Liu, X., He, R., Shi, Y., Yan, Z., Wang, C., & Jiang, H.** (2016). Identifying the Chemical Composition of Decomposed Residues From Cyanobacterial Bloom Biomass by Pyrolysis-GC/MS. *CLEAN - Soil, Air, Water*, 44(12), 1636-1643.
- Liu, Z.** (2017). China’s strategy for the development of renewable energies. *Energy Sources, Part B: Economics, Planning, and Policy*, 12(11), 971-975.
- López, A., de Marco, I., Caballero, B.M., Adrados, A., & Laresgoiti, M.F.** (2011). Deactivation and regeneration of ZSM-5 zeolite in catalytic pyrolysis of plastic wastes. *Waste Management*, 31(8), 1852-1858.

- Lu, Y., Zheng, Y., He, R., & Zheng, Z.** (2022). Selective conversion of lignocellulosic biomass and its components into value-added furans over Al-based bimetals: Analytical Py-GC×GC/MS. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 163, 105485.
- Lu, Y., Zheng, Y., He, R., Li, W., & Zheng, Z.** (2020). Selective conversion of lignocellulosic biomass into furan compounds using bimetal-modified bio-based activated carbon: Analytical Py-GC×GC/MS. *Journal of the Energy Institute*, 93, 2371-2380.
- Mabrouki, J., Guedri, K., Abbassi, M.A., Omri, A., & Jeguirim, M.** (2016). Simulation of the fast pyrolysis of Tunisian biomass feedstocks for bio-fuel production. *Comptes Rendus Chimie*, 19(4), 466-474.
- Mckendry, P.** (2002). Energy production from biomass (part 2): conversion technologies. *Bioresource Technology*, 83(1), 47-54.
- Mehrabian, R., Shiehnejadhesar, A., & Scharler, R.** (2015). APPLICATION OF NUMERICAL MODELLING TO BIOMASS GRATE FURNACES. *Journal of Thermal Engineering*, 550-556.
- Mihalcik, D.J., Mullen, C.A., & Boateng, A.A.** (2011). Screening acidic zeolites for catalytic fast pyrolysis of biomass and its components. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 92(1), 224-232.
- Mohan, D., Pittman Jr, C.U., & Steele, P.H.** (2006). Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review. *Energy & Fuels*, 20(3), 848-889.
- Mojović, Z., Novaković, T., Mojović, M., Barudžija, T., & Mitrić, M.** (2019). Electrochemical and structural properties of Ni(II)-alumina composites as an annealing temperature function. *Science of Sintering*, 51, 339-351.
- Morf, P.O.** (2001). *Secondary reactions of tar during thermochemical biomass conversion*. (PhD Thesis). Swiss Federal Institute of Technology Zurich, Zurich.
- Omulo, G., Banadda, N., Kabenge, I., & Seay, J.** (2019). Optimizing slow pyrolysis of banana peels wastes using response surface methodology. *Environmental Engineering Research*, 24(2), 354-361.
- Ozbay, N., Yargic, A.S., Sahin, R.Z.Y., & Yaman, E.** (2019). Valorization of banana peel waste via in-situ catalytic pyrolysis using Al-Modified SBA-15. *Renewable energy*, 140, 633-646.

- Önal, E., & Yarbay, R.Z.** (2010). Türkiye’de Yenilenebilir Enerji Kaynakları Potansiyeli ve Geleceği. *İstanbul Ticaret Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 18, 77-96.
- Önal, G.** (2006). Enerjide Kömür’ün Önemi. *İstanbul Teknik Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü*, 34469, Maslak, İstanbul, 96.
- Özbay, N., Yargıç, A.Ş., Şahin, R.Z.Y., & Yaman, E.** (2018). Research on the Pyrolysis Characteristics of Tomato Waste With Fe–Al₂O₃ Catalyst. *Exergetic, Energetic and Environmental Dimensions*, 815-828.
- Özbek, R., & Apaydın, Ş.** (2020). The Role of Renewable Energy Generation in Sustainable Economic Growth: The Case of Turkey. *Fiscaoeconomia*, 4(3), 554-567.
- Özdemir, Ç.B.** (2022). *Şeker Pancarı Küspesinin, İlgin Linyitinin ve Bunların Karışımlarının Yanma ve Piroлиз Kinetiğinin Termogravimetrik Analiz Yöntemi İle İncelenmesi.* (Yüksek Lisans Tezi). Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Paranjpe, K.Y.** (2017). Alpha, Beta and Gamma Alumina as a catalyst-A Review. *The Pharma Innovation Journal*, 6(11), 236-238.
- Phoochinda, W.** (2015). Sustainability Approach for Energy Production using Biomass at Household and Community Levels: A case study in Thailand. *International Journal of Renewable Energy Research*, 5(3).
- Qadeer, R., & Ikram, S.** (2005). Cobalt Impregnated Alumina: Nitrogen Adsorption Study at 77 K. *Turkish Journal Chemistry*, 29, 101-106.
- Rezaiyan, J., & Cheremisinoff, N.P.** (2005). Gasification Technologies: A Primer for Engineers and Scientists. *CRC press*, 358.
- Ringer, M., Putsche, V., & Scahill, J.** (2006). Large-Scale Pyrolysis Oil Production: A Technology Assessment and Economic Analysis. *National Renewable Energy Laboratory*, 93.
- Safarian, S., Unnpórsson, R., Richter, C.** (2019). A review of biomass gasification modelling. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 110, 378-391.
- Saraçoğlu, D.E.** (2016). *Kayın Ağacı Talaşının Hızlı Piroлизinden Elde Edilen Sıvı Ürünün Metal Yüklü Modifiye Zeolitlerle İyileştirilmesi.* (Yüksek Lisans Tezi). Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Sarıkaya, Y.** (1993). Fizikokimya. *Gazi Büro Kitabevi*, Ankara.

- Scheirs, J., & Kaminsky, W.** (2006). Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics: Converting Waste Plastics into Diesel and Other Fuels. *John Wiley & Sons Ltd.*, Chichester.
- Schmidt, L.D., & Dauenhauer, P.J.** (2007). Hybrid routes to biofuels. *Nature*, 447, 914-915.
- Schniewind, A.P.** (1989). Concise encyclopedia of wood' woodbased materials. *Pergamon*, Oxford.
- Sharifzadeh, M., Sadeqzadeh, M., Guo, M., Borhani, T.N., Murthy Konda, N.V.S.N., Garcia, M.C., Wang, L., Hallett, J., & Shah, N.** (2019). The multi-scale challenges of biomass fast pyrolysis and bio-oil upgrading: review of the state of art and future research directions. *Progress in Energy and Combustion Science*, 71, 1-80.
- Shurong, W., Gongxin, D., Haiping, Y., & Zhongyang, L.** (2017). Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review. *Progress in Energy and Combustion Science*, 62, 33-86.
- Siengchum, T., Isenberg, M., & Chuang, S.S.C.** (2013). Fast pyrolysis of coconut biomass – An FTIR study. *Fuel*, 105, 559-565.
- Skoog, D.A., Holler, F.J., & Nieman, T.A.** (2007). Enstrümantal Analiz İlkeleri. *Bilim Yayinevi*, Ankara.
- Stefanidis, S.D., Karakoulia, S.A., Kalogiannis, K.G., Iliopoulou, E.F., Delimitis, A., Yiannoulakis, H., Zampetakis, .T, Lappas, A.A., & Triantafyllidis, K.S.** (2016). Natural magnesium oxide (MgO) catalysts: A cost-effective sustainable alternative to acid zeolites for the in situ upgrading of biomass fast pyrolysis oil. *Applied Catalysis B: Environmental*, 196, 155-173.
- T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı (ETKB)** (2016). *Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı Faaliyetleri Raporu*. [Erişim: 15.10.2022, https://enerji.gov.tr/Media/Dizin/SGB/tr/Faaliyet_Raporlari/2016/710392-etkb_fr_ds_225x300mm_11.07.18ek.pdf]
- T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı (ETKB)** (2022). *Bilgi merkezi, Enerji, Biyokütle*. [Erişim: 17.09.2022, <https://enerji.gov.tr/bilgi-merkezi-enerji-biyokutle>]
- T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı (ETKB)** (2022). *Bilgi merkezi, Enerji, Elektrik*. [Erişim: 17.09.2022, <https://enerji.gov.tr/bilgi-merkezi-enerji-elektrik>]

T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı (ETKB) (2022). *Enerji İşleri Genel Müdürlüğü, Yenilenebilir Enerji Kaynakları, Biyokütle*. [Erişim: 17.09.2022, <https://enerji.gov.tr/eigm-yenilenebilir-enerji-kaynaklar-biyokutle#:~:text=Tar%C4%B1msal%20Biyok%C3%BCtle%20Kaynaklar,k%C3%B6k%2C%20kabuk%2C%20vb>]

T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı (ETKB) (2022). *Enerji İşleri Genel Müdürlüğü, Yenilenebilir Enerji Kaynakları, Jeotermal*. [Erişim: 17.09.2022, <https://enerji.gov.tr/eigm-yenilenebilir-enerji-kaynaklar-jeotermal>]

Tekin, K. (2013). *Biyokütlenin Bor Katalizörleri Varlığında Hidrotermal Dönüşümü*. (Doktora Tezi). Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Terzi, Ü.K., & Güney, İ. (1997). Ülkemizin Enerji Kaynaklarının Değerlendirilmesi. *Türkiye 7. Enerji Kongresi Bildiriler Kitabı, Cilt I*, 351-364, Ankara.

Tetteh, M.A., Asiedu, N., Arhin, D.D., Karam, A., & Amaniampong, P.N. (2018). Thermochemical conversion and characterization of cocoa pod husks a potential agricultural waste from Ghana. *Industrial Crops and Products*, 119, 304-312.

Tiftik, B.E. (2006). *Çay Fabrikası Atığının Pirolyzi ve Pirolyz Ürünlerinin İncelenmesi*. (Yüksek Lisans Tezi). Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Toklu, E. (2017). Biomass Energy Potential and Utilization in Turkey. *Renewable Energy*, 107, 235-244.

Tripathi, M., Sahu, J.N., & Ganesan, P. (2016). Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 55, 467-481.

Tursi, A. (2019). A review on biomass: Importance, chemistry, classification, and conversion. *Biofuel Research Journal*, 6(2), 962-979.

Türkiye Makine Mühendisleri Odası (TMMOB) (2020). *Türkiye'nin Enerji Görünümü 2020*. Ankara. [Erişim: 02.01.2022, <https://www.mmo.org.tr/kitaplar/turkiyenin-enerji-gorunumu-2020>]

Türkiye Petrolleri Anonim Ortaklığı (TPAO) (2016). *Ham Petrol ve Doğal Gaz Sektör Raporu*, Mayıs 2017. [Erişim: 15.10.2022, <https://www.tpa.gov.tr/file/2003/sector-raporlari-2016-2715e5d1827a700b.pdf>]

- Türkşeker** (2020). Sektör Raporu. *Türkiye Şeker Fabrikaları A.Ş.*
- Türkşeker** (2022). *2021 Sektör Raporu, Mayıs 2022*. [Erişim: 15.10.2022, https://www.turkseker.gov.tr/data/dokumanlar/2021_Sektor_Raporu.pdf]
- Upton, B.M., & Kasko, A.M.** (2016). Strategies for the Conversion of Lignin to High-Value Polymeric Materials: Review and Perspective. *Chemical Reviews*, 116(4), 2275-2306.
- Valentini, F., Kozell, V., Petrucci, C., Marrocchi, A., Gu, Y., Gelman, D., & Vaccaro, L.** (2019). Formic acid, a biomass-derived source of energy and hydrogen for biomass upgrading. *Energy & Environmental Science*, 12, 2646-2664.
- Verma, S.K., Dwivedi, V.K., & Dwivedi, S.P.** (2021). Utilization of waste spent alumina catalyst for the development of valuable product – A review. *Materials Today: Proceedings*, 47(13), 4079-4082.
- Wang, C., Yuan, X., Li, S., & Zhu, X.** (2021). Enrichment of phenolic products in walnut shell pyrolysis bio-oil by combining torrefaction pretreatment with fractional condensation. *Renewable Energy*, 169, 1317-1329.
- Wang, G., Dai, Y., Haiping, Y., Xiong, Q., Wang, K., Zhou, J., Li, Y., & Wang, S.** (2020). A Review of Recent Advances in Biomass Pyrolysis. *Energy & Fuels*, 34(12), 15557-15578.
- Wang, S., & Luo, Z.** (2017). Pyrolysis of Biomass. *GREEN-Alternative Energy Resources book 1: China Science Publishing & Media Ltd.*, 268.
- Williams, P.T. & Nugranad N.** (2000). Comparison of products from the pyrolysis and catalytic pyrolysis of rice husks. *Energy*, 25, 493-513.
- World Bank** (2001). *African Development Indicators*. Washington DC.
- Yaman, S.** (2004). Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks. *Energy Conversion and Management*, 45(5), 651-671.
- Yang, H., Yan, R., Chen, H., Zheng, C., Lee, D.H., & Liang, D.T.** (2006). In-Depth Investigation of Biomass Pyrolysis Based on Three Major Components: Hemicellulose, Cellulose and Lignin. *Energy & Fuels*, 20(1), 388-393.
- Yaşar, G.** (2010). *Nano boyutta zeolit destekli metal katalizör sentezi, karakterizasyonu ve karbonmonooksit metanlaşması reaksiyonunda aktivitelerinin incelenmesi*. (Yüksek Lisans Tezi). Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Zhang, S., Wang, J., Zhu, S., Liu, X., Xiong, Y., & Zhang, H. (2020). Effects of $MgCl_2$ and $Mg(NO_3)_2$ loading on catalytic pyrolysis of sawdust for bio-oil and MgO-impregnated biochar production. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 152, 104962.

Zhang, Y. (2010). Hydrothermal Liquefaction to Convert Biomass into Crude Oil. *In Biofuels From Agricultural Wastes and Byproducts*, 201-232.

Zhou, S., Wang, Z., Liaw, S.S., Li, C.Z., & Perez, M.G. (2013). Effect of sulfuric acid on the pyrolysis of Douglas fir and hybrid poplar wood: Py-GC/MS and TG studies. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 104, 117-130.