



**MUŞMULA ÇEKİRDEĞİ TERMAL BOZUNMASINA
AİT KİNETİK PARAMETRELERİN VE
TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİN İNCELENMESİ**

Zelal KOYUNCU

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Meltem KIZILCA ÇORUH

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı

2025

(Her hakkı saklıdır.)

T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

**MUŞMULA ÇEKİRDEĞİNİN TERMAL BOZUNMASINA AİT KİNETİK
PARAMETRELERİN VE TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİN İNCELENMESİ**

(Investigation of Kinetic Parameters and Thermodynamic Properties of Medlar Seed Thermal Degradation)

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Zelal KOYUNCU

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Meltem KIZILCA ÇORUH

Erzurum
Temmuz, 2025

KABUL VE ONAY TUTANAĞI

Zelal KOYUNCU tarafından hazırlanan “MUŞMULA ÇEKİRDEĞİNİN TERMAL BOZUNMASINA AİT KİNETİK PARAMETRELERİN VE TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİN İNCELENMESİ” başlıklı çalışması .. / .. / 202. tarihinde yapılan tez savunma sınavı sonucunda başarılı bulunarak jürimiz tarafından Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Kimyasal Teknolojiler Bilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı:	Doç. Dr. Eda Feyza AKYÜREK <i>Erzurum Teknik Üniversitesi</i>	Aslı ıslak imzalıdır
Danışman:	Dr. Öğr. Üyesi Meltem KIZILCA ÇORUH <i>Atatürk Üniversitesi</i>	Aslı ıslak imzalıdır
Jüri Üyesi:	Dr. Öğr. Üyesi Serdar ARAL <i>Atatürk Üniversitesi</i>	Aslı ıslak imzalıdır

Bu tezin Atatürk Üniversitesi Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili maddelerinde belirtilen şartları yerine getirdiğini onaylarım.

.... / / 202..

Aslı ıslak imzalıdır

Prof. Dr. Alper NUHOĞLU

Enstitü Müdürü



FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Graduate School of Natural and
Applied Sciences

T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ REKTÖRLÜĞÜ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ

ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU

Yüksek Lisans Tezi olarak *Dr. Öğretim Üyesi Meltem KIZILCA ÇORUH* danışmanlığında sunulan “*Muşmula Çekirdeğinin Termal Bozunmasına Ait Kinetik Parametrelerin ve Termodinamik Özelliklerin İncelenmesi*” başlıklı çalışmanın tarafımızdan bilimsel etik ilkelere uyularak yazıldığını, yararlanılan eserlerin kaynakçada gösterildiğini, Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından belirlenmiş olan Turnitin Programı benzerlik oranlarının aşılmadığını ve aşağıdaki oranlarda olduğunu beyan ederiz.

Tez Bölümleri	Tezin Benzerlik Oranı (%)	Maksimum Oran (%)
Giriş	6	30
Kuramsal Temeller	11	30
Materyal ve Metot	13	35
Araştırma Bulguları ve Tartışma	6	20
Sonuçlar ve Öneriler	15	20
	11	25

Not: Yedi kelimeye kadar benzerlikler ile Başlık, Kaynakça, İçindekiler, Teşekkür, Dizin ve Ekler kısımları tarama dışı bırakılabilir. Yukarıdaki azami benzerlik oranları yanında tek bir kaynaktan olan benzerlik oranlarının %5'den büyük olmaması gerekir.

Sunulan bilgilerin doğru olduğunu, aksi halde doğacak hukuki sorumlulukları kabul ettiğimizi beyan ederiz.

Tez Yazarı (Öğrenci)	Tez Danışmanı
Zelal KOYUNCU	Dr.Öğretim Üyesi Meltem KIZILCA ÇORUH
25.7.2025	25.7.2025
İmza: Aslı ıslak imzalıdır	İmza: Aslı ıslak imzalıdır

* Tez ile ilgili YÖKTEZ’de yayınlamasına ilişkin bir engelleme var ise aşağıdaki alanı doldurunuz.

☐ Tezle ilgili patent başvurusu yapılması / patent alma sürecinin devam etmesi sebebiyle Enstitü Yönetim Kurulunun/....../.... tarih ve sayılı kararı ile teze erişim 2 (iki) yıl süreyle engellenmiştir.

☐ Enstitü Yönetim Kurulunun/....../.... tarih ve sayılı kararı ile teze erişim 6 (altı) ay süreyle engellenmiştir.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim sürecinde bilgi, deneyim ve desteğiyle yolumu aydınlatan , her aşamada sabırla rehberlik eden değerli tez danışmanım Dr. Öğr. Üyesi Meltem KIZILCA ÇORUH'a en içten teşekkürlerimi sunuyorum. Akademik gelişimime sağladığı katkılar, yol göstericiliği ve destekleri için kendisine minnettarım.

Ayrıca, hayatımın her anında yanımda olan, sevgisini ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen canım aileme ve bu çalışmanın ortaya çıkmasında emeği geçen herkese sonsuz teşekkür ederim.

Zelal KOYUNCU

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MUŞMULA ÇEKİRDEĞİ TERMAL BOZUNMASINA AİT KİNETİK PARAMETRELERİN VE TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİN İNCELENMESİ

Zelal KOYUNCU

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Meltem KIZILCA ÇORUH

Amaç: Muşmula meyvesi son yıllarda çeşitli çalışmalara konu olmasına ve bileşiminde biyoaktif bileşiklerin varlığının kanıtlanmış olmasına rağmen muşmula çekirdeğinin kinetik ve termodinamik verileri, enerji özellikleri ve katı faz dönüşüm modelleri hakkında herhangi bir inceleme ve modelleme yapılmamıştır. Muşmula çekirdeğinin termal bozunmasına ait kinetik parametrelerin ve termodinamik özelliklerin ve reaksiyon mekanizmasının araştırılması amaçlanmıştır.

Yöntem: Çalışmada, ülkemizin önemli bitkisel biyokütle kaynaklarından biri olan muşmula çekirdeğinin termogravimetrik analiz (TGA/DTG) yöntemleri kullanılarak 25-900 °C sıcaklık aralığında azot ortamında 2, 5, 10 ve 20 °C.min⁻¹ ısıtma hızlarında termal bozunma davranışları incelenmiştir. Modelden bağımsız (Flynn-Wall-Ozawa, Kissinger-Akahira-Sunose, Starink ve Tang ve model bazlı metotlar (Coats-Redfern) ile aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır. Reaksiyon mekanizması ve pre-exponential faktör ise Coats-Redfern metodu ile belirlenmiştir. Termodinamik özellikler (Entalpi, Entropi ve Gibbs serbest enerji), termodinamik eşitlikler kullanılarak hesaplanmıştır. Biyokütle kaynaklarının karakterizasyonu taramalı elektron mikroskopu-Enerji Yayılımlı X-Işını (SEM-EDS) ve Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) ile gerçekleştirilmiştir.

Bulgular: FWO, KAS, Tang ve Starink yöntemini uygulayarak hesaplanan ortalama aktivasyon enerjisi sırasıyla 131,69; 121,50; 122,03 ve 121,90 kJ.mol⁻¹; ortalama ΔH değerleri için sırasıyla 126,58; 116,38; 116,92 ve 116,79 kJ.mol⁻¹; ortalama ΔS değerleri için sırasıyla -80,24; -98,15; -97,21 ve -97,44 J.mol⁻¹K⁻¹; ortalama ΔG değerleri için sırasıyla 175,86; 176,66; 176,62 ve 166,7963 kJ.mol⁻¹olarak hesaplanmıştır. Katı hal biyokütle termal bozunmasını tahmin etmek için Coats-Redfern yöntemi kullanılarak F₂ (128,49-131,44 kJ.mol⁻¹) modeli bulunmuştur. Hem bu bulgular hemde elementel ve kısmi analiz sonuçları muşmula çekirdeğinin biyokütlenin biyoenerjiye termal dönüşümü için bir hammadde olarak kullanılabileceğini düşündürmektedir.

Sonuçlar: Atık biyokütlenin değerlendirilmesi, bu tür biyokütle kaynaklarına sahip ülkeler için ekonomik faydalar sağlayan alternatif ve çevre dostu enerji kaynakları sağlayabilir.

Anahtar Kelimeler: TG/DTG, FWO, KAS, Starink, Tang, Entalpi, Entropi, Gibbs, Coats-Redfern, Muşmula Çekirdeği

Temmuz 2025, 123 Sayfa

ABSTRACT

MASTER'S THESIS

INVESTIGATION OF KINETIC PARAMETERS AND THERMODYNAMIC PROPERTIES OF MEDLAR SEED THERMAL DEGRADATION

Zelal KOYUNCU

Purpose: Although medlar fruit has been the subject of various studies in recent years and the presence of bioactive compounds in its composition has been proven, there has been no investigation and modelling of the kinetic and thermodynamic data, energy properties and solid phase transformation models of medlar kernel. The aim of this study was to investigate the kinetic parameters, thermodynamic properties and reaction mechanism of medlar kernel thermal degradation.

Method: In this study, thermogravimetric analysis (TGA/DTG) methods were used to investigate the thermal degradation behaviour of medlar seed, one of the important plant biomass resources of our country, at heating rates of 2, 5, 10 and 20 °C.min⁻¹ in a nitrogen environment in the temperature range of 25-900 °C. Activation energies were calculated using model-independent methods (Flynn-Wall-Ozawa, Kissinger-Akahira-Sunose, Starink and Tang) and model-based methods (Coats-Redfern). The reaction mechanism and pre-exponential factor were determined using the Coats-Redfern method. Thermodynamic properties (enthalpy, entropy and Gibbs free energy) were calculated using thermodynamic equations. The biomass sources were characterised by Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-Ray (SEM-EDS) and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR).

Findings: The average activation energies calculated by applying the FWO, KAS, Tang and Starink methods are 131.69, 121.50, 122.03 and 121.90 kJ.mol⁻¹, respectively; 126.58, 116.38, 116.92 and 116.79 kJ.mol⁻¹; -80.24, -98.15, -97.21 and -97.44 J.mol⁻¹K⁻¹ for average ΔS values, respectively; 175.86, 176.66, 176.62 and 166.7963 kJ.mol⁻¹ for average ΔG values, respectively. The F₂ (128.49-131.44 kJ.mol⁻¹) model was found using the Coats-Redfern method to predict solid-state biomass thermal degradation. Both these findings and the results of elemental and partial analyses suggest that medlar seeds can be used as a feedstock for the thermal conversion of biomass to bioenergy

Conclusions: The valorization of waste biomass can provide alternative and environmentally friendly sources of energy with economic benefits for countries with such biomass resources.

Keywords: TG/DTG, FWO, KAS, Starink, Tang, Entalpy, Entropy, Gibbs, Coats-Redfern, Medlar Seed

July 2025, 123 Pages

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY TUTANAĞI	i
ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU	ii
TEŞEKKÜR	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
TABLolar DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
KISALTMALAR VE SİMGELER DİZİNİ	xii
GİRİŞ	1
KURAMSAL TEMELLER	5
Yenilenemeyen enerji kaynakları	6
Yenilenebilir enerji kaynakları	8
Küresel ve Ulusal Ölçekte Yenilenebilir Enerji Kaynaklarının Mevcut Durumu	12
Biyokütle.....	18
Biyokütle Çeşitleri.....	20
Odunsu Biyokütle.....	21
Odunsu olmayan biyokütle	22
Hayvansal ve Evsel Atıklar	23
Biyokütle Kaynakları	23
Bitkisel Kaynaklar	23
Orman ve Orman Ürünleri Kaynakları	23
Hayvansal Kaynaklar	24
Kentsel, Organik ve Endüstriyel Atıklar.....	24
Biyokütle Avantaj ve Dezavantajları	25
Biyokütle Bileşenleri.....	28
Selüloz.....	29
Hemiselüloz	30
Lignin	31
Ekstraktif maddeler	32
İnorganik maddeler	33

Türkiye’de ve Dünyada Biyokütle Enerjisi	33
Biyokütleyle Uygulanan Dönüşüm Prosesleri	35
Fiziksel dönüşüm prosesleri	35
Biyokimyasal dönüşüm prosesleri	35
Termokimyasal dönüşüm prosesleri	36
Doğrudan yakma (yanma)	36
Gazlaştırma	37
Sıvılaştırma	38
Piroliz	38
Piroliz Yöntemleri	39
Karbonizasyon	40
Geleneksel (yavaş) piroliz	41
Hızlı piroliz	41
Flash (ani) piroliz	42
Vakum piroliz	42
Piroliz Sonucu Elde Edilen Ürünler	43
Katı Ürün (Char)	43
Sıvı ürün	44
Gaz ürün	45
Pirolizi Etkileyen Parametreler	46
Hammadde türü	46
Sıcaklık	46
Isıtma hızı	47
Parçacık boyutu	48
Reaksiyon ortamı (sürükleyici gaz akışı)	48
Reaksiyon Süresi (Alıkonma Süresi)	49
Basınç	49
Reaktör tipi	49
Katalizör	50
Piroliz Kinetiği	51
Termal Analiz Yöntemleri	52
Termogravimetrik Analiz (TGA)	52
Diferansiyel Termal Analiz (DTA)	55
Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)	57
Muşmula Meyvesi Çekirdeği ve Özellikleri	58

Muşmula Meyvesinin Kimyasal Bileşimi.....	60
Literatür Araştırması	62
MATERYAL VE METOD	66
Materyalin Temini ve Hazırlanması.....	66
Biyokütlenin Karakterizasyonu	66
Proksimet ve Elementel analiz	66
Uçucu madde tayini.....	66
Kül tayini	66
Nem tayini.....	67
Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi (FT-IR).....	68
Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM-EDS) analizi.....	69
TGA-DTA analizi.....	70
Kinetik Hesaplamalar	71
Termogravimetrik analiz yardımıyla oluşturulan kinetik modeller.....	71
Model İçermeyen Kinetik Yöntemler.....	74
Flynn-Wall-Ozawa (FWO) yöntemi	74
Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) yöntemi.....	74
Tang yöntemi.....	74
Starink yöntemi	74
Model Bazlı Kinetik Yöntemler	75
Coats- Redfern (CR) yöntemi.....	75
Termodinamik özelliklerin hesaplanması.....	75
Reaksiyon Mekanizmasının Tahmini.....	76
ARAŞTIRMA BULGULARI	78
Proksimet ve Elementel Analiz	78
FT-IR Analizi	79
SEM-EDS Analizi	80
TG-DTG Analizi	83
Kinetik ve Termodinamik Analizler	85
Termodinamik Özellikler.....	91
Reaksiyon Mekanizması	94
TARTIŞMA ve SONUÇ.....	96
KAYNAKÇA	99
ÖZGEÇMİŞ.....	108

TABLÖLER DİZİNİ

Tablo 1. Dünya Geneline En Yüksek Kurulu Güce Sahip İlk Beş Ülkenin Güneş Enerjisi Santrali Kurulu Güç Listesi	13
Tablo 2. Dünya Geneline En Yüksek Kurulu Güce Sahip İlk Beş Ülkenin Rüzgar Enerjisi Santrali Kurulu Güç Listesi	13
Tablo 3. Dünya Geneline En Yüksek Kurulu Güce Sahip İlk Beş Ülkenin Jeotermal Enerji Santrali Kurulu Güç Listesi	14
Tablo 4. Dünya Geneline En Yüksek Yapıya Sahip İlk 10 Baraj Listesi	15
Tablo 5. Türkiye Kaynak Bazlı Elektrik Üretimi Dağılımı	16
Tablo 6. Dalga Enerjisi Potansiyeli Yüksek Olan Bölgelerde Ölçülen Net Dalga Gücü Değerleri	17
Tablo 7. Kaynağa Göre Emisyon Oranları	20
Tablo 8. Farklı Biyokütle Kaynaklarının Kimyasal İçeriği	29
Tablo 9. Türkiye'nin Biyokütle Enerji Potansiyeli Dağılımı	35
Tablo 10. Biyokütlenin Enerjiye Dönüştürülmesinde Kullanılan Doğrudan Yakma ve Gazlaştırma Teknolojileri Arasındaki Teknik ve Çevresel Farklılıklar	37
Tablo 11. Bazı Piroliz Teknolojileri ve Proses Şartları.....	40
Tablo 12. Piroliz Sıvı Ürünün ve Bazı Fosil Kaynaklı Yakıtların Yanma Özelliklerinin Karşılaştırılması	44
Tablo 13. Türkiye Geneline Son Beş Yıllık Döneme Ait Muşmula Üretim Miktarları	60
Tablo 14. Muşmula Mineral Bileşimi	61
Tablo 15. Katı Hal Isıl Bozunma Reaksiyon Mekanizmaları	76
Tablo 16. Muşmula Çekirdeğinin Proksimet ve Elementel Analizi	78
Tablo 17. Muşmula çekirdeğinin FT-IR Analiz Sonuçları	80
Tablo 18. Muşmula Çekirdeğinin FWO ve KAS Metodları İçin Kinetik ve Termodinamik Parametreleri	86
Tablo 19. Muşmula Çekirdeğinin Tang ve Starink Metodları İçin Kinetik ve Termodinamik Parametreleri	87
Tablo 20. Muşmula Çekirdeğinin Reaksiyon Mekanizması.....	95

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. 2022 yılında küresel düzeyde birincil enerji tüketim dağılımı	7
Şekil 2. Karbondioksit dönüşümlü enerji üretim döngüsü	9
Şekil 3. 2021 Yılı a) Dünya’da ve b) Türkiye’de yenilenebilir enerjiye dayalı kurulu gücün dağılımı.	15
Şekil 4. 2021 Yılı a) Dünya’da ve b) Türkiye’de yenilenebilir kaynaklarından üretilen elektrik enerjisi.	16
Şekil 5. Orman artıkları, testere artıkları ve hurda tahtalar	22
Şekil 6. Lignoselülozik biyokütlenin polimerik yapısı ve bileşenleri	29
Şekil 7. Selüloz molekülünün gösterimi	30
Şekil 8. Hemiselüloz molekülünün gösterimi	31
Şekil 9. Lignin yapısı	32
Şekil 10. Piroliz sonucu oluşan ürünler	39
Şekil 11. Vakum piroliz ünitesi tasarımı	43
Şekil 12. TGA eğrisi	53
Şekil 13. DTA eğrisine ait tipik bir örnek üzerinden ekzotermik ve endotermik tepkimelerin grafiksel gösterimi	56
Şekil 14. Tipik DTA eğrisine ait gösterimi	57
Şekil 15. Tipik DSC Eğrisine Ait Gösterim	58
Şekil 16. Mespilus germanica türünün çiçek ve meyve karakteristikleri	59
Şekil 17. Muşmula çekirdeğinin FT-IR spektrumu	79
Şekil 18. Muşmula çekirdeğinin (a) 100 KX SEM görüntüsü	81
Şekil 19. Muşmula çekirdeğinin b) 300 KX SEM görüntüsü	81
Şekil 20. Muşmula çekirdeğinin c) 500 KX SEM görüntüsü	82
Şekil 21. Muşmula çekirdeğinin d)10.00 KX SEM görüntüsü	82
Şekil 22. Muşmula çekirdeğinin 2 °C. dakika ⁻¹ ve 5 °C. dakika ⁻¹ ısıtma hızlarında TG ve DTG Analizi	83
Şekil 23. Muşmula çekirdeğinin 10 °C. dakika ⁻¹ ve 20 °C. dakika ⁻¹ ısıtma hızlarında TG ve DTG analizi	84
Şekil 24. Muşmula çekirdeği için a) FWO ve b) KAS grafikleri	89
Şekil 25. Muşmula çekirdeği için c) Tang ve d) Starink grafikleri	90
Şekil 26. Muşmula çekirdeğinin FWO, KAS, Tang ve Starink metodları için dönüşüm oranına karşı a)Aktivasyon enerjisi (Ea) değerlerinin değişimi.....	91

Şekil 27. Muşmula çekirdeğinin FWO, KAS, Tang ve Starink metodları için dönüşüm oranına karşı b) Entalpi (ΔH) değerlerinin değişimi.....	92
Şekil 28. Muşmula çekirdeğinin FWO, KAS, Tang ve Starink metodları için dönüşüm oranına karşı c) Entropi (ΔS) değerlerinin değişimi	92
Şekil 29. Muşmula çekirdeğinin FWO, KAS, Tang ve Starink metodları için dönüşüm oranına karşı d) Gibbs serbest enerji (ΔG) değerlerinin değişimi	93



KISALTMALAR VE SİMGELER DİZİNİ

Simgeler

A	Üssel ya da Pre-Exponential Faktör
a	Reaksiyona Giren Maddenin Başlangıç Konsantrasyonunu
E _a	Aktivasyon Enerjisi
m ₁	Başlangıç Madde Miktarı
m ₂	İşlem Sonrası Madde Miktarı
M	Kullanılan numunenin nem yüzdesi
n	Reaksiyon Mertebesi
R	Evrensel gaz sabiti
T	Mutlak Sıcaklık
k (T)	Sıcaklığa bağlı hız sabiti
W ₀	Numunenin başlangıçtaki kütlesi
W _t	Numunenin t anındaki kütlesi
W _∞	Tepkime sonlandığında ulaşılan kütle
β	Sabit ısıtma hızı
α	Dönüşüm oranı
f(α)	Dönüşüm oranına bağlı tepkime modeli fonksiyonu
x	Seçilen T Zamanında Tepkimeye Giren Reaktif Konsantrasyonu

Kısaltmalar

AB	Avrupa Birliği
BP	British Petroleum
CR	Coats-Redfern
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
DTG	Diferansiyel Termal Termogravimetrik
EDS	Enerji Dağılım X-Işını Spektroskopisi
EI	Energy Institute
EIA	Energy Information Administration
ETKB	Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı
FT-IR	Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi
FWO	Flynn-Wall-Ozawa
IEA	International Energy Agency
KAS	Kissinger-Akahira-Sunose

kWh	Kilowatt Saat
LPG	Likit Petrol Gazı
MTEP	Milyon Ton Eşdeğer Petrol
MTEP	Milyon Ton Eşdeğer Petrol
MW	Mega Watt
PwC	Pricewaterhouse Coopers
SEM	Scanning Electron Microscope (Taramalı Elektron Mikroskobu)
TG	Termogravimetrik Analiz
TÜBA	Türkiye Bilimler Akademisi
UEA	Uluslararası Enerji Ajansı
ÜSD	Üst Isıl Değer



GİRİŞ

Enerji insan yaşamı devamlılığı açısından temel bir girdi olup, eş zamanlı olarak ülkelerin sosyal ve ekonomik kalkınması açısından da stratejik bir unsur olarak ön plana çıkmaktadır. Dünya nüfusunun sürekli artması, sanayileşmenin hız kazanması, gelir düzeyinin yükselmesi ve teknolojinin yaygın olarak kullanılması gibi unsurlar, küresel enerji tüketimini arttırmaktadır. Bu artan talep, özellikle fosil yakıt rezervlerinin hızla tükenmesine yol açmakta; rezervlerin azalması, çevresel kirlilik yaratması ve enerji fiyatlarındaki iniş çıkışlar, ülkelerin halihazırda devam ettirdiği enerji politikalarını yeniden gözden geçirme gerekliliğini ortaya koymaktadır. Bu bağlamda, ülkeler; sahip oldukları doğal kaynaklar, iklim koşulları, topografik yapı ve teknolojik gelişmişlik düzeyleri doğrultusunda, sürdürülebilir ve çevre dostu olan yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarının araştırılmasına yönelmişlerdir (Koç 2019).

Sanayi Devrimi'nden bu zamana kadar geçen süreçte birincil enerji tüketiminde sürekli bir artış yaşanmıştır. Günümüzde de bu tüketim eğilimi artarak devam etmiş ve sanayi faaliyetlerine bağlı olarak enerji talebinde yaklaşık %50 oranında bir artış meydana gelmiştir. Uzmanlara göre, ilerleyen yıllarda bu ihtiyacın daha da katlanarak büyümesi beklenmektedir (Kaygusuz vd., 2009; Özdemir 2022).

Küresel ölçekte enerji kaynaklarının tüketim oranları incelendiğinde, %31,6 ile en büyük payın petrole ait olduğu görülmektedir. Petrole sırasıyla %26,7 ile doğalgaz, %23,5 ile kömür, %7,5 ile nükleer enerji, %6,7 ile yenilenebilir enerji kaynakları ve %4,0 ile hidroelektrik enerji kaynakları eşlik etmektedir. Verilerden de anlaşıldığı üzere artan enerji talebi, ağırlıklı olarak petrol türevleri ve kömür gibi fosil enerji kaynakları ile karşılanmaktadır (2023 Yılı Petrol ve Doğalgaz Sektör Raporu 2022).

Fakat artan talebe karşın, fosil enerji kaynakları bu talebi karşılayamayacak düzeyde azalma eğilimi göstermektedir. Yapılan öngörülere göre, kömür dışında kalan tüm fosil kaynak rezervlerinin 2042 yılına kadar tükeneyeceği; kömür rezervlerinin ise 2112 yılına kadar kullanılabilirliğini sürdüreceği belirtilmektedir (Abnisa vd., 2014; Özdemir 2022).

Şimdiye kadar UEA, EIA, BP ve Exxon Mobil gibi çeşitli uluslararası kurum ve kuruluşlar tarafından yapılan projeksiyonlara göre; petrol ve doğalgazın, birincil enerji tüketimindeki yüksek paylarını uzun vadede koruyacağı öngörülmektedir. Öte yandan, uzun vadede dikkat çeken bir diğer unsur ise kömürün küresel enerji arzındaki payının giderek

azalacağı ve bununla birlikte yenilenebilir enerji kaynaklarının payında kayda değer bir artış yaşanacağı yönündeki beklentidir (2023 Yılı Petrol ve Doğalgaz Sektör Raporu 2022).

Fosil enerji kaynaklarının kontrolsüz şekilde tükenmesi ekosistemde tahribata sebebiyet vererek doğal yaşam açısından tehlike oluşturmakta ve enerji bağımlılığına neden olmaktadır. Bu durum, ülkeleri güneş, rüzgar, jeotermal ve biyokütle (tarımsal atıklar, orman ürünleri, suda yaşayan bitkiler ve şehir atıkları vb.) gibi yenilenebilir kaynaklara yönlendirmiştir. Özellikle biyokütle, kolay erişilebilir hammaddesi ve çevre dostu yapısıyla alternatif enerji kaynağı olarak ön plana çıkmaktadır (Özdemir 2022).

Son yıllarda biyokütle enerjisi üzerine yapılan çalışmalar önemli ölçüde artış göstermiştir. Biyokütle, dünya genelinde dördüncü en büyük enerji kaynağı olarak öne çıkmakta ve stratejik bir konuma sahip bulunmaktadır. Birçok gelişmiş ülke, biyokütleyi gelecekteki termal enerji kaynaklarından biri olarak değerlendirmektedir (Sungur vd., 2018).

Biyokütle, temel olarak hidrojen, karbon ve oksijen elementlerinden oluşan; yaşayan veya yakın geçmişte yaşamış güneş enerjisini kimyasal enerji olarak depolayan organik maddelerdir. Bu maddelerin moleküler yapılarında depolanan güneş enerjisi, biyokütlenin önemli bir enerji kaynağı olmasını sağlamaktadır. Fosil enerji kaynaklarına alternatif olarak kullanılabilme potansiyeline sahip biyokütle, temiz ve yenilenebilir bir kaynak olarak geleceğin enerji sistemlerinde önemli bir rol üstlenmektedir. Fosil yakıtların oluşumu milyonlarca yıl alırken, biyokütlenin kısa sürede yeniden üretilebilmesi, onu sürdürülebilir bir seçenek haline getirmektedir (Namal 2018).

Biyokütleden enerji elde etmek için farklı yöntemler kullanılmaktadır. Bunlar arasında fiziksel yöntemler ve dönüşüm yöntemleri olarak adlandırılan biyokimyasal ve termokimyasal yöntemler yer almaktadır (Sever 1998).

Fiziksel yöntemler, biyokütlenin boyutunun küçültülmesi (örneğin kırma ve öğütme), kurutma, filtrasyon, ekstraksiyon ve briketleme gibi uygulamaları kapsar. Eğer bu işlemler enerji üretiminden önce hazırlık amacıyla yapılırsa “Biyokütlenin Ön Hazırlık İşlemleri” olarak adlandırılır. Bu işlemler sonucunda yakıt kalitesi artar ve biyokütle doğrudan yakıt olarak kullanılabilir hale gelir (Sever 1998).

Dönüşüm yöntemleri olarak bilinen biyokimyasal ve termokimyasal dönüşüm yöntemleri sayesinde de karbon ve hidrojen bakımından zengin, yüksek ısı değere sahip, mevcut yakıtlara alternatif birçok biyoyakıt üretmek mümkündür.(Özdemir 2022; Sever 1998).

Biyokimyasal dönüşüm yöntemleri, biyokütlenin mikroorganizmalar veya enzimler aracılığıyla parçalanması yoluyla biyogaz, biyoetanol ve biyohidrojen gibi biyoyakıtların elde

edilmesinin sağlandığı yöntemlerdir (Özdemir 2022). Termokimyasal dönüşüm yöntemleri ise en yaygın kullanılan ve biyokütleye doğrudan uygulanan ısı işlemlerdir. Yakma, gazlaştırma, piroliz ve sıvılaştırma olmak üzere dört ana yöntemle gerçekleştirilerek biyokütleden enerji üretimi sağlanır (Mckendry 2002; Özdemir 2022).

Piroliz, biyokütleden alternatif yakıt üretimi açısından en verimli yöntemlerden biri olarak kabul edilmektedir. Piroliz biyokütlenin oksijensiz bir ortamda ısıtılmasıyla gerçekleştirilen bir termokimyasal dönüşüm sürecidir. Bu işlem sonucunda biyoyağ (katran), su, kömür benzeri katı maddeler ve yanabilir gazlar elde edilir. Piroliz sürecinin verimliliğini etkileyen başlıca parametreler; sıcaklık, sürükleyici gaz akışı, ısıtma hızı, bekletme (reaksiyon) süresi, biyokütle parçacık boyutu, nem içeriği, organik ve inorganik yapı, gözeneklilik, sabit karbon oranı, elementel bileşim vb. dir. Bu parametreler, elde edilen ürün miktarını ve kalitesini doğrudan etkilemektedir (Ayyıldız, 2014; Saracoglu, 2022; Urhan, 2022 ;).

Biyokütle piroliz süreçlerinin tasarımı, optimizasyonu ve kontrolü açısından belirli parametrelerin incelenmesi büyük önem taşımaktadır. Bununla birlikte, piroliz sürecinin kinetik mekanizmasının aydınlatılması da oldukça kritiktir. Piroliz, katı halde gerçekleşen bir bozunma sürecidir ve bu sürecin kinetik parametreleri termoanalitik yöntemlerle belirlenir. Bu amaçla en sık kullanılan yöntem ise termogravimetrik analizdir (TG/DTG) (Saracoglu, 2022).

Bu çalışmada, yenilenebilir enerji kaynakları ve biyokütlenin enerjiye dönüşümü hakkında bilgi verilmekte; Türkiye ve dünyada yetiştirilen, biyokütle adayı olarak değerlendirilebilecek tarımsal atıklardan biri olan muşmula meyvesi çekirdeği incelenmektedir. Muşmula (*Mespilus germanica*) çekirdeği, tarımsal artık olarak değerlendirilebilecek lignoselülozik bir biyokütle türüdür.

Bu kapsamda, piroliz koşullarında elde edilen termogravimetrik analiz verileri kullanılarak, muşmula çekirdeğinin kinetik ve termodinamik parametreleri ile reaksiyon mekanizması belirlenmeye çalışılmıştır. Hammadde olarak yerel marketlerden temin edilen muşmula meyvesi çekirdeği, gerekli ön işlemlerden geçirildikten sonra belli bir tane boyutuna getirilmiş; termoanalitik ölçümler öncesinde karakterizasyonu yapılmıştır.

Muşmula çekirdeğinin termal bozunma kinetiğini incelemek amacıyla, dört farklı ısıtma hızında gerçekleştirilen termogravimetrik analiz sonucu elde edilen veriler kullanılacaktır. Bozunma esnasında oluşan sıcaklık ve zamana bağlı kütle kaybı verileri doğrultusunda, kinetik ve termodinamik parametreler hesaplanacaktır. Bozunma mekanizmasını açıklamaya yönelik yirmi farklı teorik modele dayanan eşitlikler dikkate alınarak, süreci en iyi temsil eden kinetik modeller tespit edilmiştir.

Termogravimetrik analizden elde edilen verilere dayanarak, aktivasyon enerjisi, reaksiyon mertebesi ve ön-üstel faktör gibi kinetik parametrelerin belirlenmesinde yaygın olarak kullanılan Flynn-Wall-Ozawa (FWO), Kissinger-Akahira-Sunose (KAS), Starink ve Coats-Redfern yöntemlerinden yararlanılmıştır. Bu sayede, muşmula meyvesi çekirdeğinin piroliz süreçlerinin geliştirilmesi, tasarlanması ve optimize edilmesi mümkün olabileceğinden, bu çalışma mevcut biyokütle örneklerinin piroliz yöntemiyle değerlendirilmesine katkı sağlayarak sanayi sektöründe yenilenebilir ve çevre dostu yakıt üretiminin tasarlanabilirliğinin önünü açacaktır.



KURAMSAL TEMELLER

En basit metabolik faaliyetlerden en karmaşık endüstriyel üretim sistemlerine kadar hayatımızın her alanında yer alan enerji, evrendeki her hareketin gerçekleşmesi için ihtiyaç duyulan temel unsur olarak tanımlanabilir.

Enerji, Yunanca “en (iç)” ile “ergon (iş)” kelimelerinin birleşiminden türemiştir. Teknik anlamda ise enerji; bir cismin, kendisine direnç gösteren bir kuvvet karşısında hareket edebilme yeteneğini, yani iş yapabilme kapasitesini ifade eder (Şen, 2002; akt. Akkuş, 2010).

Ülkelerin toplumsal kalkınmalarında itici güçlerden biri enerji kullanımının etkinliğidir. Enerji kaynakları, günlük yaşamın sürdürülebilirliği ile birlikte enerji ve sanayi yan ürünlerinin üretiminde temel yaşam girdileri arasında yer almaktadır. Bu doğrultuda, enerji alanının yönetiminden sorumlu kişi ve kurumlar, toplumun ve ekonominin ihtiyaç duyduğu enerjiyi; kesintisiz, güvenilir, zamanında, temiz ve düşük maliyetli yollardan temin etmeli; hem uygun fiyatlarla arzı sürdürebilmeli hem de enerji arz güvenliği açısından kaynak çeşitliliğini sağlamak zorundadırlar (Pamir, 2005; akt. Akkuş, 2010).

Enerji, yaşamın her alanında vazgeçilmez bir unsur olup; kimyasal, termal, mekanik, nükleer, jeotermal, hidrolik, güneş, rüzgar ve elektrik gibi pek çok farklı türde karşımıza çıkmaktadır. Bu enerji türleri çeşitli şekillerde elde edilebilmekte ve uygun teknolojilerle birbirine dönüştürülebilmektedir. Farklı ekonomik yöntemlerle temin edilen bu kaynaklar genel olarak “enerji kaynakları” olarak adlandırılır ve kullanım amaçlarına göre çeşitli başlıklar altında sınıflandırılır. Bu sınıflandırma kapsamında enerji kaynakları; yenilenebilir ve yenilenemez olmak üzere iki ana gruba ayrılmakta, ayrıca dönüştürülme özelliklerine bağlı olarak birincil ve ikincil enerji kaynakları şeklinde de değerlendirilmektedir (Koç vd., 2013).

Yenilenemeyen enerji kaynakları, yakın gelecekte tükenme riski taşıyan kaynaklar olup, fosil kaynaklar ve çekirdek (nükleer) kaynaklar olmak üzere iki ana grupta sınıflandırılmaktadır. Buna karşılık, yenilenebilir enerji kaynakları; uzun vadede tükenmeden varlığını sürdürebilen ve kendini doğal süreçlerle yenileyebilen enerji kaynaklarını ifade etmektedir. Enerjinin herhangi bir işleme tabi tutulmadan, doğal haliyle bulunan şekline birincil (primer) enerji adı verilmektedir. Birincil enerji kaynaklarının belirli işlemlerden geçirilmesiyle elde edilen enerji türü, ikincil (sekonder) enerji olarak adlandırılmaktadır. (Şenel, 2012; akt. Koç vd., 2013).

Koç ve arkadaşları (2013) tarafından yapılan sınıflandırmaya göre enerji kaynakları, kullanım alanlarına göre ve dönüştürülebilirlik özelliklerine göre olmak üzere iki ana başlık altında değerlendirilmektedir. Kullanım alanlarına göre enerji kaynakları; yenilenemeyen ve yenilenebilir kaynaklar şeklinde iki gruba ayrılmaktadır. Yenilenemeyen kaynaklar, fosil ve çekirdek kökenli enerji kaynaklarını kapsamaktadır. Fosil yakıtlar arasında kömür, petrol, doğalgaz, benzin, mazot ve motorin yer alırken; çekirdek kaynaklar uranyum ve toryum gibi nükleer maddeleri içermektedir. Yenilenebilir enerji kaynakları ise doğada kendini sürekli yenileyebilen ve tükenme riski taşımayan enerji türlerini kapsamaktadır. Bu grupta güneş, hidroelektrik, biyokütle, rüzgar, jeotermal, hidrojen ve dalga enerjisi bulunmaktadır. Dönüştürülebilirliklerine göre yapılan sınıflandırmada ise enerji kaynakları birincil ve ikincil kaynaklar olarak ikiye ayrılır. Birincil enerji kaynakları; kömür, petrol, doğalgaz, biyokütle, nükleer, hidrolik, güneş, rüzgar ve dalga gibi doğrudan elde edilen kaynaklardan oluşurken, ikincil enerji kaynakları ise bu birincil kaynakların işlenmesiyle elde edilen elektrik, benzin, mazot, motorin, LPG, hidrojen, hava gazı gibi türleri kapsamaktadır (Koç vd. 2013).

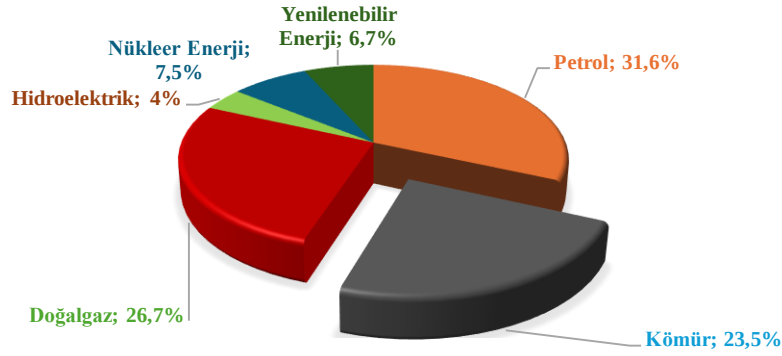
Yenilenemeyen enerji kaynakları

Yenilenemeyen enerji kaynakları, doğada sınırlı miktarda bulunan ve tüketildiklerinde kısa vadede doğal süreçlerle yeniden oluşamayan enerji kaynaklarıdır. Bu kaynaklar, uzun jeolojik dönemler sonucunda oluşmuş olup, kullanım hızları yeniden oluşum hızlarının çok üzerindedir. Bu kaynaklar iki ana grupta incelenmektedir. Fosil yakıtlar (petrol, kömür ve doğalgaz) ile nükleer kaynaklı enerji (uranyum, toryum), bu grup içerisinde değerlendirilmektedir. Bu kaynaklar birçok sektörde yaygın şekilde kullanılmakta olup, tekrar kullanım şansı bulunmadığı için yenilenemeyen enerji kaynakları arasında yer almaktadır. Yenilenemeyen kaynakların yoğun kullanımı, hem çevresel sorunlara yol açmakta hem de enerji arz güvenliği açısından risk oluşturmaktadır. (Saracoglu, 2022).

Günümüzde dünya genelindeki enerji tüketiminin büyük çoğunluğu fosil yakıtlar aracılığıyla karşılanmaktadır. Bu durum kömür, petrol ve doğalgaz gibi kaynakların enerji arzında ne denli kritik bir rol üstlendiğini açıkça ortaya koymaktadır. Fosil yakıt kaynaklarına erişim olmaksızın ülkelerin enerji ihtiyaçlarını karşılamaları oldukça zordur. Bu nedenle, fosil yakıtlar içerisinde yer alan kömür, petrol ve doğalgaz, ülkeler açısından stratejik öneme sahiptir (Atçı, 2020).

Günümüzde petrol, doğalgaz ve kömür gibi fosil yakıtlar, toplam enerji arzının yaklaşık %81,8 ini oluşturmaktadır. Ulaşım sektörü başta olmak üzere birçok alanda temel enerji kaynağı olarak öne çıkan petrol, dünya genelindeki birincil enerji tüketiminde en yüksek orana sahiptir. Petrole kıyasla doğalgaz ve kömür ise daha çok elektrik üretiminde kullanılmaktadır.

Şekil 1’ de gösterildiği gibi 2022 yılı verilerine göre, petrolün küresel enerji talebindeki payı %31,6 olarak hesaplanırken, doğalgazın oranı % 26,7 olarak kaydedilmiştir. 2021 yılı ile karşılaştırıldığında petrole olan talepte artış yaşandığı; buna karşın doğalgazın toplam enerji tüketimi içindeki payında bir azalma meydana geldiği gözlemlenmiştir (2023 Yılı Petrol ve Doğalgaz Sektör Raporu 2022).



Şekil 1. 2022 yılında küresel düzeyde birincil enerji tüketim dağılımı (EI, 2023 ; akt. 2023 Yılı Petrol ve Doğalgaz Sektör Raporu 2022)

Yükselen ve gelişmekte olan ekonomiler, 2024 yılındaki küresel enerji talebi artışının %80’inden fazlasını oluşturmuştur. Çin’de enerji talebindeki büyüme %3’ün altına düşerek, 2023 yılındaki oranın yarısına gerilemiş ve ülkenin son yıllardaki %4,3’lük ortalama büyümesinin altında kalmıştır. Gelişmiş ekonomilerde ise uzun bir düşüş döneminin ardından 2024 yılında enerji talebinde yeniden büyüme gözlemlenmiştir; talep yaklaşık %1 oranında artmıştır (Global Energy Review, 2025).

Küresel petrol talebindeki büyüme 2024 yılında belirgin biçimde yavaşlamış ve bu durum IEA ‘nın (Uluslararası Enerji Ajansı) öngörülerıyla uyumlu olmuştur. 50 yıl önce %46 ile zirveye ulaşan petrolün, toplam enerji talebi içindeki payı, 2024 itibarıyla ilk kez %30’un altına düşmüştür (Global Energy Review, 2025).

Fosil yakıtlar arasında en yüksek talep artışı doğal gazda gerçekleşmiştir. 2024 yılında doğalgaz talebi % 2,7 oranında artarak 11 milyar metreküpe (bcm) ulaşmıştır (Global Energy Review, 2025).

Küresel kömür talebi 2024 yılında %1 oranında artış göstermiştir. Bu artışın başlıca nedeni, yüksek sıcaklıkların soğutma ihtiyacını artırarak elektrik tüketimini yükseltmesi olmuştur. Çin ve Hindistan’daki şiddetli sıcak hava dalgaları, küresel talep artışının büyük kısmını oluşturmuştur ve toplamda yaklaşık 65 milyon ton kömür eşdeğeri (Mtce) talebine yol

açmıştır. Çin, dünya kömür tüketiminin %58'ini oluşturarak, küresel çapta en büyük kömür tüketicisi konumunu sürdürmüştür (Global Energy Review, 2025).

2024 yılında küresel elektrik tüketimi yaklaşık 1100 teravat-saat (TWh) artış göstererek, son on yılın yıllık ortalama artışının iki katını aşmıştır. Küresel elektrik talebindeki artış; aşırı sıcaklıklara bağlı olarak artan soğuma ihtiyacı, sanayiye elektrik tüketimi, ulaşımın elektrifikasyonu ve veri merkezlerinin yaygınlaştırılması gibi faktörlerden kaynaklanmıştır. 2024 yılında bina kaynaklı elektrik kullanımı, genel elektrik talep artışının yaklaşık % 60'ını oluşturmuştur. Öte yandan, elektrikli araçların yaygınlaşması da ulaşım sektöründe elektrik tüketimini artırmıştır. Küresel elektrikli araç satışları 17 milyon adede ulaşmış ve toplam araç satışlarının beşte birini oluşturmuştur (Global Energy Review, 2025).

2024 yılında 7 GW'ın üzerinde yeni nükleer enerji kapasitesi devreye alınmıştır; bu miktar 2023 'e göre %33 daha fazladır. Eklenen kapasite, son 30 yılın en yüksek beşinci seviyesi olmuştur. Nükleer santral inşaat başlangıçları 2024 yılında %50 oranında artmış olup, tamamı Çin ve Rus tasarımlarına dayanmaktadır (Global Energy Review, 2025).

Enerji yoğunluğu artışları 2024 yılında da yavaşlamaya devam etmiştir. 2010-2019 döneminde yıllık ortalama %2 olan enerji yoğunluğu iyileşmeleri, 2019-2023 arasında yıllık %1,2'ye, 2024 yılında ise yalnızca %1'e düşmüştür. Çin ve Hindistan gibi büyük gelişen ekonomilerde COVID sonrası yatırım ve üretime dayalı büyüme; aşırı sıcaklıkların neden olduğu yüksek enerji talebi; ve hidroelektrik üretimindeki düşük büyüme eğilimi yer almaktadır. 2024 yılında hidroelektrik üretimindeki zayıf artış eğilimi yalnızca kısmen toparlanabilmiş, bu da daha az verimli yakıtların kullanımını artırmıştır (Global Energy Review, 2025).

Yenilenebilir enerji kaynakları

Yenilenebilir enerji kaynakları, doğada sürekli olarak bulunan ve kısa sürede kendini yenileyebilen enerji kaynaklarıdır. Bu kaynaklar, çevreye zarar vermemeleri, düşük karbon emisyonu ve sera gazı salınımı nedeniyle yenilenemez enerji kaynaklarına kıyasla çevresel açıdan daha sürdürülebilirdir. Ancak, iklim koşullarına bağlı olarak değişkenlik gösterebilirler ve enerji üretim maliyetleri zaman zaman yüksek olabilmektedir (Karagöz, 2020).

Doğal kaynaklara dayalı olarak sürekli yenilenebilen enerji türleri arasında; güneşten elde edilen enerji, rüzgar hareketlerinden yararlanılan enerji, suyun potansiyelinden doğan hidrolik enerji, yer kabuğunun ısısından sağlanan jeotermal enerji, organik atıklardan üretilen biyokütle enerjisi, hidrojen temelli enerji sistemleri ve deniz kökenli kaynaklardan (örneğin

güneş enerjisinden sağlanacağı öngörülmektedir. Yine öngörülere göre, 2030 yılına dek yenilenebilir enerji kaynaklarının her yıl % 7,6 oranında büyümesiyle birlikte, bu kaynakların en hızlı gelişen enerji türleri arasında yer alması beklenmektedir (Kılıç, 2015).

Rüzgâr enerjisi, atmosferde meydana gelen hava hareketlerinden kaynaklanan kinetik enerjinin, kullanılabilir bir enerji formuna dönüştürülmesi olarak tanımlanabilir. Rüzgar türbinleri, rüzgarın taşıdığı kinetik enerjiyi dönme hareketi yoluyla mekanik enerjiye dönüştürmekte; bu mekanik enerji ise, elektrik enerjisine çevrilerek ulusal elektrik şebekesine aktarılabilir. Rüzgar enerjisinden elde edilen verim, temel olarak rüzgar hızına ve türbin kanatlarının süpürdüğü alan büyüklüğüne bağlıdır (Pınar vd., 2020).

Rüzgâr enerjisi; bol, temiz, çevreye duyarlı, erişilebilir, ekonomik ve istihdam yaratıcı özellikleriyle öne çıkan, aynı zamanda arz güvenliğini arttıran ve enerji bağımlılığını azaltan bir yenilenebilir enerji kaynağıdır. Bu özellikleri sayesinde, güneş enerjisi kadar stratejik ve önemli bir enerji alternatifi olarak değerlendirilmektedir (Bitek, 2023).

Hidrolik enerji, potansiyel ve kinetik enerjisi bulunan akışkan (su) kütlesinin, türbin çarklarını döndürerek mekanik enerjiye, ardından jeneratör aracılığıyla elektrik enerjisine dönüştürülmesi sürecine dayanan yenilenebilir bir enerji türüdür. Bu sistemlerin sürdürülebilir ve yüksek kapasiteli çalışabilmesi için genellikle su debisinin yüksek olduğu bölgelerde inşa edilen barajlara ihtiyaç duyulmaktadır (Ergün, 2023)

Hidrolik enerji santralleri ve baraj sistemleri, elektrik enerjisi üretiminin yanı sıra tarım alanlarında sulama suyu temini, yüzey akışı kaynaklı erozyonun azaltılması, taşkın risklerinin yönetimi ve yerleşim birimlerine içme-kullanma suyu sağlanması gibi çok amaçlı su yönetimi uygulamalarında da kullanılmaktadır (Kaçmaz, 2022).

Hidrolik enerji, çevresel etkilerinin düşük olması, atmosfere zararlı gaz emisyonu salmaması, düşük işletme ve bakım maliyetleri gerektirmesi gibi nedenlerle sürdürülebilir enerji kaynakları arasında önemli bir yere sahiptir. Ayrıca, yerli bir kaynak olması ve dışa bağımlılığı azaltması sayesinde güvenilir bir enerji üretim yöntemi olarak kullanım alanı her geçen gün artmaktadır (Kaçmaz, 2022).

Jeotermal enerji, yer kabuğunun derinliklerinde yer alan sıcak kayalar tarafından ısıtılan doğal sıcak su ve buharın, yüzeye çıkarılarak enerji üretiminde kullanılması esasına dayanan bir yenilenebilir enerji kaynağıdır. Bu kaynaklar, özellikle turizm sektörü ile seracılık faaliyetlerinde etkin bir biçimde değerlendirilmektedir (Güneş vd., 2013)

Jeotermal enerji, küçük ölçekli (5-10 MW) santral yatırımlarına olanak tanınması ve zamanla geliştirilebilir yapısı sayesinde dikkat çeken bir enerji türüdür. Hava durumu gibi

çevresel değişkenlerden etkilenmemesi ve fosil yakıt fiyatlarındaki dalgalanmalara karşı dirençli olması, bu kaynağı istikrarlı kılar. Üstelik kömür ve doğalgazla çalışan santrallere kıyasla daha düşük maliyetli olması ve çevreye verdiği zararın oldukça sınırlı düzeyde kalması, jeotermal enerjiyi sürdürülebilir ve çevre dostu bir seçenek olarak ön plana çıkarmaktadır (Ertaş, 2010).

Hidrojen enerjisi, son yıllarda yenilenebilir enerji alanında dikkat çeken ve önemi giderek artan çevreci bir enerji seçeneği olarak öne çıkmaktadır. Yeryüzünde bol miktarda bulunmasına rağmen serbest formda bulunmayan hidrojen, genellikle bileşikler halinde yer alır ve ayrıştırılması gerekmektedir. Kaynak açısından neredeyse sınırsız olması, yanma sonucu zararlı gaz salınımı yapmaması ve çevre dostu yapısı, özellikle içten yanmalı motorlarda kullanılan geleneksel fosil yakıtlara karşı önemli bir avantaj sağlar. Hidrojenin enerji kaynağı olarak kullanımına yönelik ilk çalışmalar 1900’lü yıllarda başlamış, günümüzde ise bu alandaki araştırma ve uygulamalar hızlı bir şekilde ilerlemektedir. Hidrojen, sahip olduğu yüksek kimyasal enerji yoğunluğu sayesinde, birim kütle başına en fazla enerji üretebilen kaynaklardan biridir. Bu özelliğiyle hem ekonomik hem de çevre dostu bir enerji alternatifi olarak öne çıkmaktadır (Ertaş, 2010).

Deniz kökenli yenilenebilir enerji kaynakları, deniz dalgalarının hareketi, okyanus akıntıları ve gel-git olayları gibi farklı formlarda elde edilebilmektedir. Bu enerji türleri, deniz ortamının fiziksel özelliklerinden faydalanılarak sürdürülebilir enerji üretimi sağlayan sistemlerdir (Ertaş, 2010).

Deniz kökenli alternatif enerji kaynakları arasında yer alan dalga enerjisi, rüzgar etkisiyle deniz ve okyanus yüzeyinde oluşan kinetik hareketliliğin enerjiye dönüştürülmesi prensibine dayanır (Örer vd., 2003). Elde edilecek enerji miktarı, büyük ölçüde rüzgarın hızına ve deniz dalgalarının yüksekliğine bağlı olarak değişiklik göstermektedir (Gülsaç, 2009).

Dünya yüzeyinin yaklaşık üçte biri deniz ve okyanuslarla kaplı olduğundan, dalga enerjisinin küresel ölçekte önemli bir potansiyele sahip olduğu bilinmektedir. Yapılan hesaplamalara göre, deniz kaynaklı alternatif enerji kaynaklarının 7 milyar kWh doğal potansiyeli bulunmakta olup, bu değerle rüzgar enerjisinden sonra ikinci sırada yer aldığı belirtilmektedir (Örer vd. 2003).

Gel-git enerjisi, gezegenimizin Ay ve Güneş ile olan konumsal ilişkisi sebebiyle okyanus ve denizlerde meydana gelen periyodik su seviyesi değişimlerinin (gel-git olayları) yarattığı potansiyel ve/veya kinetik enerjinin elektrik enerjisine dönüştürülmesi esasına dayanmaktadır. Bu enerji türü, yenilenebilir enerji kaynakları arasında yer almakta ve sürdürülebilirliği ile dikkat çekmektedir (Üçgül vd., 2017)

Biyokütle enerjisi, bitkilerin fotosentez aracılığıyla güneş ışığını kimyasal enerjiye çevirmesiyle oluşan ve canlı organizmaların yapısını oluşturan organik bileşenlerden elde edilen bir enerji türüdür (Kaplukan, 2014).

Biyokütle enerjisi, bitkisel ve hayvansal atıkların çeşitli işlemlerden geçirilmesiyle elde edilen biyogaz, biyotanol, biyodizel ve gazlaştırma ürünleri gibi formlarda çevre dostu ve yenilenebilir bir enerji türüdür. Bu enerji türü, doğal döngü içerisinde kısa sürede kendini yenileyebilen, kara ve deniz ekosistemlerinde yetişen bitkiler, gıda endüstrisi atıkları, hayvansal artıklar ile orman ve kent atıkları gibi organik materyallerden elde edilmektedir. Bitkisel ve hayvansal atıkların oksijensiz (anaerobik) koşullarda fermentasyona uğramasıyla oluşan ve yanıcı özellik gösteren biyogaz; ısınma, su ısıtma ve aydınlatma gibi çeşitli alanlarda kullanılabilmektedir. Günlük yaşamda kullanılabilen bu enerji kaynağı, fosil enerji kaynaklarına alternatif oluşturmaktadır (Bulut-Deniz., 2019).

Küresel ve Ulusal Ölçekte Yenilenebilir Enerji Kaynaklarının Mevcut Durumu

Fosil yakıtlara dayalı enerji kaynaklarının hızla tükenmesi ve çevreye verdiği zararların giderek artması, hem dünya genelinde hem de Türkiye’de yenilenebilir enerjiye olan ilgiyi artırmaktadır. Türkiye, coğrafi konumu sayesinde yüksek güneş enerjisi potansiyeline sahiptir. Ayrıca, yer şekillerinin elverişliliği sayesinde rüzgar ve hidroelektrik enerji açısından da önemli fırsatlar barındırmaktadır. Türkiye, jeotermal enerji bakımından dünya genelinde mevcut potansiyelin yaklaşık %8’ine sahiptir (Yılmaz, 2012).

Günümüzde dünya genelinde neredeyse tüm ülkelerde, az ya da çok ölçüde güneş enerjisinden elektrik üretimi gerçekleştirilmektedir. Ancak resmi istatistiklerde, ulusal enterekte sistemine bağlı olmayan-bir diğer ifadeyle, şebeke dışı (off-grid) çalışan-santraller genellikle değerlendirme kapsamı dışında bırakılmaktadır (Anonim, 2025a).

Türkiye, güneşli gün sayısı bakımından birçok ülkeye kıyasla avantajlı bir konumda bulunmasına rağmen, güneş enerjisi kurulu güç kapasitesi açısından istenilen seviyeye ulaşamamıştır. Nisan 2024 itibarıyla Türkiye, 12661 MW kurlu güç kapasitesiyle dünya sıralamasında 15. sırada yer almaktadır. Tablo 1’de gösterildiği gibi dünya genelinde kurulu güç kapasitesi bakımından lider konumda olan ülkeler arasında Çin, ABD, Japonya, Almanya, Hindistan öne çıkmaktadır (Anonim, 2025a).

Tablo 1. Dünya Geneline En Yüksek Kurulu Güce Sahip İlk Beş Ülkenin Güneş Enerjisi Santrali Kurulu Güç Listesi (Anonim, 2025a)

Ülke	Kurulu Güç (MW)
Çin	393.032
ABD	113.015
Japonya	78.833
Almanya	66.554
Hindistan	63.146

Rüzgar enerjisi, tarihsel olarak çoğunlukla yel değirmenleri aracılığıyla elde edilmiştir. Günümüzde rüzgar enerjisi, çevreye duyarlı yapısı ve yenilenebilir özelliği sayesinde önemli bir enerji kaynağı olarak ön plana çıkmaktadır. Yapılan araştırmalara göre, Avrupa ülkelerinde 2030 yılına kadar olan süreçte elektrik enerjisi ihtiyacının en az %10'unun rüzgar enerjisinden karşılanabileceği öngörülmektedir (Ültanır, 1997; akt. Özdemir, 2022).

Dünya genelinde 100'ün üzerinde ülke, elektirik üretiminde rüzgar enerjisinden yararlanmaktadır. Tablo 2'de gösterildiği gibi kurulu güç bakımından en yüksek kapasiteye sahip ilk beş ülke ise Çin, ABD, Almanya, Hindistan ve İspanya'dır. Türkiye ise Haziran 2022 itibarıyla 10.886 MW'lık kurulu güç kapasitesi ile küresel sıralamada 12. Sırada yer almaktadır (Anonim, 2025b).

Tablo 2. Dünya Geneline En Yüksek Kurulu Güce Sahip İlk Beş Ülkenin Rüzgar Enerjisi Santrali Kurulu Güç Listesi (Anonim, 2025b)

Ülke	Kurulu Güç (MW)
Çin	328.973
ABD	132.738
Almanya	63.760
Hindistan	40.067
İspanya	27.497

Jeotermal kaynaklar, genellikle tektonik hareketlerin yoğun olarak gözlendiği bölgelerde daha sık bulunmaktadır. Bu bağlamda Türkiye, jeotermal potansiyel açısından avantajlı konumda yer alan ülkeler arasında değerlendirilmekte ve jeotermal kaynaklar bakımından zengin coğrafyalar içerisinde yer almaktadır (Akpınar vd., 2008; akt. Özdemir, 2022).

Jeotermal enerji, her ne kadar fosil yakıtlar gibi fosil kaynaklı olmasa da, yeryüzünde homojen bir şekilde dağılmamıştır. Amerika kıtası, Orta Amerika ülkeleri, Anadolu'da Ege Bölgesi ve Avrupa'da İtalya jeotermal enerji santrallerinin yoğunlaştığı başlıca coğrafyalardır. Ülkeler bazında kurulu jeotermal enerji gücüne bakıldığında, Amerika Birleşik Devletleri açık

ara lider konumda olup; onu Filipinler, Endonezya ve son yıllarda çok sayıda yeni jeotermal enerji santralinin (JES) devreye alındığı Türkiye takip etmektedir. Tablo 3'te de görüldüğü gib, Türkiye, Haziran 2022 itibarıyla 1.679 MW kurulu jeotermal enerji gücü kapasitesiyle dünya genelinde dördüncü sırada yer almaktadır (Anonim, 2025c).

Tablo 3. Dünya Genelinde En Yüksek Kurulu Güce Sahip İlk Beş Ülkenin Jeotermal Enerji Santrali Kurulu Güç Listesi (Anonim, 2025c)

Ülke	Kurulu Güç (MW)
ABD	3714
Endonezya	2133
Filipinler	1918
Türkiye	1679
Yeni Zelanda	1005

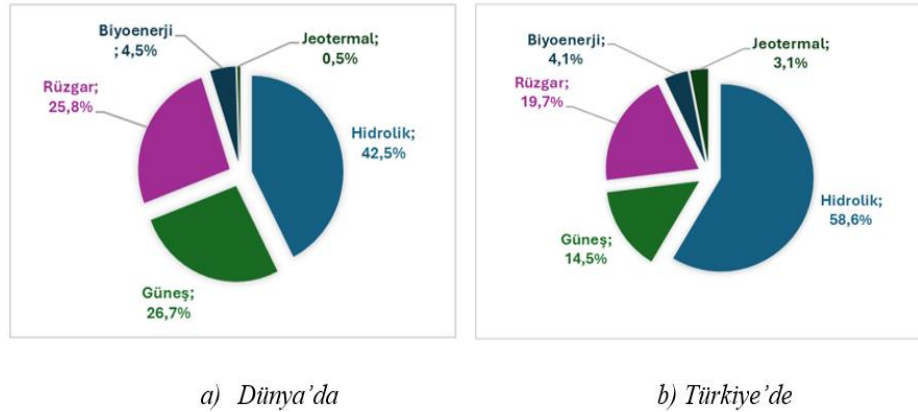
Hidroelektrik enerji, genellikle akarsu kaynaklarından yararlanılarak elde edilen alternatif enerji türüdür. Yüksek maliyetli yatırımlara ihtiyaç duymadan elde edilebilmesi nedeniyle ekonomik açıdan avantajlı bir enerji kaynağı olup, en fazla tercih edilen yenilenebilir enerji türlerinden biridir.

Dünya genelinde enerji üretimi amacıyla inşa edilmiş ve faaliyette bulunan en yüksek barajlar Tablo 4'de listelenmiştir. Türkiye de bulunan Yusufeli Barajı her ne kadar inşaat aşamasında olsa da, 2022 yılının Kasım ayında su tutma işlemine başlanması nedeniyle listeye 8. Sıradan dahil edilmiştir. Tacikistan'da inşası süren ve 335 metre yüksekliğe sahip olması planlanan Rogun Barajı devreye alındığında, dünyanın en yüksek barajı unvanını elde edecektir. Bunun yanı sıra, İran'da yapımı devam eden Bakhtiyari Barajı 325 metre, Çin'deki Shuangjiangkou Barajı ise 312 metre yüksekliğe sahip olacaktır. Rogun, Bakhtiyari ve Shuangjiangkou barajlarının tamamlanarak hizmete alınması durumunda, Türkiye'deki Yusufeli barajı 11. Sıraya gerileyecektir (Anonim, 2025d).

Tablo 4. Dünya Geneline En Yüksek Yapıya Sahip İlk 10 Baraj Listesi (Anonim, 2025d)

Sıra	Baraj Adı	Yükseklik (metre)	Kurulu Güç (MW)	Ülke	Akarsu
1	Jinping-I Barajı	305	3.600	Çin	Yalong Nehri
2	Nurek Barajı	300	3.015	Tacikistan	Vakhsh Nehri
3	Xiaowan Barajı	292	4.200	Çin	Lancang Nehri
4	Baihetan Barajı	289	16.000	Çin	Jinsha Nehri
5	Xiluodu Barajı	285,5	13.860	Çin	Jinsha Nehri
6	Grande Dixence Barajı	285	2.069	İsviçre	Dixence Nehri
7	Enguri Barajı	271,5	1.320	Gürcistan	Enguri Nehri
8	Yusufeli Barajı	270	540	Türkiye	Çoruh Nehri
9	Nuozhadu Barajı	261,5	5.850	Çin	Mekong Nehri
10	Manuel Moreno Torres Barajı	261	2.430	Meksika	Grijalva Nehri

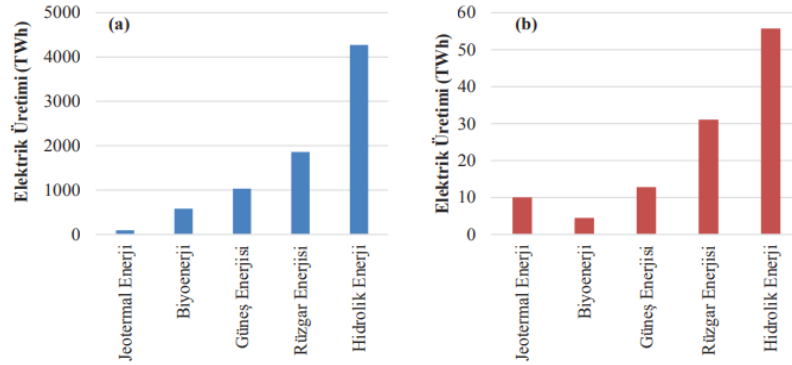
Hem dünyada hem de Türkiye’de en yüksek kurulu güce sahip yenilenebilir enerji türü hidroelektrik enerjidir. Yenilenebilir enerji kaynaklarının 2021 yılı itibarıyla dünya genelinde ve Türkiye’deki kurulu güç dağılımı Şekil 3’de sunulmuştur. Türkiye’de yenilenebilir enerjiye dayalı toplam kurulu gücün %58,6’sı hidroelektrik enerjisine aittken, dünya genelinde bu oran %42,5’tir (Özbektaş vd. 2023; Renewable Energy Statics, 2022; T.C Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, 2022).



Şekil 3. 2021 Yılı a) Dünya’da ve b) Türkiye’de yenilenebilir enerjiye dayalı kurulu gücün dağılımı (Özbektaş vd. 2023; Renewable Energy Statics, 2022; T.C Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, 2022).

Yenilenebilir kaynaklardan elektrik üretimi, son on yılda küresel ölçekte belirgin bir şekilde yükselmiştir. Türkiye’de ise özellikle rüzgar, güneş, biyoelektirik ve jeotermal kaynaklarının kullanımı giderek yaygınlaşmıştır. Bununla birlikte hidroelektrik kaynaklardan üretilen elektrik enerjisinde ise kuraklık ve buna bağlı olarak değişen su seviyeleri nedeniyle yüksek dalgalanmalar gözlemlenmiştir. 2021 yılı verilerine göre, dünya ve Türkiye’deki yenilenebilir enerji kaynaklarına dayalı elektrik üretim düzeyleri Şekil 4’te karşılaştırmalı

olarak sunulmaktadır. Genel olarak değerlendirildiğinde, hem küresel ölçekte hem de Türkiye’de, elektrik üretiminde, elektrik üretiminde en büyük katkı hidroelektrik enerji kaynaklarından sağlanmıştır.



Şekil 4. 2021 Yılı a) Dünya’da ve b) Türkiye’de yenilenebilir kaynaklarından üretilen elektrik enerjisi (Özbektaş vd. 2023; Renewable Energy Statics, 2022; T.C Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, 2022).

Türkiye’de Nisan 2025 itibarıyla kaynak bazında elektrik üretim verileri incelendiğinde, rüzgar ve hidroelektrik enerji üretim oranlarının birbirine oldukça yakın olduğu görülmektedir (Anonim, 2025e).

Tablo 5. Türkiye Kaynak Bazlı Elektrik Üretimi Dağılımı (Anonim, 2025e)

Kaynak	Üretim (kWh)	Oran (%)
Rüzgar	80.228.550	26,72
Hidroelektrik	79.009.450	26,32
İthal Kömür	37.345.280	12,44
Linyit-Taş Kömürü-Asfaltit	34.725.250	11,57
Güneş	30.026.290	10,00
Jeotermal	15.668.750	5,22
Doğalgaz	11.255.585	3,75
Biyogaz-Biyokütle-Atık Isı	10.981.832	3,66
Motorin-Fuel-oil-Nafta	1.003.760	0,33
Toplam	300.244.747	100,00
Yerli Kaynak	250.640.122	83,50
Yenilenebilir Kaynak	215.914.872	71,90

Dalga enerjisi açısından bakıldığında küresel ölçekte yıllık ortalama potansiyeli en yüksek bölgeler, Kuzey ve Güney Yarımküre’nin 40° ve 60° enlemleri arasında yer alan okyanus alanlarıdır. (López vd., 2013).

Dalga enerjisi potansiyeli yüksek olan bazı bölgelerdeki net dalga gücü değerleri (5 kW/m'den düşük olan alanlar ile buzullar hariç) Tablo 6'da detaylı şekilde gösterilmektedir (Mork et al. 2010).

Tablo 6. Dalga Enerjisi Potansiyeli Yüksek Olan Bölgelerde Ölçülen Net Dalga Gücü Değerleri (Mork vd., 2010)

Bölge	P _{net} (GW)
Avustralya ve Yeni Zelanda	574
Güney Amerika Batısı	324
Avrupa Kuzeyi ve Batısı	286
Asya Güney Doğusu ve Malezya	283
Kuzey Amerika Batısı	207
Güney Amerika Doğusu	202

Türkiye, üç tarafı denizlerle çevrili bir ülke olup toplam kıyı uzunluğu yaklaşık 8210 km'dir. Ancak mevcut potansiyele rağmen, ülkenin tüm kıyı bölgeleri küçük ölçekli dalga enerjisi sistemlerinin kurulumu açısından uygun değildir. Türkiye'nin toplam kıyı uzunluğunun yaklaşık beşte birlik kısmı, yıllık ortalama 18,5 TWh (yaklaşık 2,11 GW) düzeyinde teknik dalga potansiyeline sahiptir (Hepbaşlı vd., 2001)

Türkiye'nin dalga enerjisi potansiyelinin, dalga tepesi uzunluğu başına 4 ile 17 kW/h arasında değiştiği belirtilmektedir. Bu potansiyelin yıllık yaklaşık 10 TWh düzeyinde kullanılabilir enerji üretimi sağlayabileceği öngörülmektedir. Özellikle İstanbul Boğazı'nın kuzey bölgesi, Batı Karadeniz sahil şeridi ve Ege Denizi'nin güneybatı kıyıları (Marmaris-Finike arası) dalga enerjisi üretimi açısından en uygun alanlar arasında değerlendirilmektedir (Sağlam vd., 2010).

2024 yılında küresel elektrik üretimindeki büyümenin %80'i yenilenebilir enerji kaynakları ve nükleer enerjiden kaynaklanmıştır. Bu iki kaynak, toplam üretimin %40'ını karşılamış; yalnızca yenilenebilir kaynaklar ise % 32'lik bir paya ulaşarak önemli bir dönüm noktasına ulaşmıştır. Yenilenebilir enerji kurulumları üst üste 22. yılda rekor seviyeye ulaşmış ve 2024'te yaklaşık 700 GW'lık yeni kapasite eklenmiştir. Bu kapasitenin yaklaşık %80'i güneş enerjisi (solar PV) kaynaklıdır. Bunu %17 payla rüzgar, %4 payla hidroelektrik enerji takip etmektedir. Biyoenerji, jeotermal, yoğunlaştırılmış güneş enerjisi ve deniz enerjisi gibi kaynaklar ise kalan küçük kısmı oluşturmaktadır. 2024 yılında güneş ve rüzgar enerjisinden elde edilen üretim 670 TWh artarken; doğalgazdan üretim 170 TWh, kömürden üretim ise 90 TWh artmıştır (Global Energy Review, 2025).

2030 yılına kadar yenilenebilir yakıtların, sanayi, inşaat ve ulaşım sektöründeki enerji tüketiminin %5,5'ini karşılaması öngörülmektedir. Yenilenebilir yakıtlara olan talebin tüm bölgelerde artması beklenmekle birlikte, bu talep büyük ölçüde Çin, Brezilya, Avrupa, Hindistan

ve Amerika Birleşik Devletleri'nde yoğunlaşmıştır. Bu beş ülke ve bölge, öngörülen büyümenin üçte ikisinden fazlasını desteklemekte ve çoğu durumda tüm yenilenebilir yakıt türleri için özel destek politikaları yürütmektedir. Bu politikalar; yakıt türüne, sektöre ve ülkeye göre değişkenlik göstermekle birlikte, genellikle zorunlu uygulamalar, sera gazı performans kriterleri ve doğrudan üretim ile ilgili varlıklara yatırım teşviklerini içeren karma modellerden oluşmaktadır (İnternational Energy Agency, 2025)

Küresel enerji talebi 2024 yılında %2,2 oranında artmıştır. Bu oran, son on yılın ortalamasının üzerindedir. 2024 yılında tüm yakıt türleri ve teknolojilere yönelik talepte artış yaşanmıştır. Bu artışa en büyük katkısı, elektrik talebinin %4,3 oranında yükseldiği elektrik sektörü sağlamıştır. Talepteki bu artış; rekor sıcaklıklar, elektrifikasyon ve dijitalleşme gibi etkenlerden kaynaklanmıştır. Yenilenebilir enerji kaynakları, küresel enerji arzındaki artışın %38'ini oluşturarak başı çekerken, bunu doğalgaz (%28), kömür (%15), petrol (%11) ve nükleer enerji (%8) takip etmiştir (Global Energy Review, 2025)

Avrupa Birliği'nde, güneş ve rüzgar enerjisinin üretimdeki payı ilk kez kömür ve doğal gazın toplam payını aşmıştır. ABD'de ise %16'ya ulaşarak kömürü geride bırakmıştır. Çin'de ise güneş ve rüzgarın toplam üretimdeki payı neredeyse %20'ye ulaşmıştır (Global Energy Review, 2025).

Biyokütle

Fosil kaynaklı yakıtların tükenebilir olması ve sera gazı emisyonlarını arttırması nedeniyle, temiz ve yenilenebilir enerji kaynaklarının önemi her geçen gün artmaktadır. Bu kaynaklar arasında biyokütle, sürdürülebilirliği ve çevre dostu özellikleri nedeniyle öne çıkmaktadır. Biyokütle enerjisi üretiminde atmosferde mevcut bulunan karbon bazlı gazlar kullanılmakta, bu gazlar yakma işlemi sonucunda tekrar atmosfere salınmaktadır. Bu döngü dikkate alındığında atmosferdeki toplam karbon miktarının sabit kaldığı gözlemlenmektedir. Bu durum, biyokütlenin karbon nötr bir enerji kaynağı olduğunu ve çevresel açıdan temiz bir seçenek sunduğunu ortaya koymaktadır (Bahadır vd., 2016).

Biyokütle, biyolojik kökenli ve fosil içerikli olmayan organik maddelerin toplamı olarak tanımlanabilir. Bu terim, canlı organizmalardan elde edilen her türlü organik maddeyi kapsamaktadır (Üçgül vd., 2010).

Karbon içeriği yüksek olan bitkisel ve hayvansal kaynaklı doğal materyaller, biyokütle enerji kaynağı olarak değerlendirilmektedir. Bu tür maddelerden elde edilen enerji ise literatürde “biyokütle enerjisi” olarak adlandırılmaktadır (Acaroğlu, 2008).

Örneğin; odun, tarımsal atıklar (saman, mısır sapı, pamuk kalıntıları vb.), kanalizasyon atıkları ve sanayi kaynaklı organik maddeler (örneğin şeker üretiminden elde edilen küspe gibi) biyokütle enerjisi üretimi için başlıca kaynaklar arasında yer almaktadır (Üçgül vd., 2010).

5346 sayılı “Yenilenebilir Enerji Kaynaklarının Elektrik Üretiminde Kullanımına İlişkin Kanun” kapsamında biyokütle; ithalat dışı olması koşuluyla kentsel atıklar, tarımsal kalıntılar, işlenmiş tarım ve orman ürünlerinden kalan artıklar ile biyolojik kaynaklı diğer atıklar, örneğin atık lastikler ve çamurlar olarak tanımlanmaktadır (T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, 2025)

Genellikle bitkiler ve bitkisel atıklar, özellikle lignoselülozik yapıya sahip olanlar, doğrudan enerji kaynağı olarak veya çeşitli biyolojik işlemlerle farklı yakıtlara dönüştürülerek kullanılabilir. Bu tür biyokütle kaynaklarından metan gazı, biyodizel, etanol gibi enerji ürünleri üretilebilmektedir. Son yıllarda bu kaynaklardan enerji elde edilmesi, hem çevresel hem ekonomik açıdan dikkat çeken bir alan haline gelmiştir. Ancak her tarımsal atık biyokütleyle dahil edilmez; saman, mısır sapı ve benzeri organik materyaller uygun olanlar arasında sayılırken, bazı içerikler bu kapsamda değerlendirilmez (Day vd. 2016).

Biyokütle enerjisi, tarihsel açıdan değerlendirildiğinde, bilinen tüm enerji kaynakları arasında en eski olanıdır. Biyokütle kaynakları içerisinde en eski ve en yaygın biçimde kullanılanı ise odun olup, kullanımı insanlık tarihindeki ateşin keşfine kadar uzanmaktadır. Günümüzde biyokütle, dünya genelinde kömür ve petrolden sonra gelen birincil enerji kaynakları arasındadır. Ayrıca, dünya nüfusunun yarısından fazlası, temel enerji ihtiyacını karşılamak amacıyla biyokütleyi birincil enerji kaynağı olarak kullanmaktadır.

1973 yılında dünya genelinde yıllık toplam birincil enerji arzının %10,6’sı (6111 MTEP) biyokütle kaynaklı enerjiyle karşılanmıştır. 2009 yılına gelindiğinde ise, dünya toplam birincil enerji 12150,19 MTEP seviyesine ulaşmış ve bunun yaklaşık %10,2 ‘ si (1238 MTEP) biyokütle kaynaklarından sağlanmıştır. Aynı yıl dünya toplam enerji tüketimi 8353 MTEP olarak gerçekleşmiş olup, bu tüketimin yaklaşık %12,9’u (1078 MTEP) biyokütleden karşılanmıştır. OECD ülkeleri özelinde değerlendirildiğinde ise 2009 yılı toplam birincil enerji arzı 5237,72 MTEP olup, bunun %4,7’si (241,82 MTEP) biyokütle enerjisinden sağlanmıştır. OECD ülkelerinin toplam enerji tüketimi ise 352 MTEP olup, bunun %4,7 si (168,4 MTEP) biyokütle kaynaklıdır (Öztürk vd., 2016)

Biyoenerji- sıvı, gaz ve katı yakıtları içerecek şekilde- 2030 yılına kadar yenilenebilir yakıt artışının büyük çoğunluğunu (%95) oluşturacaktır. Biyoenerjiye olan talebin en çok sanayi sektöründe artması beklenmekte, bunu ulaşım ve bina sektörleri takip etmektedir. Ancak kullanılan biyoenerji türü sektöre göre farklılık göstermektedir. Modern biyoenerji, hidrojen ve

sentetik yakıtlara kıyasla daha düşük maliyetlidir ve birçok ülke ile bölgelerde halihazırda güçlü politika desteği mevcuttur. Örneğin, 60'tan fazla ülke sıvı biyoyakıt politikalarına sahipken, yalnızca Avrupa Birliği ve Birleşik Krallık'ta e-yakıt zorunluluğu bulunmaktadır (İnternational Energy Agency, 2025)

Sürdürülebilirlik perspektifinden değerlendirildiğinde, önemli bir yenilenebilir enerji kaynağı olan biyokütlenin üretimi ve kullanımı, fosil yakıtlarla karşılaştırıldığında genellikle karbon nötr kabul edilmektedir. Biyoenerji üretiminin, fosil yakıt kullanımına kıyasla %80-85 oranında daha düşük sera gazı emisyonuna sahip olması, bu kaynağı çevresel açıdan dikkate değer ve tercih edilebilir bir seçenek haline getirmektedir (Taşdoğan, 2022).

Biyokütlenin uygun şekilde yönetilerek düzenli kullanılması durumunda, atmosferik CO₂ seviyelerinin düşürülmesine katkı sağlanabilir. Enerji üretiminde kullanıldığında, biyokütle yaşam döngüsü boyunca CO₂ emisyonları üzerinde olumlu etkiler yaratmaktadır (Taşdoğan, 2022).

Tablo 7'de görüldüğü gibi 2024 yılında toplam küresel karbondioksit (CO₂) emisyonları, bir önceki yıla göre %0,8 artarak 37.566 milyon tona ulaşmıştır. Bu artış oranı, 2023 te kaydedilen % 1,2'lik büyümenin altında kalmıştır ve küresel ekonomideki büyümeye göre daha yavaş bir seyir izlemektedir. Genel olarak tabloya bakıldığında 2024 yılı CO₂ emisyonlarındaki büyümenin yavaşladığı ancak fosil yakıt temelli kaynakların hala baskın olduğu bir yıl olmuştur. Biyoenerjideki emisyon artışı dikkat çekerken, sanayi kaynaklı emisyonlardaki düşüş enerji dönüşümünde umut verici bir eğilimi işaret etmektedir (Global Energy Review, 2025).

Tablo 7. Kaynağa Göre Emisyon Oranları (Global Energy Review, 2025)

Kaynak	CO ₂ Emisyonları (Mt CO ₂)			Artış Oranı	
	2022	2023	2024	2022-23	2023-24
CO ₂ Emisyonları*	36.819	37.270	37.566	%1,2	%0,8
Doğal Gaz	7438	7502	7648	%0,9	%2,4
Yağ	11.250	11.344	11.377	%0,8	%0,3
Kömür	15.192	15.489	15.623	%2,0	%0,9
Biyoenerji ve Atık	240	241	250	%0,7	%3,5
Endüstriyel Prosesler	2700	2694	2632	-%0,2	-%2,3

*Endüstriyel proses emisyonlarını içermektedir.

Biyokütle Çeşitleri

Tarım ve orman atıkları ile enerji bitkileri kapsamında değerlendirilen biyokütle kaynakları oldukça geniş bir kullanım potansiyeline sahiptir. Bu kaynaklar; hayvansal kökenli

organik atıklar (örneğin gübre), ormancılık ve ilgili endüstrilerden gelen ağaç kalıntıları, gıda ve kâğıt sanayi atıkları, belediye kaynaklı yeşil atıklar, kanalizasyon çamuru ile rotasyonel olarak yetiştirilen okaliptüs, kavak ve söğüt gibi ağaç türlerinden elde edilen biyolojik materyalleri içermektedir. Bunun yanında, çayır ve şeker bitkileri (örneğin şeker kamışı, pancar, süpürge darısı), nişasta içeriği yüksek tarım ürünleri (örneğin mısır ve buğday) ile yağlı tohum bitkileri (zeytin, soya, ayçiçeği, yağ şalgamı ve palmiye yağı) da biyokütle kaynağı olarak değerlendirilmektedir. Bu tür biyokütle kaynakları doğrudan yakıt olarak kullanılabilirdiği gibi, farklı işlemlerden geçirilerek enerji üretiminde de değerlendirilebilir. Tarımsal atıklar başta olmak üzere, bu kaynaklar buhar ve elektrik üretimi, konut ve ticari yapıların ısıtılması gibi alanlarda, özellikle kojenerasyon sistemlerinde yakıt olarak kullanılabilir (TÜBA, 2022).

Uluslararası kaynaklar, biyokütleyi genel anlamda; birincil katı biyoyakıtlar, sıvı biyoyakıtlar, biyogaz, belediye ve endüstriyel atıklardan elde edilen biyokütle şeklinde sınıflandırmaktadır. Bu sınıflamalar, biyokütleye dair pek çok verinin enerji istatistiklerine dâhil edilmesini mümkün kılmaktadır. Türkiye özelinde ise, Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı'nın (ETKB) 2015 yılından itibaren yayımladığı Ulusal Enerji Denge Tabloları'nda biyokütle başlığı altında odun, atıklar ve biyoyakıt verileri bir arada sunulmuştur. Ancak bu tarihten önceki dönemlerde "Hayvansal ve Bitkisel Artıklar" adı altında sınıflandırılan bu veriler, odun yakıtlarıyla birlikte tek bir grup altında toplanmaktaydı (İlleez, 2020).

Biyokütle, kaynak türlerine göre üç ana kategoride incelenebilir (Bekele vd., 2013; Mirza vd., 2008 ; akt. TÜBA, 2022).

- ✓ Odunsu Biyokütle
- ✓ Odunsu Olmayan Biyokütle
- ✓ Hayvansal ve Evsel Atıklar

Odunsu Biyokütle

Odun, yüksek enerji içeriği ve geniş bulunabilirliği sayesinde önemli bir biyokütle kaynağıdır. Doğrudan yakılarak enerji elde edilebildiği gibi, çeşitli fiziksel ve termokimyasal işlemler sonucunda pellet veya briket formuna dönüştürülerek konu ve tesislerde ısıtma amacıyla kullanılmaktadır. Odun, tek başına ya da kömür ve diğer biyokütle türleriyle birlikte kalorifer kazanlarında, elektrik üretim santrallerinde ve gazlaştırma sistemlerinde yakıt olarak değerlendirilebilmektedir (TÜBA, 2022).

Odun, diğer fosil yakıtlara kıyasla daha kısa sürede yanma ve hızlı ısı üretme kapasitesi sayesinde önemli avantajlar sunmaktadır. Örneğin, 1 kg taş kömürü veya linyitin yanması için

yaklaşık 15-17 m³ havaya ihtiyaç duyulurken, iyi kurutulmuş 1 kg odunun yanması için bu miktar yalnızca 7-9 m³ seviyesindedir. Yanma sonucu odunun bıraktığı kül miktarı da oldukça düşüktür. Ve toplam ağırlığının yaklaşık % 3'ü kadar kül oluşturur. Bu oran linyitte %15-25, kok ve antrasitte ise %5 civarındadır (TÜBA, 2022).

Orman ürünleri ve tarımsal sanayi kökenli agro-endüstriyel artıklar ile çalılar ve ağaçlar gibi odun içeriği yüksek materyaller bu gruba dahildir (Mirza vd., 2008 ; Bekele vd., 2013, akt. TÜBA, 2022)

Odunsu biyokütle kaynakları, içerik ve köken bakımından altı temel grupta sınıflandırılabilir (TÜBA, 2022).

- ✓ Orman artıkları
- ✓ Testere artıkları
- ✓ Kimyasal geri kazanım süreçlerinden elde edilen yakıtlar (örn;siyah likör)
- ✓ Tarımsal artıklar
- ✓ Kentsel ağaçlandırma alanları ve park-bahçe uygulamalarından elde edilen odun atıkları
- ✓ Enerji ormanları ve enerji bitkileri



Şekil 5. Orman artıkları, testere artıkları ve hurda tahtalar (Tolay., 2021; akt.TÜBA, 2022)

Odunsu olmayan biyokütle

Tarımsal üretim sonucu ortaya çıkan dal, yaprak, bitki sapları gibi kalıntılar işlemeye dayalı artıklar (örneğin küspe, ceviz kabuğu) bu kategoriye girer (Mirza vd., 2008 ; Bekele vd., 2013; akt.TÜBA, 2022).

Hayvansal ve Evsel Atıklar

Hayvan gübresi, organik evsel atıklar ve benzeri biyolojik içerikli atıklar bu grupta değerlendirilir (Bekele vd., 2013; Mirza vd., 2008 ; akt.TÜBA, 2022).

Biyokütle Kaynakları

Biyokütle, çeşitli organik materyallerin enerji üretiminde kullanılmasıyla elde edilen yenilenebilir bir enerji kaynağıdır. Kaynaklarına göre biyokütle dört ana grupta incelenebilir (T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, 2025)

Bitkisel Kaynaklar

Bitkisel kaynaklar, biyokütle enerjisinin temel bileşenlerinden birini oluşturur ve tarımsal üretimden elde edilen çeşitli bitkisel materyalleri kapsar.

Bu grupta yer alan başlıca kaynaklar;

Yağlı tohumlu bitkiler: Kanola, ayçiçeği, soya fasulyesi, aspir vb.

Şeker ve nişasta içeren bitkiler: Patates, buğday, mısır, şeker pancarı vb.

Elyaf bitkileri: Keten, kenaf, kenevir, sorgum, miskantus vb.

Protein içerikli bitkiler: Bezelye, fasulye vb.

Bitkisel ve tarımsal artıklar: Dal, sap, saman, kök, kabuk, çekirdek vb. tarımsal faaliyetlerden arta kalan organik materyaller.

Orman ve Orman Ürünleri Kaynakları

Ormanlardan elde edilen biyokütle kaynakları, hem doğal ormanlardan hem de enerji ormancılığı kapsamında yetiştirilen bitkilerden sağlanmaktadır.

Odun ve odunsu atıklar: Enerji ormanlarından elde edilen bitkiler, odun atıkları ve çeşitli ağaç türlerinden elde edilen artıklardır.

Hayvansal Kaynaklar

Hayvansal kökenli biyokütle kaynakları, büyükbaş, küçükbaş ve kümes hayvanlarının atıklarından oluşur.

Hayvan dışkıları ve yan ürünleri: Sığır, koyun, at, tavuk gibi hayvanların dışkıları, mezbaha atıkları ve hayvansal ürünlerin işlenmesi sırasında ortaya çıkan organik atıklar bu gruba dahildir.

Kentsel, Organik ve Endüstriyel Atıklar

Şehirselle yaşamdan ve sanayi faaliyetlerinden kaynaklanan organik atıklar da biyokütle üretiminde kullanılabilir.

- ✓ Kanalizasyon ve dip çamurları,
- ✓ Kağıt, sanayi ve gıda sanayi atıkları
- ✓ Evsel atık sular
- ✓ Belediye ve büyük sanayi tesislerinden kaynaklanan organik atıklar

Artan enerji ihtiyacı ile birlikte, tarımsal kaynaklar içerisinde “enerji tarımı” olarak adlandırılan yeni bir alan ön plana çıkmıştır. Bu tarım türü, C4 tipi olarak bilinen şeker pancarı, şeker kamışı, mısır, soya vb. bitkileri kapsamaktadır. Bu gruba ait bitkiler, fotosentez aracılığıyla çevreye ilave oksijen katkısı sağlamakta ve karbon döngüsünde denge oluşturmaktadır (Alkaya vd., 2010)

Türkiye’de orman ve tarım atıkları, enerji üretiminde değerlendirilmek üzere önemli biyokütle kaynakları arasında yer almaktadır. Ağaç gövdelerinden tomruk, direk ve sanayi odunu gibi ürünler elde edildikten sonra geride kalan kabuk, dal, yaprak ve kök gibi odunsu materyaller, enerji üretimi için kullanılabilir. Bu tür atıkların biyokütle enerjisi kapsamında değerlendirilmesi, günümüzde yaygınlaşan önemli uygulamalardan biridir (Kaplukan, 2014:99).

Örnek olarak, Almanya’da orman ve odun endüstrisinden kaynaklanan atıkların yılda yaklaşık 3,5–4 milyon ton taşkömürü eşdeğeri enerji potansiyeline sahip olduğu ifade edilmektedir (Demirbaş, 2001 (23)).

Hayvansal atıklar ise biyokütle potansiyeli içinde daha sınırlı bir paya sahiptir. Ancak özellikle gelişmekte olan ülkelerde bu tür atıkların doğrudan yakıt olarak kullanımı oldukça yaygındır. En bilinen yöntemlerden biri, hayvan gübresinin samanla karıştırılarak kurutulup yakılmasıdır ki bu hem verimsiz hem de düşük kaliteli bir enerji üretim yöntemidir. Daha etkili bir yöntem olarak, hayvansal atıkların biyogaz üretiminde kullanımı dikkat çekmektedir.

Biyogaz, anaerobik fermentasyon süreciyle elde edilen, metan gazı başta olmak üzere çeşitli gazlardan oluşan bir karışımdır. Bu süreçte, organik maddeler 35°C (mezofilik) ile 60°C (termofilik) sıcaklıklar arasında, 6.7–7.6 pH değerleri aralığında, bakteriler tarafından enzimatik hidroliz yoluyla parçalanarak organik asitlere dönüştürülür. Ortaya çıkan gaz, enerji açısından yüksek değere sahiptir ve biyokütle enerjisi üretiminde önemli bir yere sahiptir (Ertaş, 2010).

Biyokütle Avantaj ve Dezavantajları

Biyokütle enerjisi, diğer enerji kaynaklarıyla kıyaslandığında çeşitli açılardan üstünlükler göstermektedir. Bu üstün yönler, aşağıda sıralanmıştır (Kapluhan, 2014:99; Vasillev, 2010).

- ✓ Farklı coğrafi bölgelerde yetiştirilebilme potansiyeline sahiptir.
- ✓ Üretim ve dönüştürme teknolojileri günümüzde oldukça iyi düzeyde gelişmiştir.
- ✓ Geniş bir sıcaklık aralığında (5-35°C) enerji üretimine elverişli olup, çeşitli iklim koşullarında kullanılabilir.
- ✓ Düşük ışık şiddetlerinde dahi enerji üretimi mümkün olabilmektedir.
- ✓ Enerji elde edilen biyokütle kaynakları depolanabilir özelliktedir.
- ✓ Her seviyede enerji üretimi için uygun koşullar sunmaktadır.
- ✓ Sosyoekonomik kalkınmaya katkı sağlayarak yerel ekonomilerin gelişmesine destek olmaktadır.
- ✓ Çevresel açıdan değerlendirildiğinde, diğer fosil kaynaklara kıyasla daha düşük seviyede NO_x ve SO₂ salınımı gerçekleştirerek çevre kirliliğine yol açmamaktadır.
- ✓ Sera gazı etkisinin oluşumuna diğer enerji kaynaklarına oranla daha az katkı sağlar
- ✓ Atmosferdeki karbondioksit (CO₂) dengesini koruyarak asit yağmurlarının oluşumuna neden olmamaktadır.
- ✓ Düşük kül, karbon (C), kükürt (S) ve azot (N) içeriğine sahiptir.
- ✓ Kalsiyum (Ca), Hidrojen (H), Magnezyum (Mg), Oksijen (O) ve Fosfor (P) gibi uçucu elementler bakımından zengindir.
- ✓ Geniş kaynak potansiyeline ve ekonomik açıdan erişilebilirliğe sahiptir.
- ✓ Biyokütle içeren atıkların çevresel yükünü azaltır.
- ✓ Okyanus ortamları ve düşük verimli topraklar gibi alanların değerlendirilmesine olanak sağlar.

Dezavantajları (Vasillev, 2010);

- ✓ Yaşam döngüsü dikkate alındığında biyoyakıtlar tamamen yenilenebilir bir enerji kaynağı niteliği taşımamaktadır.
- ✓ Biyokütle ile ilgili terminoloji, sınıflandırma ve standartlara yönelik küresel ölçekte bir birlik bulunmamaktadır.
- ✓ Bileşim, fiziksel ve kimyasal özellikler ile kalite açısından yüksek değişkenlik gösterir
- ✓ Nem, potasyum (K), Sodyum (Na), Klor (Cl) ve Mangan (Mn) gibi istenmeyen elementlerin içeriği yüksektir.
- ✓ Gıda ve yem üretimiyle rekabet etme potansiyeline sahiptir.
- ✓ Atıkların işlenmesi sürecinde tehlikeli emisyon ve sızıntı riski söz konusudur.
- ✓ Toplama, taşıma, depolama ve ön arıtım işlemlerine ilişkin maliyet yüksektir.
- ✓ Kullanım potansiyeli coğrafi koşullara bağlı olarak sınırlı kalabilmektedir.

Yüksek potansiyeli ve sunduğu çeşitli sosyal ile ekonomik katkılar sayesinde biyokütle, geleceğin en önemli yenilenebilir enerji kaynaklarından biri olarak değerlendirilmektedir. Biyokütle doğrudan ısıtma ve elektrik üretiminde kullanılabileceği gibi; katı, sıvı ve gaz yakıtlara dönüştürülebilir. Sanayi, tarım ve ormancılıktan elde edilen artıklar biyokütle enerjisi üretiminde değerlendirilebilmektedir. Buna ek olarak, şeker kamışı ve hızlı büyüyen ağaç türleri gibi enerji bitkileri de sadece enerji üretimi amacıyla yetiştirilmektedir (Hall, 1997).

Genel olarak incelendiğinde, biyokütle kaynaklarının homojen bir yapıya sahip olmadığı, su ve oksijen oranlarının yüksek, yoğunluklarının düşük olduğu, ayrıca ısı değerlerinin de sınırlı kaldığı görülmektedir. Bu nitelikler, biyokütlenin yakıt kalitesini olumsuz yönde etkileyebilmektedir. Ancak, çeşitli fiziksel, biyokimyasal ve termokimyasal işlemler sayesinde bu olumsuzluklar giderilerek biyokütlenin enerji üretimindeki verimliliği artırılabilir (Sever 1998).

Biyoenerji üretiminde tarımsal ürünler veya birincil kalıntıların kullanımı, toprak kalitesinde azalma ve besin maddelerinin tükenmesi gibi çevresel riskleri beraberinde getirebilmektedir. Ancak öte yandan, atıkların işlenerek gübre olarak değerlendirilmesi , toprak kalitesi üzerinde olumlu etkiler yaratabilmektedir. Uygun biyokütle hammaddelerinin sürdürülebilir uygulamalarla kullanılması, bozulmuş arazilerin rehabilitasyonuna katkı sağlayarak toprak kalitesinin iyileştirilmesine olanak tanımaktadır. Biyoenerji üretiminin çevresel etkileri ile potansiyel faydaları ; kullanılan hammadde türü, yönetim sistemi, uygulanan teknoloji ve tesisin coğrafi konumu gibi çeşitli faktörlere bağlı olarak değişkenlik göstermektedir (Tasdogan, 2022).

Biyokütle kaynaklarının kullanımı ve enerji üretim süreçlerinin, sürdürülebilirliğin temel bileşenleri olan çevresel, sosyal ve ekonomik boyutlar çerçevesinde değerlendirilmesi, sürdürülebilir kalkınma hedefleri açısından önemli katkılar sağlayabilmektedir. Bu kapsamda, biyokütleyle dayalı enerji üretiminin çok yönlü etkilerinin bütüncül bir yaklaşımla analiz edilmesi faydalı olacaktır (Tasdogan, 2022)

Çevresel Boyut; Biyokütlenin uygun şekilde yönetilmesi ve düzenlenmesi durumunda, atmosferik CO₂ seviyelerinin azaltılmasına katkı sağlanabilmekte ; enerji üretimi amacıyla kullanıldığında ise yaşam döngüsü boyunca CO₂ emisyonları üzerinde olumlu etki yaratabilmektedir. Biyoenerji üretimi, tedarik zinciri süresince ortaya çıkan kalıntı ve atıkların yakılması, israf edilmesi ya da bertaraf edilmesi yerine ekonomik değer yaratacak gelir akışları oluşturmakta ve böylece biyokütle sisteminin bütüncül olarak güçlenmesini sağlamaktadır. Ayrıca, metan emisyonları gibi çeşitli çevresel sorunların azaltılmasına da katkıda bulunmaktadır (PwC, 2021; akt. Tasdogan, 2022)

Ekonomik Boyut; Biyokütle potansiyelinin etkin ve yaygın bir biçimde değerlendirilmesi, biyokütle kullanımından elde edilen enerjinin elektrik, ısı ve yakıt üretiminde değerlendirilmesi yoluyla ülke ekonomisine anlamlı katkılar sağlamaktadır. Biyoenerji teknolojilerinin gelişimi, yalnızca gelir yaratımı ve istihdam olanaklarının artırılmasıyla sınırlı kalmayıp, aynı zamanda bölgesel ekonomilerin güçlendirilmesine de olanak tanımaktadır. Bununla birlikte, ticaret dengesi ve güvenli enerji arzı gibi ulusal düzeydeki stratejik konular üzerinde de olumlu etkileri bulunmaktadır (PwC, 2021; akt. Tasdogan, 2022).

Sosyal Boyut ; Biyokütle enerjisinin toplumsal açıdan sağladığı faydalar aşağıdaki şekilde özetlenebilir (Anonim, 2025g):

- ✓ Fosil yakıtların yanması sonucu atmosfere salınan kükürt dioksit, cıva ve partikül maddeler; astım, kanser ve diğer solunum yolu hastalıklarına neden olabilmektedir. Buna karşın biyokütle enerjisi, fosil yakıtlara kıyasla daha az zararlı yan ürün salımı gerçekleştirerek, daha temiz hava ve daha sağlıklı bir toplum oluşumuna katkı sunmaktadır.
- ✓ Biyoyakıt üretimi, atıl durumda bulunan arazilerde biyokütle materyali yetiştirilmesine olanak sağlayarak kırsal bölgelerde ekonomik canlılık yaratabilir.
- ✓ Biyoyakıt üretimi için gerekli hammaddelerin toplanması ve işlenmesi, ek istihdam olanakları yaratarak yerel iş gücünün değerlendirilmesine katkıda bulunabilir.
- ✓ Oluşan istihdam ve gelir artışı, kırsal ve kentsel bölgeler arasındaki gelir eşitsizliğinin azaltılmasına yardımcı olabilir.

- ✓ Biyokütle, yenilenebilir bir enerji kaynağı olduğundan, enerji sağlayıcılar çeşitli vergi teşviklerinden ve indirimlerinden faydalanabilir.
- ✓ Enerji üretiminde biyokütleyle yönelen ülkeler, fosil yakıt ithalatına olan bağımlılıklarını azaltarak yerel ekonomilerin güçlenmesini sağlayabilir.
- ✓ Biyokütle temelli enerji üretiminin yaygınlaştırılması, orman yangınlarının önlenmesine dolaylı katkı sağlayabilir.

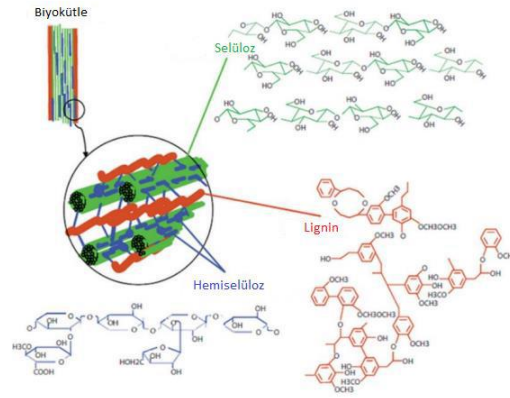
Biyokütle kaynakları her ne kadar oldukça çeşitli görünse de, üretim süreçlerine entegre edilirken çeşitli riskleri de beraberinde getirmektedir. Bu risklerin öngörülebilir seviyelere indirgenmesi, sektöre yönelik yatırımlar açısından büyük önem taşımaktadır. Biyoenerji üretiminde karşılaşılan başlıca riskler şu şekilde sıralanabilir (PwC, 2021 ; akt. Tasdogan, 2022):

- ✓ Ürün yetiştirme süreçlerine ilişkin riskler
- ✓ Tedarik zinciri riskleri
- ✓ Hammadde çeşitliliği ve tutarsızlığı
- ✓ Hammadde temini ve kullanımıyla ilgili sorunlar
- ✓ Zararlı ve toksik emisyon riski
- ✓ Kullanılan teknolojilerin ticaretleştirilmesindeki zorluklar

Biyokütle Bileşenleri

Biyokütle, büyük oranda organik ve daha düşük oranda inorganik maddelerin bir araya gelmesiyle oluşan heterojen bir yapıya sahiptir. Temel olarak biyokütle ; suda çözünmeyen karbonhidratlar (örneğin; lignoselüloz), suda çözünebilen karbonhidratlar (şekerler, nişasta ve proteinler ile hidrokarbon bileşikler (lipidler-yağlar) içermektedir (Namal, 2018).

Bitki kökenli biyoküteller içerisinde lignoselülozik biyokütle, en yaygın ve bol bulunan yenilenebilir kaynaklardan biridir. Lignoselülozik biyoküteller (Şekil 6) çoğunlukla bitkisel kaynaklardan elde edilmekte olup, selüloz, hemiselüloz, lignin ve çeşitli diğer önemli bileşenleri bünyesinde barındırmaktadır (Nahak, 2022).



Şekil 6. Lignoselülozik biyokütlenin polimerik yapısı ve bileşenleri (Chandra, 2012)

Tablo.8’de genel olarak bazı biyokütle türlerinin tipik kimyasal bileşimi sunulmuştur. Fırın kurusu biyokütle, yaklaşık %88-99,9 oranında organik bileşenlerden oluşmaktadır. Yapraklı ve iğne yapraklı ağaçlarda bu oranlara göre (Vigouroux,2001; akt. Ertaş, 2010);

Selüloz içeriği; yapraklı ve iğne yapraklı ağaçlarda %40-45 ,

Lignin içeriği; iğne yapraklı ağaçlarda %25-35, yapraklı ağaçlarda %17-25,

Hemiselüloz içeriği; iğne yapraklı ağaçlarda %20, yapraklı ağaçlarda %15-35

Ekstraktif madde içeriği ; yapraklı ve iğne yapraklı ağaçlarda %1-10 arasında değişmektedir.

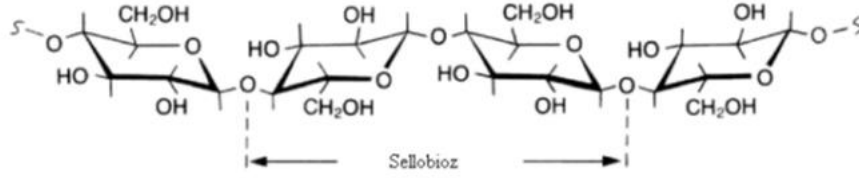
Tablo 8.Farklı Biyokütle Kaynaklarının Kimyasal İçeriği (Vigouroux,2001; akt. Ertaş, 2010)

<i>Tür</i>	<i>Biyokütle Bileşenleri</i>				
	<i>Selüloz</i>	<i>Hemiselüloz</i>	<i>Lignin</i>	<i>Ekstraktif Madde</i>	<i>Kül</i>
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
İğne Yapraklı Ağaç	45,8	24,4	28	-	1,7
Yapraklı Ağaç	45,2	31,3	21,7	-	2,7
Odun Kabuğu	24,8	29,8	43,8	-	1,6
Şeker Kamışı	41,3	22,6	18,3	13,7	2,9
Mısır Sapı	42,7	23,6	17,5	9,8	6,8
Pirinç Sapı	37,0	22,7	2,6	2,1	16,1-19,8
Hindistan Cevizi Kabuğu	36,3	25,1	28,7	8,3	0,7

Selüloz

Selüloz, bitki hücre duvarlarının ana yapısal bileşenlerinden biridir. β -1,4-glikosidik bağlarla birbirine bağlanmış yaklaşık 10.000 D-glukoz biriminden oluşan doğrusal bir polisakkarit yapısındadır. Kimyasal formülü genel olarak $(C_6 H_{10} O_5)_n$ şeklinde ifade edilir.

Fransız kimyager Anselme Payen, selülozu çeşitli bitki dokularının asit ve amonyakla işlenmesinden sonra; su, alkol ve eterle yapılan ekstraksiyon işlemi sonucunda geriye kalan lifli ve dirençli katı bir madde olarak tanımlamıştır (Balde, 2024).



Şekil 7. Selüloz molekülünün gösterimi (Fengel vd. 1989, akt. Ertaş, 2024)

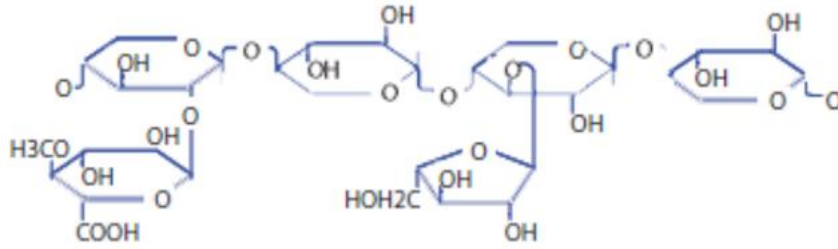
Selüloz zincirleri, molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları sayesinde düzenli bir yapıya sahiptir. Yapısında yer alan hidrojen ve Van der Waals bağları, selüloza hem yüksek mekanik dayanım hem de biyolojik etkilere karşı direnç kazandırır. Kristal yapısı nedeniyle selüloz suda çözünmez ve aynı zamanda hidrolize karşı oldukça dayanıklıdır (Maity, 2015)

Kağıt ve karton üretimi açısından selüloz oldukça önemli bir hammadde kaynağıdır. Bunun yanı sıra selüloz türevleri; kaplamalar, laminantlar, optik filmler, farmasötik ürünler, gıda maddeleri ve tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Piroliz işlemi sırasında selülozun termal ayrışması genellikle 305-375 °C aralığında gerçekleşmektedir (Amalina, 2022; akt. Balde, 2024)

Hemiselüloz

Hemiselüloz, genel formülü ($C_5H_8O_4$)_n olan, bitki hücre duvarlarında selüloz ve pektin ile birlikte yer alan kompleks yapıli bir polimerdir (Varol, 2007)

Hemiselülozlar, selüloza kıyasla daha karmaşık bir yapıya sahip heterojen polisakkaritlerdir. Selüloz ve lignin arasında bağlayıcı bir işlev üstlenmişlerdir. Selüloz ile karşılaştırıldığında, hemiselülozların amorf (kristal olmayan) bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Hemiselülozların bileşimi ve yapısı, lignoselülozik materyalin türüne bağlı olarak farklılık göstermektedir. Hemiselülozlar; glikoz, mannoz, arabinoz, galaktoz ve ksiloz gibi çeşitli monosakkaritleri içeren yapılarda tanımlanır. Heterojen yapıda olan hemiselülozlar, heksozlar ve pentozlar gibi şeker birimlerinin yanı sıra asetil grupları, az miktarda ramnoz, fruktoz ve üronik asit türevlerini de içermektedir (Chan vd., 2022)



Şekil 8. Hemiselüloz molekülünün gösterimi (Morf, 2001)

Dünya genelinde yıllık hemiselüloz üretiminin yaklaşık 60 milyar tona ulaştığı belirtilmektedir. Hemiselüloz; kâğıt hamurunun rafinasyonu, meyve sularının berraklaştırılması, kıvam arttırıcı olarak bira üretimi gibi pek çok endüstriyel süreçte değerlendirilmektedir. Bu polimerin parçalanması sonucu ortaya çıkan ürünler arasında glikoz, galaktoz, arabinoz ve mannoz gibi monosakkaritler yer almakta; bunlar etanol, ksilitol, laktik asit ve glikol gibi hem enerji hem de prebiyotik özellik taşıyan kimyasal maddelere dönüştürülebilmektedir. Son yıllarda, hemiselülozun çevre dostu ve biyolojik olarak parçalanabilir yapısı nedeniyle biyopolimer üretiminde (örneğin gıda ambalajları ve alışveriş poşetleri) kullanımı öne çıkmaktadır. Özellikle tek yıllık bitkilerin hasat sonrası kalan lignoselülozik atıklarının biyoplastik üretiminde değerlendirilmesine yönelik yapılan araştırmalarda belirgin bir artış gözlemlenmektedir (Ceylan, 2019).

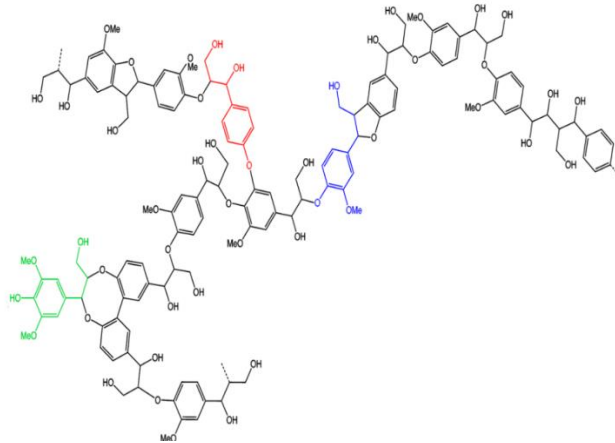
Hemiselüloz, selüloza kıyasla daha düşük molekül ağırlığına ve daha kısa zincir yapısına sahiptir. Termal bozunma davranışı açısından değerlendirildiğinde, hemiselülozun ayrışması selüloza göre daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşmekte olup, bu süreç genellikle 200-320°C sıcaklık aralığında gözlemlenmektedir. Biyokütleyle uygulanan termokimyasal işlemler sırasında hemiselüloz, selüloza kıyasla daha yüksek oranda uçucu bileşik açığa çıkarmaktadır (Özdemir, 2022).

Lignin

Lignin, odunun nitrik asit ve alkali çözeltileriyle reaksiyonu sonucunda 1838 yılında Anselme Payen tarafından keşfedilmiştir. Yapılan deneyler sonucunda, selüloz olarak adlandırılan çözünmeyen bir fraksiyonun yanında, çözünür bir fraksiyon daha elde edilmiş ve bu fraksiyon lignin olarak tanımlanmıştır. Ligninin temel yapısal birimi fenilpropan olarak adlandırılmakta olup, bu fenil-propan birimleri farklı şekillerde birbirine bağlanarak kompleks lignin yapısını oluşturmaktadır. Lignin, biyokütlede selüloz ve hemiselülozun ardından sonra en yaygın olarak bulunan üçüncü doğal biyopolimerdir (Ceylan, 2019).

Lignin, vasküler bitkilerin destek dokularında yer alan ve önemli yapısal malzemelerin oluşumunda görev alan kompleks yapılı bir organik polimerdir. Yüksek derecede polimerize olmuş yapısı sayesinde, özellikle odunsu bitkilerde yaygın bulunur. Bitkisel hücre duvarlarının yapısı ligninle emprenye edilerek güçlendirilir; bu süreç lignifikasyon olarak adlandırılır. Lignifikasyon, hücre duvarının mekanik dayanıklılığını ve sertliğini önemli ölçüde arttırarak bitkiye yapısal bütünlük kazandırır. Odunsu bitkilerin dik durabilmesi için bu süreç temel gerekliliktir (Rouhi vd., 2001)

Aromatik bir yapıya sahip olan lignin, biyokütlenin yaklaşık %18-35'ini oluşturmaktadır. Biyokütleyle uygulanan termal işlemler sırasında ligninin bozunması 280 °C civarında başlamakla birlikte, en yoğun bozunmanın gerçekleştiği sıcaklık aralığı genellikle 350-450 °C olarak bildirilmektedir. Biyolojik yapının türüne bağlı olarak bu bozunma 500 °C ye kadar devam edebilmektedir. Ligninin pirolizi sırasında, içerdiği eter ve karbon bağlarının kırılmasıyla fenolik bileşikler (fenoller) açığa çıkmaktadır (Glasser 1985).



Şekil 9. Lignin yapısı (Morf, 2001)

Aromatik yapısı sayesinde ligninden çok sayıda kimyasal ürün türetilmektedir. Özellikle yüksek molekül ağırlığına sahip lignin; karbon lifleri, polimer katkı maddeleri, yapıştırıcılar ve reçine üretiminde önemli bir hammadde olarak kullanılmaktadır (Silva vd., 2013)

Ekstraktif Maddeler

Biyokütleden nötr çözücüler yardımıyla uzaklaştırılabilen bileşenler ekstraktif maddeler olarak tanımlanmaktadır. Ekstraktifler; zambak, yağ, reçine, şeker, mum, nişasta, alkaloid ve tanen gibi oldukça çeşitli bileşiklerden oluşur. Bu maddelerin içerikleri, öz odun ve diri odun gibi farklı dokular arasında değişiklik gösterebilir. Ekstraktifler, bazı biyokütle türlerine özgü

karakteristik renk ve koku sağlamanın yanı sıra; böcek, mantar ve mikroorganizmalara karşı doğal dayanıklılığın artırılmasında da rol oynarlar (Vigouroux, 2001).

İnorganik Maddeler

Biyokütlerde yer alan inorganik fraksiyon, organik bileşenler yakıldıktan sonra geriye kalan kül formundaki maddeleri kapsamaktadır. Bu kısım; alkali metaller (Na, K), toprak alkali metaller (Mg, Ca), ağır metaller (Cd, Zn, As, Pb, Cu, Hg) ile birlikte S, Cl, N, P, Si ve Al gibi çeşitli elementleri içermektedir. Biyokütlenin depolanması ve taşınması sürecinde ortama karışan toprak, kum ve taş gibi yabancı maddeler de bu inorganik içeriğe dahil olabilir. Bu nedenle, inorganik bileşenlerin oranı %01,1 ile %12 arasında değişiklik gösterebilmektedir (Vigouroux, 2001).

Türkiye’de ve Dünyada Biyokütle Enerjisi

Yeryüzünde mevcut biyokütlenin yaklaşık %90’lık kısmı; ormanlardaki gövde, dal, yaprak gibi bitkisel materyaller ile bu ortamlarda yaşayan mikroorganizmalar ve hayvanlardan oluşmaktadır. Yapılan bazı tahminlere göre, dünya ormanlarının yıllık biyolojik üretimi yaklaşık 50×10^{19} ton seviyesindedir. Bu üretimin büyük kısmı; tarım arazileri, meralar, çayırlar, stepler, tundralar ve diğer bitkisel örtüler aracılığıyla fotosentez yoluyla elde edilmektedir. Bu yollarla üretilen toplam birincil biyokütle miktarı oldukça yüksektir (Karayılmazlar, 2011)

Avrupa Birliği (AB) ülkelerinde biyokütle enerjisi, önemli bir ticaret alanı haline gelmiştir. Bugün AB genelinde enerji üretiminin yaklaşık %2-3’ü biyokütleden sağlanmakta olup, bazı ülkelerde bu oran %10-22 aralığına kadar ulaşmaktadır. Örneğin, Finlandiya biyokütle kullanım oranında %22 ile dünya lideridir. Amerika Birleşik Devletleri (ABD), Kanada ve bazı AB ülkeleri ise 2050 yılına kadar toplam enerji ihtiyaçlarının %25-50’lik kısmını biyokütle enerjisinden karşılamayı hedeflemektedir. Bu doğrultuda ABD’de 100 milyon hektar, Kanada’da 40 milyon hektar ve AB ülkelerinde yaklaşık 20 milyon hektarlık alan, biyokütle amaçlı orman ve enerji bitkileri için tahsis edilmiştir (Karayılmazlar, 2011).

1991-1996 yılları arasında yapılan çeşitli araştırmalara göre, 2025 yılı itibarıyla küresel biyokütle potansiyelinin 1339 ila 3292 MTEP arasında olacağı tahmin edilmektedir. Bu tahminler, Dünya Enerji Konseyi’nin 1998 tarihli “Survey of Energy Resources” raporunda bildirilmiş olup, en düşük öngörü Dünya Enerji Konseyi’ne aittir. Aynı kuruluşun 2020 yılına yönelik raporlarında ise, yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarıyla karşılanabilecek enerji talebinin asgari %3-4’ünün, azami ise %8-12’sinin biyokütle ile karşılanabileceği belirtilmiştir. Mevcut senaryolara göre, modern biyokütle kaynaklarından sağlanacak enerji miktarı ;

jeotermal enerjinin 6,4 katı, rüzgar enerjisinin 2,6-3 katı ve güneş enerjisinin 1,6-2,2 katı düzeyinde olabilecektir. Bu veriler, modern biyokütlenin enerji üretimindeki en yüksek paya sahip kaynaklardan biri olacağını göstermektedir (Karayılmazlar, 2011)

Türkiye’de faaliyet gösteren biyogaz, biyokütle, atık ısı ve pirolitik yağ enerji santrallerinin toplam kurulu gücü 2414 MW’tır. 2021 yılı verilerine göre, söz konusu santraller aracılığıyla toplam 7.371.770.000 kilovatsaat elektrik enerjisi üretilmiştir (Anonim, 2025f)

2021 yılında dünya genelinde biyoenerji üretimi %6 artarak 646 TWh seviyesine ulaşmıştır. Bu kapsamda, biyoenerji üretimi 2015 yılından itibaren küresel elektrik talebine paralel olarak artış göstermiş ve toplam küresel elektrik üretiminin yaklaşık %2 sini karşılamaya devam etmiştir. Diğer yenilenebilir enerji kaynaklarında olduğu gibi biyoenerji üretiminde de Asya (%43) ve Avrupa (%31) en yüksek paya sahip bölgelerdir. Küresel ölçekte biyoenerji üretiminde %23’lük payıyla Çin, Japonya hariç diğer ülkelerin önünde yer almakta ve açık ara lider konumdadır. Çin, 2015’ten itibaren üretimini 3 katına çıkarmış ve küresel büyümenin üçte ikisinden fazlasını sağlamıştır. Japonya ise yalnızca 2021 yılında %29 oranında üretim artışıyla İngiltere’yi geride bırakarak dünyanın beşinci büyük biyoenerji üreticisi olmuştur.

ABD, Almanya ve Brezilya gibi büyük üretici ülkelerde ise 2015-2021 arasında dikkate değer bir büyüme gözlemlenmemiştir. Türkiye, küresel üretim içinde %1’lik bir paya sahipken, elektrik üretiminin %23’ünü biyoenerjiden karşılamakta ve bu alanda önde gelen ülkelerden biri konumundadır. Danimarka, elektrik üretiminin %19’unu biyoenerjiden sağlayarak başı çekerken, onu %16 ile Finlandiya ve % 14 ile Guatemala izlemektedir (Global Electricity Review, 2022)

Türkiye’nin biyokütle potansiyeli Tablo 9’da da görülebileceği üzere oldukça yüksektir. Biyokütle Enerji Potansiyeli Atlası (BEPA) verilerine göre, Türkiye’deki atıkların toplam ekonomik enerji değeri yaklaşık olarak 34.002.549 TEP / yıl (Ton Eşdeğer Petrol) düzeyindedir. Günümüzde enerji üretiminde yoğun olarak kullanılan fosil yakıtların tedariki konusunda dışa bağımlı olan Türkiye açısından, bu bağımlılığı azaltma hedefinde biyokütle kaynakları stratejik bir rol üstlenmektedir (Enerji İşleri Genel Müdürlüğü 2025).

Tablo 9. Türkiye'nin Biyokütle Enerji Potansiyeli Dağılımı (Enerji İşleri Genel Müdürlüğü 2025)

Biyokütle Kaynakları	Miktar	Birim
Hayvan Sayısı	422.832.374	Adet
Hayvansal Atık Miktarı	193.878.079	ton/yıl
Hayvansal Atıkların Teorik Enerji Eşdeğeri	4.385.371	TEP/yıl
Hayvansal Atıkların Ekonomik Enerji Eşdeğeri	1.084.506	TEP/yıl
Bitkisel Üretim Miktarı	171.399.002	ton/yıl
Bitkisel Atık Miktarı	62.206.754	ton/yıl
Bitkisel Atıkların Teorik Enerji Eşdeğeri	25.384.268	TEP/yıl
Bitkisel Atıkların Ekonomik Enerji Eşdeğeri	1.462.159	TEP/yıl
Belediye Atıkları Miktarı	32.170.975	ton/yıl
Belediye Atıklarının Teorik Enerji Eşdeğeri	3.373.011	TEP/yıl
Orman Varlığı Artıkları	3.914.904	ster/yıl
Orman Artıkları Enerji Eşdeğeri	859.899	TEP/yıl
Atıkların Toplam Enerji Eşdeğeri	34.002.549	TEP/yıl

Biyokütle Uygulanan Dönüşüm Prosesleri

Enerji elde etmek amacıyla biyokütle kaynaklarına çeşitli dönüşüm teknikleri uygulanmaktadır. Bu yöntemler genel olarak fiziksel, biyokimyasal ve termokimyasal dönüşümler şeklinde sınıflandırılmaktadır (Sever, 1998).

Biyokütle dönüşüm süreçlerinin temel hedefi, biyokütlenin düşük enerji yoğunluğu, hacimce düşük yoğunluk, yüksek nem oranı ve taşıma sırasında ortaya çıkan yüksek maliyet gibi olumsuzlukları ortadan kaldırmaktır. Bu sayede biyokütle, kimyasal madde ve yakıt üretimi açısından daha verimli ve kullanılabilir bir forma dönüştürülmüş olur (Koç,2019)

Fiziksel Dönüşüm Prosesleri

Biyolojik yapıya sahip kütleler üzerinde uygulanan boyut küçültme (kırama ve öğütme), ekstraksiyon, süzme yoğunlaştırma ve briketleme gibi fiziksel işlemler, biyokütlenin doğrudan enerji kaynağı olarak kullanılmadan önce gerçekleştirilen ön hazırlık aşamalarıdır (Sever, 1998).

Biyokimyasal Dönüşüm Prosesleri

Biyokimyasal dönüşümler aerobik ve anaerobik fermentasyon, biyofotoliz ve enzimatik tepkimeler şeklinde sınıflandırılabilir. Anaerobik fermentasyon, ısı ayrışma, sentetik yakıt

üretimi ve doğrudan yakma (ısı ve elektrik enerjisi üretimi) en yaygın tercih edilen yöntemler arasında bulunmaktadır (McKendry 2002b).

Biyokimyasal dönüşüm biyokütlenin mikroorganizmalar ya da enzimler yardımıyla parçalanarak biyogaz, biyodizel, HVO/HEFA, Fischer- Trompsch yakıtları, biyoetanol, biyohidrojen gibi yakıtların üretilmesini sağlayan bir işlemdir (Basu 2010, TÜBA, 2022).

Termokimyasal Dönüşüm Prosesleri

Biyokütleyle uygulanan ısı (termo) dönüşüm yöntemleri; doğrudan yakma, gazlaştırma, sıvılaştırma ve piroliz olmak üzere dört temel gruba ayrılır (McKendry 2002b).

Termokimyasal dönüşüm teknikleri, biyokütleyle en sık uygulanan yöntemler arasında yer alır. Biyokütlenin bir enerji kaynağı olarak değerlendirilebilmesi için doğrudan yakma (yanma), piroliz, karbonizasyon, gazlaştırma ve sıvılaştırma işlemlerinden biri kullanılabilir. Katı biyoyakıt (pellet, briket, biyokömür), gaz biyoyakıt (biyogaz, sentez gazı, biyometan vb.) gibi yakıtların üretilmesini sağlayan bir işlemdir (McKendry, 2002, TÜBA, 2022).

Doğrudan Yakma (Yanma)

Doğrudan yakma, diğer adıyla yanma, biyokütlenin açık hava ortamında yakılarak içerisindeki kimyasal enerjinin ısı enerjisine dönüştürülmesini sağlayan temel bir yöntemdir. Bu işlem sırasında soba, ocak, fırın gibi evsel araçların yanı sıra endüstriyel buhar kazanları, buhar türbinleri ve benzeri ekipmanlar kullanılmaktadır (McKendry, 2002b).

Biyokütlenin doğrudan yakılması, özellikle evlerde ısınma amacıyla uzun yıllardır kullanılan geleneksel bir yöntemdir. Örneğin odun bu yöntemle genellikle düşük verimle (%10 civarında) enerjiye dönüştürülür. Bununla birlikte , bu süreç yüksek oradan is ve toz gibi zararlı emisyonların ortaya çıkmasına da sebebiyet vermektedir (Ertaş, 2010).

Elektrik üretiminde biyokütleden yararlanmak amacıyla büyük ölçekli yakma tesisleri dünya genelinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu tesislerde kapasiteye bağlı olarak yaklaşık 100-3000 MW arasında enerji üretimi gerçekleştirilebilmektedir (McKendry, 2002b; akt. Ertaş, 2010).

Doğrudan yakma, biyokütleden ısı elde etmek için kullanılan en basit yöntemlerden biridir. Ancak bu yöntemin etkili olabilmesi için biyokütlenin öncelikle fiziksel ön işlemlere tabii tutulması (küçük parçalara ayırma-öğütme-kurutma-briketleme vb.) gerekir. Biyokütlenin genellikle yüksek nem içeriğine sahip olması, yakma işleminin verimli gerçekleşebilmesi için kurutma ihtiyacını doğurur (Yaman vd., 2001)

Gazlaştırma

Gazlaştırma, termokimyasal dönüşüm yöntemlerinden biri olup biyokütlenin çok az miktarda oksijenle veya tamamen oksijensiz ortamda ısıtılması sonucu düşük enerjili gaz haline dönüşmesi işlemidir ve yüzyıllardır ticari amaçlarla kullanılmaktadır. Bu yöntemde biyokütle, 800-900°C arasında parçalanarak yanıcı bir gaz karışımı elde edilir. Bu işlem sonucunda açığa çıkan gaz karışımına “sentez gazı” adı verilir. Gaz karışımı; karbonmonoksit, karbondioksit, metan, hidrojen, su buharı ve azot gibi bileşenlerle beraber kömür kalıntıları, kül ve katran gibi yan ürünleri de içerebilir. Açığa çıkan gaz uygun şekilde arıtılma işlemine tabii tutulduktan sonra kazan, motor ve türbinler de ısı ve enerji üretimi amacıyla kullanılmaktadır (Yılmaz, 2015; McKendry 2002b)

Gazlaştırma işlemi aşağıda belirtilen ve birbirini takip eden adımlardan oluşur (Bridgwater, 2003);

- ✓ İlk olarak biyokütlerde bulunan nem, kurutma işlemi ile uzaklaştırılır
- ✓ Ardından katı, sıvı ve gaz ürünlerinin elde edilmesi için piroliz işlemi gerçekleştirilir
- ✓ Son olarak piroliz sonucu açığa çıkan katı (char), sıvı ve gaz ürünler gazlaştırılır ya da kısmi okside edilir.

Gazın depolanması ve taşınması oldukça yüksek maliyet gerektirdiğinden dolayı, genellikle üretildiği an kullanılmasını tercih ettirir. Gazlaştırıcılarda sıcak gazın türbin ve buhar kazanı için verimliliği yaklaşık olarak %95-97 seviyelerinde soğuk gaz için ise %85 seviyelerindedir (Bridgwater, 2003).

Tablo 10. Biyokütlenin Enerjiye Dönüştürülmesinde Kullanılan Doğrudan Yakma ve Gazlaştırma Teknolojileri Arasındaki Teknik ve Çevresel Farklılıklar (Tolay, 2021)

Gazlaştırma	Doğrudan Yakma (Yanma)
Ortaya çıkan gazlar yasal sınırın altında kalmaktadır	Yüksek miktarda sera gazı ve zararlı kirleticiler (dioksinler, furanlar) vb. üretmektedir.
Kükürt H ₂ S formuna çevrilmektedir	Kükürt SO ₂ formuna çevrilmektedir.
Kükürt yakalama yöntemi olarak fiziksel ya da kimyasal çözücülerle emilim sağlanmaktadır.	Kükürt yakalama yöntemi olarak baca gazı temizleyicileri ve kireçtaşı enjeksiyonu tercih edilmektedir.
NH ₃ , N ₂ ye çevrilerek NO _x oluşumu minimuma indirilir.	NO _x oluşumu daha belirgindir
Karbon, CO içindeki sentetik gaz (syngas) haline dönüştürülür	Karbon, CO ₂ e dönüştürülür
CO ₂ yanma öncesi saflaştırılır	CO ₂ genellikle son yanma sonrası saflaştırılır
Katı atık ve biyokütle atığın yüksek enerjili bir yakıtı dönüştürülmesi	Tüm biyokütle ısıya çevrilir
Belli miktarda su gerektirir	Daha fazla su gerektirir
İlk yatırım maliyeti yüksek, uzun vadede daha verimli	İlk yatırım maliyeti düşük, uzun vadede verimi düşük

Sıvılaştırma

Sıvılaştırma, genellikle 10-25 MPa basınç aralığında ve 250-400 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirilen bir ısıl dönüşüm yöntemidir. Bu yöntemin ön plana çıkan özelliği özellikle biyokütlenin doğrudan sıvı yakıta dönüştürülebilmesi ve oluşan bu yakıtın yüksek verimle üretilmesidir (Özdemir, 2022).

Sıvılaştırma tekniklerinin temel ortak yönü, yüksek sıcaklık ve basınç koşullarında hidrojen ya da sentez gazı atmosferinde işlemin gerçekleştirilmesidir. Bu işlem sonucunda elde edilen düşük molekül ağırlıklı bileşikler, petrokimya alanında farklı kimyasal maddelerin sentezlerinde değerlendirilir (Alma vd., 1995, akt. Ertaş, 2010).

Lignoselüloz ve selüloz içeren atıkların sıvılaştırılması proseslerinde çözücü olarak su, alkol, parafin, aseton ve çeşitli yağ fraksiyonları kullanılmaktadır. Bu işlemler genellikle sabit (statik) yataklı ya da akışkan yataklı reaktörlerde gerçekleştirilir. Sürece katkı sağlamak amacıyla Na_2CO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ve Raney- Ni gibi katalizörlerin kullanımı da denenmiştir (Alma, 1996 ; akt. Ertaş, 2010).

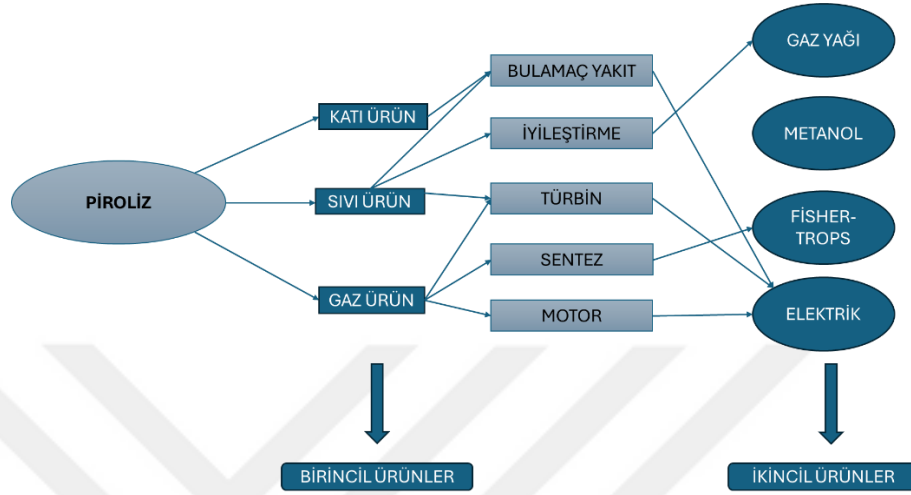
Sıvılaştırma işlemi, yüksek basınç koşulları ve hidrojen atmosferi gibi özel gerekliliklere sahip olması nedeniyle diğer biyokütle dönüşüm yöntemlerine göre daha az tercih edilen bir yöntemdir (McKendry 2002b).

Piroliz

Piroliz, biyokütlenin havasız (oksijensiz) ortamda ısıtılarak termal bozunmaya uğraması sonucu yapısal bileşenlerinin parçalanması sürecidir. Bu süreçte organik maddeler kimyasal bağlarının kırılmasıyla küçük moleküllere ayrışır (Bridgwater, 2001).

Piroliz, biyokütle ya da polimer gibi organik malzemelerin, sürekli azot akışı sağlanan havasız (oksijensiz) ortamda, 300-650°C sıcaklık aralığında belirli bir süre kalmasıyla gerçekleşen termokimyasal bir ayrışma sürecidir. Bu süreçte büyük ve karmaşık hidrokarbon yapıları kısmen daha küçük ve basit bileşenlere ayrılarak üç temel ürüne dönüştürülür bunlar gaz, sıvı ve pirolitik kömürdür. Sıvı ürünler genellikle biyoyağ olarak tanımlanmakta ve ağır hidrokarbon bileşenleri ve su içerir. Bu ürünlerin oranları; işletme sıcaklığı, ısıtma hızı ve buharlaşma süresi gibi parametrelere bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. Özellikle ısıtma hızı ve kısa buhar tutma süreleri, sıvı ürün elde etmek için tercih edilen koşullardır. Piroliz işlemi; piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı, parçacık boyutu, kullanılan reaktör tipi, basınç , reaksiyon süresi ve kullanılan katalizör gibi çok sayıda değişkenin kontrolüyle, amaçlanan katı, sıvı ya da gaz ürünlere göre optimize edilebilir (Basu, 2010; akt. TÜBA, 2022).

Biyokütle bileşenlerinin (selüloz, hemiselüloz, lignin) termal kararlılıkları birbirinden farklılık göstermektedir. En az termal kararlılığa sahip olan polimer hemiselülozdur ve 200-300 °C sıcaklık aralığında bozunur. Selüloz, 300-400 °C sıcaklık aralığında daha yüksek bir termal kararlılık sergilerken; lignin, 250-500 °C arasında geniş bir sıcaklık aralığında bozunarak orta derecede bir termal kararlılık gösterir (de Wild vd., 2011).



Şekil 10. Piroliz sonucu oluşan ürünler (Bridgwater and Cottom 1992)

Piroliz Yöntemleri

Piroliz sürecinde sıvı/katı ürün oranı, uygulanan sıcaklık, ısıtma hızı ve malzemenin ne kadar süre o sıcaklıkta tutulduğuna göre değişkenlik gösterir. Düşük sıcaklık ve daha uzun bekleme süreli işlemlerde genellikle katı ürün verimliliği artarken; sıcaklık yükseldikçe ve işlem süresi kısaldıkça gaz ürün miktarı çoğalır. Sıvı ürün verimini artırmak için ise uygun bir sıcaklık aralığı belirlenip bekletme süresi de buna göre ayarlanmalıdır. Özellikle yüksek sıcaklıkta kısa sürede tamamlanan piroliz işlemleri, hem sıvı hem de gaz ürünlerde artış sağlarken , katı ürün miktarında azalma görülebilir. Bakıldığında her koşulda üç farklı ürün elde edebilmek mümkün olup, sıcaklık, ısıtma hızı ve işlem süresi gibi parametreler doğrultusunda bu ürünlerin oran ve verimleri değiştirilebilmektedir (Mohan vd., 2006)

Tablo 11. Bazı Piroliz Teknolojileri ve Proses Şartları (Bridgwater 1990; Basu, 2010)

Piroliz Teknolojisi	Reaksiyon Süresi	Isıtma Hızı (°C / dk)	Sıcaklık (°C)	Ürünler
Torefikasyon	10-60 dk.	Çok düşük	280	Torefiye Biyokütle
Karbonizasyon	Günlerce	Çok düşük	>400	Kömür
Geleneksel (Yavaş)	5-30 dk.	Düşük	550-600	Biyoyağ, Kömür, Gaz
Hızlı	0.5-5 sn	Çok Yüksek	500-650	Biyoyağ, Kömür, Gaz
Flash				
*Sıvı	<1 sn	Yüksek	<650	Biyo-yakıt
*Gaz	<1 sn	Yüksek	>650	Kimyasal, gaz
Ultra Hızlı	<0.5 sn	Çok Yüksek	1000	Kimyasallar, Gaz
Vakum	2-30 sn	Orta	400	Biyo-yag
Hidropiroliz	<10 sn	Yüksek	<500	Biyo-yag
Methanopiroliz	<10 sn	Yüksek	<700	Kimyasallar

Karbonizasyon

Karbonizasyon; organik maddelerin (odun, turba, maden kömürü vb.) oksijensiz bir ortamda yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılması sonucu uçucu bileşenlerin ortamdan ayrılması ve karbon içeriği zengin katı bir ürün elde edilmesi işlemidir (Taşdoğan, 2022).

Karbonizasyon sürecinde, biyokütle gibi hammaddeler oksijen bulunmayan ya da düşük oksijen içeren bir ortamda ısıtıldığında; karbon açısından zengin kömür, biyo-yag ve hidrokarbon içeriği yüksek gaz karışımları elde edilebilmektedir (Demirbaş, 2001).

Karbonizasyon işleminde 170 °C’ de suyun buharlaşması tamamlandıktan sonra, 180 °C’nin üzerindeki sıcaklıklarda odunun polimere yapıları parçalanmaya başlar. 200- 350 °C aralığında metanol, katran, CO, su ve asetik asit gibi bileşenlerin açığa çıktığı ekzotermik reaksiyonlar gerçekleşir. 500 °C ye ulaşıldığında ise yüksek sıcaklık etkisiyle dehidrasyon reaksiyonları görülmeye başlanır. Odun kömürü verimi, kuru odun baz alındığında %28-38 arasında değişmektedir. Bu verim, odunun türüne ve karbonizasyon işleminin sonlandığı sıcaklığa bağlı olarak farklılık gösterebilir. Karbonizasyon süreci sonunda elde edilen gaz karışımı; yaklaşık %50 CO₂, %35 CO, %10 CH₄ ve %5 oranında diğer hidrokarbonlar ile H₂ içerir. Odun kömürünün ısı değeri yaklaşık 30 MJ/kg, oluşan gaz karışımının enerji değeri 8,9 MJ/m³’tür. Ayrıca, odunun karbonlaştırılması sırasında sıvı ürün olarak sulu faz ve katran da elde edilir (Tophancioğlu, 2009).

Geleneksel (yavaş) Piroliz

Biyokütlenin düşük sıcaklıklarda ısıtılması durumunda, oluşan gaz ve katı ürünlerin ayrışma süresi uzar ve bu işlem geleneksel (yavaş) piroliz olarak adlandırılır. Uygulanan sisteme bağlı olarak, ısıtma hızı saniyede 0,1 ve 2 °C aralığında değişmekte olup, piroliz işlemi yaklaşık 500 °C civarındadır. Gaz ürünlerin alıkonma süreleri , biyokütlenin yapısına göre 5 saniyeden başlayıp dakikalar hatta günlere kadar uzayabilir (Demirbaş, 2001 (42))

Geleneksel (yavaş) piroliz de katı, sıvı ve gaz ürün miktarı genellikle benzer miktarda elde edilir. Gaz ürünlerin elde edilmesi için genellikle 650 ° C üzeri sıcaklıklar kullanılırken, sıvı ürün elde etmek için daha düşük sıcaklıklar kullanılmaktadır (Tophanecioğlu, 2009).

Geleneksel (yavaş) piroliz tekniği maliyeti düşük ve oldukça verimli bir tekniktir. Bu işlem sonucunda katı, sıvı, gaz fazında çeşitli ürünler elde edilmektedir. Bu yöntem özellikle yüksek oranlı katı ürün elde etmek amacıyla sıkça kullanılmaktadır (Ertaş, 2010).

Geleneksel piroliz işlemi sırasında temel olarak katran ve katı kalıntı (char) gibi ürünler oluşur. İlk tepkime gerçekleştikten sonra, ortam koşullarına da bağlı olarak yeniden polimerizasyon ya da birleşme reaksiyonlarının oluşumuna olanak tanınır (Tophanecioğlu, 2009).

Hızlı Piroliz

Hızlı piroliz yönteminde temel amaç, sıvı ürünler ya da biyo-yağ veriminin en üst düzeye çıkarılmasıdır. Bu işlemde biyokütle, piroliz sıcaklığına ulaşmaya dek hızlı bir şekilde ısıtılır. Isıtma hızı saniyede 1000-10.000 °C/s gibi yüksek değerlere ulaşabilir. Ancak elde edilmesi istenilen ürün biyo-yağ olduğunda, uygulanan maksimum sıcaklık 650 °C'yi geçmemelidir. Öte yandan, amaç gaz üretimiye, sıcaklık 1000 °C'ye ya da daha üzerine kadar çıkarılabilir (Kaygusuz, 2020)

Sıvı ürün elde etmeye yönelik olarak geliştirilen hızlı piroliz, gelişmiş bir piroliz yöntemidir. Bu yöntemin etkili olabilmesi için, besleme materyali olarak kullanılacak biyokütleyle boyut küçültme işlemi uygulanması, yüksek sıcaklık koşullarının sağlanması ve elde edilen piroliz buharının hızlı biçimde yoğunlaştırılması gerekir. Bu işlemlerin sağlanması durumunda, kimyasal reaksiyon süresi oldukça kısalmır. Hızlı piroliz sürecinde temel ürün olarak sıvı faz elde edilirken, bu sürecin yan ürünleri arasında katı kalıntılar ve gaz ürünleri de yer alır. Kuru bazda değerlendirildiğinde, sıvı ürün verimi yaklaşık %70-80'e kadar ulaşabilmektedir (Bridgwater, 2003). Elde edilen bu bulgular, gelecekte biyokütlenin fosil yakıtlara alternatif bir enerji kaynağı oluşturabileceğine işaret etmektedir.

Hızlı piroliz sürecinde sıvı ürün veriminin artırılabilmesi amacıyla farklı reaktör sistemlerinden faydalanılmaktadır. Bu kapsamda, akışkan yatak, girdap tipi, vakum destekli, taşıyıcı etkili ve kabarcıklı yatak gibi çeşitli reaktör kullanılmıştır. Ancak literatürde en yaygın tercih edilen sistemler, akışkan yataklı ve kabarcıklı reaktörlerdir (Özdemir, 2022).

Yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen hızlı piroliz sürecinde, biyokütle akışkan yataklı reaktörlerde kısa sürede gaz haline dönüştürülür. Oluşan gaz, reaksiyon sisteminden hızla uzaklaştırılır ve soğutulur. Soğuyan gaz yoğunlaşarak katranımsı bir sıvı oluşturur. Bu sıvı, fenol ve furfural türevlerince zengindir. Hızlı piroliz yöntemiyle biyokütle, yüksek sıcaklıklarda ve akışkan yataklı reaktörlerde kısa sürede gazlaştırılır. Ortaya çıkan gaz, sistemden hızla uzaklaştırılarak yoğunlaştırılır. Yoğuşma işlemi sonucunda içinde katran bileşenleri bulunan sıvı bir ürün oluşur. Bu ürün fenol ve furfural türevleri bakımından oldukça zengindir (YEKARUM, 2010)

Flash (ani) Piroliz

Flash (ani) piroliz yöntemi, biyokütlenin oksijen içermeyen havasız bir ortamda, 450-600 ° C gibi nispeten düşük sıcaklıklara çok kısa sürede ısıtılması esasına dayanır. Bu süreçte oluşan, yoğunlaşabilir veya yoğunlaşmayan gaz fazındaki ürünler, piroliz reaktöründe 30-1500 ms (milisaniye) gibi çok kısa sürelerde tutulur (Bridgwater, 1999) Soğutma işleminin ardından yoğunlaşan buhar, yaygın olarak “biyo-yağ” adı verilen sıvı yakıt formuna dönüşür. Bu teknik, kömür oluşumunu minimize ederken, sıvı ürün verimini artırır. Flash piroliz de sıvı ürün (biyo-yağ) verimi, toplam piroliz çıktısının yaklaşık %70-75’ine karşılık gelmektedir (Tophanecioğlu, 2009).

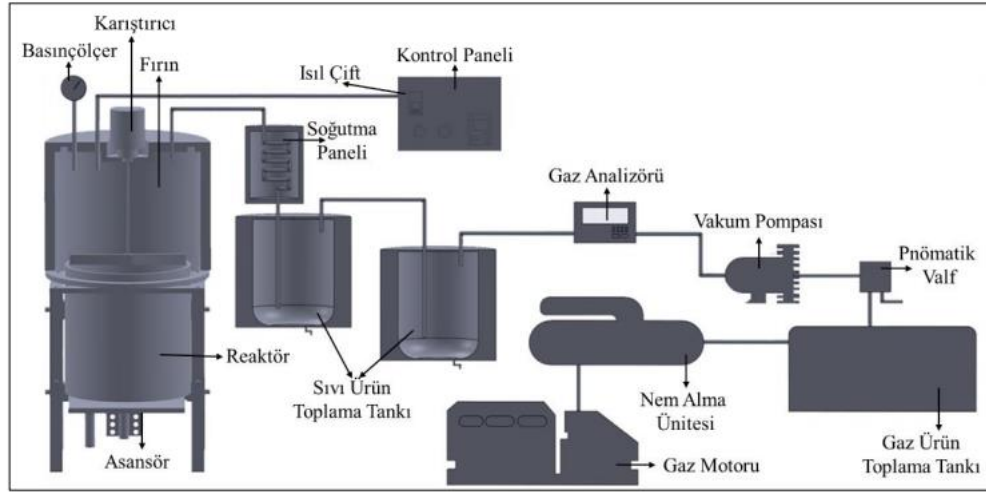
Vakum Piroliz

Vakum piroliz; sıvı ürün elde etmeye yönelik olarak kullanılan ve yaklaşık %60 oranında verim sağlayan bir yöntemdir. Bu yöntemde, tıpkı hızlı pirolizde olduğu gibi piroliz buharının sistemden ayrıştırılması kısa sürede gerçekleştirilir. Ancak katı fazın ısıtma hızı düşük olduğundan, piroliz ürünlerinin ortamda kalma süreleri diğer yöntemlere kıyasla oldukça uzundur (Bridgwater vd. 2002).

Vakum pirolizinde oluşan birincil ürünler, sistemden hızla uzaklaştırılarak ya da doğrudan gaz fazına yönlendirilerek daha ileri düzey reaksiyonların oluşmasının önüne geçilmiş olur (Tophanecioğlu, 2009).

Vakum piroliz reaktörleri, düşük ısı ve kütle transferi, büyük ölçekli ekipman ihtiyacı ve yüksek düzeyde sermaye gerekliliği gibi bazı sınırlamaları bulunmaktadır (Şekil 11). Vakum piroliz reaktörlerinde hızlı piroliz koşullarını sağlamak, hem biyokütle hem de elde edilen

ürünler için özel giriş ve çıkış sistem tasarımı gerektirmektedir. Bu sistemlerde piroliz buharının ortamda ne kadar süre kalacağı çok hassas bir şekilde kontrol edilebilir ve bu sayede biyoyağın istenmeyen ikincil ayrışmalara uğraması önlenmiş olur. Düşük basınç altında gerçekleşen hızlı buharlaşma piroliz sıcaklığını düşürerek , enerji ihtiyacını azaltma avantajı sunar. Ancak bu tip reaktörlerin tasarımı, özellikle vakum pompasının kirlenme riskleri göz önüne alındığında, yapısal olarak karmaşık olabilir (Erdoğan, 2018).



Şekil 11. Vakum piroliz ünitesi tasarımı (Erdoğan, 2018)

Piroliz Sonucu Elde Edilen Ürünler

Piroliz süreci sırasında biyokütle, oksijensiz bir ortamda termal bozunmaya uğrayarak üç temel ürün grubuna ayrılmaktadır. Bu ürünlerden ilki katı ürün olup genellikle kömür benzeri karbon içeriği yüksek maddelerden oluşan biyoçardır. İkincisi, içinde katran, çeşitli hidrokarbonlar ve su barındıran sıvı ürün olan biyoyağdır. Gaz ürün ise, yoğunlaşmamış gaz (karbondioksit, karbonmonoksit, asetilen, etilen, etan, benzen vb.) olarak adlandırılır (Erdoğan, 2018).

Katı Ürün (Char)

Piroliz işlemi sonucunda oluşan katı ürün, gözenekli yapısı sayesinde aktif karbon benzeri özellikler sergileyerek çeşitli alanlarda değerlendirilebilmektedir. ‘Odun kömürü’ ya da ‘char’ olarak adlandırılan bu katı ürün; hem inorganik bileşenleri hem de dönüşüme uğramamış karbonca zengin organik maddeleri içermektedir. Elde edilen katı ürünler; adsorban olarak, evsel ısınma sistemlerinde, metalurji süreçlerinde ve çeşitli kimyasal üretimlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Karaosmanoğlu vd., 1999)

Biyocha, biyokütle içerisindeki bileşenlerin kısmen ya da tamamen ayrıştırılması sonucunda oluşan, dönüşmemiş organik maddeleri, karbon içerikli kalıntıları ve belirli bir

mineral fraksiyonunu bünyesinde barındıran katı bir üründür. Biyoçarın fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikleri; kullanılan hammadde türü ile piroliz işleminin sıcaklığı, süresi ve uygulama yöntemine bağlı olarak değişkenlik gösterebilir. Düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilen yavaş piroliz süreci, biyoyağ verimini azaltırken biyoçar üretimini artırmakta ve böylece daha yüksek verimle katı ürün elde edilmesine katkı sağlamaktadır.

Biyoçar; toprak iyileştirme, atık yönetimi, enerji verimliliği ve iklim değişikliğiyle mücadele gibi çevresel uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. İçerisinde bulunan yüksek düzeydeki organik karbon sayesinde, toprağın fizikokimyasal ve biyolojik özelliklerini geliştirerek toprak düzenleyici işlev görmektedir. Ayrıca biyoçarın toğrağa uygulanması, karbondioksit emisyonlarının azaltılmasına katkı sağlayarak iklim değişikliğiyle mücadele de önemli bir rol oynamaktadır.

Sıvı Ürün

Piroliz işlemi sonucu elde edilen sıvı ürün, su ve çeşitli organik bileşiklerden oluşan homojen bir karışımdır. Tablo 12. de, bu sıvı ürün ile fosil kaynaklı yakıtların bazı yanma özellikleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Elde edilen sıvı ürün; bir yandan suda çözünebilen düşük moleküllü bileşenleri içerirken, diğer yandan suda çözünmeyen ve yakıt özelliği taşıyan daha yüksek moleküler yapıları bileşiklerden de oluşmaktadır (Ertaş, 2010).

Tablo 12. Piroliz Sıvı Ürünün ve Bazı Fosil Kaynaklı Yakıtların Yanma Özelliklerinin Karşılaştırılması (Bridgwater vd., 2002)

Özellikler	Piroliz Sıvı Ürün	Dizel	Ağır Fuel-Oil
Yoğunluk (kg/m ³ , 15 °C)	1220	854	963
Viskozite (cSt, 50 °C)	13	2,50	351
Parlama Noktası (°C)	66	70	100
Akma Noktası (°C)	-27	-20	21
Kül (%)	0,13	<0,01	0,03
Kükürt (%)	0	0,15	2,50
Su(%)	20,5	0,1	0,1
Alt Isıl Değer (MJ/kg)	17,5	42,9	40,7
Ph	3	-	-
Elementel Bileşim			
Karbon (C)	48,5	86,3	86,1
Hidrojen (H)	6,4	12,8	11,8
Oksijen (O)	42,5	-	-
Kükürt (S)	-	0,9	2,1

Piroliz işlemi sonucunda elde edilen sıvı ürün, genellikle biyo-yağ olarak adlandırılmaktadır. Yaklaşık %20 oranında su içerebilen bu sıvı aynı zamanda katran sıvısı olarak da adlandırılmaktadır. Özellikle hızlı piroliz koşullarında, biyokütle de bulunan selüloz, hemiselüloz ve lignin bileşenlerinin parçalanmasıyla yüksek verimde biyo-yağ üretimi mümkündür. Bu süreçte biyokütle yüksek sıcaklıklara maruz bırakıldıktan sonra hızlı bir şekilde soğutulur ve biyoyağ elde edilir. Hızlı soğutma işlemi, oluşan ürünün diğer moleküllerle reaksiyona girerek bozulmasını, parçalanmasını ya da istenmeyen kimyasal değişimlere uğramasını engellediği için önemli bir işlemdir (Basu, 2010).

Biyoyağın rengi, üretim koşullarına bağlı olarak koyu kırmızıdan kahverengiye, koyu yeşilden siyaha kadar farklı tonlarda olabilmektedir. Bu renk farklılıkları; kullanılan hammadde, uygulanan hızlı piroliz yöntemi ve yapısındaki mikrokarbon gibi kimyasal bileşenlerin varlığına göre değişiklik gösterir. Örneğin; sıcak buharla yapılan filtreleme ve kömür oluşumunun engellenmesi durumunda, biyoyağ daha şeffaf ve kırmızımsı-kahverengi bir görünüme sahip olabilir. Öte yandan, biyoyağın içerisindeki azot miktarının yüksek olması, sıvının koyu yeşil bir renkte olmasına neden olabilir (Bridgwater, 2015).

Piroliz işlemiyle elde edilen sıvı ürün (biyoyağ), karakteristik olarak oldukça keskin ve belirgin bir kokuya sahiptir. Bu kokunun oluşmasında, düşük moleküler ağırlığa sahip aldehit ve asitlerin önemli bir rolü vardır. Sıvı ürün; formaldehit ve asetik asit gibi bileşiklerin yanı sıra, yüksek molekül ağırlıklı fenoller, şekerler ve oligosakkaritler gibi birçok karmaşık yapıyı da bünyesinde barındırmaktadır (Bridgwater, 2003)

Gaz Ürün

Biyokütlenin pirolizi sonucunda elde edilen gaz ürün karbonmonoksit, karbondioksit, hidrojen, metan ve düşük oranlarda etilen ve etan gibi hidrokarbon bileşenlerini içermektedir. Elde edilen bu gaz karışımı, genellikle 15-22 MJ/m³ arasında değişen yüksek bir ısı değere sahiptir. Biyokütle yapısında genellikle kükürt bulunmadığından dolayı, piroliz işlemi sırasında çevreye zarar veren kükürt oksit gibi emisyonlar açığa çıkmaz (Li vd., 2007)

Elde edilen gaz ürününün sahip olduğu ısı değeri, biyokütle piroliz sistemlerinde ya da biyoyakıt üretimi yapan biyorafineri tesislerinde doğrudan yakıt olarak kullanılabilir. Bunun yanı sıra, gazlaştırma süreçlerinde hammaddenin kurutulmasında, enerji santrallerinde, yakıt hücrelerinde ya da gazla çalışan motor sistemlerinde de etkin bir enerji kaynağı olarak değerlendirilebilir (Bridgwater vd., 1991)

Piroliz işlemi sırasında, yoğunlaşabilir buharlara ek olarak düşük moleküler ağırlığa sahip ve yoğunlaşmayan gazlar da oluşmaktadır. Eğer bu buharlara ikincil çatlama işlemi

uygulanırsa, birincil gaz ile karşılaştırıldığında daha yüksek ısınma değerine sahip daha fazla yoğunlaşmayan bileşikler elde edilebilir. Piroliz gazı genellikle azot, hidrojen, karbonmonoksit, karbondioksit ve metan gibi bileşenleri içerir. Bu gazların bileşim oranları; biyokütlenin türüne ve uygulanan reaktör parametrelerine bağlı olarak değişkenlik gösterir. Piroliz gazı, yüksek ısı değeri sayesinde gaz türbinlerinde, içten yanmalı motorlarda ve yemek pişirmeye yönelik ocaklarda yakıt olarak değerlendirilebilmektedir (Erdoğan, 2018)

Pirolizi Etkileyen Parametreler

Piroliz sürecinin verimliliği ve elde edilen ürünlerin özellikleri, bir dizi işlem parametresine bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. Bu parametreler arasında; hammadde türü, işlem sıcaklığı, ısıtma hızı, biyokütlenin parçacık büyüklüğü, reaksiyon ortamının yapısı (sürükleyici gaz akışı etkisi), reaksiyon süresi (alıkonma süresi), sistemin basınç koşulları, kullanılan reaktörün tipi ve varsa sürece dahil edilen katalizörler yer almaktadır (Bridgwater, 1999). Bu değişkenler, piroliz sırasında oluşan katı, sıvı ve gaz ürünlerin miktarını ve bileşimini doğrudan etkileyerek sürecin performansını belirlemektedir. Bu nedenle, istenen ürünün maksimize edilmesi için parametrelerin doğru belirlenmesi büyük önem taşır.

Hammadde Türü

Biyokütle içerisindeki selüloz, hemiselüloz, lignin, ekstraktif maddeler ve mineraller gibi bileşenlerin oranı, türden türe değişik miktarlarda bulunmakta ve bu durum piroliz ürünlerinin dağılımını doğrudan etkilemektedir. Genellikle selüloz ve hemiselüloz, biyoyağ oluşumuna katkı sağlarken; lignin yapısının bozunması daha çok biyoçar ve pirolitik gaz üretimini artırmaktadır. Ekstraktif maddeler, buharlaşma ya da ayrışma yoluyla biyoyağ ve pirolitik gaz ürün bileşimini etkileyebilmekte, mineraller ise çoğunlukla biyoçar yapısında kalmaktadır ve piroliz sürecinde bazı reaksiyonlara katalitik etkide bulunabilir. Özellikle kül içeriği yüksek biyokütlelerde, bu etki piroliz yağının kalitesinin düşmesine sebebiyet verebilir (Erdoğan, 2018).

Sıcaklık

Piroliz işlemi sırasında sıcaklık, elde edilen ürünlerin verimleri ve içerikleri üzerinde doğrudan etkili olan en önemli faktördür. Yapılan çalışmalar sonucunda, sıcaklık değiştiğinde katı, sıvı ve gaz ürünlerin verimlerinde ve içeriklerinde belirgin farklılıkların meydana geldiğini ortaya koymuştur. Sıcaklığın yükselmesiyle birlikte ürünlerin elementel bileşimlerinde değişiklikler yaşandığı özellikle H/C ve O/C oranlarında azalma meydana geldiği gözlemlenmiştir (Li vd.,1999; akt. Ertaş, 2010).

Piroliz yöntemi kullanılarak yapılan çalışmalarda, sıcaklık değeri 600 ° C'nin üzerine çıktığında, doğal yağlar ve oksidasyon reaksiyonlarından oluşan katı ürünlerin gaz fazına geçtiği gözlemlenmektedir. Bu kapsamda yapılan değerlendirmelere göre, pirolitik yağ veriminin 400-550 °C sıcaklık aralığında en yüksek düzeylere ulaştığı görülmektedir. Ancak sıcaklık 700 °C'nin üzerine çıktığında, bu sefer dehidrasyon reaksiyonlarının etkisiyle üretilen pirolitik yağda bulunan karbon miktarında artış meydana gelmektedir (Kan vd., 2016; akt. Urhan, 2022)

Piroliz sürecinde, reaksiyon sıcaklığı ile reaktör sıcaklığının birbirinden ayırt edilmesi önemli bir konudur. Reaktör sıcaklığının yüksek olması, ısı transferini sağlayan sıcaklık değişiminin gerçekleşebilmesi açısından gereklidir. Özellikle odunun hızlı pirolizinde, sıvı ürün veriminin %50'yi geçebilmesi için en düşük ortalama sıcaklığın yaklaşık 435 °C olması gerektiği yapılan çalışmalarda belirtilmektedir. Odunsu biyokütlelerde, ürün veriminin en yüksek olduğu sıcaklık aralığının 500-520 °C arasında olduğu yine yapılan çalışmalarda ortaya konmuştur. Sıcaklığın, elde edilen sıvı yakıt kalitesi üzerine etkisi ise tam olarak anlaşılamamıştır. Waterloo Üniversitesi'nde yapılan bazı kimyasal ürün analizlerine dayanan çalışmalar, kül içeriği, polimerizasyon derecesi, ısıtma hızı ve reaktör sıcaklığı gibi parametrelerin etkisini göstermektedir. Özellikle alıkonma süresinin bir saniyeyi aştığı durumlarda, biyokütlede bulunan lignin kaynaklı fraksiyonların daha homojen sıvı ürünler üretmeye eğilimli olduğu ve bu yapıların daha hızlı bir şekilde depolimerize olabildiği ifade edilmektedir. Ayrıca, sıvı ürün kalitesi büyük ölçüde reaktör tasarımıyla da doğrudan ilişkilidir (Bridgwater, 1999; akt. Tophancioğlu 2009)

Isıtma Hızı

Isıtma hızı, piroliz sürecinde ürün verimliliğini ve elde edilen ürünlerin bileşimini etkileyen önemli etkenlerden bir diğeridir. Isıtma hızı ile reaksiyon süresi birlikte değerlendirildiğinde, yüksek ısıtma hızları ve orta düzeydeki reaksiyon süreleri, gaz ürün veriminin artmasına neden olurken; düşük sıcaklıklarda ise sıvı ürünlerin veriminde artış gözlemlenmektedir (Bridgwater vd., 2002)

Isıtma hızının etkisi, alıkonma süresi ve sıcaklık faktörleriyle birlikte değerlendirilebilir. Isıtma hızı arttıkça, uçucu bileşiklerin düşük ya da orta sıcaklıklarda ortamda kalma süresi azalır. Birçok reaksiyon, yüksek sıcaklık ortamlarında katranın gaz fazına geçmesiyle sonuçlanır. Ancak düşük ısıtma hızlarında, uçucu bileşenler parçalanmadan önce ortamdaki uzaklaşma şansı bulur. Bu da parçacığın boyutu, ısı difüzyon hızı ve kullanılan piroliz ekipmanının tasarımıyla doğrudan ilişkilidir. Parçacık boyutunun artması, genellikle düşük ısıtma hızlarına yol açar. Düşük sıcaklık ve düşük ısıtma hızlarında büyük parçacıkların pirolizi

sonucunda katı ürün (char) üretimi artarken; yüksek sıcaklık ve yüksek ısıtma hızlarında ise daha küçük parçacıkların parçalanmasıyla sıvı ürünlerin oluşumu ön plana çıkar (Samy Sadaka, 2009 ; akt.Tophanecioğlu 2009)

Parçacık Boyutu

Piroliz sürecinde parçacık boyutu da önemli bir rol oynamaktadır. Parçacıklar büyüdükçe, kütle aktarımında sınırlamalar ortaya çıkabilir. Bu durumda, parçacığın merkez bölgesi yeterince ısınmaz ve yüzeyine göre daha düşük sıcaklıkta kalır. Böylece, katı ürünlerin miktarında artış görülürken, sıvı ve gaz ürünlerin veriminde düşüş yaşanması olasıdır (Ertaş, 2010).

Parçacık boyutunun küçük olması, piroliz işlemi sırasında reaktör içerisinde bulunan biyokütle parçacıkları arasındaki ısı iletimini hızlandırmaktadır. Bu nedenle, ısının daha etkili bir şekilde yayılmasını sağlamak amacıyla genellikle 2 mm ve altındaki boyutlarda parçacıklar tercih edilmektedir (Kara, 2012 ; akt. Urhan, 2022).

Reaksiyon Ortamı (Sürükleyici Gaz Akışı)

Piroliz ürünlerinin verimi ve bileşimi üzerinde etkili olan bir diğer önemli faktör, pirolizin gerçekleştirildiği ortamdır. Piroliz genellikle inert (sürükleyici) gaz örneğin azot (N_2) ya da su buharı gibi ortamlarda uygulanabilir. Piroliz uygulamalarında sürükleyici gaz olarak genellikle azot tercih edilir çünkü azot inert bir gazdır ve reaksiyon ortamındaki gaz ürünlerle kimyasal etkileşime girmez. Sürükleyici gazların kullanımı, uçucu bileşenlerin ikincil reaksiyonlara uğramadan sistemden uzaklaşmasına olanak tanıdığından dolayı sıvı ürün veriminde artış sağlar. Ancak, sürükleyici gazın aşırı miktarda kullanılması ve soğutma sisteminin yetersiz kalması durumunda, uçucu bileşenlerin sıvı ürüne dönüşmeden sistemden çıkmasına neden olabilir bu da sıvı ürün veriminin düşmesine neden olabilir. Öte yandan, ortam olarak su buharı kullanımı ise sıvı ürün miktarını artırma potansiyeline sahiptir (Angın vd., 2006)

Sürükleyici gazın akış hızının doğru şekilde ayarlanması, piroliz sürecinin verimli yürütülmesi açısından oldukça önemlidir. Eğer bu gazın akış hızı gereğinden fazla olursa, oluşan buharlar hızlıca soğutma sistemine taşınarak buharın yoğunlaşmasını zorlaştırabilir. Bu nedenle, buharın verimli bir şekilde yoğunlaştırılabilmesi için akış hızı dikkatle kontrol edilmelidir (Kaygusuz, 2020).

Reaksiyon Süresi (Alıkonma Süresi)

Yapılan araştırmalar, piroliz işleminde reaksiyon süresinin ürün verimleri üzerinde etkili olduğunu ortaya koymuştur. Literatürde, reaksiyon süresinin kısaltılmasının sıvı ürün verimini artırdığı belirlenmiştir (Rahman vd., 2001).

Reaktörde geçirilen sürenin uzunluğu ve uygulanan sıcaklık, ürün verimi ile ürünlerin dağılımı üzerinde belirleyici rol üstlenmektedir. Kısa kalma süresi genellikle sıvı ürün miktarını artırırken, reaktörde daha uzun süre kalınması ve düşük sıcaklık şartları katı ürün (char) veriminin artmasına neden olmaktadır (Rao vd., 1998).

Basınç

Basınç, piroliz sürecinde uçucu bileşenlerin verimini önemli ölçüde etkileyen bir faktördür. Yüksek basınç, parçalanma reaksiyonlarını hızlandırarak hafif hidrokarbon gazlarının oluşumunu artırır ve bununla birlikte katı ürün miktarında da artış sağlar. Buna karşılık, düşük basınç koşullarında sıvı ürün veriminde artış gözlemlenmektedir (Probstein vd., 1983).

Artan basınç, biyokütle parçacıklarının kaçışını engelleyerek daha küçük boyutlu uçucu bileşenlerin reaktörde daha uzun süre kalmasına neden olmaktadır. Bu durum, uçucu bileşiklerin konsantrasyonunu artırarak ikincil reaksiyonların daha hızlı gerçekleşmesini sağlar. Yüksek basınç, aynı zamanda daha fazla katı ürün (char) üretimini de desteklemektedir. Bununla birlikte, artan basınç koşulları sabit karbon veriminde de iyileşmeye neden olur. Bu gelişmeler, biyokarbonların karbon tutma kapasitesinin en üst seviyeye çıkarılmasında etkili bir rol oynamaktadır (Erdoğan, 2018).

Reaktör Tipi

Oksijensiz koşullarda biyokütlenin bozunma sürecinde reaktör tipi, belirleyici faktörlerden biri olarak kabul edilmektedir. Reaktör seçimini etkileyen en önemli unsurlardan biri, bozunma esnasında biyokütle parçacıklarına ısıнын nasıl aktarıldığıdır. Isı transferi ablatif yani biyokütlenin sıcak yüzeye değerek ısıyı doğrudan alması ile gerçekleşir. Bu süreç daha büyük boyuttaki biyokütle parçacıklarını kullanır ve dolayısıyla reaktöre uygulanan ısıdan etkilenir (Bridgwater vd., 1999).

Piroliz reaktörleri, tarihsel olarak kömür elde etmek amacıyla uzun yıllardır kullanılmaktadır. İlk dönem piroliz sistemleri, düşük ısıtma hızlarında ve uzun işlem sürelerinde çalışacak şekilde tasarlanmış olup, özellikle biyoçar üretiminin artırılmasına yönelik olarak tercih edilmiştir. Ancak eğer süreçten elde edilmek istenen temel ürün biyoyağ

ya da piroliz gazı (sentez gaz) ise, bu durumda ısıtma hızı, maksimum sıcaklık değeri ve işlem süresi gibi parametrelerin uygun biçimde belirlenmesi büyük önem taşımaktadır. Bu tür parametreler, tercih edilecek reaktör tipinin seçiminde de belirleyici rol oynamaktadır. Günümüzde farklı amaçlara hizmet eden çok çeşitli piroliz reaktör tipleri geliştirilmiştir (Basu, 2010).

Reaktör tipi tercihinde, proses kinetik özelliklerinin bilinmesi önemlidir. Bu bağlamda yapılan çalışmalar da, proses kinetiğini ortaya koymak amacıyla an sık başvurulmuş yöntemlerden biri termogravimetrik analizdir. Biyokütlenin ısı davranışını değerlendirmek için elde edilen termal analiz eğrilerinde genellikle iki belirgin (pik) noktası dikkat çeker. İlk tepe noktası, hemiselülozun parçalanmasıyla ilişkilidir. İkinci tepe ise selülozun bozunmasına karşılık gelmektedir. Lignin ise yapısal olarak selülozdan sonra gelen en büyük bileşen olmasına rağmen, daha geniş bir sıcaklık aralığında ayrıştığı için kendine özgü belirgin bir tepe noktası göstermez. Bu nedenle ligninin bozunma aralığı genellikle pasif piroliz olarak tanımlanır (Özdemir, 2022).

Reaktör tipleri aşağıdaki şekilde sıralanabilir;

- ✓ Kabarcık Akışkan Yataklı Reaktörler,
- ✓ Dolaşım Akışkan Yataklı Reaktörler,
- ✓ Sabit Yataklı Reaktörler,
- ✓ Dönen Koni Piroliz Reaktörleri,
- ✓ Ablatif Piroliz Reaktörleri,
- ✓ Auger Piroliz Reaktörleri,
- ✓ Vakum Piroliz Reaktörleri

Katalizör

Katalizör kullanımı, sıvı ürünlerin hem verimini artırmakta hem de özelliklerinde önemli iyileşmeler sağlamaktadır. Piroliz işlemi sonucunda elde edilen sıvı ürünler genellikle yüksek oranda oksijen içermektedir. Bu nedenle çeşitli katalizörler yardımıyla uygulanan deoksijenasyon (oksijen uzaklaştırma) reaksiyonları sayesinde ürünün kalitesi artırılabilir. Özellikle asidik zeolit katalizörleri kullanılarak, sıvı fazdaki oksijenli bileşiklerin konsantrasyonu azaltılabilir ve böylece yakıt özelliklerinde olumlu gelişmelere elde edilebilir (Aho vd., 2008).

Piroliz Kinetiği

Biyokütlenin piroliz sürecine ait kinetik bilgilerin belirlenmesi, etkili ve verimli piroliz sistemlerinin tasarlanabilmesi açısından oldukça önemlidir. Farklı ısıtma hızlarında gerçekleştirilen piroliz uygulamaları incelendiğinde, süreçlerdeki atom ve moleküllerin hareketlerinde belirgin farklılıklar olduğu görülmektedir. Bu da doğal olarak, süreçlerin kinetik davranışlarının da birbirinden farklı olmasına yol açar. Özellikle ani (flash) ve hızlı piroliz işlemleri, bazı benzer özellikler taşıdıkları için ortak bir yaklaşım altında değerlendirilebilir. Daha düşük ısıtma hızlarında ise, bozunma süreçleri genellikle basit yapıli kimyasal tepkimeler tarafından kontrol edilir (Tophanecioğlu; 2009).

Termogravimetrik Analiz (TGA) verilerinden elde edilen kinetik sabitlerin belirlenmesine yönelik genel geçer, tek bir yöntem bulunmamaktadır. Ancak veriler, belirli bir sabit aralık içerisinde olacak şekilde uygun yöntemlerle değerlendirilebilir (Varol, 2007).

Biyokütlenin piroliz süreci genellikle birinci mertebe olarak kabul edilmiştir. Bu duruma ilişkin matematiksel ifade aşağıdaki denklemle (1) açıklanabilir (Varol, 2007).

$$-\frac{dm}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) m \quad (1)$$

m : Kütle

t : Zaman

A : Eksponential Katsayı

E_a : Aktivasyon Enerjisi

R : Evrensel Gaz Sabiti

Bu denklemin analitik olarak çözümülenmesi zor olduğundan, reaksiyonun aktivasyon enerjisinin hesaplanması oldukça güçtür. Bu nedenle TGA (termogravimetrik analiz yöntemi), piroliz kinetiği çalışmalarında en çok tercih edilen tekniklerden biridir. Bu analiz sayesinde elde edilen veriler, uygun matematiksel düzenlemelerle üstel (eksponantal) katsayı ve görünür aktivasyon enerjisi gibi parametrelerin hesaplanmasına olanak tanır. Literatürdeki farklı araştırmalar, biyokütle piroliz kinetiğinin ; kullanılan biyokütlenin türüne, ısıtma hızına, sıcaklığa, piroliz ortamına, başlangıç kütesine, parçacık boyutuna ve reaksiyon süresine bağlı olarak değiştiğini göstermektedir. Bu parametreler sabit tutulsa dahi, biyokütlelerin farklı kimyasal bileşenlere sahip olması nedeniyle piroliz kinetiği için net ve tek bir sonuca ulaşmak çoğu zaman mümkün olamamaktadır. Biyokütle içerisindeki selüloz, hemiselüloz ve lignin gibi ana bileşenlerin, kinetik parametreler üzerinde önemli bir etkisi vardır. Yapılan çalışmalar, bu bileşenlerin birbirinden bağımsız bozunduğunu göstermektedir. Her ne kadar bu konuda çeşitli yaklaşımlar geliştirilmiş olsa da, biyokütle piroliz kinetiği genellikle bazı varsayımlarla

açıklanabilir. Tam anlamıyla bir çözüm sunmak, heterojen yapıya sahip biyoküteller için oldukça zor görünmektedir (Balcı vd.,1993; Williams vd., 1993; Sorum vd., 2001; Zaror vd., 1982; akt. Varol, 2007).

Yapılan çalışmalar, pirolizin iki ana kademedan oluştuğunu ortaya koymaktadır. İlk aşamada gerçekleşen birincil tepkimeler; katı ürünlerle birlikte H₂O ve CO₂'nin oluşumuna neden olan dehidrasyon ve katılaşma süreçlerini kapsar. Genellikle bu reaksiyonların 200 ila 400 °C arasında gerçekleştiği kabul edilmektedir. Sıcaklığın 400 °C üzerine çıkmasıyla birlikte ikinci aşamaya geçilir; bu aşamada yanıcı uçucuların açığa çıktığı depolimerizasyon ve volatilizasyon reaksiyonları meydana gelir (Zaror vd., 1982; Avenell vd., 1996; Fisher vd., 2002 ; akt. Varol, 2007).

Termal Analiz Yöntemleri

Termogravimetrik Analiz (TGA)

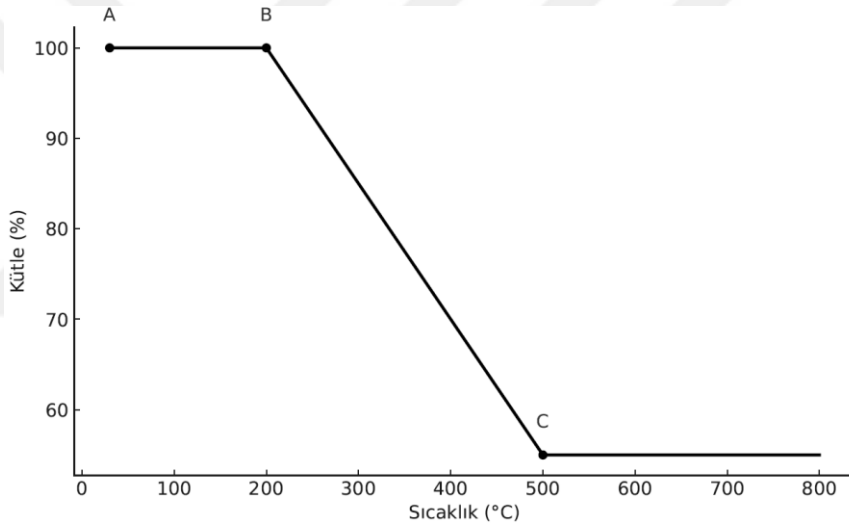
Termogravimetri, belirli bir ısıtma hızı altında numunenin zamanla veya sıcaklıkla birlikte ağırlığındaki değişimin kaydedilmesine dayanan analitik bir tekniktir. Bu yöntemde, numune sabit bir sıcaklık artış hızıyla ısıtıldığında ya da soğutulduğunda, ağırlık kaybı zaman veya sıcaklıkla ilişkilendirilerek takip edilir. Elde edilen verilerle çizilen grafik, genellikle termal bozunma eğrisi ya da termogram olarak adlandırılır. Bu eğriler sayesinde, numune de meydana gelen ağırlık değişiminin hangi süreçlerden kaynaklandığı (örn; buharlaşma, desorpsiyon, oksidasyon, süblimleşme vb.) değerlendirilebilir. Ayrıca, grafik üzerinde ağırlık kaybının gözlenmediği ve çizginin yatay seyrettiği bölgeler, malzemenin o sıcaklık aralığında kararlı bir yapıya sahip olduğuna işaret eder (Özdemir, 2022).

Termogravimetri cihazı, genellikle oldukça hassas bir terazi, sıcaklık kontrollü bir fırın, kütle ve sıcaklık değişimlerini otomatik olarak kayıt altına alan bir sistem, inert gaz akışı sağlayan bir temizlik ünitesi ve gerektiğinde gaz akışını kesebilen veya değiştirebilen kısımlardan oluşur. Cihazın çalışma sırasında oksijenle temas ederek yanma gibi istenmeyen reaksiyonların oluşmasını engellemek amacıyla, genellikle sistem içine Azot (N) veya Argon (Ar) gibi inert gazlar verilerek ortam kontrol altında tutulur. Ayrıca parçalanma sırasında ortaya çıkan ürünlerin fırın içinde birikmesi , parçalanmanın daha yüksek sıcaklıklarda oluşmasına sebebiyet verir ve analiz sonuçlarını etkileyebilir. Bu nedenle, sistemin düzenli olarak inert gazla temizlenmesi gerekir. Böylece parçalanma, daha düşük sıcaklıklarda başlar ve daha sağlıklı sonuçlar alınarak biter (Varol, 2007).

Termogravimetrik analiz yöntemi, çok çeşitli alanlarda kullanılan önemli bir yöntemdir. Bu yöntemin kullanım alanları arasında; inorganik, organik ya da polimer yapılı maddelerin ısı

süreçlerinin izlenmesi, kömür ve petrol türevleri gibi fosil yakıtların piroliz analizleri, nem, kül, uçucu madde tayinleri yer alır. Ayrıca, metallerin sıcaklık ve atmosfer koşullarında gösterdiği korozyon davranışının değerlendirilmesinde, minerallerin erime noktası altındaki sıcaklıklarda nem ve karbondioksit gibi bileşenlerinden arındırılmasında da bu yöntemden yararlanılmaktadır (Özdemir, 2009).

Termogravimetrik analizlerde, madde kaybı esasen sıcaklıkla birlikte gerçekleşen kütle değişiminin grafiksel olarak izlenmesiyle değerlendirilir. Genellikle grafikte yatay eksen sıcaklığı, dikey eksen ise kütleyi temsil eder. Ölçümler, başlangıç ve bitiş sıcaklıklarına göre şekillenir. Başlangıç sıcaklığı (T_i), kütlede anlamlı bir değişimin ilk kez gözlemlendiği noktayı belirtirken ; son sıcaklık (T_f), bu değişimin maksimumlara ulaştığı sıcaklıktır. Bu iki sıcaklık arasındaki fark, reaksiyonun gerçekleştiği aralığı ifade eder. İlgili sıcaklık değerleri Celsius veya Kelvin cinsinden verilebilir.



Şekil 12. TGA eğrisi

Şekil 12’de yer alan grafikte, x eksenini sıcaklık değişimini, y eksenini ise kütle kaybını göstermektedir. Termogravimetri eğrilerinde genellikle üç temel bölge bulunur : ağırlık artışının gözlemlendiği bölge, ağırlık kaybının gerçekleştiği bölge ve ağırlığın sabit kaldığı yatay bölge. Isıl analiz uygulamaları açısından özellikle bu yatay kısımlar, bir bileşiğin ısıl kararlılığının değerlendirilmesinde kritik öneme sahiptir (Özdemir, 2009). Eğri üzerinde A, B ve C noktaları sırasıyla belirtilmiştir. AB aralığında gözlemlenen bölge, kütlede anlamlı bir değişiklik olmadığını, yani maddenin büyük ölçüde kararlı kaldığını ifade eder. Eğri üzerindeki B noktası , kütle kaybının başladığı sıcaklık olan başlangıç sıcaklığını (T_i) ifade eder Bu nokta, maddenin ısıl dengenin algılanabileceği bir sıcaklığa ulaştığını gösterir. C noktası ise, kütle kaybının sona erdiği, yani artık maddenin kararlı hale geldiği son sıcaklık (T_f) olarak değerlendirilir. Bu sıcaklık, aynı zamanda kütle değişiminin maksimum seviyeye ulaştığı nokta

olarak da kabul edilir. Dolayısıyla, reaksiyonun gerçekleştiği sıcaklık aralığı T_i ile T_f arasındaki farktır (Doğan, 2018).

TGA yönteminin uygulamada bazı güçlükleri de mevcuttur. Örneğin, birbirine oldukça yakın sıcaklıklarda gerçekleşen iki farklı reaksiyon, TG eğrisinde birbirine karışarak ayırt edilemez hale gelebilir. Ayrıca, tepkimelerin hız farkları da verilerin net yorumlanmasını zorlaştırabilir. Bu tür durumlarda TG analizlerinin yorumlanabilirliği azalır ve yöntemin hassasiyeti düşebilir. TG analizi, literatürde yaygın olarak üç farklı yaklaşımla uygulanmaktadır (Özdemir, 2009).

İzotermal Termogravimetri: Numunenin sabit bir sıcaklıkta tutulduğu ve bu sıcaklıkta zamanla meydana gelen kütle değişimlerinin kaydedildiği analiz türüdür.

Quasi- İzotermal Termogravimetri: Numune, artan sıcaklık basamaklarıyla ısıtılır ve her bir sıcaklıkta kütlesi sabitlenene kadar beklenir. Bu yöntemle kütle kaybı adım adım izlenebilir.

Dinamik Termogravimetri: Numunenin sıcaklığı belirlenmiş bir programa göre – tercihen lineer bir hızla – sürekli olarak artırılırken, kütle değişimleri gözlemlenir. Bu yöntem, özellikle ısıl bozunma süreçlerinin genel seyrini incelemeye yaygın olarak kullanılır.

Dinamik Termogravimetri, literatürde çoğunlukla TG kısaltmasıyla ifade edilir. Bu yöntemle elde edilen termogravimetrik analiz verileri, sıcaklık değişimine bağlı olarak meydana gelen kütle kayıplarını gösteren eğriler şeklindedir. Elde edilen bu eğriler, numunenin başlangıçtaki yapısal kararlılığı, bileşimi ve ısıl süreçler sonucu ortaya çıkabilecek ara ürünler hakkında bilgi sunar. Eğer numunede kalıntı varsa, bu kalıntının bileşimi hakkında da fikir edinilebilir. Bu tekniğin sağlıklı bir şekilde yorumlanabilmesi için, analiz edilen maddenin çeşitli fiziksel ve kimyasal dönüşümler sonucunda uçucu bileşenler oluşturması gereklidir (Özdemir, 2009).

Termogravimetrik analizlerde ortaya çıkabilecek başlıca hata kaynakları şunlardır (Özdemir, 2009);

- ✓ Numune kabına etki eden kaldırma kuvveti
- ✓ Fırın içi hava hareketleri
- ✓ Terazî ve kayıt sistemindeki kararsızlıklar
- ✓ İndüksiyon kaynaklı etkiler
- ✓ Elektrostatik yüklenme
- ✓ Sıcaklık ölçüm hataları
- ✓ Kapla numune arasında tepkime gerçekleşmesi
- ✓ Isıl dalgalanmalar

Diferansiyel Termal Analiz (DTA)

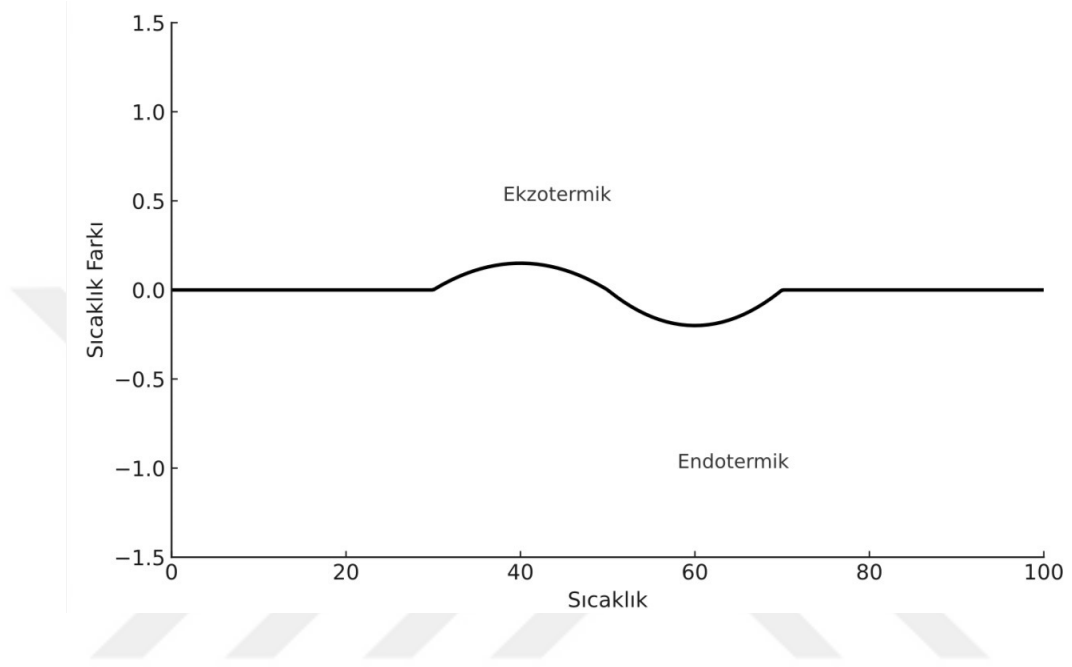
Diferansiyel termal analiz yöntemi, analiz edilmek istenen numune ile inert bir maddenin kontrollü bir şekilde ısıtıldığı ya da soğutulduğu ortamlarda yani aynı sıcaklık değişimine maruz bırakıldıklarında aralarında oluşan sıcaklık farkının ölçülmesi esasına dayanır. Eğer numune ve inert madde aynı anda ısıtıldığında (her ikisinin ısı kapasiteleri ve ısı iletim katsayıları arasındaki fark ihmal edilir ise) kimyasal bir tepkime gerçekleşmeyen durumlarda yani analiz edilen madde de hiç tepkime olmuyorsa inert madde ve numune aynı sıcaklıkta kalır. Kısacası bu yöntemle, numune de tepkime olup olmadığını inert maddeye göre ne kadar ısınıp soğuduğuna bakarak anlamak mümkündür (Karatepe vd., 1992 ; Özdemir , 2009)

Diferansiyel Termal Analiz (DTA) yöntemi, uygulamada genellikle fırın sıcaklığı (veya ısı olarak inert davranan referans maddenin sıcaklığı) ile analiz edilmek istenen numunenin sıcaklığı arasındaki farkın (ΔT) ölçülmesine dayanır. Bu yöntemde, biri numune, diğeri ise inert madde olmak üzere iki örnek diferansiyel ısı çifti yerleştirilir ve sıcaklık farkı kaydedilir. Eğer numune ile referans maddenin sıcaklıkları aynı ise yani aralarında fark yoksa, bu durum “base line” olarak adlandırılır ve cihazda sıfır fark ($\Delta T = 0$) olarak görünür. Ancak eğer numune faz değiştiriyor ya da parçalanma gibi ısı olay geçiriyorsa, bu durumda ısı alışverişi gerçekleşir. Böyle bir durumda, numunenin sıcaklık dağılımı referans maddeden farklılaşır ve bu fark cihaz tarafından kaydedilir. Ortaya çıkan bu sapmanın yönü, hem numunenin davranışını hem de tepkimenin endotermik (ısı alan) ya da ekzotermik (ısı veren) olduğunu gösterir. Ekzotermik olaylarda sıcaklık farkı pozitif, endotermik olaylarda ise negatiftir (Smykatz-Kloss , 1974 ; Küçükbayrak ; 1998).

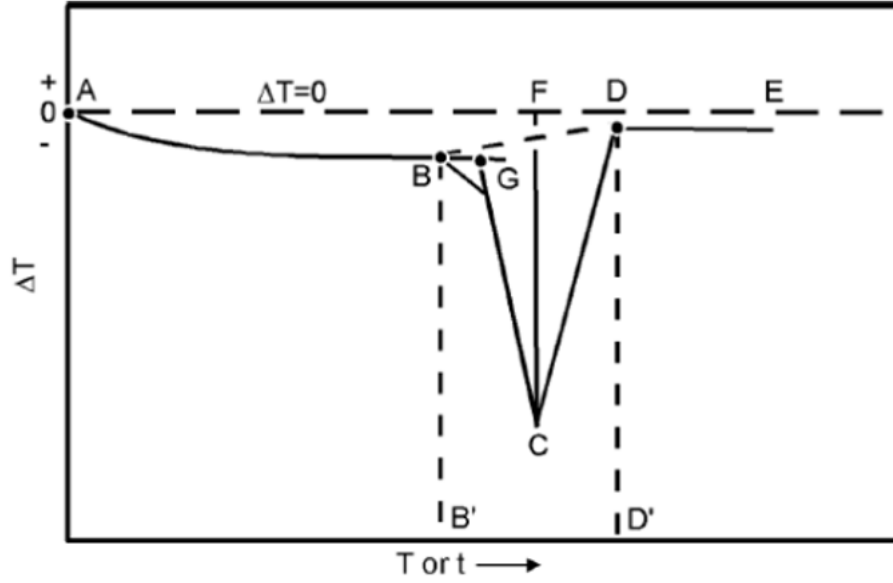
Sıcaklığın sebep olduğu fiziksel ya da kimyasal bir olay, sıcaklığın zamanla değişen bir fonksiyonu olarak incelendiğinde, sıcaklık farkı [$\Delta T = f(t)$] ifadesine karşılık gelen eğrinin üzerinde bir maksimum nokta oluşur. Bu maksimum noktadan, dönüşümün veya tepkimenin gerçekleşme hızı hakkında önemli bilgiler elde edilebilir. Elde edilen bu eğriye DTA eğrisi adı verilir. Eğride dikey eksen (ordinat) sıcaklık farkı (ΔT), yatay eksen (apsis) ise zaman veya sıcaklık yer alır; genellikle x eksenini soldan sağa doğru artan sıcaklığı veya zamanı temsil eder. Eğride gözlemlenen piklerin altındaki alan, dikkatli bir kalibrasyonla hesaplandığında, gerçekleşen tepkimenin ısıya ya da entalpi değişimi (ΔH) hakkında nicel bilgi sunar. Çünkü DTA eğrisindeki pik alanı, tepkimenin ısı miktarıyla doğru orantılıdır (Smykatz-Kloss , 1974 ; Küçükbayrak ; 1998).

Endotermik tepkimeler arasında, yapıda adsorbe edilmiş ya da bağlı halde bulunan suyun (H_2O veya OH gruplarının) ortamdan uzaklaştırıldığı dehidrasyon, yapısal bozulmalar,

erime, buharlaşma, süblimleşme ve ısı etkisiyle meydana gelen yapısal değişimler sayılabilir. Ayrıca ferromanyetik özellik taşıyan bir maddenin manyetik özelliğini kaybetmesiyle gerçekleşen manyetik dönüşümler ile indirgeme olayları da bu gruba dahildir. Öte yandan, ekzotermik tepkimelere örnek olarak; oksidasyon (yanma dahil), donma olayları, kristal yapının yeniden düzenlenmesi ve soğuma esnasında ortaya çıkan yapısal dönüşümler verilebilir (Özdemir, 2009).



Şekil 13. DTA eğrisine ait tipik bir örnek üzerinden ekzotermik ve endotermik tepkimelerin grafiksel gösterimi



Şekil 14. Tipik DTA eğrisine ait gösterimi

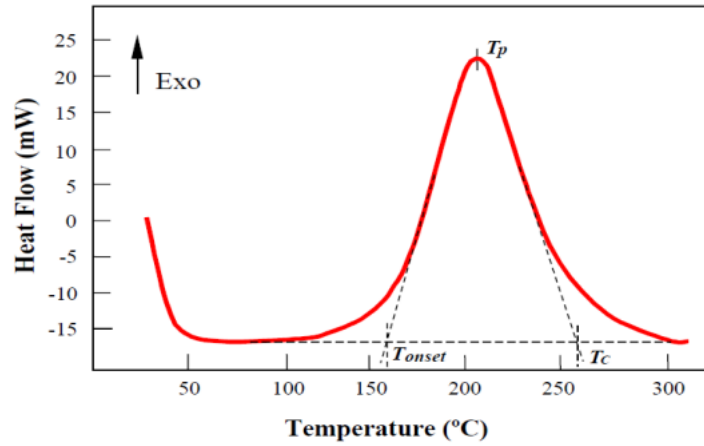
Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)

Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) yöntemi, test edilen numune ile inert malzeme arasındaki sıcaklık farkını göz önünde bulundurarak, aralarındaki enerji farkını ölçmeye yarayan termal bir analiz tekniğidir. Bu yöntemle, numune ve referans malzeme arasında oluşan ısı akışı farkı, sıcaklık değişimine bağlı olarak takip edilir. DSC analizinde, her iki malzeme belirli bir sıcaklık programı altında kontrollü şekilde ısıtılıp soğutulur ve bu süreçte aynı sıcaklık rejimleri uygulanarak ölçümler gerçekleştirilir (Ingo vd., 2006)

Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ve diferansiyel termal analiz (DTA), temel olarak benzer ölçüm prensiplerine sahip yöntemlerdir; her ikisinde de bir numune ve bir referans malzeme birlikte analiz edilir. Aralarındaki temel fark ise ölçülen parametrelere dayanır: DSC yöntemi enerji farklarını değerlendirirken, DTA sıcaklık farklılıklarını temel alır. Diferansiyel taramalı kalorimetrik analizlerde, numune ile referansın sıcaklıkları aynı tutulmaya çalışılır. Şayet aralarında bir sıcaklık farkı oluşursa, bu farkı dengelemek amacıyla numuneye aktarılan enerji (veya güç) miktarı değiştirilir. Bu sayede, örneğin faz değişimleri esnasında gerçekleşen ısı aktarımı miktarı hesaplanabilir. Bu teknikle cam geçiş sıcaklığı, erime noktası , süblimleşme, faz geçişleri, ısı kapasitesi, oksitlenme veya indirgenme davranışları, korozyon eğilimleri ve termal kararlılık gibi özelliklerin analizi yapılabilir (Doğan, 2018).

Isıtma işlemi sırasında numunenin sıcaklığı belirli bir noktaya kadar artar ve bu sıcaklıkta numune ergimeye başlar. Ergime sürecinde numunenin sıcaklığı sabit kalırken, referans malzemenin sıcaklığı artış gösterir ; bu fark ölçülerek analiz yapılır. Diferansiyel

taramalı kalorimetre (DSC) yöntemi, numune ısıtılırken, soğutulurken ya da sabit sıcaklıkta tutulurken absorbe edilen veya açığa çıkan enerjiyi ölçer. Bu yöntemde, referansla numune arasındaki ısı farkı zamana veya sıcaklığa bağlı olarak kaydedilir (Doğan, 2018).



Şekil 15. Tipik DSC Eğrisine Ait Gösterim

Muşmula Meyvesi Çekirdeği ve Özellikleri

Muşmula bitkisi, gülgiller (Rosaceae) familyasında yer almakta olup, elma alt familyası (Maloideae) içinde sınıflandırılan, Mespilus cinsine ait beyaz çiçekli bir çalı ya da küçük ağaç formunda tanımlanan bir bitkidir. İki farklı türü bulunmaktadır

- ✓ *Mespilus germanica* L. (Common Medlar)
- ✓ *Mespilus canescens* J.B. Phipps (Stern's medlar)

Bu bitkinin bilinen ilk türü, uzun yıllardır Batı Asya, Orta Doğu ve Kafkasya bölgelerinde yayılış göstermektedir. İkinci türü ise 1990'lı yıllarda Kuzey Amerika'da tanımlanmıştır. Muşmula genellikle ılıman iklim kuşaklarında, ormanlık bölgelerin kenarlarında yetişmektedir (Khadiji vd., 2019).

Mespilus cinsine ait bitkilerin, Güney-Batı Asya ve Güneydoğu Avrupa'da doğal olarak yayılan 189 türü olduğu ve bu türler içerisinde meyvesi tüketilen tek türün *Mespilus germanica* olduğu ifade edilmektedir (Kavut, 2017)



a) Çiçek



b) Meyve

Şekil 16. Mespilus germanica türünün çiçek ve meyve karakteristikleri (Khadiyi vd., 2019)

Muşmula, kapalı tohumlu bitkilerden olup çift çenekliler sınıfında yer almaktadır. Antik Yunan ve Roma İmparatorluğu dönemlerinde bu bitkinin tarımının yapıldığı ve Yunanca'da *Mousmoulia* olarak adlandırıldığı kaynaklarda yer almaktadır. Türkiye'de ise halk arasında muşmula; gül elması, it burnu, it gülü, köpek gülü, yaban gülü, deli gül, beş bıyıklı, döngel ve töngel gibi farklı isimlerle de bilinmektedir (Kavut., 2017).

Muşmula meyvesi, genellikle sert dokulu, asidik tat profiline sahip ve çekirdek içeren bir yapıdadır. Üst kısmında yer alan çanak yapraklar, meyveye boşluklu bir görünüm kazandırır ve yaklaşık 3,5 cm uzunluğundadır. Mespilus germanica türünde kabuk rengi mat kahverengi tonlarında iken, Mespilus canescens türünde bu renk daha parlak kırmızı olarak tanımlanır (Voaides vd., 2021; Pollmann, 2012).

Meyve şekli tür özelliklerine göre değişiklik göstermekle birlikte basık küresel ile oval arasında farklılık gösterir. Yabani muşmula türlerinin çapı genellikle 1,5-3 cm aralığındayken, ıslah edilmiş türlerde bu ölçü 3-6,5 cm arasında değişmektedir. Nadir durumlarda meyve çapı 7-8 cm'ye kadar ulaşabilmektedir (Baird vd., 1989).

Muşmula ağacının gövdesi gri renkte olup yaşlandıkça çatlak bir görünüm kazanır. Genellikle fakir topraklarda ve kayalık alanlarda yetişebilen bu ağaç türünün yaprakları sert, kalın ve elips formundadır. Yaprakların alt yüzeyi oldukça tüylü ve açık yeşil renkte, üst yüzeyi ise mat ve koyu yeşildir. Yaprak sapı kısa olup, uç kısmı sivridir. Yaprak kenarları ince testere dişli yapıda ve almaşık dizilişlidir. Renkleri yeşilden sarıya, sarıdan turuncuya ve son olarak kırmızıya döndüğünde dökülürler (Hacıseferoğlu vd., 2005)

Muşmula, son yıllarda hem sofralık olarak tüketilmesi hem de ticari potansiyeli nedeniyle dikkat çeken bir meyve türü haline gelmiştir. İçeriğindeki kimyasal ve besinsel bileşenler, bilim insanlarının ilgisini çekmekte ve çeşitli araştırmalara konu olmaktadır.

Meyvesi özellikle Güneydoğu Avrupa, Türkiye ve İran gibi bölgelerde halk hekimliğinde bazı sağlık sorunlarının giderilmesi için kullanılmaktadır. Muşmula özütü ya da şurubu, özellikle enterit (ince bağırsak iltihabı) gibi rahatsızlıkların tedavisinde yaygın olarak tercih edilmektedir (Rop vd., 2011)

Ticari amaçla yetiştirilen muşmula türleri arasında Almanya ve Hollanda gibi ülkelerde küçük meyveli çeşitlerin yanı sıra “Hollandia”, “Royal” ve “Nottingham” gibi iri meyveli ticari çeşitleri de bulunmaktadır. Türkiye’de son yıllarda ticari anlamda “İstanbul” ve “İtalyan” isimleriyle tescillenmiş iki farklı muşmula çeşidi kayıtlara geçmiştir (Kavut, 2017).

Türkiye’de muşmula, çoğunlukla Marmara, Batı Karadeniz ve Ege bölgelerinde münferit olarak ya da diğer bitkilerle yetiştirilmektedir. TÜİK’in verilerine göre, Türkiye genelinde son beş yıllık döneme ait muşmula üretim miktarları Tablo. 13’ de sunulmuştur (TÜİK, 2025).

Tablo 13. Türkiye Geneline Son Beş Yıllık Döneme Ait Muşmula Üretim Miktarları (TÜİK, 2025)

Yıl	Meyve veren	Ağaç sayısı (Bin)		Üretim (ton)
		Meyve vermeyen		
2021	246	57		4830
2022	259	58		5278
2023	261	55		5217
2024	265	52		5390

Muşmula Meyvesinin Kimyasal Bileşimi

Muşmula meyvesinin kimyasal içeriği; yetiştiği bölge, olgunluk düzeyi ve genetik yapısı gibi birçok faktöre bağlı olarak değişkenlik gösterebilir. Haciseferoğulları vd. ICP-AES tekniğini kullanarak gerçekleştirdikleri çalışmalar sonucunda, muşmula meyvesinin mineral içeriğini belirlemişlerdir. En yüksek oranda bulunan mineralin potasyum (K) olduğu tespit edilmiştir. Bunu sırasıyla sülfür (S), kalsiyum (Ca), bor (B) ve fosfor (P) elementleri takip etmektedir. Ayrıca eser miktarda krom (Cr), titanyum (Ti) ve Vanadyum (V) elementleri de belirlenmiştir. Önceki çalışmaların sonuçlarına göre, meyvede yer alan mineral bileşimin, çalışma koşullarına göre değişiklik gösterdiği anlaşılmaktadır. Olgunlaşma süreci de, mineral içerikteki bazı elementlerin azalmasına neden olabilmektedir (Voaidés, 2021).

Tablo 14. Muşmula Mineral Bileşimi (Voaides, 2021)

Yetiştigi Bölge	Mineraller (mg/kg)										
Çoruh	Ca	Fe	K	Mg	P	Mn	Zn				
	73	7.2	792	55	39	0.5	0.5				
Isparta	Al	B	Ca	Cr	Fe	K	P	Pb	S	Zn	
	44.0	356.7	883.1	1.4	91.9	8052.9	344.8	2.2	3544.8	4.0	
Anadolu	Al	B	Ca	Cr	Fe	K	P	S	Zn	As	Na
	4.51	7.95	1186.3	0.241	5.983	6962.6	763.42	131.2	1.087	0.068	82.8

Bazı araştırmacılar, meyvede gerçekleşen farklı olgunlaşma aşamalarının, organik bileşiklerin miktarları üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Bu analizler sonucunda, karbonhidratlar, proteinler, organik asitler ve alkoller gibi maddelerin bu süreçten etkilendiği belirlenmiştir.

Aydın ve Kadioğlu, çözünür protein miktarının meyvenin gelişimi sırasında azaldığını, olgunlaşma evresinde ise yeniden artış gösterdiğini belirlemişlerdir. Bu durumun, olgunlaşma ve olası yumuşama süreçlerinde aktif rol oynayan enzimlerin artışından kaynaklandığı düşünülmektedir. Benzer şekilde, karbonhidrat düzeylerinde de benzer bir eğilim gözlemlenmiştir. Meyvenin gelişim ve olgunlaşma dönemlerinde glikoz miktarı düzenli olarak artış gösterir (Voaides, 2021).

Olgunlaşmış muşmula meyvelerinde fruktoz ve glukoz gibi basit şekerlerin yanı sıra, linoleik asit, palmitik asit, malik asit ve sitrik asit gibi çeşitli organik asitler; ayrıca aspartat ve glutamat gibi aminoasitler ile potasyum ve uçucu bileşiklerin yüksek düzeylerde bulunduğu belirlenmiştir (Gülçin vd., 2011).

Literatür Araştırması

Sensöz ve Angın (2008) tarafından gerçekleştirilen bir araştırmada, aspir (*Charthamus tinctorius* L.) tohumu küspesi sabit yataklı bir reaktörde pirolize tabi tutulmuş ve bu süreçte farklı parametrelerin ürün verimleri üzerindeki etkileri deneysel olarak incelenmiştir. Çalışmada piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı ve sürükleyici gazın akış hızı gibi faktörlerin çıktılar üzerindeki rolü araştırılmıştır. Deneyler 400 ile 600 °C arasındaki sıcaklıklarda ve 10, 30 ile 50 °C / dk ısıtma hızlarında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen katı ürünlerin verimi %25-%34, sıvı ürünlerin verimi %28-%36 ve gaz ürünlerin verimi ise %19-%25 aralığında değişkenlik göstermiştir. En yüksek sıvı ürün veriminin, sürükleyici gazın 100 cm³/dk debiyle beslendiği, ısıtma hızının 50 °C.dakika⁻¹ ve piroliz sıcaklığının 500 °C olduğu koşullarda elde edildiği tespit edilmiştir. Ayrıca çalışmada ulaşılan önemli bir başka bulgu da, piroliz sıcaklığı ile sürükleyici gaz debisinin, ısıtma hızına kıyasla ürün verimleri üzerinde daha baskın bir etkiye sahip olduğudur (Sensöz vd., 2008).

Yaşar (2018), hurma çekirdeğini biyokütle kaynağı olarak değerlendirerek yürüttüğü çalışmasında, ani piroliz deneylerini azot atmosferi altında sabit yataklı bir reaktörde gerçekleştirmiştir. Çalışmada özellikle alıkonma süresi ve piroliz sıcaklığının ürün verimi üzerindeki etkileri incelenmiş; ayrıca aynı sıcaklık koşullarında yapılan hızlı piroliz deneyleri ile elde edilen yağların özellikleri karşılaştırılmıştır. Alıkonma süreleri 3 ile 9 dakika arasında, piroliz sıcaklıkları ise 400 °C ile 700 °C arasında değişecek şekilde uygulanmıştır. En yüksek yüzey alanına, 500 °C piroliz sıcaklığında ve 9 dakikalık alıkonma süresinde ulaşılmıştır. En yüksek biyoyakıt verimi ise yine 500 °C sıcaklıkta ve 7 dakikalık alıkonma süresinde elde edilmiştir. Çalışma genelinde biyoyakıt veriminin, özellikle 400 °C ile 600 °C aralığındaki sıcaklık artışıyla birlikte yükseldiği gözlemlenmiştir (Yaşar, 2018).

Gözke ve Açıkalın (2020) tarafından yürütülen bir araştırmada, biyokütle kaynağı olarak kiraz çekirdekleri seçilmiş ve bu biyokütlenin termal bozunma davranışı termogravimetrik analiz yöntemiyle değerlendirilmiştir. Çalışmada aynı zamanda kinetik parametreler de hesaplanmıştır. Deneysel uygulamalar, azot atmosferi altında ve iki farklı partikül boyutu (75-150 ve 150-250 µm) ile gerçekleştirilmiş; beş farklı ısıtma hızı (5, 10, 20, 30 ve 40 °C.dakika⁻¹) kullanılarak sıcaklıklar 800 °C'ye kadar yükseltilmiştir. Piroliz süreci üç aşamada ele alınmıştır: ilk aşama suyun uzaklaştırılması, ikinci ve üçüncü aşamalar ise sırasıyla hemiselüloz ve selülozun parçalanması ile ligninin bozunmasını kapsamaktadır. Piroliz sürecinin ikinci ve üçüncü evrelerine ilişkin kinetik analizlerde Coats-Redfern ve Kissinger-Akahira-Sunose modelleri kullanılmıştır. Bulgular, partikül boyutunun artmasının aktivasyon enerjisini yükselttiğini göstermektedir. Ayrıca her iki modelde farklı ısıtma hızları için

hesaplanan aktivasyon enerjilerinin birbirine oldukça yakın çıktığı tespit edilmiştir (Gözke vd., 2020)

Onay ve arkadaşları (2001), yürüttükleri araştırmada kolza çekirdeğinin pirolizini incelemişlerdir. Çalışmanın temel amacı; parçacık boyutu, azot (N₂) gazı akış hızı, ısıtma hızı ve sıcaklık gibi parametrelerin elde edilen ürünlerin dağılımı üzerindeki etkilerini ortaya koymaktır. Deneyler, 8 mm çapında ve 90 cm uzunluğunda sabit yataklı bir reaktörde gerçekleştirilmiştir. Havadaki nemi giderilmiş kolza çekirdekleri öğütülerek farklı boyutlarda parçacıklar elde edilmiştir. Araştırma sonuçlarına göre, parçacık boyutunun artması ürün dağılımında belirgin bir değişikliğe neden olmamış ancak 0,425 mm'den küçük ve 0,6-0,85 mm aralığındaki parçacık boyutlarında yapılan uygulamalarda, ürün dağılımında hafif bir azalma tespit edilmiştir. Isıtma hızının etkisi değerlendirildiğinde, sıvı ürün veriminin başlangıçta azaldığı, sonrasında artarak sabitlendiği görülmüştür. Gaz ürün verimi ise ilk etapta artış göstermiş, ardından sabit bir seviyeye ulaşmıştır. En yüksek sıvı ürün veriminin (%68), 300 °C / dk ısıtma hızında ve 550 °C piroliz sıcaklığında, 0,6-1,8 mm parçacık boyutu ve 100 cm³·dk⁻¹ azot gazı akış hızında elde edildiği belirtilmiştir. Ayrıca, azot gazı kullanımı sıvı ürün verimini artırıcı yönde etkili olmuş, 25, 50, 100, 200 ve 400 cm³·dk⁻¹ gibi farklı akış hızlarında yapılan deneylerde, 50 cm³/dk değerinden sonra ürün dağılımında anlamlı bir değişiklik gözlemlenmemiştir (Onay vd., 2001).

Açıkalın ve Gözke (2021) kavun çekirdeği termal bozunmasının, azot ortamında dört farklı ısıtma hızında (5, 10, 20 ve 40 °C.dakika⁻¹) ortam sıcaklığından 900 °C sıcaklık aralığında TG/DTG verileri kullanarak Flynn-Wall-Ozawa, Kissinger-Akahira-Sunose, Starink ve model bazlı Coats-Redfern yöntemi ile kinetik ve termodinamik parametreler incelenmiştir. Flynn-Wall-Ozawa, Kissinger-Akahira-Sunose, Starink metoduna göre aktivasyon enerjileri 123,9–215,5 ve 141,9–234,2 kJ.mol⁻¹ aralıklarında olduğu hesaplanmıştır. Biyokütle örneklerinin bozunma süreçleri, Coats-Redfern yöntemiyle değerlendirilmiş F_{1.65} ve D₅ reaksiyon mekanizmalarına uyduğu belirtilmiştir.

Temiz (2020), tarafından yürütülen tez çalışmasında farklı türdeki biyokütle artıkları (nar posası, kestane kabuğu, yonca sapları ve su kamışı) ile polivinilklorür (PVC) ve ömrünü tamamlamış lastik, belirli oranlarda karıştırılarak piroliz işlemine tabi tutulmuştur. Deneyler, azot atmosferi altında ve 10 °C.dakika⁻¹ ısıtma hızıyla, sıcaklık 1000 °C'ye kadar çıkarılarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen termogravimetrik (TG) eğriler kullanılarak karışımların termal bozunma davranışları analiz edilmiş, buna bağlı olarak kinetik parametreler hesaplanmıştır. Biyokütle örneklerinin bozunma süreçleri, Coats-Redfern yöntemiyle değerlendirilmiş ve farklı aşamalara ait aktivasyon enerjileri belirlenmiştir. İlk bozunma basamağı için aktivasyon enerjisi

41-48 kJ.mol⁻¹, ikinci basamak için 64-97 kJ/mol ve son aşama için 110-256 kJ.mol⁻¹ aralığında değerler elde edilmiştir. Diğer yandan, Freeman-Carroll yöntemi kullanılarak tekli kütle kaybı bölgeleri üzerinden yapılan analizlerde, aktivasyon enerjileri 40-80 kJ.mol⁻¹ arasında hesaplanırken, çoklu kütle kaybı bölgelerinde bu değerler 27-245 kJ.mol⁻¹ aralığında değişmiştir. PVC ve biyokütle karışımları ile lastik-biyokütle karışımlarına ait analizlerde Arrhenius yöntemiyle hesaplanan aktivasyon enerjileri, eşit oranlı biyokütle karışımları için 46-310 kJ.mol⁻¹, PVC karışımları için 52-194 kJ/mol ve lastik karışımları için ise 101-522 kJ.mol⁻¹ arasında bulunmuştur. Ayrıca, piroliz sonrasında elde edilen sıvı ürünler FT-IR elemental analiz ve GC-MS teknikleriyle karakterize edilmiştir. Elde edilen veriler doğrultusunda, biyokütlelerin piroliz yoluyla çevresel olarak faydalı yakıt ve kimyasal ürünlere dönüştürülebileceği sonucuna ulaşılmıştır (Temiz, 2020).

Ma ve arkadaşları, modelsiz Kissingere–Akahira–Sunose (KAS) ve Ozawa-Flynn-Wall (OFW) yöntemlerini kullanarak palmye çekirdeğinin piroliz kinetiğini 10, 20, 30, ve 40 °C.dakika⁻¹ kullanılarak, ortam sıcaklığından başlayıp 800 °C'ye kadar ısıtılan hava atmosferinde araştırmış ve 150 ile 180 kJ.mol⁻¹ arasında aktivasyon enerjisi belirlemiştir .

Kok ve Özgür (2013) tarafından gerçekleştirilen çalışmada, farklı tarımsal artıkların yanma davranışları termal analiz cihazları kullanılarak incelenmiştir. Araştırmada biyokütle kaynağı olarak miscanthus, kavak ağacı ve pirinç kabuğu seçilmiş; bu numuneler TG, DTG ve DSC analizleriyle değerlendirilmiştir. Deneyler beş farklı ısıtma hızı (5, 10, 15, 25, 50 °C.dakika⁻¹) kullanılarak, 20 °C' den başlayıp 600 °C'ye kadar ısıtılan hava atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Biyokütle örneklerinin yanma süreci iki aşamalı olarak gerçekleşmiştir. İlk aşamada (250-400 °C), hafif uçucu bileşenlerin ayrıştığı, ikinci aşamada (400- 500 °C) ise karbon yapısındaki termal bozunmanın gerçekleştiği gözlenmiştir. Araştırmada, tutuşma sıcaklığı ile yanma sıcaklığının, ısıtma hızındaki artışa bağlı olarak yükseldiği belirlenmiştir. Yanma reaksiyonlarının aktivasyon enerjilerinin hesaplanmasında Ozawa-Flynn-Wall, Kissinger ve ASTM I-II gibi kinetik modellerden yararlanılmıştır. Farklı kinetik yöntemlerin karşılaştırılması sonucunda, biyokütlelerin yanma tepkimesinde enerjiyi sağlayan temel unsurun sabit karbon olduğu sonucu elde edilmiştir (Kok vd., 2013).

Özsin ve Pütün (2017) kestane kabukları (CNS), kiraz çekirdekleri (CS) ve üzüm çekirdeklerinin (GS) piroliz davranışları 5, 10, 20, ve 40 °C.dakika⁻¹ kullanılarak, ortam sıcaklığından başlayıp 900 °C'ye kadar ısıtılan hava atmosferinde çalışılmış ve TGA/MS/FT-IR ile karakterize edilmiştir. FWO, Friedman, KAS ve Starink metodları kullanılarak aktivasyon enerjisi değerlerinin dönüşümün 0,1'den 0,9'a çıkarılmasıyla değişmiş; dehidratasyon, termal

kraking, reform ve gazlaştırma gibi bir dizi karmaşık seri ve paralel reaksiyonların gerçekleştiği gözlemlenmiştir.

Ceylan (2015) erik çekirdeğinin pirolizi, 5, 10, 20 ve 40 °C.dakika⁻¹ ısıtma hızlarında 0-900 °C sıcaklık aralığında azot atmosferinde termogravimetrik analizle incelenmiştir. Kinetik parametreleri, modelden bağımsız KAS ve Friedman yöntemleriyle elde edilmiştir. En uygun reaksiyon modeli Master-Plots yöntemi kullanılarak incelenmiş ve F_1 , $A = 8,02 \times 10^{12}$ ve $E = 150.61 \text{ kJ.mol}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Erik çekirdeğinin proksimet ve elementel analizler sonucundan düşük nem ve kül içeriği, yüksek uçucu madde oranı ve orta düzeyde ısı değeri nedeniyle enerji üretimi için uygun bir kaynak olarak değerlendirilebileceği gözlemlenmiştir.

Muşmula meyvesi son yıllarda çeşitli çalışmalara konu olmasına ve bileşiminde biyoaktif bileşiklerin varlığının kanıtlanmış olmasına rağmen muşmula çekirdeğinin kinetik ve termodinamik verileri, enerji özellikleri ve katı faz dönüşüm modelleri hakkında herhangi bir inceleme ve modelleme yapılmamıştır. Bu çalışma ile muşmula çekirdeklerinin termal bozunmasının incelenmesi yoluyla değerlendirilmesinin önü açılacak ve sanayi ölçeğinde alternatif, çevre dostu yakıt maddelerin üretiminin düşük maliyetli ve uygulanabilir tasarımına olanak sağlayacaktır. Böylece hem ekonomik hemde çevre dostu karmaşık olmayan bir proses tasarlayarak bitkisel artıkların değerlendirip ekonomiye kazandırmaktır.

MATERYAL VE METOD

Materyalin Temini ve Hazırlanması

Bu çalışmada Türkiye ve dünyada yaygın olarak yetiştirilen, biyoyakıt üretiminde hammadde olarak değerlendirilebilecek tarımsal artıklardan biri olan muşmula meyvesi çekirdeği incelenmiştir. Yerel marketten temin edilen muşmula meyvesi çekirdeği gerekli ön işlemlerden sonra 250 µm altı boyuta getirilmiştir. Bu işlemle birlikte biyokütle örneği uygun partikül boyutuna indirgenmiştir. Numuneye; nem oranı, kül tayini ve uçucu madde tayini gibi proksimet analizler ile karbon (C), hidrojen (H), azot (N), kükürt (S) ve oksijen (O) gibi elementel analizler uygulanarak, piroliz çalışmaları için hazırlık tamamlanmıştır.

Biyokütlenin Karakterizasyonu

Proksimet ve Elementel Analiz

Uçucu Madde Tayini

Bu çalışmada numunedeki uçucu madde miktarının belirlenmesi ASTM E 872 standardı esas alınarak gerçekleştirilmiştir. Yaklaşık 1 gram muşmula çekirdeği örneği, kapaklı porselen kroze içine yerleştirilmiştir. Numune, 950 +/- 20 °C sıcaklığa kadar ısıtılmış olan kül fırınına konularak 7 ± 0.5 dakika tutulmuştur. Fırınlama işleminin ardından numune desikatörde soğutulmuş ve ardından ikinci tartım alınarak değerlendirme yapılmıştır. Elde edilen ölçümlere göre numunenin uçucu madde miktarı aşağıda verilen (2) numaralı eşitlikten yararlanılarak hesaplanmıştır.

$$Uçucu\ Madde\ Miktarı\ (%) = \left[\frac{m_1 - m_2}{m_1} \right] * 100 - M \quad (2)$$

m_1 : Başlangıç madde miktarı (g)

m_2 : İşlem sonrası madde miktarı (g)

M : Kullanılan numunenin nem yüzdesi

Kül Tayini

Bu çalışmada numunedeki kül oranının belirlenmesi, ASTM D3174 standartlarında önerilen sıcaklık sınırı (750 ±25 °C) üzerinde gerçekleştirilmiştir. Literatürde benzer biyokütle analizlerinde yüksek sıcaklık kullanımı yaygındır ve bu durum çalışmada kullanılan yöntemin geçerliliğini desteklemektedir. Bu sıcaklık, özellikle muşmula çekirdeği gibi yüksek organik

içerikli biyokütle örneklerinde tam külleşmeyi sağlamak ve karbon kalıntılarını minimize etmek amacıyla tercih edilmiştir. Yaklaşık 1 gram muşmula çekirdeği örneği, kapaklı porselen kroze içine yerleştirilmiş ve kül fırınında 900 °C’ de 1 saat bekletilmiştir. Fırınlama sürecinin ardından numuneler desikatörde soğutulmuş ve son tartımlar alınarak kül miktarları hesaplanmıştır. Kül miktarı tayini, aşağıdaki (3) numaralı eşitlikten yararlanılarak hesaplanmıştır.

$$Kül (\%) = \left[\frac{m_1}{m_2} \right] * 100 \quad (3)$$

m₁ : Başlangıç madde miktarı (g)

m₂ : İşlem sonrası madde miktarı (g)

Nem Tayini

Bu çalışmada numunedeki nem oranının belirlenmesi, ASTM E 871 standardı esas alınarak gerçekleştirilmiştir. Yaklaşık 1 gram muşmula çekirdeği örneği, ilk olarak laboratuvar ortamında açık havada bekletilerek ön kurutma uygulanmış, bu aşamada numunelerin yüzeysel nemi uzaklaştırılmış ve ilk tartım alınmıştır. Ardından, muşmula çekirdeği örneği etüvde 105 °C sıcaklıkta 24 saat süreyle bekletildi ve sonrasında soğutulularak tartımı alınmıştır. Nem tayini, aşağıdaki (4) numaralı eşitlikten yararlanılarak hesaplanmıştır.

$$Nem (\%) = \left[\frac{m_1 - m_2}{m_2} \right] * 100 \quad (4)$$

m₁ : Başlangıç madde miktarı (g)

m₂ : İşlem sonrası madde miktarı (g)

Muşmula çekirdeğinin C, N, H ve S gibi elementel analizleri, THERMO (SCIENTIFIC) marka Flash 2000 model cihaz kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu biyokütle örneklerinin üst ısı değerleri (ÜSD), Dulong formülü esas alınarak hesaplanmıştır.

$$\dot{U}SD (MJ.kg^{-1}) = 33,94 \times C + 144,2 \times (H - O /8) + 9,4 \times S \quad (5)$$

Burada;

C : Karbonun kütlece yüzde (%) oranı

H : Hidrojenin kütlece yüzde (%) oranı

O : Oksijenin kütlece yüzde (%) oranı

S : Kükürdün kütlece yüzde (%) oranı

Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi (FT-IR)

Kızılötesi (IR) spektroskopisi, özellikle piroliz ürünlerindeki fonksiyonel grupların tespiti amacıyla kullanılan analitik bir yöntemdir. Bu teknik, moleküllerin titreşimsel hareketleri sonucu kızılötesi ışınları absorplamasına dayanan bir spektroskopi türüdür. Kızılötesi ışınların dalga boyları 780 nm ile 1.000.000 nm arasında değişen geniş bir spektrumda yer alır. Bu nedenle, IR bölgesi genellikle dört ayrı absorpsiyon alanına ayrılarak değerlendirilir. IR spektroskopisinde ölçümler genellikle dalga boyu yerine dalga sayısı cinsinden ifade edilir. Uygulamada çoğunlukla 2500-25000 nm aralığındaki dalga boylarına ya da 4000-400 cm^{-1} aralığındaki dalga sayılarına sahip ışınlar kullanılır. Bu yöntem, özellikle yapı analizlerinde yaygın olarak tercih edilir. Her maddenin kendine has bir kızılötesi spektrumunun bulunması, bu tekniğin ayırt edici özelliğidir (Gündüz 2002; akt. Varol, 2007).

Kızılötesi absorpsiyonların ölçümünde kullanılan cihazlarda sürekli ışın sağlayabilen bir kaynak ile bu ışınlara duyarlı bir dedektör yer alır. Işın kaynağı olarak genellikle Nernst çubuğu, Globar çubuğu, Tungsten filament lambası, akkor hale getirilmiş tel sarım, cıva ark lambası ve karbondioksit lazeri gibi seçenekler tercih edilir. Kızılötesi dedektörler ise temel olarak piroelektrik dedektörler, fotoiletken dedektörler ve termal dedektörler olmak üzere üç ana gruba ayrılır (Gündüz, 2002; akt. Varol, 2007).

IR spektroskopisi yapı analizlerinde de yaygın şekilde kullanılır. Her maddenin kendine özgü bir kızılötesi spektrumu bulunur. N_2 , O_2 , Cl_2 gibi homonükleer moleküller hariç, diğer moleküller kızılötesi ışınları adsorplar ve bu sayede özgün spektrumlar oluştururlar (Gündüz, 2002; Smith,1996 ; akt. Varol 2007)

Katı numunelerin kızılötesi spektrumları genellikle nujol içinde süspansiyon haline getirilerek veya çözeltisi hazırlanarak elde edilir. KBr, IR bölgesinde absorpsiyon yapmaması nedeniyle yaygın olarak kullanılır; ancak OH bölgesinde pik verebilmesi, spektrumda karışıklığa yol açabilir. Bu tür numunelerin analizidne yaygın kullanılan yöntem, örneğin toz haline getirilip KBr ile %1 oranında karıştırılarak, yüksek basınç altında disk şeklinde preslenmesidir.

Alternatif olarak, katı maddenin uygun bir çözücüde düşük yüzdelerde (%0,1-1,0) çözülmesiyle hazırlanan çözelti, sıvı haldeyken bir disk üzerine damla damlatılarak ve üzerine aynı malzemeden ikinci bir disk yerleştirilerek çok ince bir film tabakası oluşturulur. Düşük kaynama noktasına sahip sıvılar ve gazlar için ise, bu örneklerin spektrumları vakum altındaki özel hücrelerde elde edilir (Gündüz, 2002 ; Smith 1996 ; akt. Varol 2007).

Spektrumlar incelenirken genellikle iki ana bölgeye ayrılır. İlk olarak, 3600- 1200 cm^{-1} dalga sayısı aralığında gözlenen pencerede, moleküldeki fonksiyonel gruplar analiz edilir. Bunu

takiben 1200-600 cm^{-1} aralığına karşılık gelen ve “parmak izi bölgesi” olarak adlandırılan kısımda ise, molekül içindeki daha küçük yapısal ve bileşimsel değişiklikler değerlendirilir.

Yapıdaki uçucu bileşenlerin konsantrasyonlarının tespiti açısından FT-IR spektroskopisi, hem akademik hem de endüstriyel araştırmalarda geniş bir kullanım alanına sahiptir. Bu yöntem, hızlı ve etkili bir analiz tekniği olması sayesinde; organik ve inorganik bileşikler, boyalar, kauçuklar, dolgu maddeleri, kaplamalar, reçineler ve mineraller gibi çok çeşitli malzemelerin içeriklerinin belirlenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Özellikle uçucu bileşenlerin yapısal analizinde sağladığı avantajla neredeyse tüm disiplinlerde uygulanabilir niteliktedir.

FT-IR analizleri, oda sıcaklığında, ZnSe kristalli ATR (Pike Miracle ATR Cell) aparatı ile Bruker Tensor 27 FT-IR spektrometresi kullanılarak, 4000-400 cm^{-1} dalga sayısı aralığında gerçekleştirilmiştir.

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM-EDS) Analizi

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), yüksek gerilimle hızlandırılan elektronların numune yüzeyine odaklanarak taranması esasına dayanır. Elektron demetinin örnek yüzeyine yönlendirilmesi sırasında, örnekteki atomlarla elektronlar arasında çeşitli etkileşimler meydana gelir. Bu etkileşimlerden oluşan sinyaller uygun dedektörler tarafından toplanır, güçlendirilir ve katot ışınları tüpü aracılığıyla görselleştirilir (Varol, 2007).

SEM sistemi üç ana bileşenden oluşur: optik kolon, numune hücresi ve görüntüleme birimi. Optik kolon kısmında elektron kaynağı olarak kullanılan elektron tabancası, yüksek gerilimle çalışarak elektronları örneğe doğru yönlendirir. İnce bir elektron demeti elde etmek amacıyla anotta yüksek gerilim uygulanır. Elektron demetini odaklamak için kondensör mercekleri, merceklerle bağlı farklı çaplarda açıklık düzenekleri ve tarama bobinleri kullanılır. Ayrıca bu sistemde elektromanyetik mercekler yardımıyla demet odaklanarak numune yüzeyini tarar. Optik kolon ile numune arasındaki ortam yaklaşık 10^{-4} Pa basınca sahip vakum altında tutulur. Görüntüleme sisteminde, elektron demetinin örnekle etkileşimi sonucu ortaya çıkan çeşitli elektronlar ve ışımlar, özel dedektörler aracılığıyla toplanır. Bu dedektörler, alınan sinyalleri çoğaltarak analiz eder ve aynı zamanda elektron demetinin örnek yüzeyinde taranmasını sağlayan manyetik bobinlerle eş zamanlı olarak görüntü ekranına aktarım yapılmasını mümkün kılar.

Yüksek voltaj altında ivmelendirilen elektron demeti ile örnek yüzeyi arasındaki etkileşimler sonucunda çeşitli saçılma olayları meydana gelir. Örneğin, yüksek enerjili elektronların örnek atomlarının dış yörüngelerindeki elektronlarla elastik olmayan çarpışmaları sonucu düşük enerjili Auger elektronları ortaya çıkar. Bu elektronlar, örnek yüzeyine ilişkin bilgiler taşıyarak Auger spektroskopisi yönteminin temelini oluşturur.

Yörünge elektronlarıyla gerçekleşen etkileşimler sonucunda enerjisini kaybederek yavaşlayan elektronlar ise örnek yüzeyine yönelir ve burada birikir. Bu tür elektronlara ikincil elektronlar adı verilir. İkincil elektronlar, örnek yüzeyinden yaklaşık 10 nm derinlikten geldiği için yüksek çözünürlüklü yüzey topografisinin elde edilmesinde kullanılır.

Ayrıca, örnek atomları ile elektron demeti arasındaki elastik olmayan çarpışmalar sonucunda örneğe özgü X-ışınları yayılır. Bu karakteristik X-ışınları; örneğin kimyasal bileşimini, dalga boyunu veya enerji dağılımını belirlemeye yönelik X-ışını analizlerinde (EDS-Enerji Dağılım X-İşını Spektroskopisi) değerlendirilir.

Bu tür etkileşimlerde, elektron demeti örnek atomlarının çekirdeğiyle karşılaştığında, çekim kuvveti nedeniyle yön değiştirerek örnek yüzeyinden geri yansıyabilir. Bu şekilde yüzeyden yansıyan elektronlar, “geri saçılmış (back scattered) elektronlar” olarak adlandırılır. Dedektörler bu elektronları toplayarak görüntü oluşturur. Geri saçılan elektronların sayısı, doğrudan örneğin atom numarasıyla ilişkilidir.

SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) ve EDS (Enerji Dağılım X-ışını Spektroskopisi) analizleri, Quanta 250 FEG marka cihaz kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

TGA-DTA Analizi

Bir maddenin ya da türevlerinin, belirli bir sıcaklık programı altında gösterdiği fiziksel veya kimyasal değişimlerin; özellikle kütle kayıpları gibi tepkimeler sırasında ortaya çıkan ısı değişimleriyle birlikte incelenmesi, genel olarak termal analiz yöntemleri kapsamında değerlendirilir.

Bu yöntemlerden biri olan termogravimetrik analizde, madde belirli bir sıcaklık aralığında ısıtılarak, zamanla ya da sıcaklıkla bağlantılı olarak meydana gelen kütle kayıpları incelenir. Bu kayıplar, genellikle maddeden uçucu bileşiklerin ayrılması veya parçalanma gibi süreçler sonucu ortaya çıkar ve elde edilen veriler termogramlar olarak adlandırılır.

TGA cihazı; yüksek hassasiyete sahip bir terazi, sıcaklık kontrolü sağlayan bir fırın, inert gaz akışı sağlayan bir sistem ve analiz sırasında gaz ortamını değiştirmeye yarayan bileşenlerden oluşur. Yanma gibi oksijenli tepkimeleri engellemek amacıyla sistemde azot ya da argon gibi inert gazların kullanılması gerekebilir. Ayrıca, fırın içinde oluşan parçalanma ürünlerinin ortamda kalması, bu maddelerin daha yüksek sıcaklıklarda bozunmasına yol açabilir. Bu nedenle sistemde inert gaz akışı sürekli sağlanmalı ve fırın içi etkin biçimde temizlenmelidir. Böylelikle bozunma süreçleri daha düşük sıcaklıklarda başlar ve tamamlanır.

DTA (Diferansiyel Termal Analiz) ise, örnek ile referans madde arasındaki sıcaklık farkını, ısıtma veya soğutma işlemleri sırasında zaman fonksiyonu olarak ölçen bir analiz yöntemidir. DTA

yalnızca kütle değişimine bağlı olmadığı için, TGA'ya göre daha sınırlı veri sağlar. Bununla birlikte , doğal ve sentetik maddelerin bileşenlerini ve termal özelliklerini belirlemede sıkça kullanılır. Saf silikatlar, perlitler, killer, camlar ve katalizörler gibi inorganik maddelerin termal davranışlarının incelenmesinde; ayrıca polimer çalışmalarında ve malzeme karakterizasyonlarında yaygın olarak tercih edilir.

Termogravimetrik analizler, NETZSCH STA 449 C Jupiter model TGA-DTA cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu cihazla yapılan analizlerde, yaklaşık x mg numune platin kroze içine yerleştirilmiş, ardından 2, 5, 10, ve 20 °C.dakika⁻¹ 'lık ısıtma hızlarında, 25-900 °C sıcaklık aralığında inert azot gazı atmosferinde yürütülmüştür. Gaz akışı 50 mL.dak⁻¹ olacak şekilde ayarlanmış, numunelerdeki kütle kayıpları ise sıcaklık ve zaman parametrelerine göre kaydedilmiştir.

Kinetik Hesaplamalar

Termogravimetrik Analiz Yardımıyla Oluşturulan Kinetik Modeller

Bir maddenin termal bozunma kinetiğini incelemeye en uygun yöntemlerden biri termogravimetrik analizdir. Termal bozunma kinetiği; kimyasal süreçlerin iyileştirilmesi ve yeni proseslerin geliştirilmesi açısından oldukça önemlidir.

Bitkisel kökenli materyallerin (örneğin; selüloz, hemiselüloz, lignin vb.) bozunma kinetiğine ilişkin araştırmalar 1950 'li yıllarda başlamış, bu çalışmaların çoğu düşük hızlı piroliz koşullarında ağırlık kayıplarının takibi üzerine odaklanmıştır. 1990'lardan itibaren ise, kullanılan kinetik modellerde ısı ve kütle transferi, tanecik boyutu gibi değişkenler dikkate alınarak süreç daha kapsamlı ele alınmaya başlanmıştır. Piroliz süreçlerine duyulan ilginin artmasıyla, bu süreçlerin daha iyi anlaşılması ve modellenmesi amacıyla aktivasyon enerjisi ve frekans faktörü gibi kinetik parametrelerin belirlenmesinin önemi artmıştır.

Bu kapsamda, farklı kinetik modelleme yaklaşımları geliştirilmiş ve özellikle Flynn ve Wall gibi araştırmacılar tarafından geliştirilen çeşitli kinetik modeller, farklı yaklaşımlarla termogravimetrik verilerin değerlendirilmesini mümkün kılmıştır. Bu yöntemler genel olarak aşağıdaki şekilde sınıflandırılabilir (Bay, 2006) :

- ✓ Ağırlığın sıcaklıkla değişimini temel alan integral yöntemler,
- ✓ Ağırlık değişim hızına dayanan diferansiyel yöntemler
- ✓ Ağırlık değişim hızlarındaki farklara dayanan fark diferansiyel yöntemler
- ✓ Önceden belirlenmiş başlangıç hızlarına göre şekillenen başlangıç hızı yöntemleri,
- ✓ Isıtma hızının sabit olmadığı koşullarda kullanılan değişken ısıtma yöntemleri

Bu yöntemlerden her biri, üç temel eşitliğin birlikte kullanılması prensibine dayalı olarak geliştirilmiştir (Bay, 2006).

İzotermal olmayan şartlar altında, homojen olmayan katı maddenin katı hal kinetik tepkimeleri aşağıdaki gibi ifade edilebilir (Chen vd., 2012; Gao vd., 2017)



$$\frac{d\alpha}{dt} : \text{Tepkime hızı}$$

$k(T)$: Sıcaklığa bağlı hız sabiti;

$f(\alpha)$: Dönüşüm oranına bağlı tepkime modeli fonksiyonu

Bu ifade, katı bir maddenin inert (azot) veya oksitleyici (oksijen) gaz ortamında ısıtılma bozunmaya uğradığında oluşan ürünlerin (katı ve gaz fazında) kinetik davranışını matematiksel olarak ifade eder. Denklem (6), tepkimenin hem sıcaklıkla hem de dönüşüm derecesiyle nasıl değiştiğini açıklamak için kullanılır.

Tepkime hız sabitinin sıcaklıkla olan ilişkisi, Arrhenius eşitliği kullanılarak aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$k(T) = A \cdot e^{\left(-\frac{E_a}{RT}\right)} \quad (7)$$

Burada;

A : Üssel ya da Pre-Exponential Faktör (s^{-1})

E_a : Aktivasyon enerjisi (kJ/mol)

R : Evrensel gaz sabiti ($8.3145 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

T : Mutlak sıcaklık (K)

Denklem (7), genel hız denklemi olan denklem (6)'ya yerleştirildiğinde, tepkime hızı aşağıdaki biçimi alır :

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot e^{\left(-\frac{E}{RT}\right)} \cdot f(\alpha) \quad (8)$$

Eğer sıcaklık sabit değilse ve sistem izotermal olmayan koşullarda çalışıyorsa, ısıtma hızı $\beta = \frac{dT}{dt}$ şeklinde tanımlanır. Bu durumda, zaman türevli denklem (8), sıcaklık türevine çevrilerek şu şekilde ifade edilir.

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{d\alpha/dt}{dT/dt} \quad (9)$$

Bu ifade, *Arrhenius denklemi* ve *genel hız ifadesi* birlikte ele alınarak şu şekilde genişletilebilir.

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \cdot e^{\left(-\frac{E}{RT}\right)} \cdot f(\alpha) \quad (10)$$

Burada $\beta = \frac{dT}{dt}$, sabit ısıtma hızını temsil eder (K. s⁻¹). Dönüşüm oranı α , numune ağırlığına bağlı olarak aşağıdaki gibi hesaplanır.

$$\alpha = \frac{W_0 - W_t}{W_0 - W_\infty} \quad (11)$$

α : Dönüşüm oranı

W_0 : Numunenin başlangıçtaki kütlesi

W_t : Numunenin t anındaki kütlesi

W_∞ : Tepkime sonlandığında ulaşılan kütle

β : Sabit ısıtma hızı (K. s⁻¹)

Kinetik analizlerde kullanılan integral yöntemler için genel denklem, (10) numaralı denklemin integralinin alınmasıyla elde edilir (Gözke vd. 2020)

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \quad (12)$$

$$= \frac{A}{\beta} \int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \quad (13)$$

$$= \frac{A}{\beta} \frac{E}{R} p(x) \quad (14)$$

Denklem (14)'ün çözümünde belirli sadeleştirmeler ve varsayımlar yapılmakta; bu sayede hem modelden bağımsız hem de modele dayalı integral tabanlı kinetik analiz yöntemleri türetilmektedir.

Termogravimetrik analizden elde edilen eğriler yardımıyla kinetik parametrelerin belirlenmesinde farklı yöntemlerden yararlanılmaktadır. Bu çalışmada model bağımsız kinetik yöntemlerden Flynn-Wall-Ozawa (FWO), Kissinger-Akahira-Sunose (KAS), Starink ve model içeren yöntem Coats-Redfern (CR) kullanılarak kinetik parametrelerin hesaplaması gerçekleştirilmiştir.

Model İçermeyen Kinetik Yöntemler

Flynn-Wall-Ozawa (FWO) Yöntemi

İzotermal olmayan termogravimetrik veriler üzerinden kinetik hesaplamalar yapmak amacıyla geliştirilen FWO yöntemi, Ozawa ve Flynn-Wall tarafından önerilmiş integral tabanlı bir tekniktir. Denklemin (14) numaralı halinin logaritmik biçimde yeniden düzenlenmesiyle aşağıdaki ifade elde edilir (Luo vd., 2020; Gözke vd., 2020)

$$\ln \beta = \ln \left(\frac{AE}{g(\alpha)R} \right) - 5,331 - 1,052 \frac{E}{RT} \quad (15)$$

Bu yöntemle aktivasyon enerjisi; farklı ısıtma hızlarında aynı dönüşüm derecesi (α) esas alınarak, $\ln \beta$ ile $1/T$ arasındaki grafik çizilir ve bu grafiğin eğiminden hesaplanır.

Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) Yöntemi

KAS yöntemi, bir reaksiyon süresince belirli bozunma dereceleri için aktivasyon enerjisinin hesaplandığı integral temelli bir yaklaşımdır. Bu yöntemin önemli bir avantajı, reaksiyon mertebesine dair herhangi bir bilgi gerektirmemesidir. Kissinger (1956) ile Akahira ve Sunose (1971) tarafından geliştirilen bu yöntem, Denklem (14) ' den türetilerek aşağıdaki forma ulaşır.

$$\ln \left(\frac{\beta}{T^2} \right) = \ln \left(\frac{AR}{E} \right) - \frac{E}{RT} + \ln \left(\frac{df(\alpha)}{d\alpha} \right) \quad (16)$$

Isıtma hızının sabit tutulduğu koşullarda, belirli bir bozunma derecesine karşılık gelen aktivasyon enerjisi değeri (E_a) , $\ln (\beta/T^2)$ ile $1/T$ arasındaki ilişki grafiğinin eğimi üzerinden hesaplanabilir.

Tang Yöntemi

Tang vd., (2005), sıcaklık integral yaklaşımının doğruluğunu artırmak için modelden bağımsız bir yöntem önermiştir. Bu yöntem aşağıdaki eşitlikle ifade edilmektedir.

$$\ln \frac{\beta}{T^{1.894661}} = C_1 - 1.001450 \frac{E_a}{RT} \quad (17)$$

$\ln[g(\alpha)/T^{1.89466100}]$ e karşı $1000/T$ grafiğinden elde edilen grafiğin eğiminden aktivasyon enerjisi (E_a) hesaplanabilir.

Starink Yöntemi

Starink yöntemi katı haldeki maddelerin bozunma kinetiğini belirlemek için kullanılan bir diğer model bağımsız yöntemdir. Yani, reaksiyon mekanizmasını önceden bilmeye gerek duymaz . Farklı ısıtma hızlarında elde edilen T değerleri kullanılarak yapılır. KAS veya FWO gibi diğer

model bağımsız yöntemlere benzer hassasiyet sunar. Özellikle biyokütle, polimer, kömür ve gıda artıkları gibi maddelerin pirolizinde sıkça kullanılır.

Starink yönteminin denklemi aşağıdaki gibidir (Açıkalın vd., 2021) :

$$\ln \left(\frac{\beta}{T^{1.92}} \right) = -1,0008 \frac{E_a}{RT} + \text{sabit} \quad (18)$$

Starink yaklaşımı kapsamında, $1/T$ 'ye karşılık $\ln \beta/T^{1.92}$ grafiği oluşturularak elde edilen doğrunun eğiminden aktivasyon enerjisi (E_a) değeri hesaplanabilmektedir.

Model Bazlı Kinetik Yöntemler

Coats- Redfern (CR) Yöntemi

Coats-Redfern yöntemi, model bazlı bir integral kinetik analiz yöntemidir. Bu yöntemde kullanılan doğrusal denklem aşağıda verilmiştir (Mehmood vd., 2019)

$$\ln \left(\frac{g(\alpha)}{T^2} \right) = \ln \left(\frac{A}{\beta} \frac{R}{E_a} \right) - \frac{E_a}{RT} \quad (19)$$

Bu eşitliğe göre, $\ln (g(\alpha) / T^2)$ ile $1/T$ arasındaki grafik çizildiğinde doğrusal bir ilişki elde edilir ve bu doğrunun eğimi kullanılarak aktivasyon enerjisi E_a hesaplanabilir. Ancak bu yöntemin dikkat edilmesi gereken yönü, elde edilen aktivasyon enerjisinin değeri seçilen reaksiyon modeline bağlı olarak değişiklik gösterebilir. Bu nedenle katı hallerin ısıl bozunma süreçlerinde, kullanılacak uygun reaksiyon mekanizmasının seçimi büyük önem taşır.

Termodinamik Özelliklerin Hesaplanması

Termodinamik analiz kapsamında, entalpi değişimi (ΔH), entropi değişimi (ΔS) ve Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG) gibi parametrelerin hesaplanmasında aşağıdaki denklemler kullanılmıştır.

$$A = \beta E_a \exp \left(\frac{E_a}{RT_m} \right) \left(\frac{1}{RT_m^2} \right) \quad (20)$$

$$\Delta H = E_a - RT \quad (21)$$

$$\Delta G = E_a + RT_m \ln \left(\frac{k_B T_m}{hA} \right) \quad (22)$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T_m} \quad (23)$$

Burada kullanılan sabitler ve değişkenler:

k_B : Boltzman sabiti (1.381×10^{-23} J/K)

h : Planck sabiti (6.626×10^{-34} J.s)

T_m : DTG eğrisindeki maksimum bozulma sıcaklığı (pik sıcaklık)

Bu denklemler, kinetik verilerden elde edilen aktivasyon enerjisi (E_a) ve DTG verileri yardımıyla, malzemenin bozunma süreci sırasında gerçekleşen enerji değişimlerinin termodinamik açıdan değerlendirilmesine olanak sağlar.

Reaksiyon Mekanizmasının Tahmini

Aktivasyon enerjisi değerlerinin belirlenmesinde öncelikle KAS, FWO ve Starink yöntemleri kullanılmış olup, bu yöntemlerden elde edilen sonuçların ortalaması esas alınarak reaksiyon mekanizması tahmin edilmeye çalışılmıştır. Katı haldeki bozunma reaksiyonlarını tanımlayabilmek amacıyla çeşitli mekanistik modeller geliştirilmiş ve bu çalışmada kullanılan katı hal ısı bozunma reaksiyon modelleri Tablo 15’de özetlenmiştir (Kızılca vd., 2015, Kızılca, 2015).

Tablo 15. Katı Hal Isıl Bozunma Reaksiyon Mekanizmaları

Hız Belirleyici Mekanizma	$g(\alpha)$	Sembol
n. Dereceden Kimyasal Reaksiyon Modelleri		
Birinci Derece	$-\ln(1-\alpha)$	F ₁
İkinci Derece	$(1-\alpha)^{-1} - 1$	F ₂
Üçüncü Derece	$[(1-\alpha)^{-2} - 1] / 2$	F ₃
Difüzyon Modelleri		
Tek Boyutlu	α^2	D ₁
İki Boyutlu	$\alpha + (1-\alpha) \ln(1-\alpha)$	D ₂
Üç Boyutlu (Jander)	$(1-(1-\alpha)^{1/3})^2$	D ₃
Etkileşim Geometrisi Modelleri		
Bir Boyutlu	$1-\alpha$	R ₁
Silindirik Sistemde	$1-(1-\alpha)^{1/2}$	R ₂
Küresel Sistemde	$1-(1-\alpha)^{1/3}$	R ₃
Çekirdeklenme Modelleri		
Avrami-Erofeev	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$	A ₂
Avrami-Erofeev	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$	A ₃
Üstel Çekirdeklenme Modelleri		
Güç yasası, $n=1/2$	$\alpha^{1/2}$	P ₂
Güç yasası, $n=1/3$	$\alpha^{1/3}$	P ₃
Güç yasası, $n=1/4$	$\alpha^{1/4}$	P ₄

Bu modellerden en uygun olanının belirlenmesi için Coats-Redfern yöntemi ile hesaplanan aktivasyon enerjileri, KAS, FWO, Tang ve Starink yöntemlerinden elde edilen

ortalama aktivasyon enerjisiyle karşılaştırılmış; bu değerle en fazla uyuşan model, muhtemel reaksiyon mekanizması olarak kabul edilmiştir. Mekanizmanın belirlenmesiyle birlikte, aktivasyon enerjisi değeri denklem (19)'da yerine konularak pre-exponential faktör değeri (A) hesaplanmıştır.



ARAŞTIRMA BULGULARI

Proksimet ve Elementel Analiz

Muşmula çekirdeğinin proksimet ve elementel analiz ile karakterize edilmiş ve Dulong formülüyle hesaplanan üst ısı değerleri Tablo 16’da verilmiştir. Piroliz işleminde hızlı ısı transferi olabilmesi biyokütle kaynağının uygun bir hammadde olabilmesi için nem içeriğinin %10’dan az olması gerektiği, bildirilmiştir. Bu nedenle, bu biyokütlenin nem içeriği (%6,99) piroliz için istenen nem içeriği seviyesine düşmektedir. Ayrıca, çalışmada kullanılan biyokütle örneği diğer biyokütle numunelerine (Akalin vd.2012; Gerçel vd., 2006; Uysal vd., 2014; Tuly vd.,2017; Voca vd.,2016) kıyasla daha yüksek uçucu madde (%81,70), sabit karbon (%10,22) ve düşük kül içeriğine sahiptir (%0,09). Uçucu madde oranının yüksek olması biyokütlenin daha reaktif olmasını ve daha düşük uçucu madde içeriğine sahip biyokütleden daha kolay uçucu hale gelmesini sağlar. Biyokütlenin piroliz sürecini etkileyen bir diğer önemli özelliği kül içeriğidir iyi bir termal dönüşüm süreci için biyokütlerdeki kül içeriği düşük olmalıdır. Muşmula çekirdeğinin kül içeriğinin vişne (0,42), zeytin (0,49), erik (1,8), hurma (2,15), kayısı (1,0), şeftali (1,1) ve kiraz (1,43) çekirdeğinin kül içerikleriyle kıyaslandığında daha düşük olduğu görülmektedir. Yüksek kül içeriği hem işletme maliyetlerini artırır hem de enerji dönüşümünü yavaşlatır böylece yanma sürecini olumsuz yönde etkiler.

Tablo 16. Muşmula Çekirdeğinin Proksimet ve Elementel Analizi

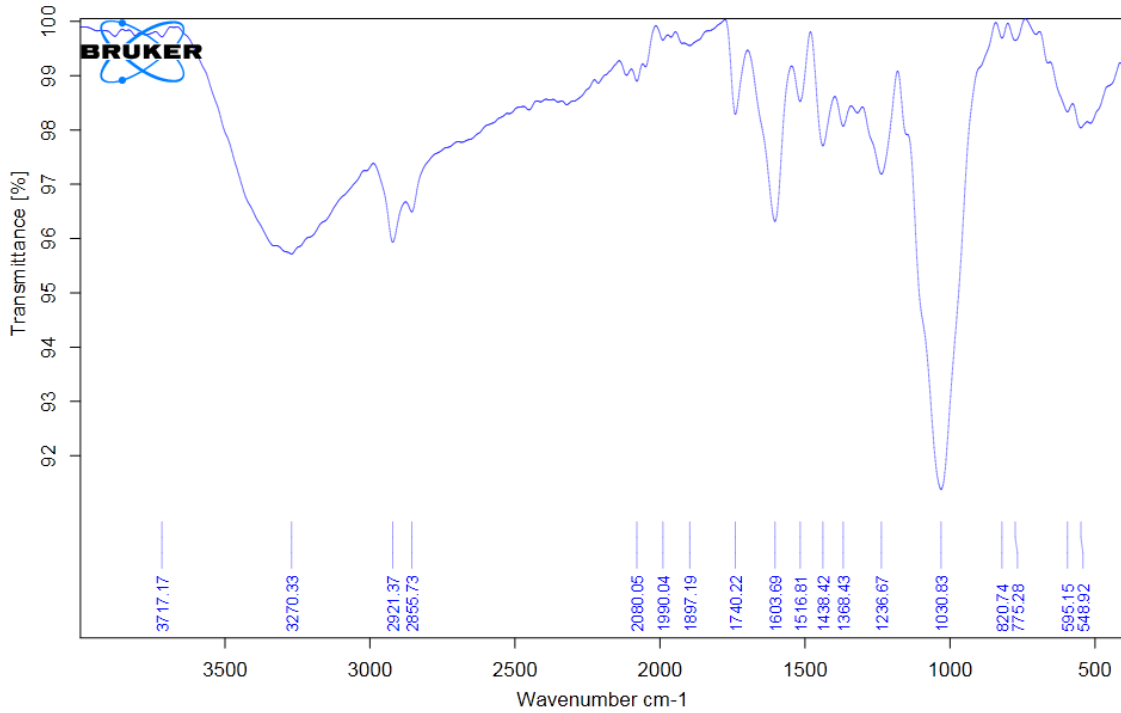
Proksimet analiz (%)	Muşmula Çekirdeği
Uçucu madde	81,70
Nem	6,99
Kül	0,09
*Sabit karbon	10,22
Elementel analiz (%)	
C	48,89
H	4,56
N	0,29
S	0,00
O	46,26
Isıl değer (MJ/kg)	18,40

*Farktan hesaplanmıştır.

Element analizi, az miktarda N (% 0,29) ve S (%0,00) içerdiğini göstermektedir; bu nedenle NO_x ve SO_x karışımı ihmal edilebilir düzeyde olacaktır. Yani bu durum atmosfere düşük emisyon olduğunu göstermektedir. Muşmula çekirdeği önemli miktarda karbon (%48,89), oksijen (%46,26) ve hidrojen (%4,56) içerir; bu da onların yakıt kaynağı olarak potansiyel taşıdığını gösterir. Son olarak, ısı değeri (18,40 MJ.kg⁻¹), zeytin çekirdeği (19,21 MJ.kg⁻¹), kayısı çekirdeği (19,09 MJ.kg⁻¹), kiraz çekirdeği (15,85 MJ.kg⁻¹) ve hurma çekirdeği (18,00 MJ.kg⁻¹) gibi farklı biyokütlelerde yaygın olarak bulunan değerler arasındadır. Proksimet ve elementel analizlere bağlı olarak, muşmula çekirdeğinin düşük nem ve kül içeriğine ve yüksek uçucu madde oranına sahip olması nedeniyle yüksek ısı değere ve daha iyi tutuşma ve yanma oranına sahip olduğunu gösterir.

FT-IR Analizi

Muşmula çekirdeğindeki fonksiyonel grubu belirlemek için FT-IR spektrumları ve analiz sonuçları sırasıyla Şekil 17 ve Tablo 17’de gösterilmiştir.



Şekil 17. Muşmula çekirdeğinin FT-IR spektrumu

Selüloz, hemiselüloz ve ligninde görülen –OH bağının belirgin titreşimi 3270 cm⁻¹’deki geniş tepe noktasıyla gösterilmektedir. Çalışmada kullanılan artık biyokütle örneklerinin FTIR spektrumlarında elde edilen temel pikler Arslan 2018; Özsin 2018, Kaur vd., 2018; Kızılca Coruh, 2024; Saracoglu ve and Kızılca Coruh, 2025; Liu vd., 2006 ve Nangh vd., 2020,

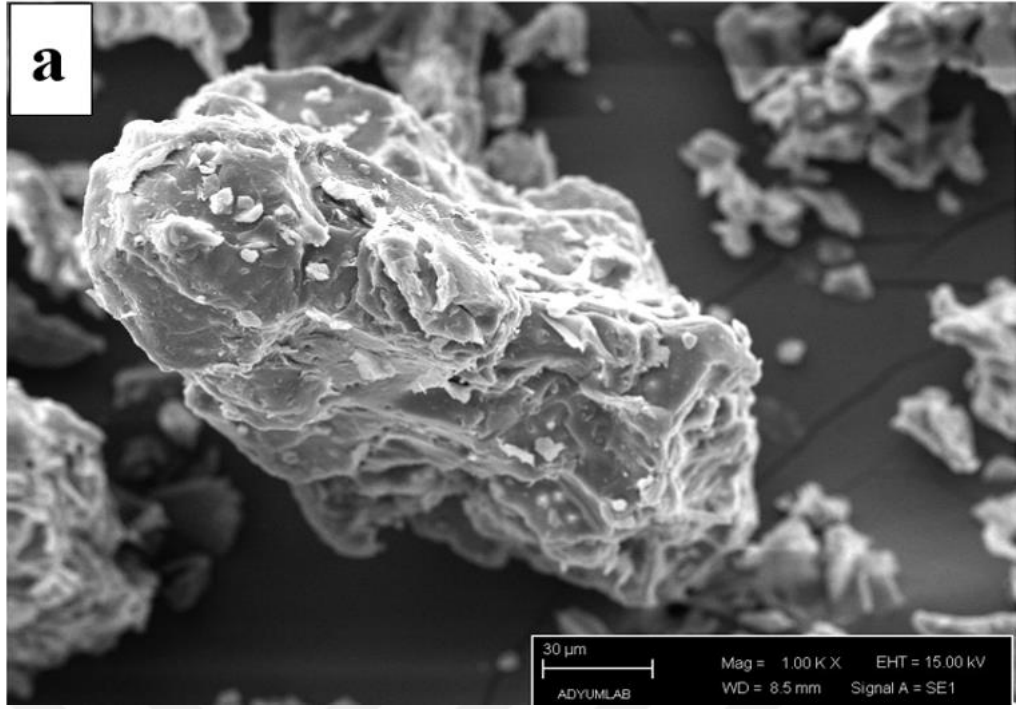
tarafından yapılan farklı biyokütle örneklerinden elde edilen spektrumlar ile uyum göstermektedir. FT-IR çalışmasından elde edilen sonuçlar, farklı pirolitik ürünler oluşturmak üzere dönüşüme uğrayabilen alkil, aromatik, alkol, ester ve karbonil gibi önemli fonksiyonel grupların varlığını doğrulamaktadır.

Tablo 17. Muşmula çekirdeğinin FT-IR Analiz Sonuçları

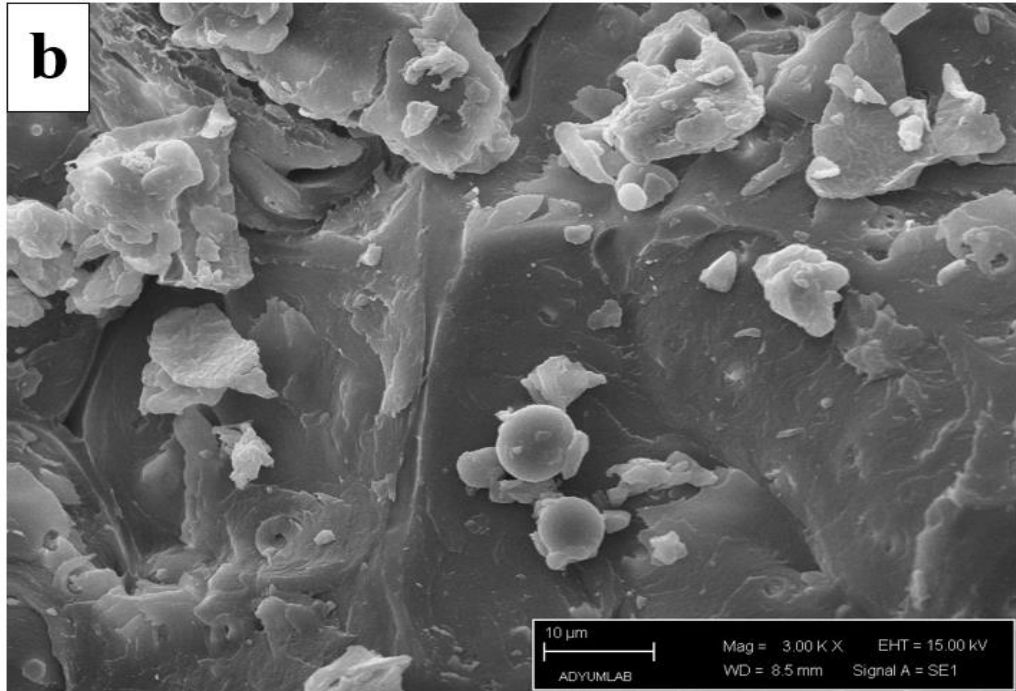
Dalga sayısı cm^{-1}	Bağ	Fonksiyonel grup
3200-3600	$-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$: C-H stretch O-H stretching	Alkinler (uç kısımda) Alkoller
3000-2800	C-H stretch	Alkanlar
2318.80	$\text{C}\equiv\text{C}$ stretching, $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ stretching	Nitril İzosiyanat
2080.05	$-\text{C}\equiv\text{C}-$ stretch	Alkinler
1990.85	$-\text{C}\equiv\text{C}-$	Alkinler
1780-1640	C=O stretch	Karboksilik asit Karbonil (Genel)

SEM-EDS Analizi

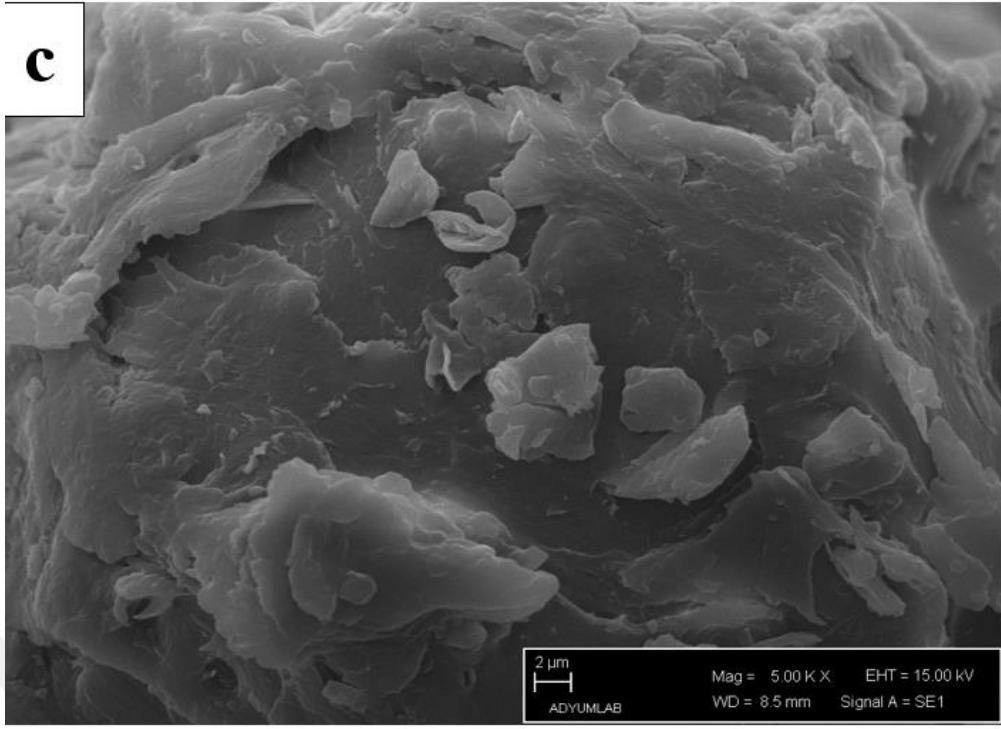
İncelenen muşmula çekirdeği örneğinin yüzey morfolojisi hakkında bilgi sağlayan 100, 300, 500 ve 10.00 KX büyütme altındaki SEM görüntüleri Şekil 18, 19, 20, 21’de verilmiştir. Mikro yapının daha yakından analizi, parçacıkların boyut ve şekil açısından önemli derecede çeşitlilik gösterdiğini göstermektedir. Boyut küçüldükçe gözenek miktarlarında artış olduğu ve yüzeylerin pürüzsüz ve parlak olduğu görülmektedir. Elde edilen SEM görüntülerinin literatür ile uyumlu olduğu saptanmıştır (Ceylan vd., 2020, Saracoglu, 2022).



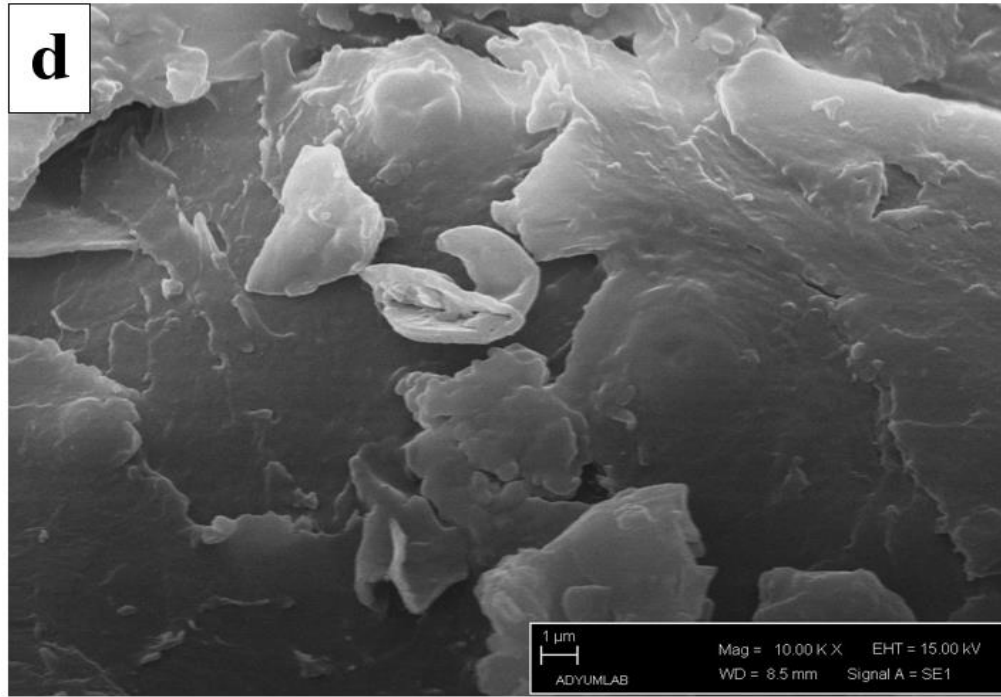
Şekil 18. Muşmula çekirdeğinin (a) 100 KX SEM görüntüsü



Şekil 19. Muşmula çekirdeğinin b) 300 KX SEM görüntüsü



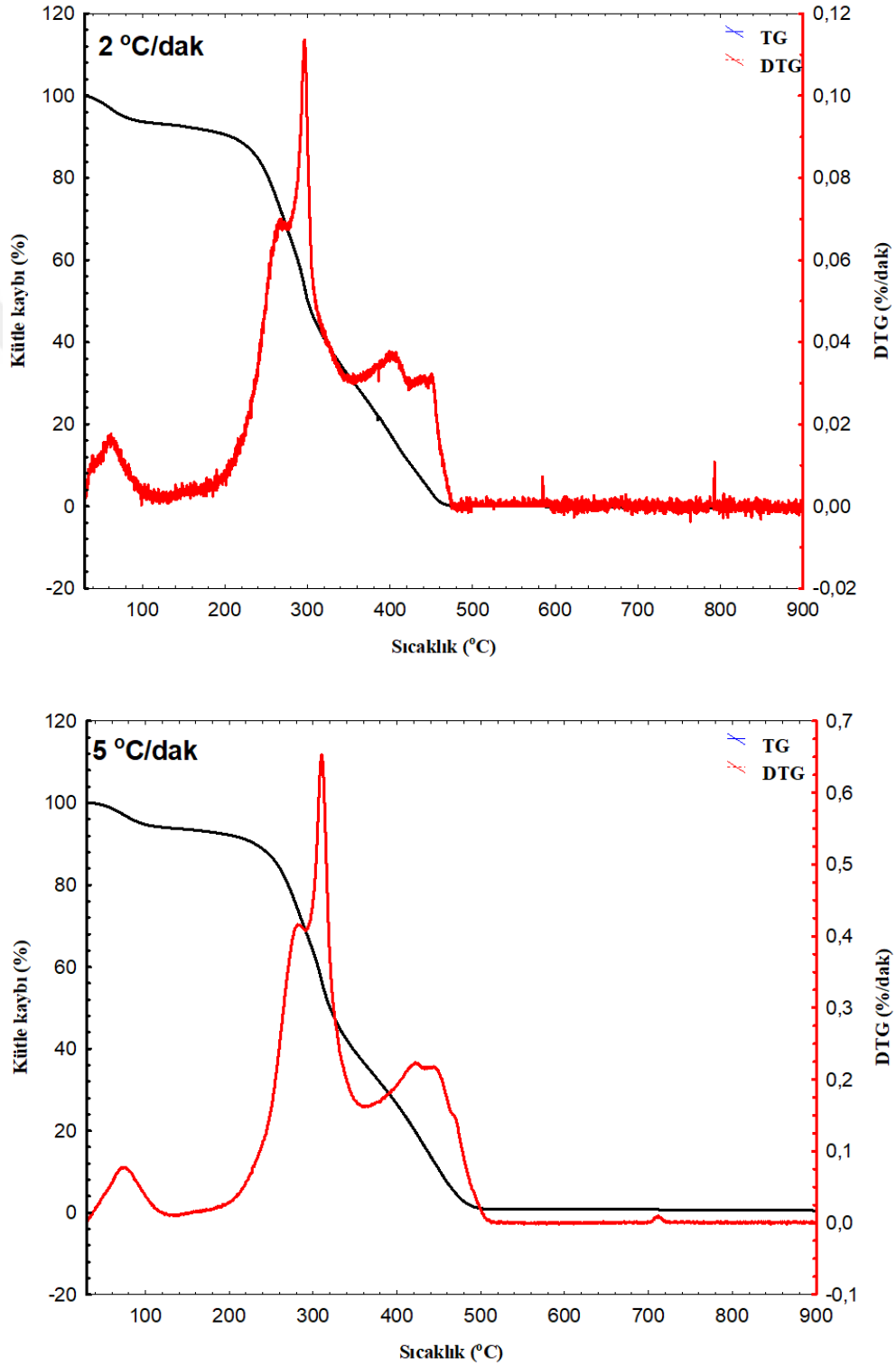
Şekil 20. Muşmula çekirdeğinin c) 500 KX SEM görüntüsü



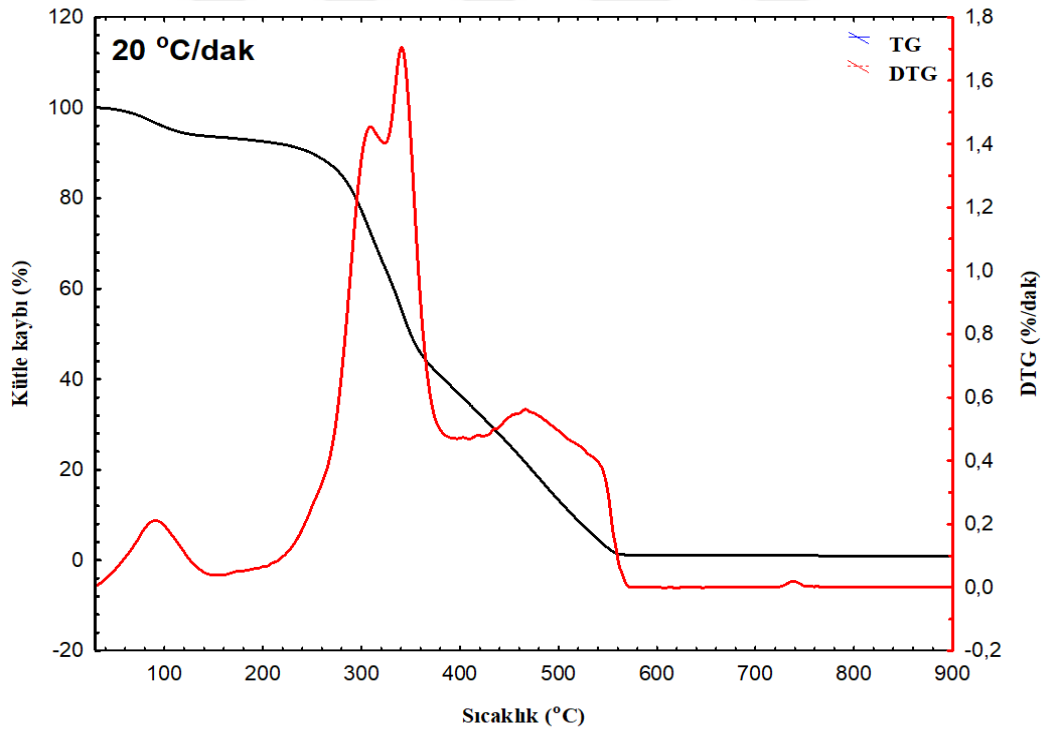
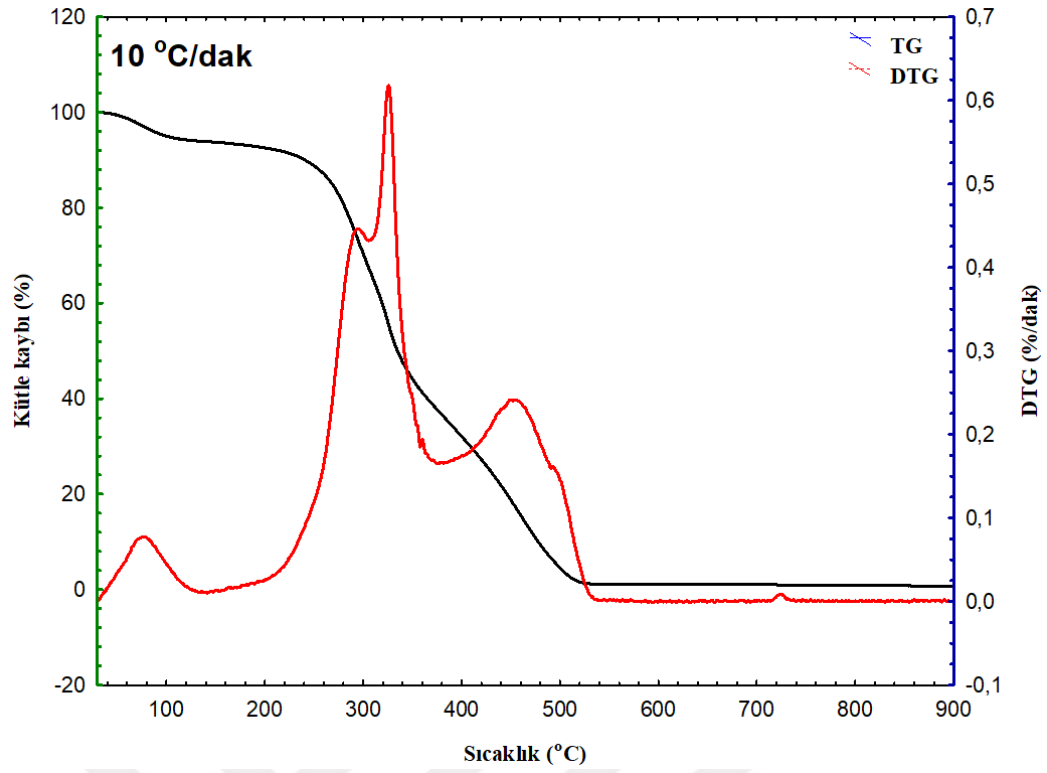
Şekil 21. Muşmula çekirdeğinin d)10.00 KX SEM görüntüsü

TG-DTG Analizi

Muşmula çekirdeğinin termal ayrışma davranışı, farklı ısıtma hızlarında (2, 5, 10 ve 20 °C.dak⁻¹) ortam sıcaklığından 900°C'ye kadar termogravimetrik teknikler (TG/DTG) uygulanarak analiz edildi. Farklı ısıtma hızlarında Muşmula çekirdeğinin pirolizinin TG ve DTG profili Şekil 22 ve 23'de gösterilmiştir.



Şekil 22. Muşmula çekirdeğinin 2 °C. dakika⁻¹ ve 5 °C. dakika⁻¹ ısıtma hızlarında TG ve DTG Analizi



Şekil 23. Muşmula çekirdeğinin 10 °C. dakika⁻¹ ve 20 °C. dakika⁻¹ ısıtma hızlarında TG ve DTG analizi

Şekil 22 ve 23’de görüldüğü gibi, muşmula çekirdeğinin bozunması üç ana bölgede gerçekleşir (i) kurutma (200 °C’ye kadar), (ii) aktif pirolitik aşama (200–500 °C) ve (iii) pasif pirolitik aşama (>500 °C). Birinci aşama ortam sıcaklığından 200 °C’ye kadar gerçekleşir ve bu

aşamada bağlı ve bağlı olmayan nem ve bazı hafif gazlar uzaklaştırılır. Bu aşamadaki ağırlık kaybı, biyokütleden nem ve çok hafif uçucu bileşenlerin uzaklaştırılması nedeniyle 2, 5, 10 ve 20 °C.dakika⁻¹ ısıtma hızları için sırasıyla %9,57, %8,42, %6,97 ve %5,96 şeklinde olmuştur. Bu ağırlık kaybı değerleri birbirine oldukça yakındır. İkinci bölgede, 200 ile 500 °C arasında muşmula çekirdeğinin başlıca uçucu bileşenleri (hemiselüloz ve selüloz) ayrıştırılır. Ayrıca Şekil 23 ve 24 'den d görülebileceği gibi DTG eğrisinde ikinci bölgenin iki piki vardır. Isıtma hızının 5 °C/dakikadan 20 °C/dakikaya çıkarılmasıyla başlangıç tepe noktası ve son sıcaklığın arttığı açıktır . İlk pik sıcaklıkları sırasıyla 299, 310, 326 ve 340 °C; ikinci pik sıcaklıkları ise 385, 432, 454 ve 467 °C'dir. 2, 5, 10 ve 20 °C.dakika⁻¹ ısıtma hızlarına karşılık gelen maksimum ayrışma hızı sırasıyla 2,84, 3,96, 5,89 ve 7,3 mg.dakika⁻¹ olmuştur. Dolayısıyla, aktif piroliz bölgesi hem hemiselülozların hem de selülozun bozunması olarak kabul edilmesine rağmen, bu sıcaklık aralığında aynı anda ligninin de ayrışmasının mevcut olduğu görülmektedir. Son aşama ise 500 °C'de başlar ve 900 °C'de sona erer. Bu aşamada piroliz çok daha azdır ligninin bozunmasından kaynaklanıyor olabilir ve pasif piroliz olarak adlandırılır. Benzer davranış daha önce diğer araştırmacılar tarafından da bildirilmiş olup farklı biyokütleler ile uyumludur.

Kinetik ve Termodinamik Analizler

Muşmula çekirdeğinin kinetik analizleri, reaksiyon modelini bilmeye gerek kalmadan, serbest izokonversiyonel modeller kullanılarak yürütülmüştür. FWO, KAS, Tang ve Starink modelleri, burada incelenen biyokütlenin çoklu ısıtma hızlarında (2, 5, 10, 20 °C.dakika⁻¹) piroliz süreçlerinin aktivasyon enerjisini belirlemek için kullanılmıştır. Şekil 24 ve Şekil 25 biyokütlenin farklı ısıtma hızlarında, dönüşüm derecesinin 0,1 ile 0,9 aralığında nasıl değiştiğini göstermektedir. Bu aralıkta yer alan dönüşümler; hemiselüloz, selüloz ve ligninin uçucu bileşenlere dönüşmesiyle gerçekleşen piroliz sürecini ifade etmekte ve biyokütlenin termal bozunmasının ilerlemesiyle meydana gelen çeşitli karmaşık reaksiyonlarla bağlanabilmektedir. Şekil 24 ve Şekil 25'de yer alan çizgilerin neredeyse birbirine paralel olması, görünür aktivasyon enerjisinin sabit kaldığını ve muhtemelen tek bir reaksiyon mekanizmasının geçerli olduğunu göstermektedir. Aktivasyon enerjisi, FWO (Denklem 15), KAS (Denklem 16), Tang (Denklem 17) ve Starink (Denklem 18) izokonversiyonel modelleri kullanılarak, her bir dönüş derecesi için doğrusal çizgilerin eğimleri üzerinden hesaplanmıştır. Bu metotları kullanarak hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri ve Pre-exponential faktör (A) değerleri Tablo 18 ve 19'da verilmiştir.

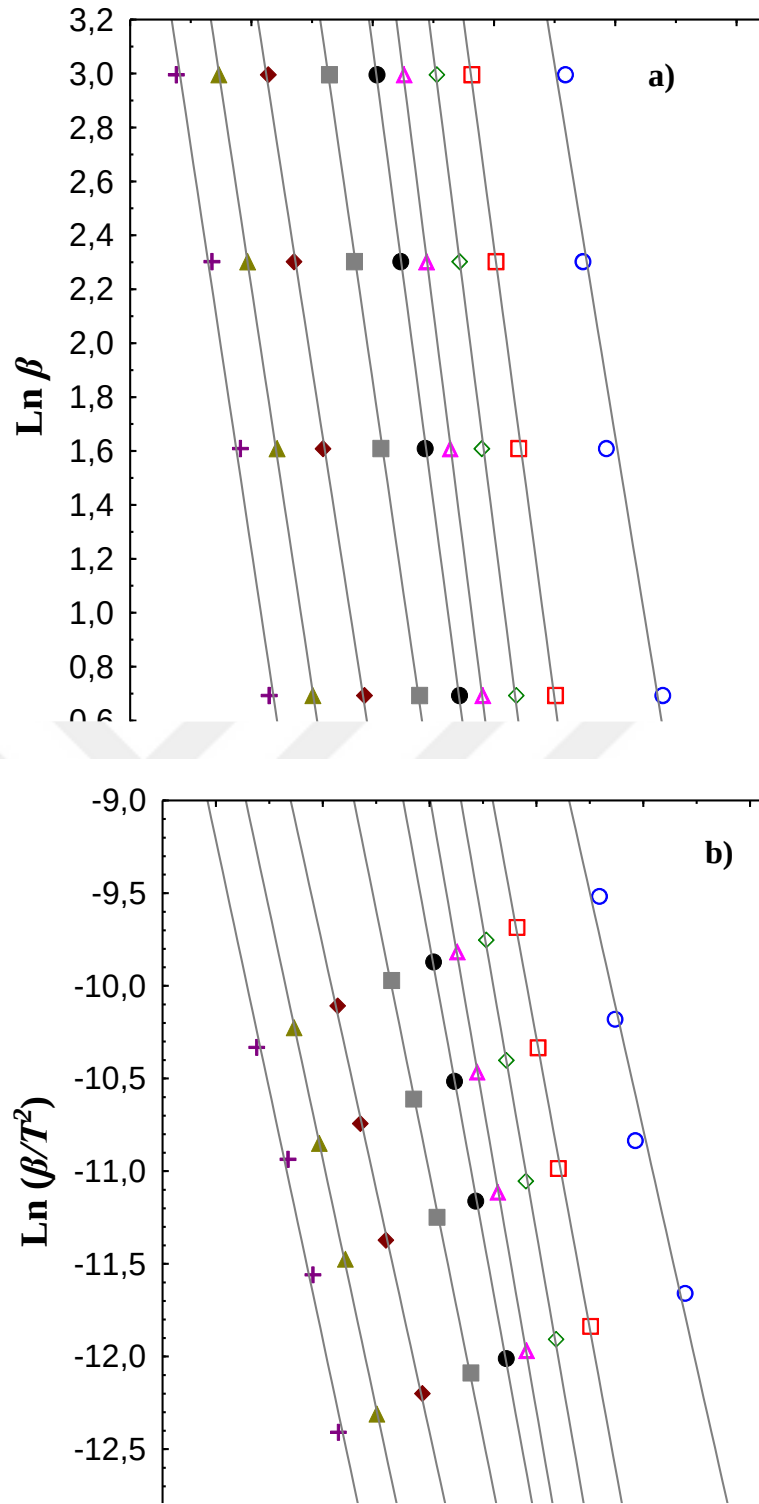
Tablo 18. Muşmula Çekirdeğinin FWO ve KAS Metodları İçin Kinetik ve Termodinamik Parametreleri

α	EA	A	ΔH	ΔG	ΔS	EA	A	ΔH	ΔG	ΔS
	FWO method					KAS method				
0.1	114,6165	6,08E+07	109,5107	177,2001	-110,2200	106,3070	1,05E+07	101,2011	177,8791	-124,856
0.2	139,4480	1,15E+10	134,3421	175,2509	-66,6125	130,3771	1,70E+09	125,2712	175,9523	-82,5249
0.3	146,5869	5,19E+10	141,4810	174,7049	-54,0989	137,2021	7,18E+09	132,0962	175,4237	-70,5509
0.4	147,4827	6,27E+10	142,3768	174,6366	-52,5293	137,7971	8,14E+09	132,6912	175,3779	-69,5075
0.5	140,5383	1,45E+10	135,4324	175,1672	-64,7009	130,6153	1,79E+09	125,5094	175,9338	-82,1069
0.6	128,7123	1,2E+09	123,6064	176,0822	-85,4472	118,3426	1,34E+08	113,2367	176,9009	-103,666
0.7	120,0844	1,93E+08	114,9785	176,7621	-100,603	109,0525	1,87E+07	103,9466	177,6528	-120,017
0.8	123,3585	3,86E+08	118,2526	176,5026	-94,8494	111,6741	3,26E+07	106,5682	177,4385	-115,399
0.9	124,3500	4,76E+08	119,2442	176,4244	-93,1075	112,0405	3,52E+07	106,9346	177,4087	-114,754
ORT.	131,6864	1,59E+10	126,5805	175,859	-80,2410	121,4898	2,12E+09	116,3839	176,6631	-98,1536

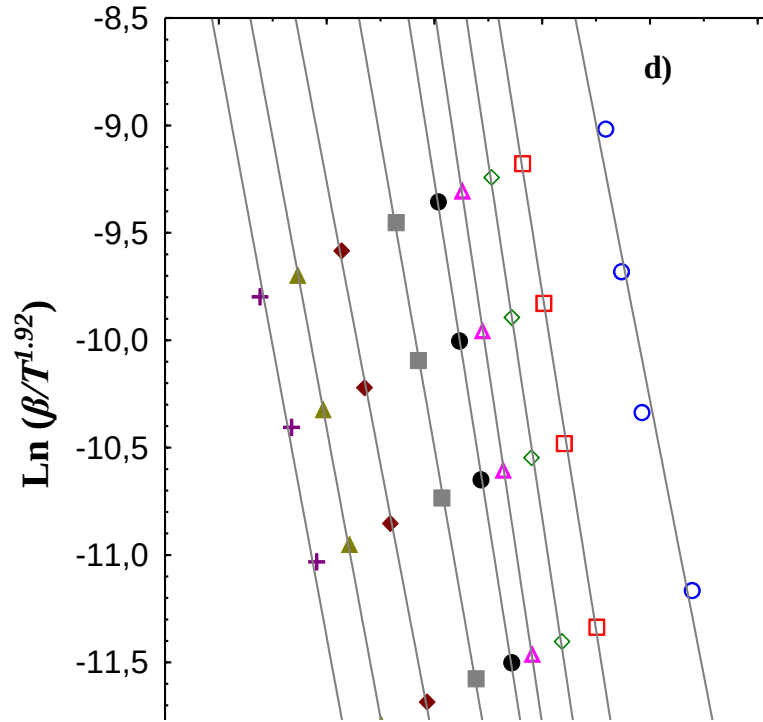
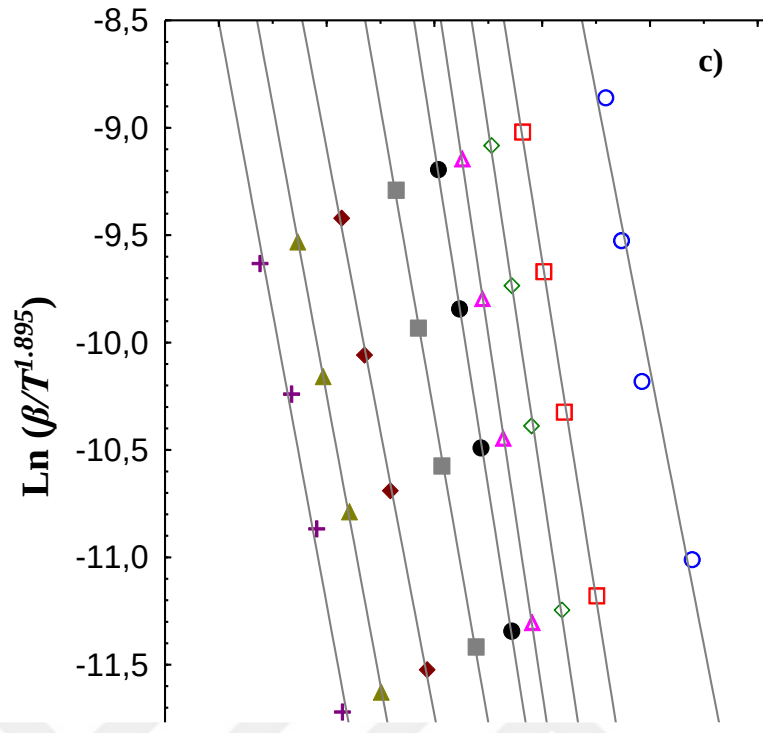
Tablo 19. Muşmula Çekirdeğinin Tang ve Starink Metodları İçin Kinetik ve Termodinamik Parametreleri

α	EA	A	ΔH	ΔG	ΔS	EA	A	ΔH	ΔG	ΔS
Tang method						Starink method				
0.1	106,7433	1.15E+07	101,6374	177,843	-124,087	106,6394	1,12E+07	101,5335	177,8516	-124,27
0.2	130,8533	1.88E+09	125,7474	175,9152	-81,6891	130,7399	1,84E+09	125,634	175,9241	-81,8881
0.3	137,6948	7.97E+09	132,5889	175,3858	-69,6869	137,5775	7,77E+09	132,4716	175,3948	-69,8926
0.4	138,3056	9.06E+09	133,1997	175,3388	-68,6158	138,1845	8,83E+09	133,0786	175,3481	-68,8281
0.5	131,1362	2.00E+09	126,0303	175,8932	-81,1926	131,0122	1,94E+09	125,9063	175,9029	-81,4103
0.6	118,887	1.50E+08	113,7811	176,8575	-102,708	118,7574	1,46E+08	113,6515	176,8678	-102,936
0.7	109,6316	2.12E+07	104,5258	177,6053	-118,997	109,4937	2,06E+07	104,3879	177,6166	-119,24
0.8	112,2875	3.71E+07	107,1816	177,3886	-114,319	112,1415	3,60E+07	107,0356	177,4005	-114,576
0.9	112,6868	4.04E+07	107,5809	177,3562	-113,616	112,5329	3,91E+07	107,427	177,3687	-113,887
ORT.	122,0251	2.35E+09	116,9192	176,6204	-97,2124	121,8977	2,29E+09	116,7918	176,6306	-97,4365

Muşmula çekirdeğinin FWO yöntemiyle elde edilen aktivasyon enerjisi KAS, Tang ve Starink yöntemleriyle elde edilenden daha yüksektir. Ayrıca her dört modelde aktivasyon enerjisinin dönüşüm derecesine bağlı olarak önce 0,1 den 0,4 'e kadar arttığı; 0,5'ten 0,7'ye kadar azaldığı ve ardından 0,8'den 0,9'a tekrar yükseldiği gözlemlenmiştir. FWO, KAS, Tang ve Starink yöntemleri kullanılarak hesaplanan muşmula çekirdeğinin aktivasyon enerjisi değerleri birbirine benzer bir değişim eğilimi göstermektedir. Literatürde yer alan diğer biyokütle piroliz çalışmaları (örneğin; Açıkalin, 2012; Açıkalin ve Gözke 2021; Varma ve arkadaşları 2016), benzer aktivasyon enerjisi eğilimlerini göstermekte ve bu çalışma ile uyum göstermektedir. Ayrıca aktivasyon enerjisinin artma ve azalmasına bağlı olarak A'nın değeri de artma azalma eğilimi göstermektedir. Aktivasyon enerjisi ve A değerlerindeki dalgalanmalar ile bu değerlerin yaklaşık 10^9 s^{-1} kritik sınır etrafında geniş bir aralıkta değişim göstermesi, piroliz sürecinde karmaşık ve çoklu reaksiyon mekanizmasının var olduğunu ortaya koyar. Bu da aktivasyon enerjisinin dönüşüm mekanizmasına bağlı olduğunu gösterir. FWO, KAS, Tang ve Starink yöntemini uygulayarak hesaplanan ortalama aktivasyon enerjisi sırasıyla 131,69; 121,50; 122,03 ve 121,90 kJ.mol^{-1} 'dur. Farklı biyoküteller için aktivasyon enerjisi değerleri; hurma çekirdeği 59 kJ.mol^{-1} (El May ve arkadaşları, 2012), erik çekirdeği 150,61 kJ.mol^{-1} (Ceylan, 2015); palmye çekirdeği 150-180 kJ.mol^{-1} (Ma ve arkadaşları, 2015) kavun çekirdeği kJ.mol^{-1} (123,99-234,20 kJ/mol) kestane kabuğu 170,30-175,50 kJ.mol^{-1} (Özsin ve Pütün, 2017), kiraz çekirdeği 274.6-272,20 kJ.mol^{-1} (Özsin ve Pütün, 2017) ve üzüm çekirdeği 184,20-186,90 kJ.mol^{-1} (Özsin ve Pütün, 2017) olarak elde edilmiştir. Muşmula çekirdeğinin aktivasyon enerjisi, hurma çekirdeği hariç, farklı biyokütle tiplerine göre nispeten düşük olmuştur. Düşük olması, kullanılan hammaddenin yüksek lignin içeriğidir. Aktivasyon enerjisi değerinin orta düzeyde olması muşmula çekirdeğinin pirolizinin reaksiyona girmesinin kolay olduğunu ve değerli diğer ürünlere daha fazla dönüşmesi için uygun bir biyokütle olabileceğini göstermektedir.



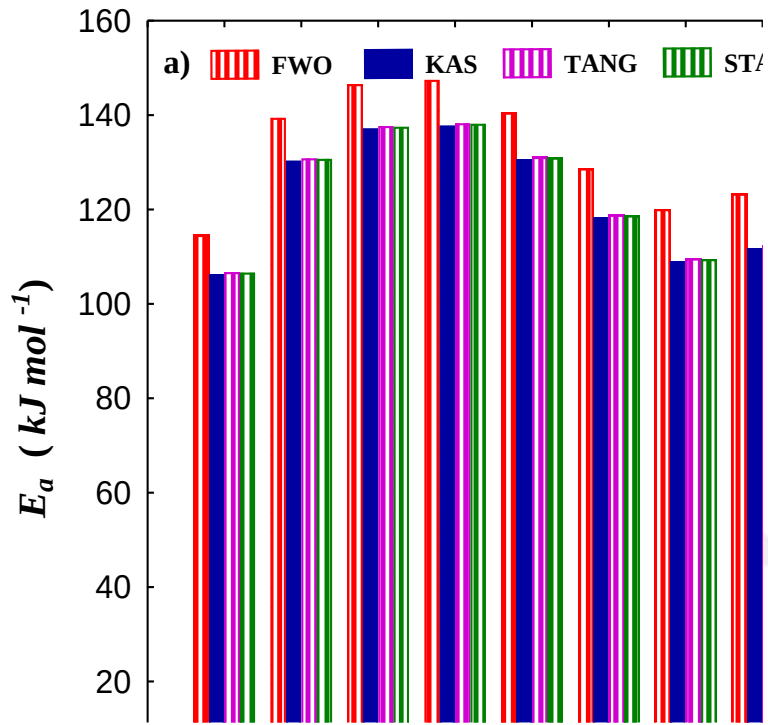
Şekil 24. Muşmula çekirdeği için a) FWO ve b) KAS grafikleri



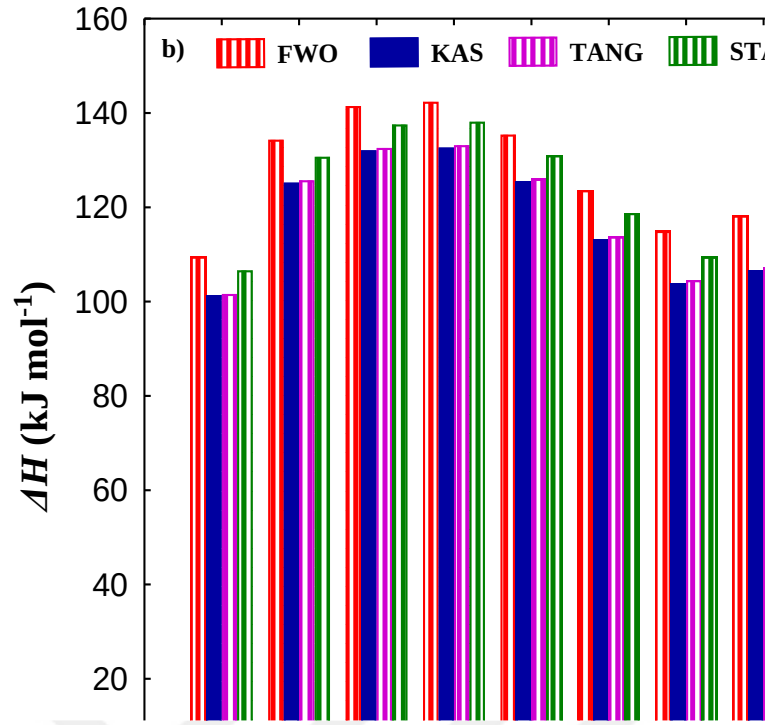
Şekil 25. Muşmula çekirdeği için c) Tang ve d) Starink grafikleri

Termodinamik Özellikler

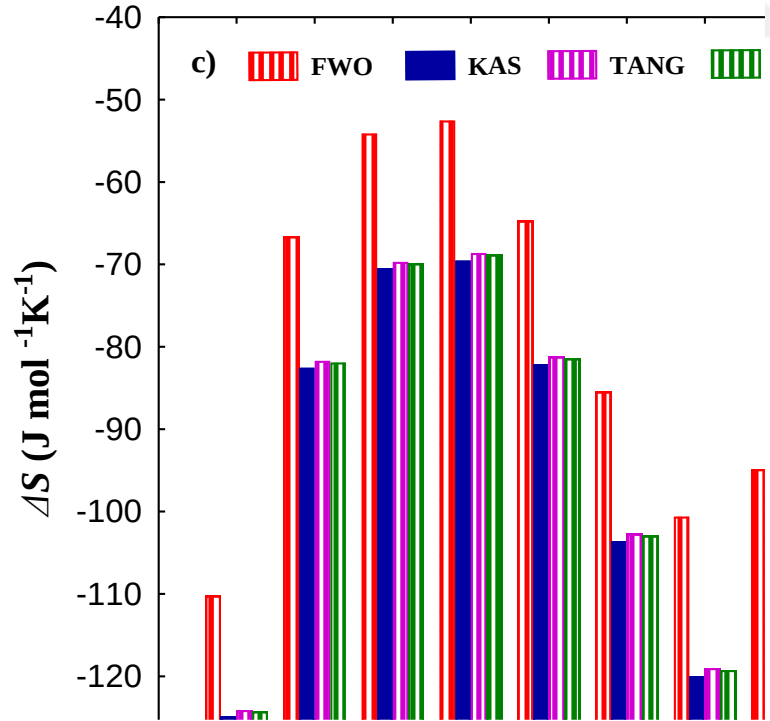
Termodinamik parametreler, entalpi değişimi (ΔH), Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG), ve entropi değişimi (ΔS) sırasıyla (21), (22) ve (23) denklemleri kullanılarak FWO, KAS, Tang and Starink yöntemlerine göre değerlendirildi ve değerleri Tablo 18 ve 19 'da; değişimleri ise Şekil 26, Şekil 27, Şekil 28 ve Şekil 29'da verilmiştir. Muşmula çekirdeğinin termal bozunması sırasında karmaşık reaksiyonu ve bileşimi nedeniyle ΔH , ΔG ve ΔS değerlerinin α ile değiştiğini göstermektedir.



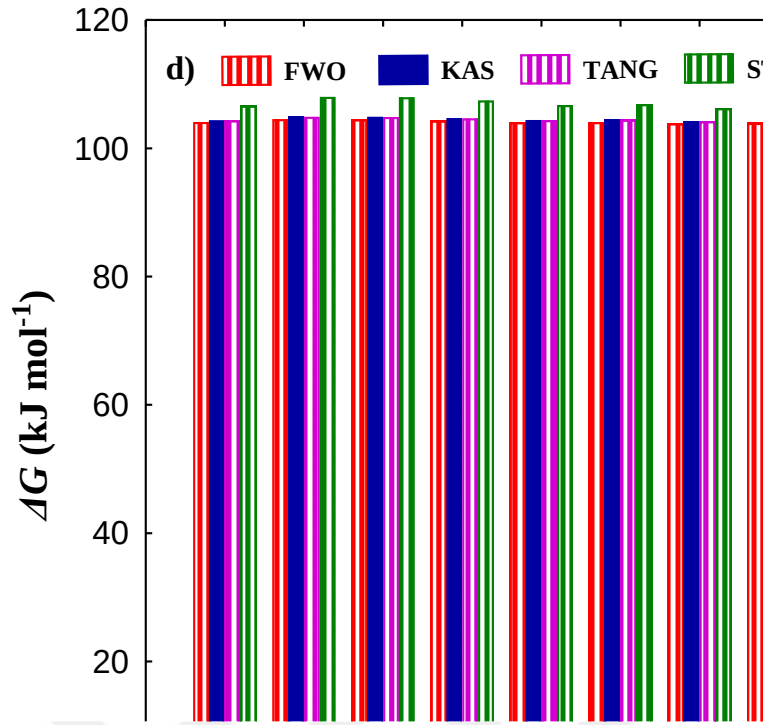
Şekil 26. Muşmula çekirdeğinin FWO, KAS, Tang ve Starink metodları için dönüşüm oranına karşı a)Aktivasyon enerjisi (E_a) değerlerinin değişimi



Şekil 27. Muşmula çekirdeğinin FWO, KAS, Tang ve Starink metodları için dönüşüm oranına karşı b) Entalpi (ΔH) değerlerinin değişimi



Şekil 28. Muşmula çekirdeğinin FWO, KAS, Tang ve Starink metodları için dönüşüm oranına karşı c) Entropi (ΔS) değerlerinin değişimi



Şekil 29. Muşmula çekirdeğinin FWO, KAS, Tang ve Starink metodları için dönüşüm oranına karşı d) Gibbs serbest enerji (ΔG) değerlerinin değişimi

Entalpi (ΔH), biyokütlenin çeşitli pirolitik ürünlere dönüştürülmesinde kullanılan enerji olarak tanımlanan termodinamik bir özelliktir. Elde edilen ortalama ΔH değerleri FWO, KAS, Tang ve Starink modellerine göre sırasıyla 126,58; 116,38; 116,92 ve 116,79 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 'dür. Pozitif ΔH değerleri, muşmula çekirdeğinin piroliz kinetiğini başlatmak için harici enerjiye ihtiyaç duyduğunu göstermektedir. Ayrıca, E_a ile ΔH arasındaki fark, reaktan ile aktifleştirilmiş kompleks arasındaki potansiyel enerji bariyeridir. Bu değer 5,5 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 'den az olması, aktifleştirilmiş kompleksin oluşum kolaylığını sağlar. Bu fark büyük olursa reaksiyonun ortaya çıkma ihtimali o kadar düşüktür.

Entropi (ΔS), bir sistemin termodinamik dengesine yakınlığını belirleyen bir termodinamik özelliktir. Elde edilen ortalama ΔS değerleri FWO, KAS, Tang ve Starink modellerine göre sırasıyla -80,24; -98,15; -97,21 ve -97,44 $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ 'dir. ΔS verilerinin negatif olduğu bulunmuştur, bu da ayrışma sonrası ürünlerin düzensizliğinin başlangıç tepkime maddelerinin düzensizliğinden daha düşük olduğunu gösterir. Bu, termal bozunma süreci sırasında aktifleştirilmiş durumun başlangıç tepkime maddeleriyle ilişkili daha düzenli bir yapıya sahip olduğunu ve bu durumda gerçekleşen reaksiyonların tahmin edilenden daha erişilebilir olduğunu gösterir. Daha düşük bir entropi değişimi, termodinamik dengesine yakın ve daha az reaktif bir sistemi gösterir. Aksi takdirde, daha büyük bir entropi değişimi, sistemin termodinamik dengesine yakın olmadığını ve daha reaktif olduğunu gösterir.

Gibbs serbest enerji (ΔG), sistemin reaktiflerin dengesine ve aktiveştirilmiş kompleksin oluşumuna doğru toplam enerji artışını gösteren termodinamik bir özelliktir. Elde edilen ortalama ΔG değerleri FWO, KAS, Tang ve Starink modellerine göre sırasıyla 175,86; 176,66; 176,62 ve 166,7963 kJ.mol⁻¹'dir. ΔH ve ΔG 'nin pozitif değerleri, normal koşullarda kararlı durumda olan kendiliğinden olmayan bir süreç olmadığını göstermektedir. Dönüşüm oranına bağlı olarak ΔG değerleri değişimi azdır. Daha düşük Gibbs serbest enerji değişimi durumunda, reaksiyonun daha yüksek elverişliliği söz konusudur. Termodinamik parametrelerin belirlenmesi; bozunma proseslerinin tasarlanması, ilgili reaksiyon mekanizmasının anlaşılması, belirlenmesi ve biyokütleden verimli enerji üretimi için büyük önem taşımaktadır.

Reaksiyon Mekanizması

Muşmula çekirdeğinin en olası katı hal biyokütle termal bozunmasını tahmin etmek için Coats-Redfern yöntemi kullanılarak elde edilen öngörüler esas olarak yüksek doğrusal uyum katsayısına (R^2) bağlıdır. Belirli bir kinetik model için yüksek belirleme katsayısı, seçilen modelin piroliz sürecine en iyi şekilde uyduğunu belirler. Hesaplanan sonuçların doğruluğunu değerlendirmek için elde edilen aktivasyon enerjisi değerlerini, FWO, KAS, Tang ve Starink yöntemlerle elde edilen değerlerle karşılaştırdık. Tablo 15'te ki reaksiyon modelleri eşitlik 19'da yerine konularak Coats-Redfern, yönteminden elde edilen sonuçlar Tablo 20'de verilmiştir. FWO, KAS, Tang ve Starink yöntemleri aktivasyon enerjisini sırasıyla 131,69; 121,50; 122,03 ve 121,90 kJ.mol⁻¹olarak hesaplamaktadır. Modelsiz yöntemlerle hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri, Coats-Redfern ($R^2=0,9982$) yaklaşımı kullanılarak bu F_2 (128,49-131,44 kJ.mol⁻¹) değerine benzemektedir. Modelleme sürecinde kinetik modellerin geçerliliği sadece (R^2) doğrusal uyum katsayısı ile değerlendirilmiştir. R^2 değerinin 0.98'in üzerinde olması, modellerin deneysel verilere yüksek uyum gösterdiğini ve geçerli kabul edilebileceğini göstermektedir. Bununla birlikte literatürde, benzer TGA analizlerinde R^2 'nin yüksekliği model doğruluğu için yaygın olarak yeterli kabul edilmektedir.

Bozunma sürecinin kimyasal kinetik kontrol altında gerçekleşmesi, lignoselülozik yapıda yer alan ligninin, hemiselüloz ve selüloza kıyasla daha yüksek sıcaklıklarda ve daha yavaş bir şekilde bozunmasından kaynaklanmaktadır.

Tablo 20. Muşmula Çekirdeğinin Reaksiyon Mekanizması

	E _a			
	2 °C.dakika ⁻¹	5 °C. dakika ⁻¹	10 °C. dakika ⁻¹	20 °C. dakika ⁻¹
n. dereceden kimyasal reaksiyon modelleri				
F ₁	135,2761	131,4377	130,2314	138,4889
F ₂	130,2762	131,4379	130,2315	128,4885
F ₃	130,6694	130,7884	130,2029	120,4244
Difüzyon modelleri				
D ₁	147,24185	148,8608	147,2231	144,7953
D ₂	153,48192	155,4022	153,6289	150,9869
D ₃	161,49749	163,8046	161,8569	158,9504
D ₄	156,11447	158,1619	156,3314	153,6022
Etkileşim geometrisi modelleri				
R ₁	180,8039	190,4123	180,4558	170,0937
R ₂	230,9610	240,8182	230,7496	220,2133
R ₃	250,9318	260,8842	250,7727	240,1713
Çekirdeklenme modelleri				
A ₂	146,5040	148,4437	146,8825	144,6294
A ₃	145,7660	148,0267	146,5419	144,4634
Üstel çekirdeklenme modelleri				
P ₂	40,5852	40,6881	40,0722	30,2429
P ₃	18,5987	26,4620	26,8840	25,2627
P ₄	30,6389	32,6317	37,2256	44,9228

TARTIŞMA ve SONUÇ

Bu çalışmada, ülkemizin önemli biyokütle kaynaklarından biri olan muşmula çekirdeğinin nem, kül, uçucu madde gibi proksimet analizleri yapılmış; % 6,99 nem, % 0,09 kül, % 81,70 uçucu madde içerdiği saptanmıştır. Uçucu madde miktarının (%81,70) yüksek olması piroliz prosesi esnasında bozunmayı kolaylaştırdığından, piroliz prosesinin daha hızlı gerçekleşmesine olanak sağlar. Bu yüzden, yüksek uçucu madde miktarı istenen bir özellik olarak düşünülebilir. Piroliz işleminde sıcaklık etkisiyle uçucu madde ortamdan uzaklaşacak ve geriye yakıtın ana bileşeni olan sabit karbon kalacaktır. Muşmula çekirdeği uçucu madde içeriğinin vişne (%75,64), erik (%76,22), kayısı (%76,94), hurma (%78,59), kiraz çekirdeği (%79,80) ve şeftali (%71,70) çekirdeği uçucu madde içeriğinden yüksek; zeytin (%87,06) uçucu madde miktarından ise düşük olduğu görülmektedir. Biyokütlenin yapısında yer alan inorganik bileşenlerden biri olan kül miktarı ise % 0,09 olarak bulunmuştur. Kül içeriğinin piroliz prosesi sonucunda elde edilecek sıvı ürün verimini azaltıcı yönde etkisi olduğu bilindiğinden, düşük değerlerde olması sıvı ürün verimini maksimize etmeyi hedefleyen piroliz proseslerinde istenen bir özelliktir. Literatürde farklı biyokütle örneklerine ait kül içeriklerinin % 0,1-38 arasında değiştiği görülmektedir. Muşmula çekirdeğinin kül içeriğinin vişne (%0,42), zeytin (%0,49), erik (%1,8), hurma (%2,15), kayısı (%1,0), şeftali (%1,1) ve kiraz (%1,43) çekirdeğinin kül içerikleriyle kıyaslandığında daha yüksek olduğu görülmektedir. Düşük nem ve kül içeriği, yüksek uçucu madde oranı muşmula çekirdeğini yakıt üretimi için potansiyel bir aday haline getirmektedir.

Muşmula çekirdeğinin elementel analiz sonuçları karşılaştırıldığında, az miktarda N (% 0,29) ve S (%0,00) içerdiğini göstermektedir; bu, NO_x ve SO_x karışımının ihmal edilebilir düzeyde olacağını ve bu da sürecin çevre dostu olduğunu doğruluyor. Ayrıca %48,89 oranında karbon, %46,26 oranında oksijen ve %4,56 oranında hidrojen içermektedir. Muşmula çekirdeğinin zeytin (%50,00) ve erik (%51,30) çekirdeğinden düşük; hurma (%45,76), şeftali (%45,92) ve kiraz (%46,44) çekirdeğinden yüksek C yüzdesine; zeytin (%6,17), erik (%6,40), hurma (%9,59), şeftali (%6,09) ve kiraz (%5,99) çekirdeğinden düşük H yüzdesine sahip olduğu görülebilir. Oksijen yüzdesinin ise vişne (%40,49), zeytin çekirdeği (%38,62), erik çekirdeği (%41,20), hurma çekirdeği (%44,59), kayısı çekirdeği (%38,78) değerlerinden yüksek şeftali (%47,38) ve kiraz çekirdeklerinden (%47,13) ise düşük olduğu görülebilir. Piroliz prosesinde değerli enerji kaynaklarına dönüştürülecek temel kısım karbon ve hidrojen olduğundan, bu elementlerce zengin içeriğe sahip hammaddelerin, piroliz prosesi için daha

uygun hammaddeler olduğu söylenebilir. Son olarak, ısıl değeri (18,40 MJ/kg), zeytin çekirdeği (19,21 MJ/kg), kayısı çekirdeği (19,09 MJ/kg), kiraz çekirdeği (15,85 MJ/kg) ve hurma çekirdeği (18,00 MJ/kg) gibi farklı biyokütlelerde yaygın olarak bulunan değerler arasındadır. Proksimet ve elementel analizlere bağlı olarak, muşmula çekirdeğinin düşük nem ve kül içeriği ve yüksek uçucu oranı nedeniyle yüksek ısıl değeri ve daha iyi tutuşma ve yanma oranına sahip olduğu görölmektedir.

Muşmula çekirdeğinin karakterizasyonu için Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) ve SEM-EDS (Taramalı Elektron Mikroskobu-Enerji Dağılımı Spektroskopisi) ile yüzey morfolojisindeki değişimleri ve bileşiklerin fonksiyonel grupları tespit edilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde, lignoselülozik biyokütle yüzey morfolojisine ve FT-IR spektrumundan elde edilen verilere göre de alkol, fenol, karboksilik asit, aldehit, keton ve ester bileşiklerine sahip olduğu görölmüştür.

Muşmula çekirdeğinin termal davranışını gözlemlemek için 2, 5, 10 ve 20 °C.dakika⁻¹lık ısıtma hızlarında azot atmosferinde ortam sıcaklığından 900 °C'ye kadar izotermal olmayan TG/DTG analizleri yapıldı. Muşmula çekirdeğinin pirolizinin termal bozunma davranışı, kinetiği ve termodinamik özellikleri izotermal olmayan TGA ile araştırıldı. Düşük ısıtma oranında, yüksek ısıtma oranlarına kıyasla belirli bir sıcaklıkta en yüksek dönüşüm elde edildi. Aktivasyon enerjisini ve ön-üssel faktörleri tahmin etmek için izo-dönüşümlü modeller (FWO, KAS, Starink ve Tang) kullanıldı. Aktivasyon enerjisinin dönüşüme olan güçlü bağımlılığı, piroliz işleminin çok aşamalı reaksiyon mekanizmasını gösterir. FWO, KAS, Starink ve Tang yöntemi ile elde edilen aktivasyon enerjisi ortalama değerleri sırasıyla 131,69; 121,50; 122,03 ve 121,90 kJ.mol⁻¹ dir. Termodinamik özellikler (entalpi ΔH , Gibbs serbest enerjisi ΔG ve entropi ΔS) de dört izo-dönüşümlü model kullanılarak hesaplandı. FWO, KAS, Starink ve Tang metodlarına göre hesaplanan ortalama ΔH değerleri sırasıyla 126,58; 116,38; 116,92 ve 116,79 kJ.mol⁻¹; ortalama ΔS değerleri FWO, KAS, Tang ve Starink metodlarına göre sırasıyla -80,24; -98,15; -97,21 ve -97,44 J.mol⁻¹K⁻¹; ortalama ΔG değerleri FWO, KAS, Tang ve Starink metodlarına göre sırasıyla 175,86; 176,66; 176,62 ve 166,7963 kJ.mol⁻¹ olarak bulunmuştur. Daha sonra reaksiyon mekanizmasını belirlemek için Coats-Redfern metodu kullanılarak en iyi uyumun kimyasal kinetik (F₂) modeline karşılık geldiği sonucuna varıldı.

Muşmula meyvesi son yıllarda çeşitli çalışmalara konu olmasına ve bileşiminde biyoaktif bileşiklerin varlığının kanıtlanmış olmasına rağmen muşmula çekirdeğinin kinetik ve termodinamik verileri, enerji özellikleri ve katı faz dönüşüm modelleri hakkında herhangi bir inceleme ve modelleme yapılmamıştır. Yakıt olarak değerlendirme hala yeterince tartışılmamıştır. Bu nedenle, bu çalışmada muşmula çekirdeklerinin termal profilini inceleyerek enerji

potansiyellerini ve bunların yakıt olarak kullanılma olasılığına imkan sağlayacaktır. Ayrıca, proksimet ve elementel analizlere bağı olarak, muşmula çekirdeğinin düşük nem ve kül içeriğı ve yüksek uçucu oranı nedeniyle enerji veya kimyasal üretimi için uygun bir kaynak olarak kabul edilebileceğı söylenebilir. Artık biyokütlenin değeriendirilmesi, bu tür biyokütle kaynaklarına sahip ölkeler için ekonomik faydalar sağılayan alternatif enerji kaynakları sağılayabilir.



KAYNAKÇA

- Abnisa, F., & M.A., Daud, W., (2014). A review on co-pyrolysis of biomass: An optional technique to obtain a high-grade pyrolysis oil. *Energy Conversion and Management*, 87, 71-85. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2014.07.007>
- Acaroğlu M. (2008-17-19 Aralık). *Türkiye’de Biyokütle – Biyoetanol ve Biyomotorin Kaynakları ve Biyoyakıt Enerjisinin Geleceği*, VII. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, UTES’2008, 351-362, İstanbul.
- Açıkalın, K., & Gözke, G. 2021. Kavun Çekirdeği Pirolizine Ait Kinetik Parametrelerin Ve Termodinamik Özelliklerin Belirlenmesi. *NÖHÜ Müh. Bilim. Derg.*, 10 (2), 723-736
- Açıkalın, K., (2012). Pyrolytic characteristics and kinetics of pistachio shell by thermogravimetric analysis. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 109, 227-235.
- Aho, A., Kumar, N., Eränen, K., Salmi, T., Hupa, M., & Murzin, D. Y. (2008). Catalytic pyrolysis of woody biomass in a fluidized bed reactor: influence of the zeolite structure. *Fuel*, 87(12), 2493-2501.
- Akalın M.K., Tekin K. and Karagöz S. (2012). Hydrothermal liquefaction of cornelian cherry stones for bio-oil production, *Bioresource technology* 110682.
- Akkuş, M.S. (2010). *Türkiye'nin enerji kaynakları ve alternatif bir kaynak olarak rüzgâr ve güneş enerjisinin değerlendirilmesi* (Tez No.274284) [Yüksek lisans tezi, Selçuk Üniversitesi-Konya]. Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi.
- Alkaya, E., Akarsoy, A.T., Başak, A.A., Ölmez, Ç.S., & Durtaş, P., (2010). *İleri Teknoloji Projeleri (İTEP) Destek Programı Raporu*. Ankara.
- Angın, D., & Şensöz, S. (2006). Aspir Tohumu Pres Küspesinin Pirolizinde Sürükleyici Gaz (N₂) Akış Hızının Etkisi ve Sıvı Ürün Karakterizasyonu. *Fırat Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, vol.18, no.4, pp.547-554,
- Anonim, 2025a. Ülkelere Göre Güneş Enerjisi. <https://www.enerjiatlası.com/ulkelere-gore-gunes-enerjisi.html> / (01.04.2025).
- Anonim, 2025b. Ülkelere Göre Rüzgâr Enerjisi. <https://www.enerjiatlası.com/ulkelere-gore-ruzgar-enerjisi.html> / (01.04.2025).
- Anonim, 2025c. Ülkelere Göre Jeotermal Enerjisi. <https://www.enerjiatlası.com/ulkelere-gore-jeotermal-enerji.html> / (01.04.2025).
- Anonim, 2025d. En Yüksek Barajlar. <https://www.enerjiatlası.com/en-yuksek-barajlar/>(01.04.2025).
- Anonim, 2025e. Türkiye Elektrik Üretimi. <https://www.enerjiatlası.com/elektrik-uretimi/>(01.04.2025).
- Anonim, 2025f. Biyogaz, Biyokütle, Atık Isı ve Pirolitik Yağ Enerji Santralleri. <https://www.enerjiatlası.com/biyogaz/> (01.04.2025)
- Anonim, 2025g. Social Benefits of Biomass Energy <https://www.bioenergyconsult.com/tag/social-benefits-of-biomass-energy/> (03.04.2025).
- Arslan, F., (2018). Fındık Kabuğu Ve Ceviz Kabuğunun Pirolizi İle Biyokömür Üretimi Ve Sulu Çözeltilerden Ağır Metal Gideriminde Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Hitit Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çorum.

- Atçı, M. (2020). *Enerji kaynakları ve yönetimi* (Tez No.616312) [Yüksek lisans tezi, Harran Üniversitesi-Şanlıurfa]. Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi.
- Avenell, C.S., Sainz-Diaz, C.I. & Griffiths, A.J. (1996), "Solid waste pyrolysis in a pilot scale batch pyrolyser," *Fuel*, 75, 1167-1174.
- Ayyıldız, L.M. (2014). *Hızlı Piroliz Yöntemi ile Biyokütleden Elde Edilen Sıvı Ürünlerin Kimyasal Ekserjilerinin Hesaplanması* (Tez No.360893) [Yüksek lisans tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi-Trabzon]. Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi.
- Bahadır, A., Kaygusuz, K., Keleş, S., Sirat, A., & Baltacı, C. (2016-27-30 Eylül.) *Ülkemiz Tescilli Çeşitlerinden Balcı Aspir (Carthamus Tinctorius L.) Yağından Baz Katalizörü (NaOH) İle Optimum Şartlarda Biyodizel Üretimi* [Sunulu Bildiri] 2. Ulusal Biyoyakıtlar Sempozyumu, 173-187, Samsun.
- Baird, J. R., & Thieret, J. W., (1989). "The medlar (*Mespilus germanica*, Rosaceae) from antiquity to obscurity," en, *Economic Botany*, vol. 43, no. 3, pp. 328–372, ISSN: 0013-0001, 1874-9364. <https://doi.org/10.1007/BF02858732>.
- Balde, M.S. (2024). *Farklı Bitkisel Ham Maddelerin Pirolizi İle Üretilmiş Biyokömürlerin Üretim Proseslerinin Modellenmesi Ve Ekonomik Analizi* (Tez No.869053) [Yüksek lisans tezi, Cumhuriyet Üniversitesi-Sivas]. Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi.
- Basu, P., (2010). "Pyrolysis and Torrefaction", *Biomass Gasification and Pyrolysis*, Academic Press, Boston, 65–96
- Bay, B., (2006) . *Çeşitli Biyokütle Kaynaklarının Termal Davranışının İncelenmesi* (Tez No.255142) [Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi-İstanbul]. Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi.
- Bitek, B. (2023). *Yenilenebilir enerji kaynakları ve bireysel kullanım için hibrit yenilenebilir enerji sistemlerinin analizi* (Tez No. 807153) [Yüksek lisans tezi, Kırklareli Üniversitesi-Kırklareli]. Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi.
- Bridgwater, A. V., (2015). "Pyrolysis of Biomass", *Biomass Power for the World*, 1st Editio. Ed., Pan Stanford, New York, 473–513
- Bridgwater, A.V. & Grassi, G. (1991). *Biomass Pyrolysis Liquids Upgrading and Utilisation*, Elsevier Applied Science, England.
- Bridgwater, A.V., (2003). *Renewable Fuels and Chemicals By Thermal Processing of Biomass*. *Chemical Engineering Journal*, 91 (2-3):87-102.
- Bridgwater, A.V., Meier, D., & Radlein, D., (1999). An overview of fast pyrolysis of biomass , *Organic Geochemistry*, 30, 1479-1493
- Bridgwater, A.V., Toft, A.J. and 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, 181-248.
- Bulut Deniz, M., Bursal, M., Göçer, Ş. (2019). *Türkiye'nin enerji sorunu ve alternatif enerji kaynağı olarak biyokütle enerjisi: Bir nedensellik analizi*. *Avrasya Sosyal ve Ekonomi Araştırmaları Dergisi (ASEAD)*, 6 (9), 52-65.
- Ceylan S. (2015). Kinetic analysis on the non-isothermal degradation of plum stone waste by thermogravimetric analysis and integral Master-Plots method. *Waste Management & Research*, 33(4):345-352

- Ceylan, Z. (2019). *Farklı Biyokütle Kaynaklarından Hemiselüloz, Selüloz Ve Ligninin Ayırıştırılması Ve Karakterizasyonu* (Tez No.553408) [Yüksek lisans tezi, Fırat Üniversitesi-Elazığ]. Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi.
- Chandra, R., Takeuchi, H., & Hasegawa, T., (2012). “Methane production from lignocellulosic agricultural crop wastes: A review in context to second generation of biofuel production,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 16, no. 3, pp. 1462–1476, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.11.035>
- Chen, Z., Wang, Y., Cheng H., & Zhou H. (2022). “Hemicellulose degradation: An overlooked issue in acidic deep eutectic solvents pretreatment of lignocellulosic biomass,” *Industrial Crops and Products*, vol. 187, p. 115335, <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.115335>.
- Day, S., & Kolsarıcı, Ö. (2016-27-30 Eylül). *Biyokütle Enerjisinin Önemi Ve Yan Ürünlerin Değerlendirilmesi* [Sunulu Bildiri] 2. Ulusal Biyoyakıtlar Sempozyumu,101-107, Samsun.
- De Wild, P., Reith, H., & Heeres, E. (2011). Biomass pyrolysis for chemicals. *Biofuels*, 2(2), 185-208
- Demirbas, A., (2001). Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals. *Energy Conversion Management*, 42,1357-1378,
- Demirbaş, A., (2001). Biomass and the Other Renewable and Sustainable Energy Options for Turkey in the Twenty-First Century. *Energy Sources*, 23:177-187. <https://doi.org/10.1080/00908310151092399>
- Doğan, Z., (2018). *Aluminyum bronzlarında derivatif diferansiyel termal analizler ile katılaşmanın modellenmesi* (Tez No.537583) [Yüksek lisans tezi, Kocaeli Üniversitesi-Kocaeli]. Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi.
- Enerji İşleri Genel Müdürlüğü 2025. *Biyokütle Enerjisi Potansiyeli Atlası (BEPA)*. <https://bepa.enerji.gov.tr/> (01.04.2025)
- Erdoğan A.E., (2018). *Vakum Piroliz ve Sabit Yataklı Piroliz Ünitelerini Kullanılarak Hayvansal Atıkların Pirolizi ve İşlemlerin Tepki Yüzey Metodolojisi ile Optimizasyonu* (Tez No. 538221) [Doktora Tezi, Karabük Üniversitesi, Karabük]. Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi.
- Ergün, Y., (2023). *Kavramsal Olarak Yenilenebilir Enerji ve Yenilenebilir Enerjiye Yönelik Kamusal Mali Teşvikler, Uluslararası Sosyal ve Beşeri Bilimler Araştırma Dergisi* 10(101), 3081-3088
- Ertaş, M., (2010). *Bazı artık biyokütlelerin yavaş pirolizi ve piroliz ürünlerinin karakterizasyonu* (Tez No. 252555) [Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi-Kahramanmaraş]. Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi.
- Fisher, T., Hajaligol, M., Waymack, B. & Kellogg, D. (2002), “Pyrolysis behaviour and kinetics of biomass derived materials,” *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **62**, 331-349.
- Gençoğlu, M.T., & Cebeci, M. 2000. *Türkiye'nin Enerji Kaynakları Arasında Güneş Enerjisinin Yeri ve Önemi*. Türkiye VIII. Enerji Kongresi Tebliği (2), Ankara, 67-73.
- Gerçel H.F., Çayır G. and Gerçel Ö.,(2006). Energy applications of biomass: Pyrolysis of apricot stone, *Energy Sources, Part A* 28(7), 611.
- Glasser, W.G., (1985). Fundamentals of thermochemical biomass conversion. *Elsevier Applied Science Publishers*, 3, 61-76.

- Global Energy Review, 2025. <https://iea.blob.core.windows.net/assets/909b7120-1cbd-439a-a9da-e971a4419977/GlobalEnergyReview2025.pdf> / (02.04.2025)
- Gözke, G. & Açıkalın, K., 2020. Kiraz Çekirdeği Piroliz Kinetiğinin Model İçermeyen ve Model Bazlı İntegral Kinetik Yöntemler Kullanılarak İzotermal Olmayan Termogravimetrik Analiz Verileri Üzerinden İncelenmesi. *NÖHÜ Müh. Bilim. Derg.*, 9 (2), 1001-1016.
- Gülçin, İ., Topal, F., Sarıkaya, S. B. Ö., Bursal, E., Bilsel, G., & Gören, A. C., (2011). "Polyphenol Contents and Antioxidant Properties of Medlar (*Mespilus germanica* L.)," *Records of Natural Products*, vol. 5, no. 3, p. 158.
- Gülsaç, I. I. (2009). Okyanuslardan gelen enerji dalga enerjisi. *Bilim ve Teknik Dergisi*, Mayıs 2009, 58-61.
- Güneş, T., Alat, K., & Gözümlü, A. İ. C. (2013). Fen öğretmeni adaylarına yönelik yenilenebilir enerji kaynakları tutum ölçeği: Geçerlilik ve güvenirlik çalışması. *Eğitim Bilimleri Araştırmaları Dergisi*, 3(2), 269-289.
- Hacıseferoğulları, H., Özcan, M., Sonmete, H.M., & Özbek, O., (2005). Some physical and chemical parameters of wild medlar (*Mespilus germanica* L.) fruit grown in Turkey. *Journal of Food Engineering*, 69, 1-7.
- Hall, D.O. (1997). "Biomass Energy in Industrialized Countries-A", View of the Future For Ecol Manag., 91 p:17-45.
- Hepbaslı A., Ozdamar A. & Ozalp N., (2001). Present Status and Potential of Renewable Energy Sources in Turkey, *Energy Sources*, 23, 7 631-648
- Ingo G. M., Caro T., Riccucci E. A., Grassini S., Balbi S., Bernardini P., Salvi D., Bousselmi L., & Çilingiroğlu A., (2006). Large Scale Investigation of Chemical Composition, Structure and Corrosion Mechanism of Bronze Archeological Artefacts From Mediterranean Basin, *Appl. Phys. A-Master*, 83(4), 513-520.
- İllez, B., (2020) "Türkiye'de Biyokütle Enerjisi" Türkiye'nin Enerji Görünümü TMMOB 317-346
- International Energy Agency (IEA). Bioenergy. <https://www.iea.org/energysystem/renewables/bioenergy> (02.04.2025)
- Kaçmaz, G. (2022). *Yenilenebilir enerji kaynakları ve geri dönüşüm konulu ulusal tezlerin incelenmesi* (Tez No. 742618) [Yüksek lisans tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi-Isparta]. Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi.
- Kapluhan, E. (2014), "Enerji Coğrafyası Açısından Bir İnceleme: Biyokütle Enerjisinin Dünyada'ki ve Türkiye'deki Kullanım Durumu", *Marmara Coğrafya Dergisi*, (30), ss 97-125.
- Kapluhan, E. (2014). Enerji coğrafyası açısından bir inceleme: Güneş enerjisinin Dünya'daki ve Türkiye'deki kullanım durumu. *Coğrafya Dergisi*, (29), 70-98.
- Karagöz, M. (2020). *Türkiye'nin enerji açığı sorunu ve öne çıkan enerji kaynaklarının incelenmesi* (Tez No. 619657) [Yüksek lisans tezi, Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi-Tokat]. Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi.
- Karaosmanoğlu, F., & Tetik, E. (1999). Charcoal from the Pyrolysis of Rapeseed Plant Straw-Stalk. *Energy Sources*, 21:503-510.
- Karatepe, N., & Küçükbayrak, S., (1992). Linyitlerin Uçucu Madde Çıkış Davranımları. *Isı Bilimi ve Tekniği*, 15 (1), 27-33.
- Karayılmazlar, S., Saracoğlu, N., Çabuk, Y., & Kurt, R., (2011). Biyokütlenin Türkiye'de enerji üretiminde değerlendirilmesi. *Bartın Orman Fakültesi Dergisi* 13 (19), 63-75

- Kaur R. , Gera P. , Jha M.K. , Bhaskar T. (2018). Pyrolysis kinetics and thermodynamic parameters of castor (*Ricinus communis*) residue using thermogravimetric analysis, *Bioresour. Technol.*, 250 , pp. 422-428.
- Kavut, F., 2017 *Türkiye’de Muşmula Yetiştiriciliği, Üretimi Geliştirme İmkanları ve Sorunları. Çiftçi ve Köy Dünyası*, s.39, Tarım ve Orman Bakanlığı.
- Kaygusuz, K. & Keleş, S., (2009). Use of Biomass as a Transitional Strategy to a Sustainable and Clean Energy System. *Energy Sources*, 31, 86-97. <https://doi.org/10.1080/15567030701468225>
- Kaygusuz, Ö. (2020). *Hızlı piroliz yöntemi ile orman atıklarının pirolizi* (Tez No. 645350) [Yüksek lisans tezi, Giresun Üniversitesi]. Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi.
- Khadivi, A., Rezaei, M., Heidari, P., A. Safari-Khuzani A., & Sahebi, M., (2019). “Morphological and fruit characterizations of common medlar (*Mespilus germanica* L.) germplasm,” en, *Scientia Horticulturae*, vol. 252, pp. 38–47, ISSN: 03044238. <https://doi.org/10.1016/j.scienta.2019.03.014>
- Kılıç, F.Ç., (2015). *Güneş Enerjisi, Türkiye’deki Son Durumu ve Üretim Teknolojileri*, *Mühendis ve Makine Dergisi*, 56, 28-40.
- Kızılca, M., (2015). *Kolemanitten Yüksek Basınçlı Reaktörde Trimetil Borat Üretimi* (Tez No. 415297). [Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi-Erzurum]. Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi.
- Kızılca, M., Çopur, M., (2015). *Investigation of the thermal decomposition kinetics of chalcopyrite ore concentrate using thermogravimetric data*. *Chemical Engineering Communications*, 692-704. <https://doi.org/10.1080/00986445.2015.1056298>
- Kızılca Coruh Meltem, (2025). Pyrolysis of oleaster seed under non-isothermal conditions to assess as bioenergy potential: Kinetic, thermodynamic and master plot analyses, *Biomass and Bioenergy*, 198, 107861.
- Koç, E., & Şenel, M.C., (2013). Dünyada ve Türkiye’de Enerji Durumu - Genel Değerlendirme. *Mühendis ve Makina*, 54 (639), 32-44.
- Koç, M. (2019). *İğde Çekirdeğinin Piroliz Kinetiğinin Termogravimetrik Analiz ile İncelenmesi* (Tez No. 593264) [Yüksek lisans tezi, Yalova Üniversitesi]. Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi.
- Küçükbayrak, S., (1998). *Kömürün ısı analizi, Kömür özellikleri, teknolojisi ve çevre ilişkileri* (Ed. Orhan Kural), Bölüm 7, 113-125.
- Li, A.M., Li., X.D., Li, S.Q., Ren, Y., Chi, Y., Yan, J.H., & Cen, K.F. (1999). Pyrolysis of Solid Waste in a Rotary Kiln: Influence of Final Pyrolysis Temperature on the Pyrolysis Products. *Journal of Ana. And Appl. Pyrolysis*, 50:149-162. [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(99\)00025-X](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(99)00025-X)
- Li, J., Yan, R., Xiao, B., Wang X. & Yang, H. (2007), “Influence of temperature on the formation of oil from pyrolyzing palm oil wastes in a fixed bed reactor,” *Energy and Fuels*, 21, 2398-2407.
- Liu C.-F. , J.- Ren F. Xu L, Liu J. , Sun J. Sun R. C. (2006). mIsolation and characterization of cellulose obtained from ultrasonic irradiated sugarcane bagasse. *J. Agric. Food Chem.*, 54 (16) , pp. 5742-5748,
- López I., Andreu J., Ceballos S., De Alegría I.M. & Kortabarria I., (2013) Review of wave energy technologies and the necessary power-equipment, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 27,413-34 <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.07.009>

- Luo, L., Guo, X., Chai, M., Rahman, M., Zhang, X. and Cai, J., 2020. *Insight into pyrolysis kinetics of lignocellulosic biomass: isoconversional kinetic analysis by the modified friedman method.* Energy Fuels, 34 (4), 4874–4881. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c00275>.
- Ma Z, Chen D, Gu J, et al. (2015) Determination of pyrolysis characteristics and kinetics of palm kernel shell using TGA–FTIR and model-free integral methods. *Energy Conversion and Management* 89: 251–259.
- Maity S. K., (2015). “Opportunities, recent trends and challenges of integrated biorefinery: Part I,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 43, pp. 1427–1445, Mar. 2015, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.11.092>.
- McKendry, P. (2002b), “Energy production from biomass (part 2): Conversion Technologies,” *Bioresource Technology*, 83, 47–54. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(01\)00119-5](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00119-5)
- Mckendry, P., (2002a). Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. *Bioresouce Tech.*, 83, 37–46. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(01\)00118-3](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00118-3)
- Mehmood, M., A., Ahmad, M. S., Liu, Q., Liu, C. G., Tahir, M. H., Aloqbi, A. A., Tarbiah, N. I., Alsufiani, H. M., and Gull, M., 2019. *Helianthus tuberosus as a promising feedstock for bioenergy and chemicals appraised through pyrolysis, kinetics and TG-FTIR-MS based study.* Energy Conversion and Management, 194, 37- 45. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.04.076>
- 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
- Morf P.O., 2001. Secondary reaction of tar during thermochemical biomass conversion, Ph.D. Thesis, Swiss Federal Institute of Technology in Zurich
- Mork G., Barstow S., Kabuth A. & Pontes M.T., (2010). Assessing the global wave energy potential, ASME 29th International Conference on Ocean, Offshore and Arctic Engineering, Shanghai, Bildiriler Kitabı: 447-454. <https://doi.org/10.1115/OMAE2010-20473>
- Nahak. B. K., Preetam, S., Shukla, S.K., Toncu, D.C., Tiwari, A., & Syvajarvi. M., (2022). “Advancements in net-zero pertinency of lignocellulosic biomass for climate neutral energy production,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 161, p. 112393, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112393>
- Namal, C., (2018). *Organik Atıkların Hızlı Pirolyzi ile Biyoyağ Üretilmesi* (Tez No. 514058), [Yüksek lisans tezi, Akdeniz Üniversitesi-Antalya]. Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi.
- Nang An V. , Chi Nhan H.T. , Tap T.D. , Van T.T.T. , Van Viet P. , Van Hieu L. (2020). Extraction of high crystalline nanocellulose from biorenewable sources of Vietnamese agricultural wastes, *J. Polym. Environ.*, 28 (5) , 1465-1474.
- Onay, Ö., Beis, S.H. & Koçkar, Ö.M. (2001). Fast pyrolysis of rape seed in a wellswept fixed-bed reactor. *Journal of a Analytical and applied Pyrolysis*, 58-59, 995-1007.
- Örer, G., Gürsel, T., Özdamar, A., & Özbalta, N., (2003). Dalga enerjisi tesislerine genel bakış. Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu Kitapçığı, Cilt 1, İzmir.
- Özbektaş, S., Senel, M.C. & Sungur, B., (2023). Dünyada ve Türkiye’de yenilenebilir enerji durumu ve kurulum maliyetleri. *Mühendis ve Makina*, 64,711, 317-351

- Özdemir, B., (2009). *Aktif Karbon Üretim Sürecinin Termogravimetrik Analiz ile İncelenmesi*(Tez No. 238771) [Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi – İstanbul]. Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi.
- Özdemir, Ç.B. (2022). *Şeker pancarı küspesinin, İlgin linyitinin ve bunların karışımlarının yanma ve piroliz kinetiğinin termogravimetrik analiz yöntemi ile incelenmesi* (Tez No. 710151) [Yüksek lisans tezi, Atatürk Üniversitesi-Erzurum]. Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi.
- Özsin, G., Pütün, E., (2021). Kinetics and evolved gas analysis for pyrolysis of food processing wastes using TGA/MS/FT-IR. *Waste Management* 64, 315–326.
- Öztürk, H.H., & Ekinci, K. (2016-27-30 Eylül). *Türkiye’de Biyokütleden Elektrik Üretimi: Mevcut Durum ve Beklentiler* [Sunulu Bildiri] 2. Ulusal Biyoyakıtlar Sempozyumu, 17-28, Samsun.
- Petrol ve Doğalgaz Sektör Raporu, (2023). Türkiye Petrolleri Strateji Geliştirme Daire Başkanlığı, <https://www.tpao.gov.tr/file/2405/tpao-2023-petrol-ve-dogal-gaz-sektor-raporu19746659d1d4d2383.pdf> (30.03.2025).
- Pinar, A., Buldur, A., & Tuncer, T. (2020). Türkiye'deki rüzgar enerji santralleri dağılışının coğrafi perspektiften analizi. *Doğu Coğrafya Dergisi*, 25(43),167-182.
- Pollmann, B., Jacomet, S., (2012). “First evidence of Mespilus germanica L. (medlar) in Roman Switzerland,” en, *Vegetation History and Archaeobotany*, vol. 21, no. 1, pp. 61–68, ISSN: 0939-6314, 1617-6278. <https://doi.org/10.1007/s00334-011-0317-z>.
- Probst, R.F., & Hicks, R.E. (1983). *Synthetic Fuels*. Mc Graw Hill, 96-100:381-400.
- PwC, (2021). Biomass and Bioenergy Sectors Overview, p.8-9 www.pwc.com.tr (03.04.2025)
- Rahman, A.N.E., Akmal, M.A., & Prasad, K.B.S. (2001). Pyrolysis of Solid Wastes. *Journal of Scientific & Industrial Research*, 60:52-59.
- Rao, T.R and Sharma, A. (1998). Pyrolysis rates of biomass materials. *Energy*, 23(11), 973- 978.
- Rop, O., Sochor, J., Jurikova, T., Zitka, O., Skutova, H., Mlcek, J. A& Kizek, R. (2011). Effect of Five Different Stages of Ripening on Chemical Compounds in Medlar (*Mespilus germanica* L.). *Molecules*, 16, 74-91. ISSN 1420-3049 <https://doi.org/10.3390/molecules16010074>
- Rouhi, A. M. and Washington, C. (2001). Only facts will end the lignin war. *Chem. Eng. News*. 52-56.
- Sağlam M., Sulukan E. ve Uyar T. S., (2010). Wave energy and technical potential of Turkey, *Journal of Naval Science and Engineering*, 6(2), 34-50.
- Samy Sadaka, P.E., (2009). Pyrolysis, Associate Scientist Center of Sustainable Environment Technologies, Iowa State University, Nevada
- Saracoglu, M.S. (2022). *Antep fıstığı, badem, ceviz ve fındık kabuğunun piroliz kinetiği ve termodinamik parametrelerinin incelenmesi* (Tez No.757706) [Yüksek lisans tezi, Atatürk Üniversitesi-Erzurum]. Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi.
- Saracoglu, M.S., Coruh, M.K. (2024) Thermal degradation properties, kinetic, thermodynamic and reaction mechanism of pyrolysis of biomass shells: pistachio, almond, walnut and hazelnut as bioenergy potential. *Biomass Conv. Bioref.* 14, 32427–32452.
- Sensöz, S., & Angin, D. (2008). Pyrolysis of safflower seed press cake: Part 1. The effects of pyrolysis parameters on the product yields. *Bioresource Technology* 99: 5492-5497.

- Sever, A., (1998). *Kolza sap samanı piroliz katı ürününün (char) eldesi ve tanımlanması* (Tez No. 75279), [Yüksek lisans tezi, İTÜ-İstanbul]. Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi.
- Silva, C.G., Grelier, S., Pichavant, F., Frollini, E., & Castellan, A., (2013). Adding value to lignins isolated from sugarcane bagasse and Miscanthus. *Industrial Crops and Products*, 42, 87-95.
- Smykatz-Kloss, W., (1974). Differential thermal analysis, Springer-Verlag, Heidelberg.
- Sungur, B., Topaloglu, B. & Ozbey, M., (2018). Pelet yakıtlı yakma sistemlerinin ısı performans ve emisyon açısından incelenmesi. *Mühendis ve Makina*, 59 (693), 64-84
- T.C Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı 2025. Biyokütle <https://enerji.gov.tr/bilgi-merkezi-enerji-biyokutle/> (02.04.2025)
- Tang, W., and C. (2005). Donghua, An integral method to determine variation in activation energy with extent of conversion. *Thermochimica acta*, 433(1), 72-76.
- Taşdoğan, C., (2022). *Yenilenebilir Enerji Kaynakları: Biyokütle*
- Temiz, Ü.İ., 2020. *Farklı Biyokütle-Atık Karışımlarının TGA Yöntemiyle Birlikte Pirolizi* (Tez No. 626106) [Yüksek Lisans Tezi, Şeyh Edebalı Üniversitesi-Bilecik] Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi.
- Tophanecioğlu, S., 2009. *Tarımsal atıklardan hızlı piroliz yöntemiyle sentetik sıvı yakıt eldesinde piroliz parametrelerinin etkisi* (Tez No.246878) [Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi-Eskişehir], Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi.
- Tuly S., Parveen M., Islam M., Rahman M. and Haniu H. (2017). Pyrolysis kinetics study of three biomass solid wastes for thermochemical conversion into liquid fuels. in AIP Conference Proceedings.. AIP Publishing.
- Türkiye Bilimler Akademisi (TÜBA). (2022) *TÜBA Biyokütle Enerjisi Raporu* (Rapor No:46). Türkiye Bilimler Akademisi Yayınları. <https://tuba.gov.tr/files/yayinlar/raporlar/TUBA-978-625-8352-01-6.pdf>
- Türkiye İstatistik Kurumu (TÜİK), (2025). Bitkisel Üretim İstatistikleri. <https://data.tuik.gov.tr/Bulten/Index?p=Crop-Production-Statistics-2024-53447> / (12.04.2025).
- Urhan, F.B. (2022). *Kestane dış kabuğundan piroliz yöntemiyle yakıt üretiminin optimizasyonu* (Tez No.734801) [Yüksek lisans tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi-Afyon]. Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi.
- Uysal T., Duman G., Onal Y., Yasa I. and Yanik J., (2014). Production of activated carbon and fungicidal oil from peach stone by two-stage process, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 108, 47.
- Üçgül, İ. & Akgül G. (2010). Biyokütle Teknolojisi, *YEKARUM Dergi* 1(1), 3-11
- Üçgül, İ. & Elibüyük, U. (2017). Yenilenebilir Enerji Kaynakları ve Enerji Jeopolitiği. *ANKA e-DERGİ Cilt 2/Sayı 1/2017*
- Varma, AK, Mondal, P. (2016). Piroliz işlemi için çam iğnesinin fizikokimyasal karakterizasyonu ve kinetik çalışması. *J Therm Anal Calorim* 124 , 487–497
- Varol E. A., (2007). *Farklı Biyokütellere Değişik ısı işlemler Uygulanması ve Elde Edilen Ürün Özelliklerinin Belirlenmesi* (Tez No. 179021) [Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi-Eskişehir], Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi.

- Vassilev, S. V., Baxter, D., Andersen, L. K. & Vassileva, C. G. (2010). An overview of the chemical composition of biomass. *Fuel*, 89(5), 913-933. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.10.022>
- Voaides, C., Radu, N., Birza, E., & Babeanu, N., (2021) “Medlar—A Comprehensive and Integrative Review,” en, *Plants*, vol. 10, no. 11, p. 2344, Oct. 2021, ISSN:2223-7747. <https://doi.org/10.3390/plants10112344>.
- Voca N., Bilandzija N., Jurisic V., Matin A., Kricka T. and Sedak I. (2016). Proximate, Ultimate, and Energy Values Analysis of Plum Biomass By-products Case Study: Croatia's Potential, *Journal of Agricultural Science and Technology* 18(6), 1655.
- Yaman S., Şahan M., Haykırı-Açma, H., Şeşen, & K., Küçükbayrak S., "Fuel Briquettes from Biomass-Lignite Blends", *Fuel Processing Technology*, Vol.72, pp.1-8, 2001.
- Yasar, B., (2018). *Hurma Çekirdeklerinin Ani Ve Hızlı Piroliz Yöntemleriyle Değerli Ürünlere Dönüştürülmesi* (Tez No. 535433) [Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi-Eskişehir], Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi.
- Yassine El may, Mejdi Jeguirim, Sophie Dorge, Gwenaelle Trouvé, Rachid Said, (2012), Study on the thermal behavior of different date palm residues: Characterization and devolatilization kinetics under inert and oxidative atmospheres, *Energy*, 44,1, 702-70
- Yılmaz, M., (2012). Türkiye'nin Enerji Potansiyeli ve Yenilenebilir Enerji Kaynaklarının Elektrik Enerjisi Üretimi Açısından Önemi. *Ankara Üniversitesi Çevre Bilimleri Dergisi* 4(2), 33-54
- Yılmaz, S., (2015). *Antalya yöresi aynı yaşlı saf kızılçam meşcerelerinde toprak üstü biyokütleinin belirlenmesi* (Tez No: 382235) [Yüksek Lisans Tezi, Artvin Çoruh Üniversitesi-Artvin], 46-47
- Zaror, C.A. & Pyle, D.L. (1982), “The pyrolysis of biomass: A general review,” *Proc. Indian Acad. Sci.*, 5, 269-285.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı:	Zelal KOYUNCU
Eğitim:	
Lise:	Kars Cumhuriyet Lisesi (YDA) (2007)
Lisans:	Eskişehir Osmangazi Üniversitesi / Mühendislik-Mimarlık Fakültesi/Kimya Mühendisliği (2012)
	Anadolu Üniversitesi / İşletme Fakültesi / İşletme (2017)
Yüksek Lisans:	Atatürk Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü / Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı / Kimyasal Teknolojiler Bilim Dalı
Yabancı Dil	
İngilizce:	İyi