



**PRİNA-BİYOYAĞ TEMELLİ MODEL KARIŞIMDAN KATALİTİK
BİYOYAKIT ÜRETİMİ**

Can GÜVENÇ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

OCAK 2023

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Can GÜVENÇ

27/012023

PRİNA-BİYOYAĞ TEMELLİ MODEL KARIŞIMDAN KATALİTİK BİYOYAKIT ÜRETİMİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Can GÜVENÇ

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Ocak 2023

ÖZET

Hızla artan nüfus, sanayi ve teknolojinin gelişmesi ile enerji ihtiyacı her geçen gün artmaktadır. Fosil yakıtlara olan talebin artması, rezervlerinin azalması ve artan CO₂ emisyonunun yarattığı çevresel etkiler nedeniyle temiz ve yenilenebilir enerji kaynaklarına ihtiyaç vardır. Biyokütle enerjisinin nitrojen, kükürt ve kül içeriği oldukça düşük olduğu için çevre dostu bir kaynaktır. Biyokütleden termal dönüşüm yöntemleriyle elde edilen biyo-yag, fiziksel özellikleri bakımından ham petrole yakın özelliklere sahiptir. Ancak ham petrol kütlege %1 oksijen içerirken biyo-yagda bu oran %28-40 arasındadır. Biyo-yagın yakıt özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla reaksiyon sisteminde kullanılmak üzere kok oluşumuna dayanıklı, kararlı ve yüksek katalitik aktiviteye sahip katalizörlerin sentezi amaçlanmıştır. Biyokütle kaynağı olarak seçilen pirinayı temsil eden asetik asit, hidroksipropanon, formik asit ve eş reaktan olan etanolün katalitik parçalanma reaksiyonları sonucunda yüksek verimde biyo-yakıt eldesi amaçlanmıştır. Biyo-yakıt üretim sisteminin kontrolü ve optimum reaksiyon koşulları ticari HZSM-5 katalizörüyle gerçekleştirilen çalışmalarda 1 atm basınç altında 400°C sıcaklık ve E/R oranı 70 olarak bulunmuştur. Kütlege %1,5 ve 10 oranlarında Ni, Ta, Zr, Ga içerikli γ -Al₂O₃ destekli katalizörler ve Zr, Co içerikli silika mikroküre katalizörler hazırlanmıştır. Çalışmada, sentezlenen katalizörlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirleyebilmek için XRD, N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon, SEM, EDS, FTIR, DRIFTS, XANES ve TGA-DTA analizleri yapılmıştır. En yüksek dönüşüm %92, en yüksek izo-parafin seçiciliği %80,96 oranında 10Zr@ γ -Al₂O₃ katalizörüyle gerçekleştirilen reaksiyonlarda görülmüştür. Katalizörlere eklenen zirkonyum ve tantal ilaveleri katalizör yüzeyinde biriken kok oranını düşürmüştür. En düşük kok oranı mikrokapsülleme yöntemiyle hazırlanan 10Zr-SMK katalizöründe %1,15 olarak belirlenmiştir. Biyo-yag kaynağı olarak pirinayı temsil eden model bileşenden yüksek dönüşüm ve seçicilikle biyo-yakıt eldesi gerçekleştirilmiştir.

Bilim Kodu : 91209

Anahtar Kelimeler : Biyo-yag, Biyo-yakıt, Silika, Alümina, Mikroküre

Sayfa Adedi : 107

Danışman : Prof. Dr. Nuray OKTAR

İkinci Danışman : Doç. Dr. Levent DEĞİRMENCİ

CATALYTIC BIOFUEL PRODUCTION FROM POMACE-BIOOIL BASED MODEL
MIXTURE
(M.Sc.Thesis)

Can GÜVENÇ

GAZİ UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

January 2023

ABSTRACT

With the rapidly increasing population, the development of industry and technology, the need for energy is increasing day by day. There is a need for clean and renewable energy sources due to the increasing demand for fossil fuels, the decrease in their reserves and the environmental effects of increasing CO₂ emissions. Since the nitrogen, sulfur and ash content of biomass energy is quite low, it is an environmentally friendly source. Bio-oil obtained from biomass by thermal conversion methods has properties close to crude oil in terms of physical properties. However, crude oil contains 1% oxygen by mass, while this ratio is between 28-40% in bio-oil. In order to improve the fuel properties of bio-oil, it is aimed to synthesize catalysts that are resistant to coke formation, stable and have high catalytic activity to be used in the reaction system. As a result of the catalytic decomposition reactions of acetic acid, hydroxypropanone, formic acid and co-reactant ethanol representing the pomace selected as a biomass source, it is aimed to obtain biofuel with high efficiency. The control of the bio-fuel production system and the optimum reaction conditions were found to be 400°C under 1 atm pressure and the E/R ratio of 70 in the studies carried out with the commercial HZSM-5 catalyst. γ -Al₂O₃ supported catalysts containing Ni, Ta, Zr, Ga at 1.5 and 10% by mass and silica microsphere catalysts containing Zr, Co were prepared. In the study, XRD, N₂ adsorption-desorption, SEM, EDS, FTIR, DRIFTS, XANES and TGA-DTA analyzes were performed to determine the physical and chemical properties of the synthesized catalysts. The highest conversion was 92% and the highest iso-paraffin selectivity of 80.96% was observed in the reactions performed with 10Zr@ γ -Al₂O₃ catalyst. Additions of zirconium and tantalum to the catalysts decreased the rate of coke deposited on the catalyst surface. The lowest coke ratio was determined as 1.15% in the 10Zr-SMK catalyst prepared by the microencapsulation method. Bio-fuel was obtained with high conversion and selectivity from the model component representing olive pomace as a bio-oil source.

Science Code : 91209

Key Words : Bio-oil, Bio-fuel, Silica, Alumina, Microsphere

Page Number : 107

Supervisor : Prof. Dr. Nuray OKTAR

Co-Supervisor : Assist. Prof. Dr. Levent DEĞİRMENCİ

TEŞEKKÜR

Akademik hayatım boyunca her konuda, her zaman yanımda olan saygı değer hocam Prof.Dr.Nuray OKTAR'a sonsuz teşekkür ederim. Tez çalışmalarımda bilgileriyle bana ışık tutan eş danışmanım Doç.Dr.Levent DEĞİRMENCİ'ye, akademik ve sosyal alanlarda tecrübeleri ve bilgileriyle bana yol gösteren Prof.Dr.Kırali MÜRTEZAĞAOĞLU'na çok teşekkür ederim. Tez çalışmamın başından sonuna kadar bana yol gösteren, desteğini her zaman hissettiğim sevgili hocam Dr.Birce KARAMAN'a çok teşekkür ederim. Tez çalışmalarım boyunca beraber çalıştığım, her zaman yanımda olan sevgili dostum Enez ALAN'a sonsuz teşekkür ederim. Çalışmalarımda desteğini benden esirgemeyen Merve ÖZCAN'a çok teşekkür ederim. Yardımlarını her zaman hissettiğim Pınar DEĞİRMENCİOĞLU'na, bilgileriyle ufukumun genişlemesini sağlayan Dr.Kerem ERCAN'a teşekkür ederim. Tez çalışmam boyunca yaşadığım aksaklıklarda bana yardımcı olan saygı değer hocalarım Doç.Dr.Hüseyin ARBAĞ, Doç.Dr.Dolunay KOYUNCU, Doç.Dr.Emine EKİNCİ ve Doç.Dr.Mehmet TAŞDEMİR'e çok teşekkür ederim. Çalışmalarımda bana yardımcı olan kinetik laboratuvarının kıymetli üyeleri Saleh Ahmat İBRAHİM, Mert Yekta DOĞAN, Ezgi ARPACI, Erkan YEĞENOĞLU, Deniz KÖROĞLU, Nisa ÖZBEN, Zehra ÖZBEN, Hale AKANSU, Fatıma Büşra ASLAN, Düğah TOPAL, Can SEYFELİ, Büşra ERYILDIRIM, Ayşe GENÇ, Nazlı KEŞAN, İlkin TUĞ'a çok teşekkür ederim. Tüm hayatımda olduğu gibi yüksek lisans tez çalışmamda da her zaman, her koşulda yanımda olan sevgili babam Sadık GÜVENÇ ve sevgili annem Behice GÜVENÇ'e verdikleri emekler için minnettarlığımı sunarım. Bu çalışmanın oluşmasında sağladığı destekler için TÜBİTAK'a (Proje No: 219Z232) teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xiv
RESİMLERİN LİSTESİ	xvi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ	5
2.1. Biyo-yagdan Biyo-yakıt Üretimi.....	5
2.2. Model Bileşen Seçimi ve Katalitik Parçalanma Reaksiyonlarının İyileştirilmesi	11
2.3. Biyo-yagın Yakıt Özelliklerinin Geliştirilmesinde Kullanılan Katalizörler	19
2.3.1. HZSM-5 katalizörü	20
2.3.2. Mezogözenekli alümina.....	21
2.3.2. Silika mikroküreler.....	24
2.3.3. Katalizörlere yüklenecek metaller.....	27
3. DENEYSEL YÖNTEM.....	33
3.1. Katalizör Sentezi	33
3.1.1. Mezogözenekli γ -Al ₂ O ₃ destek malzemesinin sentezi	33
3.1.2. Silika mikroküre katalizörünün sentezi	35
3.1.3. Emdirme yöntemi	37
3.2. Katalizörlerin karakterizasyon çalışmaları	39
3.2.1. X-ışını kırınım deseni (XRD)	39

	Sayfa
3.2.2. Azot adsorpsiyon-desorpsiyon analizi.....	40
3.2.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dağılım X-ışını spektroskopisi (EDS).....	40
3.2.4. Fourier dönüşüm kızıl ötesi spektrometresi (FT-IR analizi) ve piridin adsorplanmış numunelerin DRIFTS analizi	40
3.2.5. X- Işınılı Absorpsiyon Yakın Kenar Yapısı Spektroskopisi (XANES) analizi	41
3.3. Biyo-yagdan Biyo-yakıt Eldesi Deneyleri	41
4. DEĞERLENDİRME	45
4.1. Katalizörlerin Karakterizasyon Sonuçları	45
4.1.1. HZSM-5 katalizörünün karakterizasyon sonuçları	45
4.1.2. γ -Al ₂ O ₃ katalizörünün karakterizasyonu	48
4.1.3. Nikel, tantal ve zirkonyum içerikli monometalik, mezogözenekli γ -Al ₂ O ₃ destekli katalizörlerinin karakterizasyon sonuçları	50
4.1.4. Silika mikroküre katalizörlerin karakterizasyon sonuçları	62
4.1.5. Metal içerikli silika mikroküre katalizörlerin karakterizasyonu	64
4.8. HZSM-5 Katalizörünün Aktivite Test Çalışmaları	68
4.9. Alümina Destekli Katalizörlerin Aktivite Test Çalışmaları	73
4.10. Silika Mikroküre Katalizörlerin Aktivite Test Çalışmaları	80
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	87
KAYNAKLAR	91
EKLER.....	99
EK-1. Gaz Ürünler İçin Kalibrasyon Hesabı	100
EK-2. Model Bileşenin Hazırlanması İçin Yapılan Hesaplar	102
EK-3. Sıvı Faz İçin Kalibrasyon Hesabı.....	104
EK-4. Emdirme Yöntemi ile Yüklenecek Metal Miktarının Hesaplanması	105
ÖZGEÇMİŞ	106

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Biyo-yagın içerisindeki organik bileşikler.....	6
Çizelge 2.2. Biyo-yagın ham petrol ile kıyaslanması	7
Çizelge 2.3. Pirinayla yapılan çalışmadan bazı sonuçlar	11
Çizelge 2.4. Zeytin kaynaklı pirinadan elde edilen biyo-yagının metanol fraksiyonu ...	12
Çizelge 2.5. Eş reaktanlara ait (H/C)eff oranları [36].....	14
Çizelge 2.6. Literatür araştırması özeti	16
Çizelge 2.7. TÜPRAŞ, Amerikan reformüle, EN 228 Standard benzinlerin yakıt özellikleri.....	19
Çizelge 2.8. EISA ve SA-EISA yöntemiyle sentezlenen γ -Al ₂ O ₃ katalizörlerinin yüzey alanı ve gözenek boyutları	24
Çizelge 2.9. Ni/Si mikroküre katalizörlerinin yapısal ve fiziksel özellikleri.....	26
Çizelge 3.1. Gaz Ürünlerin GC’de alıkonma süreleri ve kalibrasyon faktörleri	43
Çizelge 3.2. Reaktantlara GC’de alıkonma süreleri ve kalibrasyon faktörleri	43
Çizelge 3.3. Beslemedeki Reaktantların Hacimsel ve Molar Oranı	44
Çizelge 4.1. HZSM-5 katalizörünün BET yöntemiyle elde edilen fiziksel özellikleri...	46
Çizelge 4.2. γ -Al ₂ O ₃ destek malzemesinin azot adsorpsiyon-desorpsiyon analizinden elde edilen veriler.....	49
Çizelge 4.3. Ni, Ta ve Zr içrikli γ -Al ₂ O ₃ destekli katalizörlerin azot adsorpsiyon desorpsiyon analizinden elde edilen veriler	53
Çizelge 4.4. SEM-EDS analizi sonucunda γ -Al ₂ O ₃ destekli monometalik katalizörlerin metal yüzdeleri.....	56
Çizelge 4.5. Silika mikroküre katalizörlerinin bazı fiziksel özellikleri	64
Çizelge 4.6. Silika mikroküre katalizörlerin ICP-MS analiz sonuçları	68
Çizelge 4.7. HZSM-5’in 350-400°C de 50/50 ve 70/30 E/R (E/R: etanol/reaktant) oranlarında dönüşüm değerleri	70
Çizelge 4.8. E/R oranı 50/50 ve 70/30 oksijen içeriği ve yağ fazı seçicilikleri.....	71
Çizelge 4.9. E/R oranı 70/30 iken farklı sıcaklıklarda yakıt içerikleri	72

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.10. Alümina Destekli Katalizörlerin Dönüşüm Değerleri	73
Çizelge 4.11. Alümina destekli katalizörlerin yağ fazı ürün bileşimleri ve yağ fazı ürün seçicilikleri (Hacmen Yüzdeleri, 400 °C, Etanol/Reaktant Hacimsel Oranı:70/30)	75
Çizelge 4.12. Alümina destekli katalizörlerin deneysel çalışmaları sonucunda elde edilen gaz fazı ürün seçicilikleri (400°C, 0.5 g katalizör, toplam gaz akış hızı 90 ml/dk).....	76
Çizelge 4.13. Zr ve Co İçerikli Silika Mikroküre Katalizörlerin Dönüşüm Değerleri ...	80
Çizelge 4.14. Silika Mikroküre Katalizörlerinin Yağ Fazı Ürün Bileşimleri	81
Çizelge 4.15. Silika Mikroküre Katalizörlerinin Gaz Fazı Ürün Dağılımı.....	82

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Çeşitli biyokütle kaynaklarından elde edilen biyo-yagın içeriği	7
Şekil 2.2. Katalitik parçalanma reaksiyonlarının şematik gösterimi	10
Şekil 2.3. Alüminanın sıcaklığa göre faz değişimleri	22
Şekil 2.4. TEOS'un silis partiküllerinin oluşumuna yol açan genel reaksiyonları.....	26
Şekil 3.1. Destek malzemesi γ -Al ₂ O ₃ 'nın hidrotermal EISA yöntemi ile sentezinin şematik gösterimi.	35
Şekil 3.2. Silika mikroküre katalizörünün sentezinin şematik gösterimi.....	37
Şekil 3.3. Emdirme yönteminin şematik gösterimi.....	38
Şekil 3.4. Biyo-yagdan biyo-yakıt eldesi deney sistemi	42
Şekil 4.1. HZSM-5 katalizörü için a) N ₂ Adsorpsiyon Desorpsiyon İzotermi b) Gözenek Çap Dağılımı	46
Şekil 4.2. Ticari HZSM-5 katalizörü için a) Piridin adsorplanmış FTIR analizi b) FTIR analizi.....	47
Şekil 4.3. γ -Al ₂ O ₃ Malzemesinin X-ışını kırınım deseni	48
Şekil 4.4. γ -Al ₂ O ₃ katalizörünün a) N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi b) Gözenek çap dağılımı	49
Şekil 4.5. Mezogözenekli alümina katalizörünün Piridin adsorplanmış numunelerin FTIR spektrumu	50
Şekil 4.6. Nikel içerikli gama alümina destekli katalizörlerin geniş açılı XRD spektrumları	51
Şekil 4.7. Tantal içerikli gama alümina destekli katalizörlerin geniş açılı XRD spektrumları	52
Şekil 4.8. Zirkonyum içerikli gama alümina destekli katalizörlerin geniş açılı XRD spektrumları	52
Şekil 4.9. a)Ni içerikli, b)Zr içerikli, c)Ta içerikli, katalizörlerin N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.....	54
Şekil 4.10. a)Ni içerikli, b)Zr içerikli, c)Ta içerikli, gözenek çap dağılımları	55
Şekil 4.11. Nikel içerikli γ -Al ₂ O ₃ malzemesinin FTIR analiz sonucu.....	58
Şekil 4.12. Zirkonyum içerikli γ -Al ₂ O ₃ malzemesinin FTIR analiz sonucu.....	59

Şekil	Sayfa
Şekil 4.13. Tantal içerikli γ -Al ₂ O ₃ malzemesinin FTIR analiz sonucu	59
Şekil 4.14. a)Nikel içerikli ,b)Tantal, c)Zirkonyum, d)Galyum içerikli alümina katalizörlerin piridin adsorplanmış FTIR analiz sonucu	60
Şekil 4.15. Kütlece %5-10 zirkonyum metali içerikli γ -Al ₂ O ₃ katalizörünün XANES analizi	61
Şekil 4.16. Kütlece %5-10 nikel metali içerikli γ -Al ₂ O ₃ katalizörünün XANES analizi	61
Şekil 4.17. Silika mikroküre katalizörlerinin XRD analizi.....	62
Şekil 4.18. Silika mikroküre katalizörün N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.....	63
Şekil 4.19. Silika mikroküre katalizörün gözenek çap dağılımı	63
Şekil 4.20. Silika mikroküre katalizörün FTIR analizi	64
Şekil 4.21. SMK ve 10Zr-SMK katalizörlerinin XRD analizi.....	65
Şekil 4.22. Zirkonyum ve kobalt içerikli Silika mikroküre katalizörlerinin DRIFTS analizi.....	66
Şekil 4.23. Silika mikroküre katalizörlerin ICP-MS analizi	68
Şekil 4.24. HZSM-5 katalizörünün reaksiyon sonrası TGA analizi sonucu (350°C E/R:50/50, 70/30).....	72
Şekil 4.25. a) Kütlece %5 b) Kütlece %10 metal içeren katalizörlerinin DTA Analizi .	78
Şekil 4.26. a) Kütlece %1 b) Kütlece %5 c) Kütlece %10 metal içerikli katalizörlerinin reaksiyon sonrası TGA analizi	79
Şekil 4.27. Kütlece %10 Zr emdirilmiş ve kapsüllenmiş silika mikroküre katalizörlerinin reaksiyon sonrası TGA sonuçları.....	83
Şekil 4.28. Kütlece %10 Zr emdirilmiş ve kapsüllenmiş silika mikroküre katalizörlerinin reaksiyon sonrası DTA sonuçları.....	84

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 4.1. a) 10Ni@MA katalizörünün SEM, b) BSD-SEM fotoğrafı, c) 10Ta@MA SEM, d) 10Ta@MA BSD-SEM fotoğrafı, e) 10Zr@MA SEM, f) BSD-SEM fotoğrafı	57
Resim 4.2. Silika mikrokürenin a) 20000 büyütmede b) 50000 büyütmede SEM görüntüsü.....	67
Resim 4.3. 10Zr-SMK'nin a)10000 büyütmede b)100000 büyütmede SEM görüntüsü	67
Resim 4.4. 10Zr@SMK'nin a)10000 büyütmede b)20000 büyütmede SEM görüntüsü	67
Resim 4.5. SMK Katalizörünün Reaksiyon a) Öncesi ve b) Sonrası c) 10Zr@SMKd) 10Zr- SMK e) 5Co@10Zr-SMK katalizörlerinin Reaksiyon Sonrası SEM Analizi.....	85

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler

Açıklamalar

γ

Gama

β

Kalibrasyon sabiti

θ

Kırınım açısı

Kısaltmalar

Açıklamalar

EDS

Enerji dağılım X-ışını spektroskopisi

GC

Gaz kromatografisi

HPO

Hidroksipropanon

MA

Mezogözenekli alümina

SMK

Silika mikroküre

TGA

Termogravimetrik Analiz

XRD

X-ışını kırınım difraktometresi

1. GİRİŞ

Günümüzde insanların temel gereksinimlerini karşılamakta kullandıkları enerji kaynakları, birincil enerji kaynağı olarak tanımlanan fosil yakıtlardır. Fosil yakıtlar, mikro-organizma kalıntılarının oksijensiz ortamda milyonlarca yıl boyunca bozunması ile oluşur. Fosil yakıtların başlıcaları arasında kömür, petrol ve doğalgaz yer almaktadır. Ancak artan nüfus ve buna bağlı olarak artan tüketim ihtiyacıyla fosil kaynaklar tükenmeye başlamıştır. Yüksek miktarda karbon yapılarına sahip hidrokarbon gruplarından oluşan fosil yakıtların kullanımları sırasında küresel ısınmaya sebep olan CO ve CO₂ gazları oluşmaktadır. Yapılan araştırmalar fosil kaynakların yaklaşık %60 gibi yüksek bir oranının ulaşım amaçlı kullanıldığını göstermektedir. Ulaşım ve taşıma sektöründe en önemli ham madde olan petrolün, yakın gelecekte tükenecek olması yeni enerji kaynaklarına yönelimi hızlandırmıştır. Son zamanlarda petrol dışındaki kaynaklardan çevre dostu alternatif yakıt kaynaklarının geliştirilmesine yönelik çalışmalar artmıştır. Alternatif yakıt kaynakları arasında biyo-yakıtlar; fiziksel özelliklerinin ham petrole benzer olması, bitkisel atıklardan üretilmesi ve kolay depolama ile taşınmaya sahip olması nedeniyle büyük önem kazanmıştır.

Yüksek karbon sayısına sahip (C₁-C₁₅) biyo-yakıtlar, biyo-yağdan elde edilen petrol alternatifi bir yakıt türüdür. Biyo-yağ ise biyo-kütleden gazlaştırma, piroliz gibi termal dönüşüm yöntemleri ile elde edilmektedir. Biyo-yağın fiziksel özellikleri ham petrol ile kıyaslandığında en önemli fark; biyo-yağ içerisindeki yüksek su ve oksijen içeriğidir. Biyo- yağın kalorifik değeri yüksek oksijen ve su içeriğine bağlı olarak ham petrolün yarısı kadardır. Ayrıca içeriğindeki asitler nedeniyle biyo-yağın pH değeri yaklaşık 2-4 arasındadır. Biyo-yağın bu asidik içeriği; depolanmasını, taşınmasını ve proseslerde işlenmesini oldukça zorlaştırmaktadır. Biyo-yağın yüksek oksijen içeriği, düşük kalorifik değeri ve yüksek asiditesine bağlı korozyon olması gibi olumsuz özellikleri nedeniyle doğrudan kullanımı mümkün olmamaktadır. Bu nedenle biyo-yağın, yakıt özelliklerinin iyileştirilmesi; oksijen içeriği düşürülerek kalorifik değerinin artırılması gerekmektedir.

iteratürde biyo-yağın oksijen içeriğinin azaltılması için iki yöntem yer almaktadır. Bunlar hidrodeoksijenasyon ve katalitik "cracking" (parçalama veya alkollerle birlikte parçalama) reaksiyonlarıdır. Hidrojenasyon yöntemi, biyo-yağın yüksek basınç altında H₂ ile reaksiyona girmesiyle yapısından H₂O ile oksijenin uzaklaştırılması işlemi olarak

tanımlanmaktadır. Yüksek basınç altında gerçekleşmektedir. Proses hem maliyetli hem de hidrojen kullanımına bağlı olarak güvenli değildir. Katalitik parçalanma reaksiyonu yüksek asit içerikli zeolitler varlığında biyo-yag içerisindeki oksijenin H_2O , CO ve CO_2 gibi bileşikler formunda yapıdan uzaklaştırılmasıdır. Katalitik parçalama reaksiyonu düşük basınçta gerçekleşmektedir. Bu nedenle görece daha güvenilir ve daha uygun maliyetli bir prosestir. Yüksek lisans tez çalışması kapsamında da biyo-yagdan biyo-yakıt üretimi katalitik parçalama reaksiyonu düşük basınçta gerçekleşmektedir. Bu nedenle görece daha güvenilir ve daha uygun maliyetli bir prosestir.

Çalışmanın öncelikli hedefi biyo-yagın yakıt özelliklerinin iyileştirilmesi doğrultusunda (su ve asit içeriği azaltılmalı, üst ısı değeri arttırılmalı) gerçekleştirilecek katalitik parçalanma reaksiyonu için uzun ömürlü ve düşük kok oluşumu sağlayacak katalizörlerin sentezlenmesidir. Literatür araştırması sonucunda biyo-yakıt üretiminde en yaygın kullanılan katalizörün HZSM-5 olduğu görülmüştür. Reaksiyonlar için dolgulu akış reaktör sisteminin kurulumu gerçekleştirilmiştir. Kurulumu tamamlanan reaktör sisteminin güvenilirliği ticari HZSM-5 katalizörü varlığında yürütülen deneyler ile test edilmiştir. HZSM-5 katalizörü elde edilen sonuçlar, literatür verileriyle karşılaştırma yapılarak yorumlanmıştır. Nikel (Ni), Zirkonyum(Zr), Tantal(Ta) (kütlege%1,5,10) ve Galyum (Ga) içerikli gama alümina katalizörleri varlığında sentezlenmiştir. Sentezlenen tüm katalizörlerin ve Alfa Aesar'dan temin edilen ticari HZSM-5'in bazı fiziksel ve kimyasal özelliklerinin tespit edilmesi amacıyla X-ışını kırınım desenleri (XRD), N_2 adsorpsiyon desorpsiyon analizi, enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS), taramalı elektron mikroskobu (SEM), Fourier dönüşümlü kızılötesi (FT- IR) spektroskopisi ve piridin adsorplanmış numunelerin FT-IR analizi (DRIFTS) gerçekleştirilmiştir. Ürdün'de yer alan SESAME laboratuvarında 10Ni@MA ve 10Zr@MA katalizörlerinin XANES analizleri gerçekleştirilmiş ve aktif metallerin faz durumları belirlenmiştir. Çalışmanın bir başka hedefi yan ürün olarak oluşan kok miktarının düşürülmesidir. Bu kapsamda gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda katalizör yüzeyinde biriken kok miktarının belirlenmesi termal gravimetrik analiz (TGA) ile yapılmıştır. Karakterizasyon çalışmalarından sonra hazırlanan katalizörlerin reaksiyon sonrası aktiviteleri biyo-yakıt üretim çalışmalarında test edilmiştir.

Biyo-yakıt üretimine katalizör içeriğindeki aktif metal etkisinin belirlenmesi kapsamında öncelikle kütlege %10 metal içeren katalizörler varlığında reaksiyon denemeleri

gerçekleştirilmiştir. Ticari katalizör HZSM-5 ile yapılan deneysel çalışmalarda biyo-yakıt seçiciliğine reaksiyon sıcaklığının ve beslemedeki etanol/reaktant hacimsel oranının etkileri incelenmiştir. Sonuçların değerlendirilmesiyle en yüksek biyo-yakıt seçiciliğinin 400°C reaksiyon sıcaklığı ve 70/30 etanol/reaktan oranında elde edildiği belirlenmiştir. Ticari katalizör ile elde edilen sonuçlara bağlı olarak tez kapsamında sentezlenen katalizörler ile denemeler aynı koşullarda gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon denemeleri katalizör içeriğinde yer alan aktif metalin biyo-yakıt seçiciliğini önemli ölçüde etkilediğini göstermiştir. Literatür araştırmaları sonucunda ve özel bir şirketten temini sağlanan benzin numunesine yapılan analizler sonucu, yakıt içerisinde istenen kimyasal bileşenin izo-parafin olduğu belirlenmiştir. Bununla birlikte reaksiyon sonucunda elde edilen yakıt içeriğinde yüksek miktarda olefin de bulunduğu görülmüştür. Olefin yanma özelliklerini etkilediğinden yakıt içeriğinde istenmemektedir. Reaksiyon deneyleri aktif metallerin, izo-parafin ve olefin seçiciliği üzerinde önemli etkisinin olduğunu göstermiştir. Yüksek lisans tez çalışması kapsamında geliştirilen katalizörlerin ticari HZSM-5 katalizörüne kıyasla katalitik parçalanma reaksiyonlarında yüksek aktivite vermesi çalışmanın en önemli sonucudur.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

Literatür araştırması kapsamında ilk olarak biyokütle, biyo-yag ve biyo-yakıt özellikleri, üretim prosesleri ve bu proseslerde kullanılan katalizörler, reaktanlar ve yakıtların özellikleri ile ilgili detaylı bilgi verilmiştir. Ayrıca yüksek lisans tez çalışması kapsamında hazırlanan ve karakterizasyon sonuçları verilen tantal, nikel, zirkonyum, galyum içerikli alümina destekli monometalik katalizörler ve zirkonyum, kobalt içerikli mikroküre katalizörler hakkında çalışmalara da yer verilmiştir.

2.1. Biyo-yagdan Biyo-yakıt Üretimi

Biyokütle, güneş enerjisinin kimyasal enerjiye dönüşmesi sonucunda depolanan sürdürülebilir ve yenilenebilir organik bir enerji kaynağıdır [1-3]. Biyokütle enerjisi doğrudan veya sıvılaştırma ve gazlaştırma gibi dolaylı yöntemlerle kullanılabilir. Ancak biyokütleyi, yakıt olarak doğrudan kullanmak biyokütlenin barındırdığı potansiyel enerjiyi

%20 oranına kadar düşürmektedir [4]. Biyokütle kaynaklarından fermantasyon ve anaerobik sindirim gibi biyolojik yöntemlerle ve yanma, gazlaştırma, piroliz gibi termokimyasal yöntemlerle biyo-yag elde edilmektedir. Piroliz, oksijensiz durumda veya tam yanma koşulları için gereken ölçüden daha az oksijen bulunduğunda malzemelerin termal ayrışması işlemidir. [5]. Piroliz, diğer dönüşüm proseslerine göre yüksek enerji kazanımı sağlarken daha az atık oluşumuna neden olur [6]. Piroliz proseslerinden yüksek enerji yoğunluğuna sahip, kolay depolanabilen ve taşınabilen pirolitik yakıtlar elde edilmektedir [7]. Biyokütlenin pirolizi, biyoyag, biyokömür ve pirolitik gaz gibi enerji açısından zengin ürünler elde etmek için verimli ve temiz bir süreçtir [8].

Biyo-yag, sürdürülebilir, temiz bir enerji kaynağı olup önemli bir kalorifik değere sahiptir. Biyo-kütleye göre daha kolay işlenebilir. Doğrudan yakılabilir, yakıtların yakıt özelliklerinin iyileştirilebilmesi için katkı maddesi olarak kullanılabilir veya içeriği motorlu taşıtlarda yakıt olarak kullanılabilecek şekilde modifiye edilebilir [9]. Biyo-yag, 1200 kg/m³e yoğunluğa sahiptir. Viskozitesi, su içeriğine ve biyo-yagın bileşimine bağlı olarak 10 ile 1000 cP arasında değişebilir [10]. Biyo-yag polar yapıda olmasından dolayı su ile karışabilir. Ağırlıkça %30-45'in üzerindeki su konsantrasyonlarına sahip olan biyo-yagda faz ayrımı meydana gelir [9]. Biyo-yagların içeriğinde 300'den fazla organik bileşik

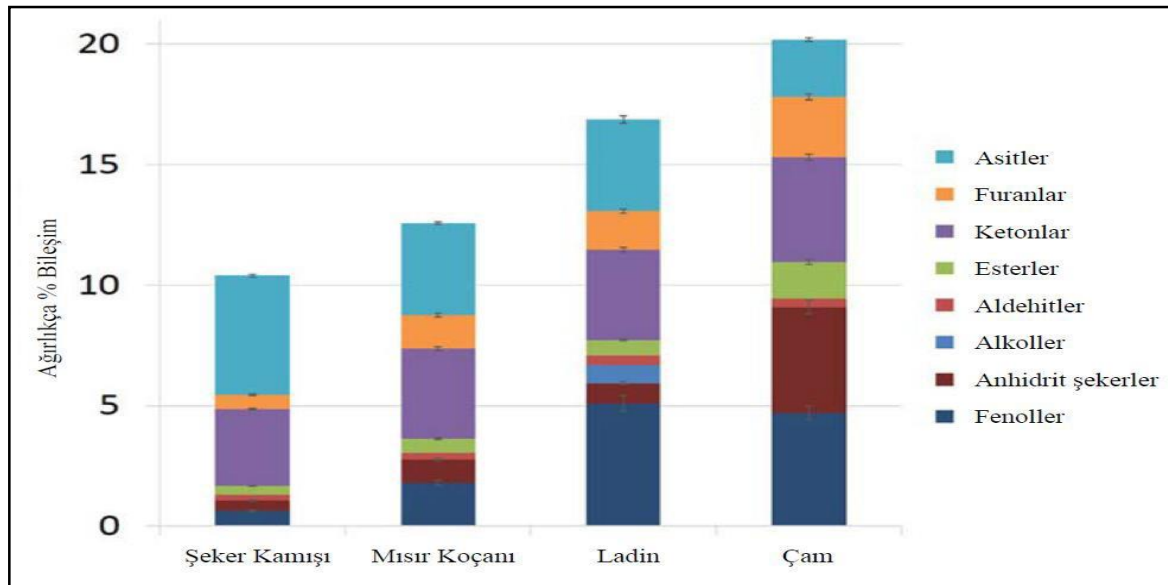
bulunmaktadır. Kim ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada meşe odunundan elde ettikleri biyo-yagın kimyasal bileşimini belirlemişlerdir. Çalışmada sonuçları, Çizelge 2.1’de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Biyo-yagın içerisindeki organik bileşikler [11]

Bileşikler	Konsantrasyon (Alan)
Asetik asit	0,73
2-Furaldehit	0,19
2-Bütanon	0,83
1-Asetiloksi-2-propanon	0,54
4-Siklopenten-1,3-dion	0,20
2(5H)-Furanon	0,76
3,4-Dihidro-2H-piran-2-on	0,21
1,2-Siklopentandion	0,12
2-Hidroksi-3-metil-2-siklopenten-1-on	0,67
3,5-Dihidroksi-2-metil-4H-piran-4-on	0,37
1,6-Anhidro- β -D-glukopiranoz	1,31
Fenol	0,05
4-Metil-fenol	0,09
H biriminin toplamı	0,14
4-Metoksifenol	0,05
3-Metoksi-4-metilfenol	0,52
3-Metoksi-4-vinilfenol	0,22
3-Metoksi-4-(2-propenil)-fenol	0,08
4-Hidroksi-3-metoksibenzaldehit	0,07
4-Hidroksi-3-metoksibenzoik asit	0,99
3-Metoksi-4-(1-propenil)-fenol	0,13
3-Metoksi-4-propil fenol	0,08
4-Hidroksi-3-metoksisinamaldehit	0,04
2,3,5-Dimetoksi fenol	0,92
2,3,5-Trimetoksitolüen	0,16
4-Hidroksi-2,5-dimetoksi	0,15
2,5-Dimetoksi-4-(2-propenil) fenol	0,89
1-(4-hidroksi-3,5-dimetoksifenil) etanon	0,19
3,5-Dimetoksi-4-hidroksifenilasetik asit	0,21
3,5-Dimetoksi-4-hidroksisinamaldehit	0,07

Çizelge 2.1’de elde edilen veriler Kim ve arkadaşları tarafından FID ve MS dedektörü kullanılan gaz kromatografi cihazıyla analiz edilmiştir. Analiz esnasında kromatogramda 70’den fazla pik görülmüştür ancak bunlar arasında yalnızca 20 pik Ulusal Standartlar ve Teknoloji Enstitüsü (NIST) kütle spektrumları kitaplığındaki bileşikler ile uygunluk göstermiştir. [11]. Biyo-yagın içeriğindeki bileşiklerin çoğu düşük konsantrasyondadır ve yapılarında bulundurdıkları kimyasal bileşimleri nedeniyle gaz kromatografisi veya

yüksek performanslı sıvı kromatografisi ile tam olarak kimyasal belirlenememektedir. Bu nedenle bileşiklerin analizini kolaylaştırmak için biyo-y yağları bileşik gruplarına ayırmak yaygın olarak kullanılmaktadır. [12]. Biyo-y yağların içerisinde aldehitler, ketonlar, alkoller ve asitler gibi organik gruplar bulunmaktadır. [13]. Lyu ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada biyokütle kaynağı olarak kullandıkları şeker kamışı küspesi, mısır koçanı, ladin ve çamın pirolizi sonucu elde ettikleri biyo-y ağın içeriklerini organik gruplara ayırarak analiz etmişler ve yapıda asitler, furanlar, ketonlar, esterler, aldehitler, alkoller, anhidrit şekerler gibi gruplara rastlamışlardır [14]. Çalışmadan elde edilen sonuçlar Şekil 2.1’de gösterilmiştir. Biyo-y ağ içeriğinde yüksek miktarda asitler, ketonlar, furanlar, fenoller ve aldehit grupları yer almaktadır.



Şekil 2.1. Çeşitli biyokütle kaynaklarından elde edilen biyo-y ağın içeriği [14]

Çizelge 2.2. Biyo-y ağın ham petrol ile kıyaslanması [15]

	Biyo-y ağ	Ham Petrol
Karbon (ağırlıkça)	54-58	85
Hidrojen (ağırlıkça)	5,7-7,0	11
Oksijen (% ağırlık)	35-40	1,0
Azot (% ağırlık)	0-0,2	0,3
Su içeriği (% ağırlık)	15-30	0,1
pH	2,5	-
Viskozite (50°C'de) (mPa·s)	40-100	180

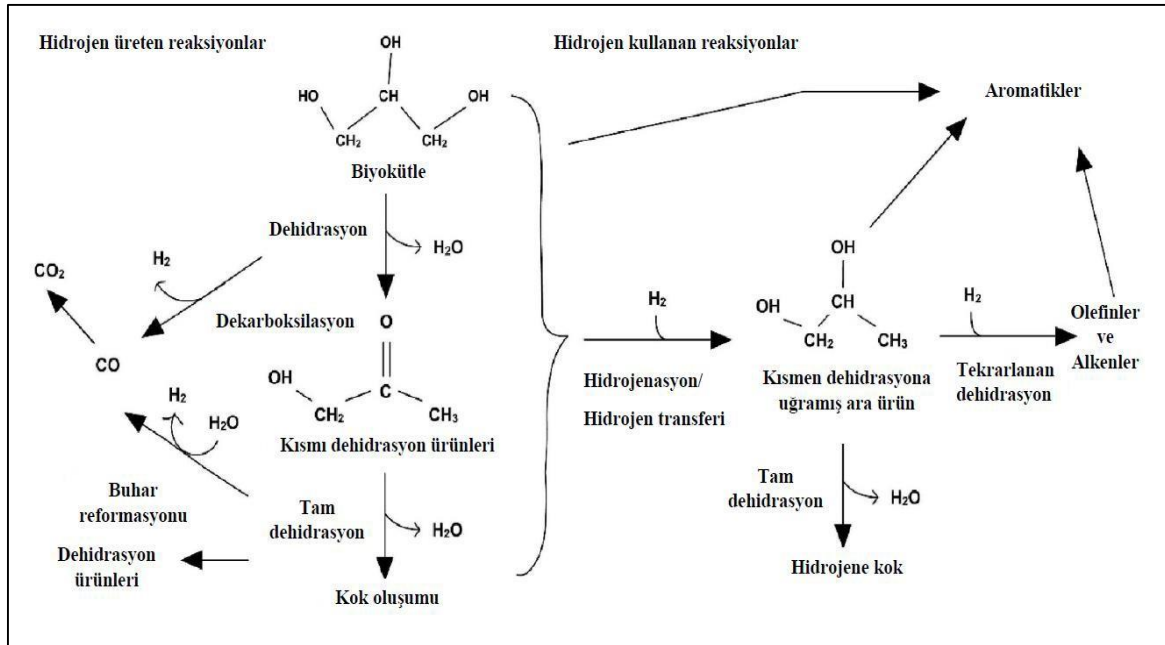
Biyo-yağ, ham petrole kıyasla daha düşük kalitede sıvı yakıtlardır. Yakıt özelliklerini düşüren nedenler arasında yüksek su, oksijen, katı madde ve kül içerikleri, düşük ısıtma değerleri, kimyasal ve termal dengesizlik, düşük pH değerleri ve zayıf tutuşma ve yanma özellikleri yer alır [16]. Çizelge 2.2'ye göre biyo-yağın ham petrol ile arasında olan farklardan en belirgin olanları su ve oksijen içeriği ile düşük pH değeridir. Biyo-yağdaki fenol içeriği asitler ve aldehit gruplar ile karşılaştırıldığında oldukça düşüktür [18]. Biyo-yağlar içeriğinde yüksek oranda organik asit bulundurur (ağırlıkça yaklaşık %7–12). Bu nedenle pH değeri 2 ile 4 arasında ve asit sayısı 50–100 mg KOH/g'dir. [16, 9]. Biyo-yağın sahip olduğu bu yüksek pH değeri depolanmasını, taşınmasını ve işlenmesini oldukça zorlaştırmaktadır. Biyo-yağın ham petrol ile arasındaki önemli farklardan biri olan su, biyo-yağların elde edildiği biyokütle kaynağının içerisindeki ilk neme ve piroliz koşullarına bağlı olarak ağırlıkça %15-30 aralığında değişmektedir. Biyo-yağlardaki suyun bir kısmı aldehit hidrat formundayken büyük bir kısmı da polar organik bileşiklere bağlı hidrojenidir. Su içeriğinin fazla olması durumu mikroemülsiyon yapısını bozarak sulu faza ve daha ağır organiklere ayrılmasına neden olmaktadır. Bu da biyo-yağların kullanımında büyük sorun yaratmaktadır. Biyo-yağlardaki su içeriğinin fazla olması depolanma ve kullanım üzerinde hem olumsuz hem de olumlu etkilere sahiptir. Su içeriğinin fazla olması ısıtma değerlerini düşürür, tutuşmayı geciktirir, yanma işlemi sırasında yanma oranlarını ve adyabatik alev sıcaklıklarını düşürür. Ön ısıtma işlemi sırasında erken buharlaşmaya ve enjeksiyon zorluklarına yol açar. Öte yandan, su içeriğinin fazla olması viskoziteyi düşürmeye yardımcı olur, yanma sırasında ortaya çıkan kirletici emisyonları azaltır. Su, haznelerdeki sıcaklık profillerini düşürerek NO_x oluşumunu önler. Sudaki OH radikalleri kurum oluşumunu engelleyebilir ve oksidasyonu hızlandırabilir. Oksijen, biyo-yağlardaki hemen hemen tüm organik bileşiklerde bulunur. Biyo-yağlar ve petrol yakıtları arasındaki bir başka farklılık oksijen içeriğidir.

Oksijenli bileşikler, biyo-yağları polar hale getirir. Bu nedenle polar olmayan petrol yakıtlarıyla karışmaz. Biyo-yağların yakıt olarak kullanımında oldukça büyük bir engeldir. Biyo-yağların düşük ısıtma değeri, aşındırıcılığı ve kararsızlığından yüksek oksijen içeriği sorumludur [13, 16, 17, 18]. Bu zayıf yakıt özelliklerine rağmen, biyo-yağlar umut verici özelliklere sahiptir. Petrol yakıtlarından daha az toksiktir ve biyolojik olarak daha fazla parçalanabilirler [16].

Biyo-yagın oksijen içeriği dūřurūlūp kalorifik değer ve pH değer arttırılarak daha kolay depolanabilir bir sıvı yakıt elde edilmelidir. Biyo-yagın oksijen içeriğinin giderilip yakıt özelliklerinin geliştirilebilmesi için literatürde iki temel yöntem bulunmaktadır. Bunlar Hidrodeoksijenasyon (HDO) ve katalitik parçalanma prosesleridir. Hidrodeoksijenasyon prosesleri biyo-yagın hidrojen içeriğini arttırırken, oksijen içeriğini azaltır [19]. HDO proseslerinde biyo-yagın yükseltilmesi, aromatik halkaların ve çift bağların hidrojenasyonu sonucunda oksijen içeren fonksiyonel grupların uzaklaştırılmasıyla gerçekleşir [20]. Biyo-yagdaki oksijenli bileşikler 20 MPa'a kadar yüksek basınç altında hidrojen ile reaksiyona girer. Bu reaksiyon sonucunda su ve doymuş karbon-karbon bağları oluşur [19, 21]. HDO proseslerinde biyo-yagın içeriğindeki aromatiklerin hidrojenasyona uğraması durumunda, daha yüksek hidrojen tüketimi gerçekleşir ve elde edilen ürünün oktan sayısı düşer. Bu nedenle, HDO proseslerinde katalizör ve reaksiyon koşulları oldukça önemlidir [21]. Nikel, platin, paladyum, rutenyum ve rodyum gibi indirgenmiş geçiş metalleri, hidrojenasyon ve hidrodeoksijenasyon reaksiyonlarında kullanılan aktif metallerdir. [22]. HDO proseslerinde yüksek maliyetli ekipmanlar ve katalizörler kullanılmasına rağmen genellikle katalizörlerin deaktive olması ve reaktörün tıkanması gibi problemler sıkl a görülmektedir [13]. Biyo- yagın yakıt özelliklerinin iyileştirmesi için HDO prosesleri ile ilgili yapılan kapsamlı araştırmalara rağmen, yüksek basınçla çalışması gereken tesisler, proseste kullanılacak hidrojenin tedariki, yüksek basınç ve hidrojenden kaynaklı oluşacak güvenlik problemleri ve yüksek maliyetli katalizörler ve ekipmanlar nedeniyle endüstriyel anlamda prosesin uygulamaya koyulması konusunda ciddi sorunlar bulunmaktadır [20].

Biyo-yagın yakıt özelliklerini geliştirmede kullanılan bir diğer yöntem katalitik parçalanma prosesleridir. Zeolitler, silika-alümina gibi katı katalizörler varlığında atmosferik basınçta ve 300 C–650 C sıcaklık aralığında parçalama reaksiyonları kullanılarak biyo-yagın yakıt performansı iyileştirilebilir [23]. Katalitik parçalama reaksiyonları için çoğunlukla metal ilaveli zeolit katalizörler kullanılmaktadır [19]. Katalitik parçalama reaksiyonlarında yapıdaki oksijen, su ve karbon dioksit olarak uzaklaşır [23]. Katalitik parçalanma reaksiyonlarında, parçalanma, dekarboksilasyon, dekarbonilasyon reaksiyonları görülürken hidrodeoksijenasyon, hidropar alanma, polimerizasyon ve hidrojenasyon gibi reaksiyon sonrası oluşan hidrojenden dolayı meydana gelen hidro işlemler de görülmektedir [17, 19]. Proses kapsamında gerçekleşen reaksiyonların şematik gösterimi şekil2.2'de verilmiştir [19]. Katalitik parçalanma reaksiyonları sonucunda hidrokarbonlar, suda çözünen organikler ve yagda çözünen organikler gibi ürünler oluşmaktadır. Biyo-yagın içeriğindeki

oksijen yüksek asit içerikli katalizörler varlığında H_2O , CO , CO_2 , O_2 gibi yapıları oluştururken yüksek oranda CO_2 çıkışıyla biyo-yağ içeriğinden uzaklaşır [21, 1, 24]. Katalitik parçalanma reaksiyonları sonucunda yüksek kalitede hidrokarbonlar içeren ürünler elde edilmektedir. Katalitik parçalanma reaksiyonları sonucunda su fazı, yağ fazı ve gaz fazı olmak üzere üç farklı fazda ürün elde edilmektedir. Yağ fazı, yakıt özelliği gösteren fazdır. İçeriğinde yüksek molekül ağırlığında hidrokarbonları bulundurmaz. Su fazı, biyo-yağın içeriğinde yer alan ve reaksiyona girmeyen alkoller, aldehytler ve suyu içermektedir. Gaz fazında dekarbonilasyon, dekarboksilasyon reaksiyonlarıyla ortaya çıkan CH_4 , CO , CO_2 vb. gazlar bulunmaktadır [40].



Şekil 2.2. Katalitik parçalanma reaksiyonlarının şematik gösterimi [19]

Zeolitler, yüksek yüzey alanı, yüksek gözenek hacmi, adsorpsiyon özellikleri, kanal ve kafes boyutları, hidrofobiklik özellikleri gibi yapısal ve bileşimsel özelliklerinden dolayı katalitik parçalanma reaksiyonlarında kullanılmaktadırlar.

Biyo-yağın yakıt özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla uygulanan katalitik parçalanma reaksiyonlarında zeolitlerin kullanılması, reaksiyonun atmosferik koşullarda gerçekleşmesi nedeniyle HDO proseslerine göre daha avantajlıdır. Reaksiyonlarda hidrojene ihtiyaç yoktur. Yüksek basınçlı proseslerin kurulumu ve işletilmesi, hidrojenin tedariki, depolanması gibi yüksek maliyet gerektiren işlemler bulunmaz. Biyo-yağın katalitik parçalanma prosesi, ağır hidrokarbonları, değerli hafif ürünlere dönüştürmek için

kullanılan ham petrol proseslerine benzemektedir. Bu nedenle, ham petrol rafineleri bir miktar yeniden yapılanma ile biyo-yagın yakıt kalitesini arttırmak için faaliyet gösterebilir [21, 23]. Bu avantajlardan dolayı yüksek lisans tez çalışması kapsamında biyo-yagdan biyo-yakıt üretimi ve biyo-yagın yakıt kalitesinin artırılması için katalitik parçalanma prosesi kullanılmıştır.

2.2. Model Bileşen Seçimi ve Katalitik Parçalanma Reaksiyonlarının İyileştirilmesi

Biyo-yagların içeriğinde 300'den fazla organik bileşik bulunmaktadır [11]. İçerisinde asitler, aldehitler, ketonlar, alkoller, fenoller, esterler ve eterler bulunan kompleks bir yapıya sahiptir. Bu sebeple biyo-yag çalışmalarında model bileşenler kullanılmaktadır [17]. Biyo-yagı temsil edecek en önemli gruplar arasında biyo-yagın kararsızlığını arttırmaları ve alt yapı malzemelerini aşındırmaları nedeniyle asitlerin yanı sıra en fazla bulunan organik gruplar arasında aldehitler ve ketonlar bulunmaktadır [18, 25]. Bu grupları temsil edebilecek model bileşen seçiminde biyokütle kaynaklarının oldukça çeşitli olduğu göz önüne alınmalıdır. Türkiye'de kullanılan biyokütle enerjisini, %24 oranında belediye katı atıkları oluştururken %64'ü ormansal atıklar, %5'i tarımsal atıklardan ve meyve kabuklarından oluşmaktadır [26]. Biyokütle pirinç, buğday, mısır, arpa, susam, şeker kamışı, pamuk, zeytin atığı olan pirina gibi çeşitli kaynaklar kullanılarak elde edilebilir [27, 28]. Tarımsal Ekonomi ve Politika Geliştirme Enstitüsü tarafından sunulan Ocak 2021 raporuna göre Türkiye, zeytinyağı ihracatında ilk dört ülke arasında olup 2020 yılında 867 bin ton zeytin işlenerek yaklaşık 173 bin ton zeytinyağı elde edilmiştir. Zeytin yağı üretimi sırasında ortaya çıkan bu muazzam potansiyelli atık değerlendirilmelidir. Artık olarak çıkan pirina ekonomik ve içeriğinde kükürt bulundurmaması sebebiyle temiz enerji kaynağıdır. Zeytinyağı üretimi sırasında 100 kg zeytinden yaklaşık olarak 30 kg kuru pirina elde edilmektedir [29]. Kurutulmuş pirina, yüksek miktarda organik madde, suda çözünen yağlar, proteinler, suda çözünen karbonhidratlar ve fenolik maddeler içermektedir. Ruiz ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada pirina içeriğine dair bazı fiziksel ve yapısal bilgiler vermişlerdir. Bu veriler Çizelge 2.3'te görülmektedir [30].

Çizelge 2.3. Pirinayla yapılan çalışmadan bazı sonuçlar [30]

Yaklaşık analiz	(% Ağırlık)	Nihai analiz	% Ağırlık
Nem	2,75	C	49,06
Kül	8,63	N	1,93
Uçucu maddeler	67,05	O	31,62

Hacıbektaşoğlu yaptığı çalışmada zeytinden elde ettiği prinanın metanol fraksiyonunu bildirmiştir. Hacıbektaşoğlu'nun yaptığı çalışmanın sonuçları Çizelge 2.4'te verilmiştir [31].

Çizelge 2.4. Zeytin kaynaklı pirinadan elde edilen biyo-y ağının metanol fraksiyonu [31]

Alıkonma Süresi	Bileşik İsmi	Formül	M.W (g/mol)
3,89	Siklopentanon	C ₅ H ₈ O	84,12
4,84	Fenol	C ₆ H ₆ O	94,11
5,57	4-İzopropil-1,3-sikloheksandion	C ₉ H ₁₄ O ₂	154,21
5,98	Fenol, 2-metil-	C ₇ H ₈ O	108,14
6,30	Fenol, 4-metil-	C ₇ H ₈ O	108,14
6,55	Fenol, 2-metoksi-	C ₇ H ₈ O ₂	124,14
7,43	Fenol, 2,4-dimetil-	C ₈ H ₁₀ O	122,16
7,72	Fenol, 3-etil-	C ₈ H ₁₀ O	122,,6
8,04	Naftalin	C ₁₀ H ₈	128,17
8,13	2-Siklopenten-1-on, 3,4,5,5-	C ₉ H ₁₄ O	138,21
9,13	Tetrametil-1H-Inden, 1,3-dimetil-	C ₁₁ H ₁₂	144,21
9,38	7,7-dimetilbisiklo [3.3.0]oktan-2-on	C ₁₀ H ₁₆ O	152,23
9,64	2-Metilnaftalin	C ₁₁ H ₁₀	142,20
9,86	2-Metoksi-4-vinilfenol	C ₉ H ₁₀ O ₂	150,17
10,36	Fenol, 2,6-dimetoksi-	C ₈ H ₁₀ O ₃	154,16
10,99	Naftalin, 1-etil-	C ₁₂ H ₁₂	156,22
11,14	Naftalin, 1,6-dimetil-	C ₁₅ H ₁₈	198,30
11,67	Trans-İzoöjenol	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	164,20
12,41	Naftalin, 2-(1-metiletil)-	C ₁₃ H ₁₄	170,25
12,62	2,3,5-Trimetoksitolüen	C ₁₃ H ₁₄ O ₃	182,22
12,97	Naftalin, 2,3,6-trimetil-	C ₁₃ H ₁₄	170,25
13,09	1,4-Dimetoksi-2,3,6-trimetilbenzen	C ₁₁ H ₁₆ O ₂	180,24
13,89	9H-Floren	C ₁₃ H ₁₀	166,22
14,67	Fenol, 2,6-dimetoksi-4-(2-propenil)-	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	194,23
15,19	9H-Floren, 1-metil-	C ₁₄ H ₁₂	180,24
15,75	Fenantren	C ₁₄ H ₁₀	178,23
16,88	Benzen, (1-metildodesil)-	C ₁₉ H ₃₂	260,46
16,98	Hekzadekanoik asit, metil ester	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	270,45
17,00	1H-Inden, 7-fenil-	C ₁₅ H ₁₂	192,09
18,69	9-Oktadesenoik asit, metil ester, (E)-	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	296,48
22,06	1H-Inden, 1-heksadesil-2,3-dihidro-	C ₂₅ H ₄₂	342,60

Biyo-y ağı temsil edecek aldehit, keton ve asit gruplarını barındıran model bileşen seçiminde pirinanın yukarıda belirtilen özellikleri göz önüne alınmıştır. Model bileşen ürün dağılımı Stuart ve El-Halwagi tarafından yayımlanan “Integrated Biorefineries Design Analysis and Optimization” kitabı referans alınarak Aldehit/Keton/Asit Oranı kütleli

olarak 3/2/4 olacak şekilde yüksek lisans tez çalışması kapsamında kullanılmıştır [32].

Biyo-yagın parçalanması esnasında şiddetli kok oluşumu ve düşük hidrokarbon verimi Biyo-yagın parçalanması sırasında hidrojen/karbon efektif oranı (H/C) 0,15'in altında olan düşük hidrokarbon verimli hammaddeler büyük oranda kok oluşumuna neden olmaktadır [33].

Biyo-yag içeriğindeki hidrokarbonların parçalanma özelliğinin ve yakıtın oksijen içeriğinin tespit edilebilmesi için kullanılan (H/C)_{eff} oranının hesaplanmasına yarayan denklik Eşitlik 2.1'de verilmiştir [17].

$$\left(\frac{H}{C}\right)_{eff} = \frac{[H] - 2[O] - 3[N] - 2[S]}{[C]} \quad (2.1)$$

Eşitlik 2.1'de verilen H, O, N, C ile ve S ifadeleri model bileşikte bulunan hidrojen, oksijen, nitrojen, karbon ve sülfürün mol yüzdeleri tanımlamaktadır. Biyo-yag model bileşiklerinin ($1 < (H/C)_{eff} < 2$) ve ham biyo-yagın ($(H/C)_{eff} < 1$) H/C_{eff} oranı incelendiğinde elde edilen verilerin düşük değerde olduğu görülmüştür [17]. Biyokütlenin (H/C)_{eff} değeri 1'den küçükse, bu, biyokütlenin hidrojen açısından yetersiz olduğunu ve biyokütle pirolizi sırasında kok veriminin yüksek olacağını gösterir. Bu durumda katalizörün hızlı deaktivasyonu gerçekleşir ve deoksijenasyon, denitrojenasyon reaksiyonlarının etkinliği bozulur [34]. Zhang ve arkadaşları yaptıkları çalışmada farklı (H/C)_{eff} değerlerine sahip on farklı biyokütle kaynağının katalitik dönüşümünü incelemişler ve (H/C)_{eff} oranı ile üründeki hidrokarbon içeriği arasında pozitif bir korelasyon olduğunu görmüşlerdir. Düşük (H/C)_{eff} oranına sahip bileşiklerin parçalanması sırasında kok oluşumunun daha fazla olması, yüksek (H/C)_{eff} oranına sahip reaktanların birlikte parçalanma reaksiyonlarında katalizörün deaktivasyon süresinin uzayıp kok miktarının azalması elde edilen sonuçlar arasındadır [35].

Model bileşenlerin yanında (H/C)eff oranını arttıracak eş reaktanların kullanılması kok oluşumunu azaltacaktır [36]. Bu eş reaktanların çoğu alkollerken, ketonlar, tetrahidronaftalin, fenol ,1,4 - dioksan , toluen vb. reaktanlar da kullanılabilir [34]. Mentzel ve Holm tarafından yapılan bir çalışmaya ait bazı veriler Çizelge 2.5'te verilmiştir. Bu çalışmada biyo-yagın katalitik parçalanma reaksiyonlarında kullanılabilecek eş reaktanlara ait (H/C)eff oranları gösterilmektedir.

Çizelge 2.5. Eş reaktanlara ait (H/C)eff oranları [36]

Katkı	(H/C)eff	Katkı	(H/C)eff	Katkı	(H/C)eff
Su	–	Metil Glikolat	0	Metil Akrilat	0,5
Metanol	2	2-Propanol	2	1-Butanol	2
Formaldehit Dimetil Asetal	1,33	1,2-Propandiol	1,33	1,4-Butandiol	1,5
Formik Asit	-2	1,3-Propandiol	1,33	1,3-Butandiol	1,5
Etanol	2	Gliserol	0,67	1,2-Butandiol	1,5
Etilen glikol	1	Aseton	1,33	2,3-Butandiol	1,5
Asetaldehit	1	Propionaldehit	1,33	Bütiraldehit	1,5
Asetik Asit	0	Propiyonik Asit	0,67	Bütanon	1,5
Glikol aldehit Dimetil Asetal	1	Metil Laktat	0,5	Bütirik Asit	1
1,5-Pentandiol	1,6	2-Metil- Tetrahidrofuran	1,6	Anisol	0,86
Levulinik Asit	0,4	Tolüen	1,14	1,2- Dimetoksibenzen	0,75

Çizelge 2.5'te de verildiği gibi (H/C)eff oranı en yüksek (2) olan eş reaktanlar metanol, etanol, 1-bütanol ve 2-propanoldür. Literatürde eş reaktan olarak genellikle bu alkoller kullanılmaktadır. Mentzel ve Holm aynı çalışmada biyo-yag ile birlikte eş reaktan olarak metanol kullanmışlardır. Metanol ilavesinden sonra katalizörün deaktivasyon süresinin büyük ölçüde azaldığını belirlemişlerdir [36]. Ma ve arkadaşları yaptıkları çalışmada biyo-yagın yanında yardımcı reaktan olarak etanol kullanmışlardır. Etanol kullanımı ile yag fazının kalitesi belirgin şekilde artmıştır. Ayrıca, artan reaksiyon basıncı, yag fazının

verimine ve kalitesine de fayda sağlamıştır. Reaktiflerin dönüşüm verimi %100'e, yağ fazının seçiciliği ağırlıkça %31.9'a ulaşmıştır [37]. Gayubo ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada biyo-yagın metanolle birlikte parçalanma dönüşümün artarak %90 seviyelerine ulaştığını, hidrokarbon seçiciliğinin de %40 civarında olduğunu bulmuşlardır [38]. Ning ve arkadaşları yaptıkları çalışmada furfuralın yanında Furan-2-akrolein bileşiğini etanol ile seçici dönüşümü sonucunda başarılı bir şekilde oksijen varlığında elde etmişlerdir. Furfural %84,1 dönüşüm ve % 90,1 seçicilik ile furan-2-akroleine dönüştürülmüştür [39]. Wang ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada model bileşen hidroksipropanon, siklopentanon, asetik asit, guaiakol, fenol, furfuralın yanında eş reaktan olarak etanolü kullanmışlardır. Asetik asit ve etanol dönüşümünün 400°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda % 99'un üzerinde olduğunu tespit etmişlerdir [1]. Wang ve arkadaşları etanol ve metanolün eş reaktan olarak seçildiğindeki farkları da görebilmek amacıyla siklopentanon, hidroksipropanon, metanol ile bir çalışma yapmışlardır [40]. Ayrıca hidroksipropanon, siklopentanon, asetik Asit ve eş reaktan olarak etanolün kullanıldığı başka bir çalışma daha yapmışlardır [25]. Katalizör olarak HZSM-5'in kullanıldığı çalışmalarda metanol ve etanolün reaksiyonlardaki etkinlikleri kıyaslandığında etanol, biyo-yakıt üretiminde daha yüksek aktivite göstermektedir. Metanol ile gerçekleştirilen reaksiyon sonucunda hafif hidrokarbon bileşikler üretilirken, etanol varlığında ham petrol içeriğine daha yakın C7-C10 hidrokarbonlar elde edilmiştir. Etanolün eş reaktan olduğu reaksiyonlarda daha düşük kok oluşumu gözlemlenmiştir. Sonuçlar katalitik parçalanma reaksiyonlarında etanolün metanole kıyasla daha uygun bir eş reaktan olduğunu göstermiştir [40, 25, 41]. Yüksek lisans tez çalışması kapsamında da eş reaktan olarak etanol kullanılmıştır. Bu nedenle konuyla ilgili araştırmalar dahilinde bulunan çalışmalar ve elde edilen sonuçları özet olarak Çizelge 2.6'da verilmiştir.

Çizelge 2.6. Literatür araştırması özeti

Yazar	Kimyasal	Katalizör	Çalışma Şartları
Wang ve ark. (2014) <i>Production of Bio-gasoline by Co-cracking of Acetic Acid in Bio-oil [41]</i>	Asetik Asit +Etanol	HZSM-5 (Si/Al=25)	340-400 °C 2-3 MPa
Sonuç			
Asetik asit ve etanolün dönüşümü 400 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda % 99'un üzerindedir. 400 ° C ve 1 MPa'da benzin fazının seçiciliği kütlece % 42,79'a ulaşmıştır.			
Wang ve ark. (2013) <i>Biogasoline production by co-cracking of model compound mixture of bio-oil and ethanol over HSZM-5 [42]</i>	Hidroksipropanon + Siklopentanon +Asetik Asit + Etanol	HZSM-5 (Si/Al=25)	340-430 °C 0,1-3 MPa
Sonuç			
Reaksiyon sıcaklığının artırılması reaktif dönüşüm ve deoksijenasyon verimliliğini artırır. Biyoyakıt üretimi için en uygun koşullar 400 ° C ve 2 MPa'dır bu koşullar altında, reaktif dönüşüm % 100'e ulaşmıştır ve yağ fazı seçiciliği ağırlıkça% 31,5'tir.			
Graça ve ark. (2009) <i>Catalytic cracking of mixtures of model bio-oil compounds and gasoil [43]</i>	Asetik Asit + Hidroksiaseton + Fenol	E-CAT (%90) + ZSM-5 (%10)	535 °C 1 atm
Sonuç			
E-CAT ve ZSM-5 karışımı, asetik asit, fenol ve hidroksiasetonun dönüşümünü arttırıp, kok oranını düşürmüştür.			

Literatür çalışmalarında da görüldüğü gibi biyo-yag içerisinde en belirgin gruplar asitler, ketonlar ve aldehit gruplarıdır. Araştırmacılar model bileşen seçimlerinde bu grupları temsil eden reaktanlar ile çalışmalarını gerçekleştirmişlerdir. Biyo-yaglar içeriğinde ağırlıkça yaklaşık %7–12 arasında yüksek oranda organik asitler bulunmaktadır. [12, 9]. Ayrıca biyo-yag içeriğindeki asit biyo-yagın kararsızlığını arttırdığı ve düşük pH değerlerine neden olarak altyapı malzemelerini aşındırdığı için model bileşen içerisinde

temsil edilmesi gerekmektedir [18]. Bu asitler arasında biyo-yagın içeriğinde en fazla görülen kütlece %12-17 arasındaki asetik asit ile formik asit bulunmaktadır [32]. Aldehit gruplarının en iyi temsili furfural ile sağlanmaktadır [18]. Furfural, halkalı bir bileşik olup furan halkasına bağlanan aldehit yapısı ile biyo-yagın oksijen içeriğini arttırmaktadır. Reaktif karbonil ve furan halkaları yüksek elektron yoğunluğuna sahiptir ve polimerizasyon reaksiyonlarına doğru aktivasyonunu sağlar [32,18]. Keton grupları içinde kütlece %32-37 oranında hidroksipropanon bulunmaktadır [32].

Bu nedenlerden dolayı yüksek lisans tez çalışması kapsamında model bileşen içeriğinde asit gruplarını temsilen formik asit, aldehit gruplarını temsilen furfural, keton gruplarını temsilen ise hidroksipropanon kullanılmıştır.

Wang ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada asetik asit ve eş reaktan olarak etanol kullanmışlardır. Model bileşen ve etanol karışımının hacimsel oranları %30 asetik asit ve %70 etanol olacak şekilde ayarlanmıştır. Reaksiyon HZSM- 5 katalizörü ile 2 MPa basınç altında ve 400 oC sıcaklıkta gerçekleşmiştir. Bu reaksiyon koşulları altında %99'un üzerinde dönüşüm elde edilmiştir [41]. Etanol ve reaktan oranının belirlenebilmesi için yüksek lisans tez çalışması kapsamında farklı etanol/reaktant hacimsel oranları ile reaksiyonlar gerçekleştirilmiş olup en yüksek dönüşüm ve seçiciliğin olduğu etanol/reaktan oranı belirlenmiştir.

Gayubo ve arkadaşları çalışmalarında biyo-yag içeriği olarak asetaldehit, aseton, bütanon ve asetik asitin karışımından oluşan model bileşimi kullanmışlardır. Reaksiyon denemeleri HZSM-5 katalizör varlığında gerçekleştirilmiştir. Biyo-yag içerisindeki asit ve keton grupları 400 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda reaksiyona girerek yüksek dönüşümlü olefinler ve aromatikler oluşturmuştur [45]. Wang ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada metanol varlığında model bileşen olarak siklopentanon (CPO) ve hidroksipropanon (HPO) kullanarak katalitik parçalanma reaksiyonlarını incelemişlerdir. Hacmen eş reaktan/model bileşen oranı 70/30 olarak alınmıştır. 370-400°C sıcaklıklarda reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Ürünlerde 7 ile 10 karbon sayısı arasında değişen aromatik ve alifatik hidrokarbonlar, ksilenler, trimetilbenzen gibi alkillenmiş aromatik hidrokarbonlar elde etmişlerdir. Elde edilen bileşenler aromatik hidrokarbonlar, alifatik hidrokarbonlar, ketonlar, eterler ve fenoller gibi beş gruba ayrılmıştır. Metanol eş reaktanı olmadan saf CPO'nun parçalanmasından elde edilen ürünlerde hidrokarbon içeriği oldukça düşüktür,

%20,4 oranında aromatik hidrokarbonlar, %17,3 oranında alifatik hidrokarbonlar bulunmaktadır. Ayrıca %55,9 oranında 2- siklopentiliden-siklopentanon gibi keton yan ürünleri de elde edilmiştir. CPO metanolle birlikte parçalanma reaksiyonuna sokulduğunda elde edilen hidrokarbon içeriği önemli ölçüde artmıştır. CPO/Metanol oranı hacmen 30/70 alındığında 370°C reaksiyon sıcaklığında alifatik ve aromatik hidrokarbonların içerikleri sırasıyla %11,5 ve %79,4 olarak elde edilmiştir. Aynı besleme koşullarında 400°C de bu hidrokarbon içeriği %66,9 a düşmüştür, ancak reaksiyon sıcaklığının artması çok daha yüksek yağ fazı seçiciliği (% 12,3) sağlamıştır. HPO ve metanol eşliğinde 400°C ve 2 MPa altında katalitik parçalanma reaksiyonlarında hidrokarbon içeriği %9,4, alifatik hidrokarbon içeriği de % 99,0'a ulaşmıştır. 400°C sıcaklık ve 2 MPa 'da yüksek miktarda alifatik hidrokarbonları üretilmiştir. Alifatik hidrokarbonlar benzin içeriğinde olması istenilen alkanlar-parafinler, alkenler-olefinler gibi organik yapıları oluşturmaktadır [40].

Yüksek lisans tez çalışması kapsamında biyo-yagın yakıt özelliklerinin geliştirilerek benzine yakın yakıt eldesi amaçlanmaktadır. Benzin, kaynama noktası 30–200°C olan 5 ile 12 arasında değişen karbon (C) sayısına sahip alkanlar (parafinler, izo-parafinler, dallı zincirli hidrokarbonlar, vb.), aromatikler (benzen, tolüen, etilbenzen ve ksilen, vb.), alkenler (olefinler, diolefinler, alkinler vb.) gibi hidrokarbonları bulunduran bir yakıttır [46-48]. Bu hidrokarbon gruplarından izo-parafinler yakıtın oktan sayısını arttırmaktadır. Bu nedenle benzin içerisindeki izo-parafin miktarının yüksek olması istenir [50]. Yakıtın oktan sayısını arttıran bir diğer hidrokarbon grubu ise olefinlerdir. Olefinler, bir veya daha fazla karbon çift bağına sahip hidrokarbon bileşikleridir. Yanma işlemi sırasında yakıtın reaktivitesini artırabilir ayrıca yakıtın oktan sayısını ve vuruntu önleme performansını geliştirebilir. Ancak yüksek olefin içeriği yakıtların uçuculuğunu artırırken motor enjektörlerinde ve giriş valflerinde karbon birikimi sonucu tortu tabakaları oluşturur. Ayrıca yüksek egzoz emisyon değerlerinin görülmesine neden olarak doğaya zarar vermektedir [49, 50]. Yakıtın olefin içeriğini düşürmek yakıtın reaktivitesini azaltıp düşük yanma değerlerine, yüksek olması da yüksek egzoz emisyon değerlerine neden olacağı için Euro VI araç emisyon standartlarıncı ("Euro VI vehicle emission standard") benzin içeriğindeki olefin miktarı %15-18 değerinden yüksek olmamak koşuluyla sınırlandırılmıştır [51]. Çakmak ve Özcan yaptıkları bir çalışmada Türkiye'de TÜPRAŞ tesislerinde üretilen 95 oktan kurşunsuz, Amerikan reformüle ve Avrupa EN 228 standart benzinlerinin yakıt özelliklerine yer vermişlerdir. Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar özet olarak, Çizelge 2.7'de verilmiştir.

Çizelge 2.7. TÜPRAŞ, Amerikan reformüle, EN 228 Standard benzinlerin yakıt özellikleri [50]

Özellik	TÜPRAŞ Benzini	Amerikan Reformüle Benzin	EN 228 Benzin Standardı
Araştırma Oktan Sayısı	min. 95	-	min. 95
Motor Oktan Sayısı	min. 85	-	min. 85
Yoğunluk (kg/m ³)	720-775	-	720-775
Buhar Basıncı (kPa)	yaz:45-	yaz:50/kış:90	kış:50-80
Kurşun İçeriği (mg/L)	maks. 5	-	-
Kükürt İçeriği (mg/kg)	maks. 10	(sülfür) 22,5 ppm	maks. 10
Mangan İçeriği (mg/L)	maks. 2	-	-
Olefin miktarı (hacmen %)	maks. 18	maks. 9,55	maks. 18
Aromatik miktarı (hacmen %)	maks. 35	maks. 16,4	maks. 35
Benzen miktarı (hacmen %)	maks. 1	maks. 0,53	maks. 1
Oksijen içeriği (kütlece %)	maks. 2,7	maks. 3,68	maks. 2,7

Çizelge 2.7'ye de göre benzin içeriğindeki olefin miktarı Euro VI araç emisyon standartlarına uygun şekilde TÜPRAŞ benzininde hacmen %18 iken bu değer Amerikan reformüle benzinde %9,55'tir. EN 228 benzin standartlarınca benzin içeriğinde bulunması gereken aromatik miktarı en fazla hacmen %35, benzen miktarı %1, oksijen içeriği de %2,7 olarak belirlenmiştir. Oksijen içerikleri sırasıyla TÜPRAŞ benzininde, Amerikan reformüle benzinde, EN 228 Benzin standardında kütlece %2,7, %3,7 ve %2,7'dir [50].

2.3. Biyo-yakıt Özelliklerinin Geliştirilmesinde Kullanılan Katalizörler

Literatür araştırmaları sonucunda biyo-yakıt özelliklerinin geliştirilmesi ve katalitik parçalanma reaksiyonları sonucunda biyo-yakıt üretimi üzerine yapılan çalışmalarda en sık kullanılan katalizörün ticari HZSM-5 katalizörü olduğu görülmektedir. Ancak HZSM-5 katalizörünün bazı dezavantajları bulunmaktadır. Deney sisteminin kurulması, test

edilmesi, model bileşen/eş reaktan oranının belirlenmesi, sırasında gerçekleştirilen denemelerde yüksek lisans tezi kapsamında öncelikle HZSM-5 katalizörü ile gerçekleştirilmiştir. HZSM-5 katalizörüne alternatif aramak amacıyla yapılan literatür araştırmaları sonucunda mezogözenekli gama alümina katalizörünün uygun metal içerikleriyle desteklendiğinde biyo-yagdan biyo-yakıt üretiminde üstün katalitik performans göstereceği belirlenmiştir. Katalizörlerin yapısındaki güçlü Bronsted asit bölgeleri katalitik parçalanma reaksiyonlarında oksijenli bileşiklerin parçalanmasından ve dehidrasyon reaksiyonlarından sorumluyken, Lewis asit bölgeleri, olefinlerin aromatik hidrokarbonlara dönüşümünü kolaylaştırarak oksijenli bileşiklerin dehidrojenasyonundan ve hidrojen transferinden sorumludur. Güçlü Lewis asit bölgeleri dekarboksilasyonu teşvik ederken, zayıf Lewis asit bölgeleri ketonizasyonu desteklemektedir [24]. Yüksek lisans tez çalışması kapsamında mezogözenekli gama alümina katalizörünün sentezi gerçekleştirilmiş, katalizör yapısına metal yüklemelerinde metal yüklemelerinde Bronsted asit bölgeleri artırılarak biyo-yag içeriğindeki yüksek oksijenli bileşiklerin parçalanması hedeflenmiştir. Çalışmada ayrıca çekirdek-kabuk yapısına sahip silika içerikli mikroküre katalizörlerin biyo-yagın katalitik parçalanma reaksiyonlarındaki performansı incelenmiştir.

2.3.1. HZSM-5 katalizörü

ZSM-5 katalizörleri dehidrasyon ve deoksijenasyon reaksiyonlarıyla oksijen içeren biyo-yagı C1-C10 karbon sayısına sahip hafif hidrokarbonlara dönüştürebilen güçlü bir asitliğe, yüksek aktiviteye sahip katalizörlerdir. Asidik ZSM-5 yapılı zeolit katalizörler arasında HZSM-5 biyo-yagın dönüştürülmesinde diğer katalizörlere göre daha etkilidir [52]. HZSM-5 katalizörü 95,5 m²/g yüksek yüzey alanına, 0,114 cm³/g gözenek hacmine ve yüksek yüzey asitliğine sahip, mikrogözenekli bir zeolittir [44]. HZSM-5 katalizör içeriğinde hem Lewis hem de Bronsted asitleri bulunmaktadır [53]. Asitlik özellikleri, ısı toleransı, iyi izomerizasyon özelliği nedeniyle biyo-yagların deoksijenasyonunda yüksek aromatik seçiciliği gösterdiği için katalitik parçalanma reaksiyonlarında kullanılan popüler bir katalizördür [15]. Biyo-yagdaki fenoller, furanlar, ketonlar ve karboksilik asitler, HZSM-5 katalizörünün güçlü asit bölgesinde deoksijenlenir ve aromatik hidrokarbonlara dönüşür [24]. Adjaye ve Bakhshi yaptıkları çalışmada HZSM-5, HY, silika-alümina, silikalit, H-mordenit gibi farklı katalizörlerin biyo-yagın yakıt özelliklerinin geliştirilmesi reaksiyonlarındaki davranışlarını incelemişlerdir. Çalışmalarında HZSM-5 katalizörü en

yüksek verimle hidrokarbon üreten katalizördür (ağırlıkça %27), diğer katalizörlerle HZSM-5 arasında verim farkı oldukça yüksektir: ((HZSM-5 (ağırlıkça %27,9) > HY (ağırlıkça %14,1)) > Silika-alümina (%13,2 ağırlık) > Silikalit (%5 ağırlık) > H-mordenit (%4,4 ağırlık)). Katalizörlerin seçicilikleri kıyaslandığında HZSM-5 ve H-mordenit katalizörleri alifatik gruplardan aromatik hidrokarbon üretirken diğer katalizörler aromatik hidrokarbonlardan alifatik grupları ürettikleri görülmüştür. Literatür değerlendirmesi sonucunda hidrokarbon ve aromatik hidrokarbon verimi ve kok oluşumuna karşı direnç açısından, HZSM-5'in çalışmadaki katalizörler arasında en etkili katalizör olduğu görülmüştür [54,55].

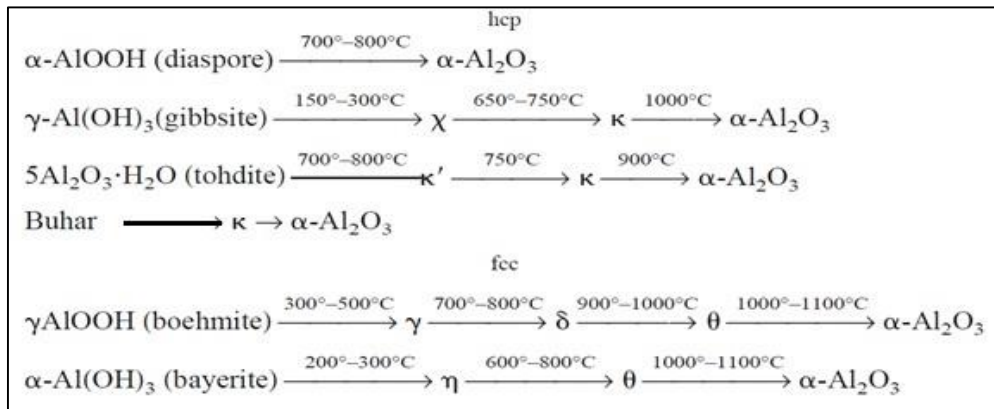
HZSM-5 biyo-yagın yakıt içeriğinin geliştirilmesinde aromatik ve olefinlerin polimerizasyonları kok oluşumunun temel nedenleri arasındadır. HZSM-5 katalizörü $5,1\text{\AA} \times 5,6\text{\AA}$ aralığında mikro gözeneklere sahip olduğu için büyük moleküller söz konusu olduğunda düşük kütle aktarım hızına sahiptir [56]. Aromatiklerin ve olefinin polimerizasyonu karbon birikimine, mikrogözeneklerin tıkanmasına ve HZSM-5 katalizörlerinin deaktivasyonuna yol açmaktadır. Deaktivasyonuna yol açan reaksiyonlar HZSM-5 katalizörünün yüzeyindeki dealüminasyon asit bölgelerini etkiler ve Bronsted asiditesini azaltır. Azalan bu asitlik sadece katalitik aktiviteyi değil aynı zamanda kok birikimini arttırarak deaktivasyona neden olur [15].

HZSM-5, katalitik parçalanma reaksiyonlarında etkili bir katalizör olmasına rağmen mikrogözenekli yapısı nedeniyle biyoyakıt çalışmalarında meydana gelen yüksek molekül çaplı ürünler katalizörün aktivitesini kaybetmesine neden olmaktadır. HZSM-5 katalizörünün yüksek kok oluşum miktarı ve hızlı deaktivasyonu göz önüne alındığında mezogözenekli gama alümina katalizörü ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), biyo-yagdan biyo-yakıt üretim çalışmalarında iyi bir alternatif olarak ön plana çıkmıştır.

2.3.2. Mezogözenekli alümina

Katalizör, depolama ve ayırma işlemlerinde kullanım vb. farklı amaçlarla üretilen katı malzemelerin bir özelliği olan gözeneklilik, malzemelere yüksek yüzey alanı ($200\text{-}1000\text{ m}^2/\text{g}$) sağlamaktadır. Gözeneklerin makro, mezo ve mikro gözenekler olarak sınıflandırıldığı “The International Union of Pure and Applied Chemistry” (IUPAC) sınıflandırması, 77 K ve 1 atm’de N_2 adsorpsiyonu sırasında bu gözeneklerde meydana

gelen farklı mekanizmalara dayanmaktadır [57]. IUPAC, gözenek çapı 2nm'e kadar olan malzemeleri mikro gözenekli, gözenek çapı 2-50 nm aralığında olan malzemeleri mezo gözenekli, 50nm ve daha büyük gözenek çapında olan malzemeleri ise makro gözenekli olarak sınıflandırmıştır [58]. Mezogözenekli malzemeler, gözenek çapları 2-50 nm boyutlarında olan ve yapılarında mikro ve makro gözenekler de bulunduran malzemelerdir [59]. Düzenli gözenek çap dağılımına sahip mezogözenekli malzemeler; yüksek yüzey alanı ve düşük difüzyon direncine sahip olmaları nedeniyle katalizör destek malzemesi olarak büyük bir önem kazanmaktadır. Mezogözenekli malzemelerden alümina, endüstriyel alanda katalizör, katalizör destek malzemesi olarak kullanıma uygundur. Petrol arıtma, emisyon kontrol prosesleri gibi geniş uygulama alanlarına sahip olan bir malzemedir. Alümina'nın malzemesinin biyo-yağdan biyo-yakıt üretim proseslerinde de kullanılmasını sağlayacak özellikleri bulunmaktadır. Alümina biyo-yağın yapısında bulunan yüksek miktardaki suya, aldehit, keton ve asidik yapılara karşı oldukça dayanıklıdır.[60]. Alümina yapıları “face-centered cubic” (fcc) ve “hexagonal close-packed” (hcp) olmak üzere iki geniş kategoriye ayrılabilir. Kategoriler her bir alt grup içinde farklı polimorflarla sonuçlanan katyonların dağılımına göre belirlenmiştir. Al_2O_3 yapıları fcc dağılımındaki oksijen yapısına göre γ , η (kübik), θ (monoklinik) ve δ (dörtgen veya ortorombik) yapıdadır. Bu yapılar hcp grubundan Al_2O_3 yapıları ise α (üçgen), κ (ortorombik) ve γ (altıgen) fazlar ile temsil edilir. Alüminyum doğada boksit formunda bulunmaktadır. Alümina destek malzemeleri, α - $AlOOH$ (Diaspore), γ - $Al(OH)_3$ (Gibbsite), $5Al_2O_3 \cdot H_2O$ (Tohdite), γ - $AlOOH$ (Boehmite), α - $Al(OH)_3$ (Bayerite) (Gibbsite ya da Bayerite) diaspore, gibbsite, tohdite, boehmite ve bayerite yapılarını içermektedir [61]. Levin ve arkadaşları yaptıkları çalışmada alüminanın farklı sıcaklıklarda oluşan fazlarını göstermişlerdir. Faz oluşumları Şekil 2.3'te verilmiştir.



Şekil 2.3. Alüminanın sıcaklığa göre faz değişimleri [61]

Alümina malzemelerinde yaygın olarak kullanılan polimorflar α , γ , θ ve κ kristal fazlarıdır. α fazı termodinamik olarak en kararlı polimorftur ve doğal olarak korindon veya safir olarak bulunurken, diğer fazlar yığın halinde bulunmasına rağmen belirli yöntemlerle üretilir. Fazlar arasındaki özellik farklılıkları, her fazın farklı uygulama alanlarında kullanılmasına neden olur. Örneğin, α ve κ fazları, yüksek sertlikleri ve termal kararlılıkları nedeniyle aşınmaya dayanıklı kaplamalar olarak yaygın şekilde kullanılırken, γ - ve θ -alümina, daha geniş aktif yüzey alanlarına sahip olduğu için katalitik uygulamalarda kullanılması daha uygundur. Düşük yüzey enerjisi ve dolayısıyla yüksek yüzey alanı nedeniyle γ -alümina, katalizör destek malzemesi olarak yaygın bir şekilde kullanılır. 800°C' den yüksek sıcaklık uygulamalarında γ fazı θ fazına dönüşebilmektedir. θ fazı, fcc yapısında okta- ve tetrahedral bölgeler arasında rastgele dağılan kusurlu bir kübik spinel yapıdır. Bu, nedenle γ -alüminanın ısıl stabilitesini artırmak için geliştirme çalışmaları yapılmaktadır [62]. Mezogözenekli alüminanın hidrotermal ortamlara uzun süre maruz kalmasını gerektiren uygulamalarda yapının stabilitesi çok önemlidir. Dolayısıyla ısıl stabilitenin düşük olması mezogözenekli amorf alüminanın pratik uygulamalarını ciddi şekilde engellemektedir. [62-64].

Mezogözenekli alüminalar, farklı etilen oksit bazlı yüzey aktif maddeler kullanılarak elde edilir. P123 (EO20PO70EO20), F127 (EO106PO70EO106) ve F68 (EO77PO29EO77) gibi polialkilen oksit üç blok kopolimerleri yüzey aktif madde olarak kullanılır. Farklı EO/PO oranlarına ve farklı moleküler ağırlıklara sahip yüzey aktif maddeler, farklı yapı ve gözenek boyutlarına sahip alümina sentezlenmesine neden olur. Yuan ve arkadaşları P123, F127 ve F68 yüzey aktif maddelerini kullanarak mezogözenekli γ -alümina sentezlemişlerdir. Sentez sonrası yapılan karakterizasyon çalışmaları sonucunda F68 yüzey aktif maddesiyle sentezlenen katalizörde solucan benzeri bir yapı oluşurken, P123 ve F127 yüzey aktif maddesiyle sentezlenen katalizörlerde, düzenli mezogözenekli yapılar elde edilmiştir. F127 sentezlenen alümina katalizörlerde 2B altıgen simetriye sahip sıralı mezogözenekler elde edilmiştir. P123 malzemesinden sentezlenen alüminalar 1000°C'ye kadar termal kararlılığa, 400 m²/g yüzey alanına, 0,70 cm³/g gözenek hacmine sahip oldukça düzenli 2D altıgen mezo gözenekli yapılardır [63].

Gosh ve arkadaşları yaptıkları çalışmada EISA yöntemiyle γ -alümina sentezi gerçekleştirmişlerdir. Çalışma kapsamında EISA yöntemi ve solvotermal reaksiyonları kullanan EISA yöntemiyle (SA-EISA) elde edilen kurutulmuş toz numuneleri 1°C/dk

ısıtma hızında ve 700°C, 900°C, 1000°C, 1100°C'de kalsine edilmişlerdir. Hidrotermal ve solvotermal EISA yöntemiyle sentezlenen mezogözenekli γ -Al₂O₃'ün fiziksel ve kimyasal özelliklerini incelendiğinde Solvotermal EISA yöntemiyle hazırlanan γ -Al₂O₃, 1000°C'ye kadar termal olarak kararlıyken, hidrotermal EISA yöntemiyle hazırlanan γ -Al₂O₃'nin 900°C'ye kadar kararlı olduğu görülmüştür. Söz konusu çalışma kapsamında sentezlenen malzemelere ait BET yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek boyutu Çizelge 2.8'de verilmiştir [64].

Çizelge 2.8. EISA ve SA-EISA yöntemiyle sentezlenen γ -Al₂O₃ katalizörlerinin yüzey alanı ve gözenek boyutları [64]

Numune (kalsinasyon sıcaklığı (°C))	BET yüzey alanı (m ² /g)	Toplam gözenek hacmi (cm ³ /g ⁻¹)	BJH desorpsiyonu ile gözenek çapı (nm)
EISA (400)	420	1,134	3,92
EISA (700)	371	0,523	3,93
EISA (900)	221	0,452	3,93
EISA (1000)	147	0,335	3,94
SA-EISA (400)	743	1,355	10,08
SA-EISA (700)	617	0,896	5,83
SA-EISA (900)	423	0,741	5,81
SA-EISA (1000)	182	0,395	6,82

Hidrotermal EISA yöntemiyle sentezlenen mezogözenekli γ -Al₂O₃'ün 1000°C sıcaklıklara çıkılmasına rağmen gözenek çapında belirgin bir değişiklik olmamıştır. Yüksek lisans tez çalışması kapsamında Yuan ve arkadaşlarının önerdiği hidrotermal EISA yöntemini temel alan mezogözenekli γ -Al₂O₃'ün sentezi gerçekleştirilmiştir.

2.3.2. Silika mikroküreler

Mikroküreler katalizörlerin etkin maddesini yapı içerisine hapseden çekirdek kabuk yapısına sahip malzemelerdir. İlaç salınımı, enerji verimliliği, seramik malzemeler, kozmetik ürünleri, sensör, kromatografi ve katalizör gibi geniş kullanım alanlarına sahiptir. Mikroküreler sentez koşullarına göre uygun modifikasyonlara izin vererek deaktivasyon sorunlarının önüne geçebildiği için son yıllarda çok tercih edilen ve geliştirilen katalizörlerdir. Çeşitli metal içerikliyle silika mikroküreler sentezlenip reaksiyonlarda kullanılmaktadır. Silika mikroküreler 1000°C'ye kadar dayanmaları sayesinde yüksek sıcaklık toleranslarına sahiptir. Yüksek özgül yüzey alanı ve büyük gözenekli yapıları bulundurması nedeniyle hiyerarşik gözenekli silikalar özellikle kataliz alanlarında

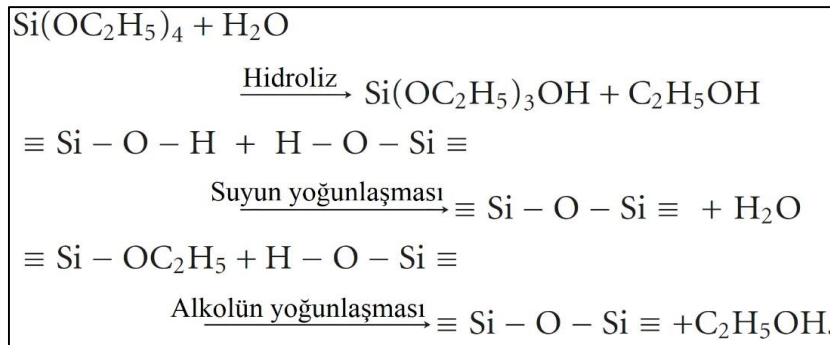
kullanılmaktadır. Gözenekli silika kabuk, metalin yapı içerisinde homojen bir şekilde dağılmasını sağlar. Metal ve silis çekirdeği arasındaki güçlü etkileşim fiziksel bir bariyerin oluşması sağlar. Bu fiziksel bariyer katalizörün hapsedme etkisini arttırarak yüksek sıcaklıklarda sinterleşmeye karşı yüksek direnç sağlar böylelikle katalizörün aktivitesini uzun süre koruması sağlanır [65,66].

Silika mikroküreler doğal hidrofiliktir ve negatif yüklüdür. Silika mikrokürelerin sulu süspansiyonları, yüzey aktif maddelerin veya stabilizatörlerin kullanımını nadiren gerektirir. Silan kaplamalar, fonksiyonel gruplar oluşturmak veya yüzey özelliklerini değiştirmek için silika mikrokürelerin modifiye edilmesini sağlar. Silika mikroküreler 1000°C üzerindeki yüksek sıcaklık uygulamaları için uygun bir malzemedir. Silika mikroküreler sentetik amorf silikadan oluşur [67]. Biyo-yakıt üretim proseslerinde kok oluşumu ve bunun sonucunda oluşan katalitik deaktivasyon, prosesin ticarileşmesinin önündeki iki büyük engeldir. Silika içerikli destek malzemelerinin su ve aside maruz kaldığında yapısı değişmemektedir. Bu nedenle de biyo-yakıt eldesi çalışmaları için kararlılık ve tekrar kullanılabilirlik bakımından uygun bir alternatif olarak ön plana çıkmaktadırlar [60].

Silika mikrokürelerin sentezi 1956'da Kolbe ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmaya dayanmaktadır. Tetraetoksisilanın (TEOS) alkollü bir çözeltide su ve bazlarla birlikte reaksiyona girmesiyle silika parçacıkları oluşmuştur. 0.05 µm ile 2 µm boyutları aralığında silika küreler üretmek için deneysel koşullar ilk olarak 1968'de Stöber, Fink ve Bohn tarafından tarif edilmiştir. Stöber yöntemi olarak kabul edilen yöntemde, silika kaynağı olarak bir alkoksisilan, hidrolize edici madde olarak su, katalizör olarak amonyak ve çözücü olarak kısa zincirli bir alkol içerir. Sentez sırasında iki temel reaksiyon gerçekleşmektedir. İlk olarak alkoksisilan hidrolize edilir. Daha sonra silisik asitler, polisilisik asitler ve küresel silika hidrojele yoğunlaşır. Oluşan silis kürelerinin yüzeyi, hidroksil grupları ile kaplanır. Oluşan partikülün ortalama partikül çapındaki standart sapma %10'dan daha düşüktür. Bu nedenle yapı monodisperstir. Son olarak hidrojel partikülleri, yoğun küresel partiküller oluşturmak için kalsinasyon işlemi görür. [68]. Bu teknikte, genellikle amonyağın katalitik bir işlevinin olmasının yanında ortamın pH'ını (11–13 arasında olmalıdır) ayarlamak için kullanılır. Ancak bazen bu sentez, asidik ortamda, (pH 1-4'te) HCl ve NaF eklenerek de gerçekleştirilir. Sentez oranlarının ve koşullarının değiştirilmesi ve gözenekli parçacıklar elde etme olasılığı ile silikon dioksit

parçacıklarının boyutunu ve şeklini kontrol etmek mümkündür. Tipik olarak, Stöber sentezinde elde edilen silika parçacıklarının boyutu 20 ile 800 nm aralığındadır [69].

TEOS moleküllerinin hidrolizi silanol gruplarını oluşturur. Silanol grupları arasındaki veya silanol grupları ile etoksi grupları arasındaki yoğunlaşma/polimerizasyon, silika yapısını oluşturan siloksan köprülerini (Si–O–Si) oluşturmaktadır. TEOS'un silis partiküllerinin oluşumuyla sonuçlanan reaksiyonları Şekil 2.4'te verilmiştir [70]:



Şekil 2.4. TEOS'un silis partiküllerinin oluşumuna yol açan genel reaksiyonları [70].

Yüksek lisans tez çalışmasında Meriç ve arkadaşlarının Stöber yöntemini baz alarak geliştirdikleri mikroenkapsülasyon yöntemi ile silika mikroküre katalizörler sentezlenmiştir. Meriç ve arkadaşları bu sentez yöntemiyle Ni/Si mikroküre katalizörünün varlığında metanın kuru reformasyonu üzerine çalışmışlardır. Kabuk yapısında değişen farklı Ni miktarlarının reaksiyon üzerindeki davranışı incelenmiştir. Reaksiyon sırasında yapıda SiC oluşumu gözlemlenmiştir. SiC yapılarının oluşumu, reaksiyon sonrasında ortaya çıkan karbon yapılarını bağlayarak ve kok oluşumunu ortadan kaldırmıştır. TEOS ve setil trimetil amonyum bromür (CTAB) kullanılarak sentezlenen değişken Ni miktarlarına sahip Ni/Si mikroküre katalizörlerinin yapısal ve fiziksel özellikleri Çizelge 2.9'da verilmiştir.

Çizelge 2.9. Ni/Si mikroküre katalizörlerinin yapısal ve fiziksel özellikleri [65].

Örneklem	BET yüzey alanı, m ² /g	Gözenek boyutu, nm	Gözenek hacmi, cm ³ /g
%1,25 Ni	419,2	2,4	0,18
%5 Ni	434,3	2,3	0,23
%10 Ni	450,2	2,3	0,30

Katalizörün yapısındaki Ni miktarının artması ile katalizörlerin yüzey alanı ve gözenek hacminde de artış gözlemlenmiştir. Sentezlenen nikel içerikli silika mikroküre katalizörler,

kok oluşumuna karşı mükemmel direnç göstermiştir [65].

Gao ve arkadaşları yaptıkları çalışmada ikili metal kombinasyonu ile silika mikroküre katalizörü sentezlemişlerdir. Çalışmada, SiO_2 destekli nikel-kobalt içerikli bimetallik katalizörü ıslak emdirme yöntemiyle hazırlamışlardır. Mono metalik katalizöre kıyasla Ni-Co içerikli bimetallik katalizörün silika destek malzemesi ile etkileşiminin kuvvetli olduğunu görmüşlerdir. Bu sayede yüksek metan ve karbondioksit dönüşümü elde etmişlerdir. Çalışmada katalizörün 30 saat boyunca bozunmaya uğramadan kararlılığını koruduğu görülmüştür [71].

Silika mikroküreler yüksek termal dayanıklılıkları ve oluşturdıkları SiC yapıları nedeniyle kok oluşumuna karşı dirençli katalizörlerdir. Biyo-yagdan biyo-yakıt üretiminin 2 temel sorunu, yüksek sıcaklıklarda stabilizasyon ve katalizör yüzeyinde biriken karbondan kaynaklanan yüksek kok oluşumları nedeniyle katalizörün deaktivasyonudur. Silika mikrokürelerin bu sorunlara cevap verebileceği düşünülmektedir. Literatür taramalarında daha önce katalitik parçalanma reaksiyonları ile biyo-yagın yakıt olarak geliştirilmesi çalışmalarında silika mikroküre katalizörü üzerine yapılan bir çalışma görülmemiştir.

Bu nedenle yüksek lisans tez çalışması kapsamında biyo-yagdan biyo-yakıt üretim reaksiyonlarında silika mikrokürelerin performansı da test edilmiştir.

2.3.3. Katalizörlere yüklenecek metaller

Sentezlenen katalizörlerin dönüşüm ve seçicilik oranlarını arttırmak, kok oranını düşürmek için metal ilaveleri yapılarak katalizörler geliştirilmiştir. Bunun için katalizörlerin yapılarına uygun metallerin yüklenmesi çok önemlidir. Kullanılacak metaller katalizörler için uygun yüzey alanı sağlayarak katalitik aktivitenin artırılmasında rol oynamaktadır [72]. Piridin adsorplanan mezogözenekli alumina ile gerçekleştirilen FT-IR analiz sonuçlarında yapıda yüksek Lewis ve düşük Bronsted asit sitelerinin bulunduğu anlaşılmıştır [63]. Katalizörlerin yapısındaki yüksek Lewis asit siteleri hidrokarbonların termal parçalanma reaksiyonlarını daha fazla aktif hale getirmektedir. Ancak alümina içerikli malzemeler yapısında hem Lewis hem de Bronsted asit sitelerini içermesinden kaynaklı kok oluşumuna karşı zeolitlere ve silika içerikli malzemelere göre daha fazla direnç göstermektedir. Wang ve arkadaşları yaptıkları çalışmada HZSM-5 katalizörüne

çinko (Zn), bakır (Cu) ve galyum (Ga) metallerini yükleyip hem katalitik aktiviteyi arttırmayı hem de kok oluşumunu düşürmeyi hedeflemişlerdir [44].

Wei ve arkadaşları yaptıkları çalışmada mısır samanının katalitik pirolizine aktif metal etkisini, tek metal ve bimetal modifikasyonları için farklı metal yükleme teknolojileri kullanarak analiz etmişlerdir. Ga, Zn ve Ni gibi metaller, ZSM-5@SBA-15 katalizörü üzerinde iyon değişimi ve emdirme yoluyla yüklenmiştir. İyon değiştirmeye hazırlanan Ga-ZSM-5@SBA-15 katalizörü, aromatikler için daha yüksek kimyasal seçicilik sergilemiştir. Biyo-yag verimi ağırlıkça %5,9'dan Ga ilavesiyle %13,1'e çıkmıştır. Yapıya galyum türlerinin girmesi organik moleküllerin dehidrasyonunu ve büyük moleküllerin küçük moleküllere parçalanmasını desteklemiştir. Galyumun varlığı, hidrokarbonların bağıl içeriğini %2,9'dan %7,6'ya fenol içeriğini %28,6'dan %35,2'ye yükseltmiştir. Galyum, organik makromoleküllerin dehidrojenasyonunu ve parçalanmasını desteklemiştir. Biyo-yag verimini ve kimyasal seçiciliği arttırmıştır [73].

Nikel (Ni) hidrokarbonların parçalanma reaksiyonunda yüksek aktivite gösteren, geçiş metalleriyle kıyaslandığında daha ekonomik ve kolay temin edilebilir bir metaldir. Nikel zeolit katalizörler modifikasyon için kullanılan, olefin oligomerizasyonunu ve deoksijenasyon aktivitesini, aromatik oluşumunu artırabilen ve kok oluşumunu sınırlayabilen çok aktif bir metaldir [37]. Nikel bazlı katalizörler, C-C ve C-H bağlarının kopmasını destekler. Bu nedenle polimerlerin parçalanma ve yeniden biçimlendirme reaksiyonları üzerinde önemli bir etkiye sahiptirler. Katalizörün yalnızca Nikel'den oluşması durumunda yüzey alanlarındaki karbon birikimi ve nikelin yüksek sıcaklıkta sinterleşmesi nedeniyle reaksiyon sırasında katalizör kolayca devre dışı kalabilir. Nikel katalizörlerin performansı, diğer metallerle alaşımlar oluşturarak veya oksit promotörleri kullanarak geliştirilebilir [74]. γ -Al₂O₃ tarafından desteklenen Ni- alümina nano yapıları katalizörler parçalanma ve deoksijenasyon reaksiyonlarında iyi bir performansa sahiptir [46].

Nikel içerikli katalizörler biyo-yagın yakıt özelliklerinin geliştirilmesi proseslerinde kullanılmakta ve iyi performans göstermektedir. Mendes ve arkadaşları piroliz ile elde edilen biyo-yagın oksijen içeriğini gidermek için karbon kaplı alümina üzerine yüklenen nikel fosfitlerin performansını incelemişlerdir. Reaksiyonlar sonucunda yüksek seçicilik ve H/C oranlarına sahip biyo-yag elde etmişlerdir. Reaksiyonlarda ketonlar, asit asetik ve

furfural gibi bileşikler indirgenmiş ve termal olarak daha kararlı biyo-yaglar üretilmiştir [75].

Yenumala ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, gözenekli nikel-alümina kompozit katalizörler üzerinden karanja yağının hidrdeoksijenasyonunu (HDO) incelemişlerdir. Ağırlıkça %15'e kadar nikel içeren mezogözenekli nikel-alümina katalizörleri, mezogözenekli alümina ve γ -Al₂O₃ ile karşılaştırıldığında üstün katalitik aktivite göstermiştir. Nikel katalizörleri yüksek seçicilikte ağır hidrokarbonları parçalayarak 17 karbon sayısına sahip alkanlar ve C14 - C22 arasında çeşitli lineer parafinler oluşturulmuştur. Ağırlıkça %20 nikel içeren katalizörlerde oksijenatların dönüşümü % 100'e yaklaşmıştır [76].

Ma ve arkadaşları, pirinç kabuğunun hızlı pirolizinden elde edilen katalizörle biyo-yagın, indirgenmiş basınç altında, 500°C sıcaklıkta etanolle birlikte katalitik parçalanma reaksiyonunu incelemişlerdir. Çalışmada ZSM-5/MCM-41 katalizörü ile nikel metali yüklenen Ni-ZSM-5/MCM-41 katalizörünün katalitik parçalanma reaksiyonundaki performansları kıyaslanmıştır. ZSM-5/MCM-41 katalizörü biyo-yagdaki asitleri esterlere, aromatlere veya fenollere dönüştüren esterleştirme ve aromatisasyon reaksiyonlarında daha yüksek aktivite sergilemiştir. Ni-ZSM-5/MCM-41 katalizörleri, ketonizasyon reaksiyonlarında yüksek aktivite göstermiş ve kok oluşumunu azaltmıştır. Nikel içerikli katalizörler daha yüksek kalitede biyo-yakıt üretmiş ve biyo-yagın asit içeriğini ağırlıkça %0,1 e kadar düşürmüştür [37].

Gunukula ve arkadaşları ağaç yongaları ile yaptıkları çalışmada. MFI zeolitini ve nikel destekli MFI zeolitini piroliz testlerinde kullanmışlardır. Zeolitik destekler üzerine yüksek dispersiyonlu nikelin girmesi aromatik bileşiklerin ürünlerinde önemli bir artışa neden olmuştur. Ayrıca, zeolit desteklerine nikel eklenmesi katalizörlerin asitliklerini değiştirmiştir. Piridin adsorplanmış numunelerin FTIR analizi sonucunda eklenen nikel, toplam asit bölgelerinin sayısını ve Bronsted asitinin Lewis asit bölgelerine oranını azaltmıştır [77].

Özel ve arkadaşlarının çalışmasında asetik asitin buharlı reformlanma reaksiyonuyla hidrojen üretimi gerçekleştirilmiştir. Çalışmada mezogözenekli alümina katalizörüne hidrojen üretimi amaçlı aktif metal olan nikelin yanında kok oluşumunu azaltmak için

kobalt da yüklenmiştir. Kobalt ilavesiyle nikel alümina katalizörünün yüzey kısmında biriken kokun kütlece %12 civarlarında düştüğünü ve hidrojen seçiciliğinin arttığını tespit etmişlerdir [78].

Çeşitli biyokütle dönüştürme reaksiyonlarında asit katalizörleri olarak tantal bazlı malzemeler kullanılmaktadır. Tantal içeren malzemeler son derece güçlü, suya dayanıklı, termal olarak kararlı, aside dayanıklı ve biyoetkisizdir [79]. Ta_2O_5 hidrofobik bir ortam oluşturarak oluşan suyun etkin bir şekilde aktif bölgelerden uzaklaştırılmasını sağlar. Katalizörün hidrofobik/hidrofilik dengesini ayarlar [80]. Tantal içerikli Ta_2O_5 katıları, esterleşme ve transesterleşme reaksiyonlarında aktiftir. Tekrar tekrar etkinleştirilebilir ve yeniden kullanılabilirler. Transesterifikasyon reaksiyonlarında yüksek katalitik reaktivite sergilerler [81]. Tantalın mezogözenekli alümina katalizörüne yüklenmesi katalizörün Lewis asit sitelerini baskılayarak Bronsted asit siteleri daha fazla aktif hale getirir [82].

Rambabu ve arkadaşları yaptıkları çalışmada hurma çekirdeği yağından biyoyakıt üretimi için tantal fosfatın kullanımını araştırmıştır. Mezogözenekli TaPa katalizörü varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlar sonucunda biyo-yag içeriğindeki oksijen büyük ölçüde giderilmiştir. %53,6 biyo-jet yakıtı (C9 - C15) ve %35,9 dizel (C14 - C20) içeren yüksek verimde ürün elde edilmiştir

Çalışmada biyo-yagın hidro parçalanma reaksiyonlarında tantal fosfat katalizörünün tekrar kullanılabilirliğinin oldukça yüksek olduğu görülmüştür [79].

Morales ve arkadaşları ayçiçek yağının metanol ile transesterifikasyonunda kullanmak için tantal tartrat kompleksi ve amonyum dihidrojen fosfattan mezogözenekli tantal fosfat sentezlemişlerdir. Katalizör/biyo-yag oranı ağırlıkça 5/100 olarak ayarlanmıştır 200°C'de ve sadece 2 dakika sonra ağırlıkça %89'luk bir biyodizel ürünü elde etmişlerdir. [81].

Alümina destek katalizörü yüksek sıcaklıklarda kalsine edildiğinde bile Bronsted asit bölgelerini korumaktadır. Alümina katalizörüne Nb_2O_5 yüklemesi ile hazırlanan ve 1173 K'de kalsine edilen bir katı asidin, Nb_2O_5 yükleme miktarına bağlı olarak Bronsted asitliği önemli oranda değişmiştir. Yüksek sıcaklıklarda kalsine edilen alümina katalizörleri önemli oranda Bronsted asitliği kazanmaktadır [83]. Aynı çalışma grubu bu çalışmayı alümina üzerine tantal oksit (Ta_2O_5) yükleyerek de gerçekleştirmiştir. Katalizör, suyun

yokluğunda temel olarak Lewis asidi özellikleri gösterirken 373K'de Bronsted asit bölgeleri buhar etkisiyle oluşmaya başlamıştır. 1223 K'de kalsine edilen alümina destekli tantal oksit, anizolün hem Friedel-Crafts alkilasyonunu hem de a-pinenin izomerizasyonunu desteklemektedir. 1223K'de kalsine edilen ağırlıkça en fazla (%33) Ta₂O₅ içeren katalizör en yüksek Bronsted asitliğini göstermiştir. Çalışmada araştırmacılar Bronsted asidinin oluşumundan iki boyutlu Ta–O–Ta ağının muhtemelen sorumlu olduğunu söylemişlerdir [82].

Zirkonyum oksit (ZrO₂, hem asit hem de bazik bölgelere sahip amfoterik bir oksittir. Bu da yüzeyinde buhar ve karbon oksitlerin adsorpsiyonunu kolaylaştırır ve kok direncini artırır [84]. Promotör olarak zirkonyum kullanılarak, son derece yüksek termal ve hidrotermal stabiliteye sahip düzenli mezogözenekli alümina elde edilebilir. Homojen kanallara, geniş yüzey alanına, dar gözenek boyutu dağılımına ve ayarlanabilir gözenek boyutlarına sahip düzenli mezogözenekli alümina, petrol arıtma, otomobil emisyon kontrolü gibi alanlarda kullanılabilir [85].

Wang ve arkadaşları EISA yöntemiyle mezogözenekli alümina sentezlemişlerdir. Sentezledikleri saf, mezogözenekli alüminaya zirkonyum ilavesiyle zirkonyum-alümina nanomalzemeleri elde etmişlerdir. Bu malzemeler 1000°C'de termal işleminden veya 6 saat boyunca kaynar su işleminden sonra düzenli altıgen mezo yapılarını korumuştur. Çalışma sonunda elde edilen malzemenin petrol endüstrisindeki katalitik uygulamalar için yüksek potansiyel barındırdığını belirtmişlerdir [85].

Mustapha ve arkadaşları, zirkonyum katkılı HZSM-5 katalizörü kullanılarak ve bir mikroalgin hidrotermal sıvılaştırılması üzerine bir çalışma yapmışlardır. 250 ile 350°C arasındaki sıcaklık koşulları altında gerçekleşen çalışmada Zr ilavesinden sonra daha yüksek denitrojenasyon ve deoksijenasyon görülmüştür. Çalışmada elde edilen biyo-yag ham petrole yaklaşan yakıt özellikleri göstermiştir [86].

Masuda ve arkadaşları palmiye yağı atığından elde edilen lignoselülozdan yararlı hidrokarbonları geri kazanmayı denemişlerdir. Çalışmada Fe içerikli katalizörün katalitik aktivitesi ZrO₂ eklenerek arttırılmaya çalışılmıştır. Katalizörlerin ZrO₂ eklenerek modifiye edilmesi, katı artık miktarının daha da azalmasına neden olmuştur. Asetaldehit, aseton, bütanon ve fenol, ZrO₂ destekli katalizörlerde katı kalıntılar oluşturmada %70'in üzerinde

verimle dönüştürülmüştür. Tepkime sırasında oksijen transferinin, katalizörün oksijeninden değil, ürünler arasında yer alan H_2O 'dan gerçekleştiği bulunmuştur. Desteklenen ZrO_2 'nin H_2 'nin ayrışmasında rol oynadığı sonucuna varılmıştır [87].

Yüksek lisans tez çalışması kapsamında sentezlenen mezogözenekli alümina destekli katalizörlere nikel (Ni), tantal (Ta), zirkonyum (Zr), galyum (Ga) metalleri, silika mikroküre katalizörlere ise nikel ve kobalt (Co) metalleri yüklenmiştir.

3. DENEYSEL YÖNTEM

Yüksek lisans tez çalışması kapsamında biyo-yağdan, yüksek seçicilikle, biyo yakıt elde etmek amacıyla Ni, Ta, Ga ve Zr içerikli monometalik mezogözenekli gama alümina katalizörleri hazırlanmıştır. Mezogözenekli gama alümina destek malzemesi hidrotermal EISA yöntemi ile sentezlenmiştir. Kütlece %1, %5, %10 oranında nikel (Ni), tantal (Ta), zirkonyum (Zr) ve %10 oranında galyum (Ga) metali, mezogözenekli gama alümina katalizörünün yapısına ıslak emdirme yöntemi ile ilave edilmiştir. Bunun yanı sıra kok oluşumunu azaltmak için yeni nesil çekirdek-kabuk yapısına sahip silika mikroküre katalizörler sentezlenmiştir. Silika mikroküre katalizörlerin yapısına kütlece %10 Zr ve %5 Co metali ıslak emdirme ve mikrokapsülleme yöntemleriyle yüklenmiştir. Hazırlanan katalizörlerin fiziksel ve yapısal özelliklerini belirlemek için N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizi, X-ışını Kırınım Deseni (XRD) analizi, Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) görüntüsü, Enerji Dağılım X-ışını Spektroskopisi (EDS), yakın X-ışını soğurma spektroskopisi (XANES), DRIFTS ve FT-IR analizleri karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Mezogözenekli gama alümina destek malzemesinin yanı sıra reaksiyon deney sisteminin güvenilirliğinin kontrolünü sağlamak üzere Si/Al oranı 25 olan ticari HZSM-5 katalizörüyle de çalışmalar yapılmıştır.

3.1. Katalizör Sentezi

Destek malzemesi olarak sentezlenen γ -Al₂O₃ katalizörü EISA “Evaporation Induced-Self Assembly” metodu kullanılarak sentezlenmiştir. Mezogözenekli gama alümina destek malzemesine Ni, Ta, Zr ve Ga metallerinin ilaveleri ıslak emdirme yöntemiyle yüklenmiştir. Çekirdek-Kabuk yapısına sahip silika mikrokürelerin sentezi Stöber yöntemi temel alınarak sentezlenmiştir. Zr ve Co metalleri mikrokapsülleme ve emdirme yöntemleri kullanılarak ayrı metotlarla yapıya kazandırılmıştır.

3.1.1. Mezogözenekli γ -Al₂O₃ destek malzemesinin sentezi

Mezogözenekli gama alümina katalizörü Yuan ve arkadaşlarının hidrotermal EISA sentezi temel alınarak sentezlenmiştir [63]. Biyo-yağdan biyoyakıt sentez çalışmalarında

kullanılmak üzere sentezlenen mezogözenekli γ -Al₂O₃ destek malzemesinin yapısına Ni, Ta, Zr ve Ga metalleri ıslak emdirme yöntemiyle yüklenerek monometalik katalizörler elde edilmiştir. Hidrotermal EISA yöntemi sentez çözeltisinin hazırlanması, hidrotermal işlem ve kalsinasyon olmak üzere üç ana basamaktan oluşmaktadır. Sentez sırasında kullanılan kimyasallar ve sentez yöntemi aşağıda detaylı şekilde açıklanmıştır.

Kullanılan kimyasalların listesi

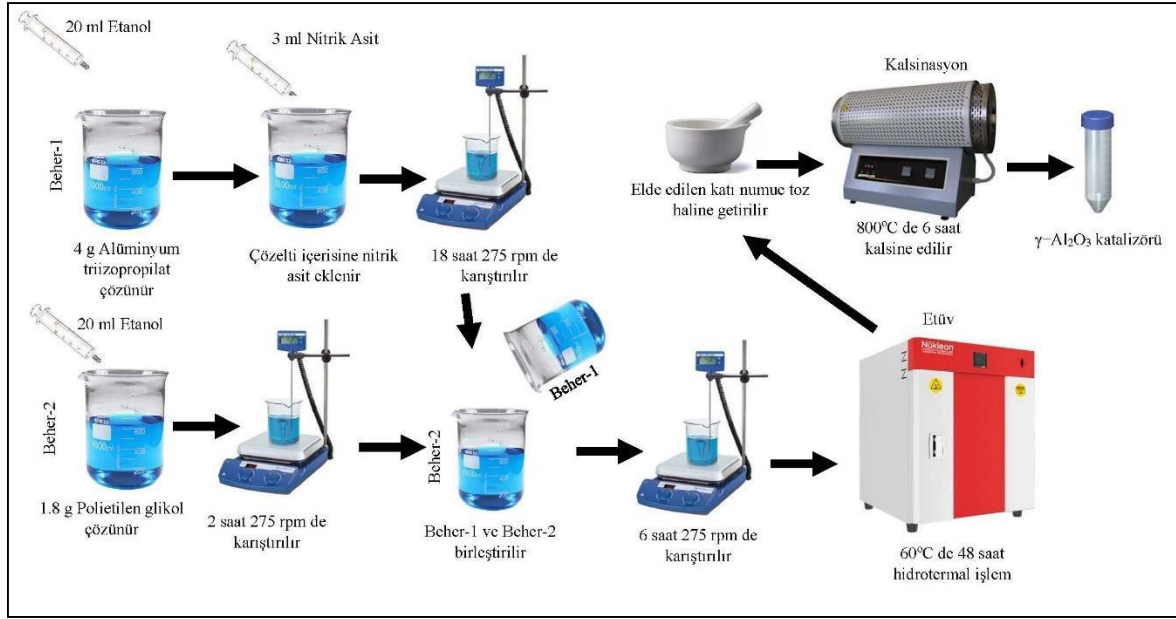
- Yüzey aktif madde: Üç blok kopolimer Pluronic P123 ((EO)₂₀(PO)₇₀(EO)₂₀, C₃H₆O.C₂H₄O, Sigma-Aldrich)
- Metal kaynağı: Alüminyum triizopropilat ([(CH₃)₂(CHO).₃Al, Merck]
- Asit kaynağı: Nitrik asit (HNO₃, Merck)
- Çözücü: Etanol (C₂H₅OH, Merck)

Hidrotermal EISA yöntemiyle γ -Al₂O₃ katalizörünün sentez basamakları

1. Beher-1 çözeltisi için alümina kaynağı olarak 4 g alüminyum triizopropilat, oda sıcaklığı şartları altında 200 rpm karıştırma hızı ile 20 ml etanol içerisinde çözülür.
2. Mezogözenekli alümina yapısının eldesi için için 3 ml nitrik asit çözeltisi, çözelti içerisine damla damla eklenerek ekzotermik hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları başlatılır. Oda koşulları altında elde edilen homojen çözelti 275 rpm karıştırma hızıyla 18 saat boyunca karıştırılır.
3. Beher-2 yüzey aktif çözeltisi için 1,8 g üç blok kopolimer Pluronic P123, 20 ml etanol içerisinde 275 rpm karıştırma hızında 2 saat karıştırılarak çözünür.
4. Daha sonra Beher-1 çözeltisi, Beher-2 içerisindeki yüzey aktif çözeltinin içerisine aktararak çözeltinin duvar yapısını oluşturmak amacıyla 275 rpm karıştırma hızıyla 6 saat boyunca karıştırılır.
5. Elde edilen son çözelti hidrotermal işlem görmek üzere 60°C sıcaklıkta 48 saat boyunca etüvde bekletilerek çözücü buharlaştırılır.

6. Hidrotermal işlem sonunda elde edilen katı numune ($1^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ 'lık artış hızında) 800°C sıcaklıkta kuru hava akışı altında 6 saat kalsine edilir. Kalsinasyon sonunda mezogözenekli gama alümina beyaz bir toz şeklinde elde edilir.

Mezogözenekli gama alümina katalizörünün hidrotermal EISA yöntemi ile sentezi şematik olarak Şekil 3.1'de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Destek malzemesi $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'nın hidrotermal EISA yöntemi ile sentezinin şematik gösterimi.

3.1.2. Silika mikroküre katalizörünün sentezi

Katalitik parçalanma reaksiyonlarında biyo-yağdan biyoyakıt eldesi çalışmalarında ilk kez kullanılmak üzere silika mikroküre katalizörlerin sentezi gerçekleştirilmiştir. Mikroküre katalizörler çekirdek-kabuk yapısına sahip çift fonksiyonlu malzemelerdir. Çekirdek kısmını yüklenmek istenilen metal kaynağı oluşurken kabuk kısmını silika malzemesi oluşturmaktadır. Stöber yöntemini baz alarak Meriç ve arkadaşlarının yeniden düzenlediği sentez yöntemi kullanılmıştır. Mikroküre katalizörün sentezinde silika kaynağı olarak tetra etil orto silikat (TEOS) kullanılmıştır. TEOS ile sentezi katalizlemesi amacıyla çözeltiye amonyak eklenir ve silika içerikli mikroküre yapıların oluşumu sağlanır [88]. Silika mikroküre sentezi sırasında kullanılan kimyasallar ve sentez yöntemi aşağıda detaylı şekilde açıklanmıştır.

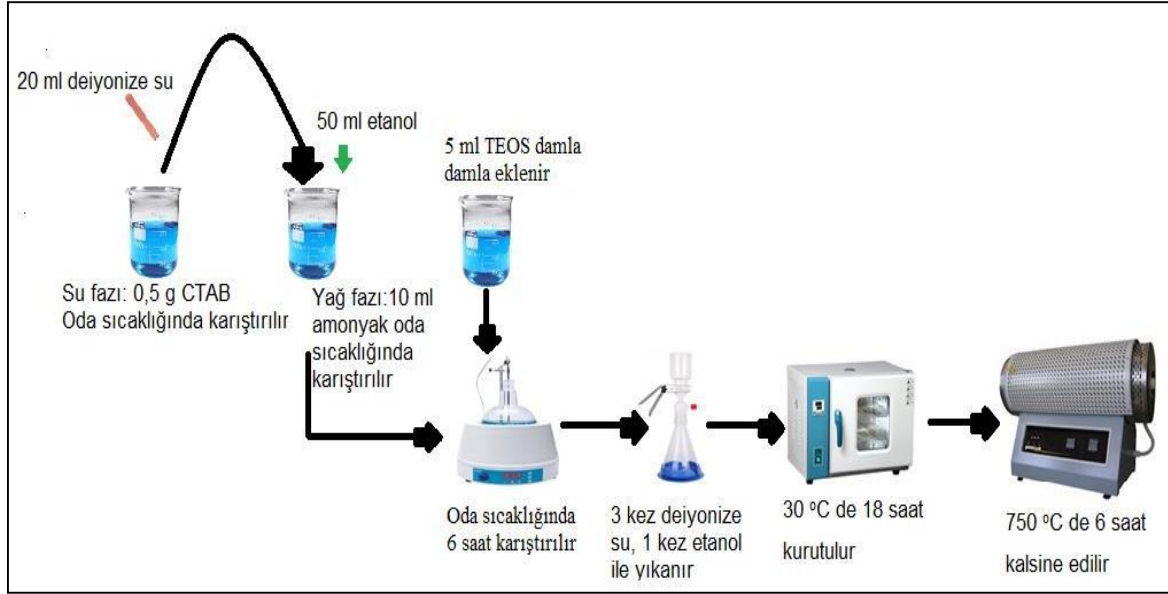
Kullanılan kimyasallar

- Silika kaynağı: Tetra Etil Orto Silikat (TEOS) (Sigma Aldrich)
- Yüzey aktif madde: Setil trimetil amonyum bromür (CTMAB) (Merck)
- Etanol (Merck)
- %25’lik Amonyak çözeltisi (Merck)
- Deiyonize su (“Reverse Osmosis System” isimli euRO 10-DI model cihazdan elde edilmiştir.)

Sentez basamakları

1. Silika mikroküre katalizörlerin sentezinde yağ fazını oluşturmak amacıyla öncelikle 10 ml %25’lik amonyak çözeltisi ve 50 ml etanol karıştırılır. Çözelti homojen hale gelene kadar karıştırmaya devam edilir.
2. Su fazını oluşturmak için farklı bir beherde 0.5 g yüzey aktif madde (CTAB) 20 ml deiyonize su içerisinde çözünür.
3. Su fazı yağ fazına eklenerek emüsiye edilir.
4. Elde edilen karışım oda sıcaklığında 300 rpm karıştırma hızındaki manyetik karıştırıcıya alınır ve üzerine 5 ml TEOS damla damla eklenir.
5. TEOS eklenen karışım oda sıcaklığında 300 rpm’de 6 saat boyunca karıştırılır.
6. Altı saat sonunda alınan çözelti süzülür 3 kere deiyonize su ve 1 kere de etanol ile yıkanır.
7. Yıkanan çözelti 30°C de etüvde 18 saat kurutulur.
8. Sentezlenen malzeme içerisindeki safsızlıkların giderilmesi amacıyla kuru hava altında 10°C/dakika sıcaklık artışı ile 750°C’ye kadar ısıtılır ve 750°C’de 6 saat boyunca kalsinasyon işlemi görür.

Silika mikroküre katalizörünün sentezinin şematik gösterimi Şekil 3.2’de verilmiştir.



Şekil 3.2. Silika mikroküre katalizörünün sentezinin şematik gösterimi

3.1.3. Emdirme yöntemi

Biyo-yagdan biyo-yakıt üretiminde mezogözenekli alümina katalizörünün performansını arttırmak amacıyla kütlece farklı oranlarda (%1, %5, %10) zirkonyum, nikel ve tantal ayrıca kütlece %10 oranında da galyum metalleri emdirme yöntemiyle yüklenmiştir. Emdirme yönteminde kullanılan kimyasallar ve sentez basamakları aşağıda ayrıntılı olarak verilmiştir.

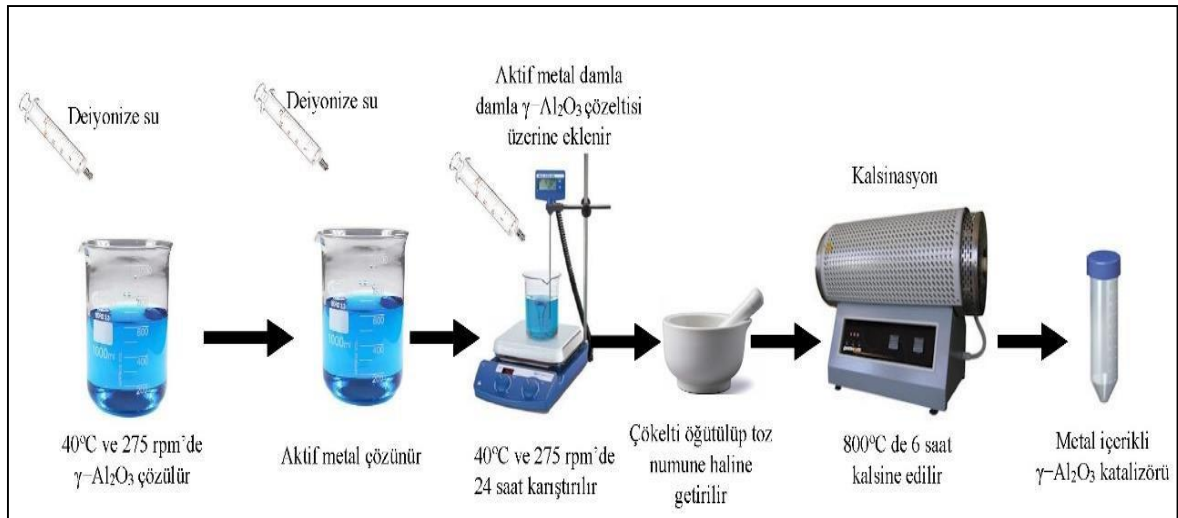
Kullanılan kimyasallar

- Saf gama alümina destek malzemesi (γ -Al₂O₃)
- Metal tozu kaynağı:
 - Nikel nitrat heksahidrat (Merck)
 - Zirkonyum (IV) oksinitrat hidrat (Aldrich)
 - Tantal (IV) klorür (Aldrich)
 - Galyum (III) klorür GaCl₃ (Aldrich)
 - Çözücü: Deiyonize su (“Reverse Osmosis System” isimli Euro 10-DI model cihazdan elde edilmiştir)

Emdirme yöntemi sentez basamakları

1. Destek malzemesi olan mezogözenekli saf gama alüminadan istenilen miktarda alınarak üzerine deiyonize su eklenir ve manyetik karıştırıcıda 40°C sıcaklık, 275 rpm karıştırma hızında karışmaya bırakılır.
2. Metal kaynakları (zirkonyum, nikel, tantal, galyum) deiyonize su içerisinde homojen bir şekilde çözülür ve 40°C’de ve 275 rpm karışma hızında karışan gama alümina destek malzemesi üzerine damla damla eklenerek karıştırılmaya devam edilir.
3. Karışım içerisinde suyun uzaklaştırılması için karışım 24 saat boyunca 40°C sıcaklıkta 275 rpm hızında karıştırmaya bırakılır.
4. İçerisinden suyun uzaklaştırıldığı çökelti beherden kazınarak alınır ve daha sonra havanda öğütülerek toz numune haline getirilir.
5. Sentezlenen malzeme içerisindeki safsızlıkların giderilmesi ve sentez esnasında kullanılan yüzey aktif maddenin uzaklaştırılması amacıyla malzeme kuru hava altında kalsine edilir. 1°C/dakika sıcaklık artışı ile 800°C’ye kadar ısıtılan malzeme, 800°C’de 6 saat boyunca kalsinasyon işlemi görür.
6. Sentezlenen tüm katalizörler içerisindeki oksijenli yapıların giderilmesi amacıyla H₂ akışı altında 10°C/dakikalık sıcaklık artışıyla 750°C’ye kadar ısıtılır ve bu sıcaklıkta 1 saat boyunca indirgenir.

Emdirme yöntemin şematik gösterimi Şekil 3.3’te verilmiştir.



Şekil 3.3. Emdirme yönteminin şematik gösterimi

3.2. Katalizörlerin karakterizasyon çalışmaları

Yüksek lisans tez çalışması kapsamında biyo-yagdan biyoyakıt üretimi için γ - Al_2O_3 katalizörleri sentezlenmiştir. Sentezlenen γ - Al_2O_3 katalizörünün daha yüksek reaksiyon performansı gösterebilmesi için yapılarına kütlece farklı oranlarda (%1,5,10) Ni, Ta, Zr ve Ga metali emdirilmiştir. Aynı amaçla silika mikroküre katalizörler sentezlenmiş ve yapılarına kütlece %10 oranında Zr ve %5 oranında Co metali, mikrokapsülleme ve emdirme yöntemleriyle farklı şekillerde yüklenmiştir. Deney sistemi ve reaksiyon şartlarının belirlenmesinde ticari HZSM-5 katalizörü kullanılmıştır. Bu katalizörlerin yapısal, fiziksel ve kimyasal özelliklerin belirlenebilmesi amacıyla reaksiyon öncesi ve sonrasında bazı karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Katalizörlerin faz yapılarını belirleyebilmek amacıyla X-ışını Kırınım Deseni (XRD), yüzey alanı, gözenek çap dağılımı ve gözenek hacminin belirlenmesi amacıyla N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon, katalizörlerin yapısındaki asit sitelerinin belirlenebilmesi amacıyla piridin adsorplanmış malzemelerin DRIFTS analizi, fonksiyonel gruplarının belirlenmesi amacıyla FT-IR, katalizörlerin yüzey morfolojisini incelemek amacıyla Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM), katalizör içerisine yüklenen metal oranının belirlenebilmesi için Enerji Dağılım X-ışını Spektroskopisi (EDS), katalizör içerisindeki elementel veya oksit formların belirlenebilmesi için kenar yapısı yakın X-ışını soğurma (XANES), son olarak reaksiyon sonrası katalizördeki kütle kaybı ve kok oluşumunu belirlemek amacıyla Termal Gravimetrik analizleri (TGA) gerçekleştirilmiştir.

3.2.1. X-ışını kırınım deseni (XRD)

X ışını kırınımı (XRD) yönteminde bir atom ağı içeren kristalli maddeler, gönderilen X-ışınlarını kırarak bir girişim modeli oluşturur. Ortaya çıkan model, o malzemenin atomik veya moleküler yapısı hakkında bilgi edinmek için analiz edilir. X-ışını kırınım deseni, O.D.T.Ü Merkez Laboratuvarı'nda yer alan Rigaku Ultima-IV difraktometre cihazıyla gerçekleştirilmiştir. Analizler sırasında voltaj ve akım sırasıyla 40 kV ve 30 mA olarak ayarlanmış ve çekimler $2^\circ/\text{dk}$ hızında düşük ve yüksek açılı bölgelerinde gerçekleştirilmiştir.

3.2.2. Azot adsorpsiyon-desorpsiyon analizi

Azot adsorpsiyon-desorpsiyon analiziyle malzemelerin yüzey alanı, gözenek çapı, gözenek hacmi ve gözenek dağılımı gibi fiziksel özellikleri tespit edilebilir. Yüzey alanı; Brunauer, Emmett ve Teller (BET) tarafından geliştirilen yöntemle göre belirlenirken, gözenek boyut dağılımı; Atmrett, Joyner ve Halenda (BJH) metoduyla hesaplanır. Malzemelerin azot adsorpsiyon desorpsiyon analizi ODTÜ Merkezi Laboratuvarında bulunan “Quantochrome Autosorp 6 Fiziksel Adsorpsiyon Cihazı” ile yapılmıştır. Analiz öncesi numune, gözeneklerindeki safsızlıkların uzaklaştırılması amacıyla 3 saat boyunca 250°C sıcaklıkta bekletilerek degaz işlemi azot varlığında gerçekleştirilmiştir.

3.2.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dağılım X-ışını spektroskopisi (EDS)

Sentezlenen malzemelerin morfolojik yapıları ve hangi elementlerden oluştuğu ile ilgili bilgi edinebilmek için SEM-EDS analizleri; O.D.T.Ü Merkez Laboratuvarı'nda yer alan QUANTA 400F Field Emission cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Numuneler hazırlanırken ilk kısımda bir karbon bant üstüne tutturulup sonra altın ve paladyum ile numune yüzeyi kaplanmıştır. Görüntülemelerde yer alan 20kV veya 30kV enerji değerleri verilmiştir. EDS analizleri, SEM görüntülerinin alındığı QUANTA 400F Field Emission SEM cihazında bulunan EDAX detektörüyle gerçekleştirilmiştir.

3.2.4. Fourier dönüşüm kızıl öte si spektrometresi (FT-IR analizi) ve piridin adsorplanmış numunelerin DRIFTS analizi

FT-IR analizi katalizörlerinin kimyasal analizinde, moleküler yapılarının karakterizasyonu ve bağlarının belirlenmesinde kullanılmaktadır. Analiz öncesi numuneler, 3 saat 40°C'de etüvde bekletilmiştir. FT-IR analizi Gazi Üniversitesi'nde yer alan JASCO FT/IR model analiz cihazı kullanılarak yapılmıştır.

Hazırlanan katalizörlerin yüzey asitliği (Bronsted/Lewis piridin adsorplanmış numunelerin FTIR spektrumlarının alınmasıyla tespit edilmiştir. DRIFTS analizleri, FT-IR analizin gerçekleştiği Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünde yer alan JASCO FT/ IR model analiz cihazında; 400-4500 cm^{-1} dalga sayısı aralığında gerçekleştirilmiştir. DRIFTS

spektrumu, piridin emdirilmiş ve emdirilmemiş numunelerin spektrumları arasındaki farktan elde edilmiştir.

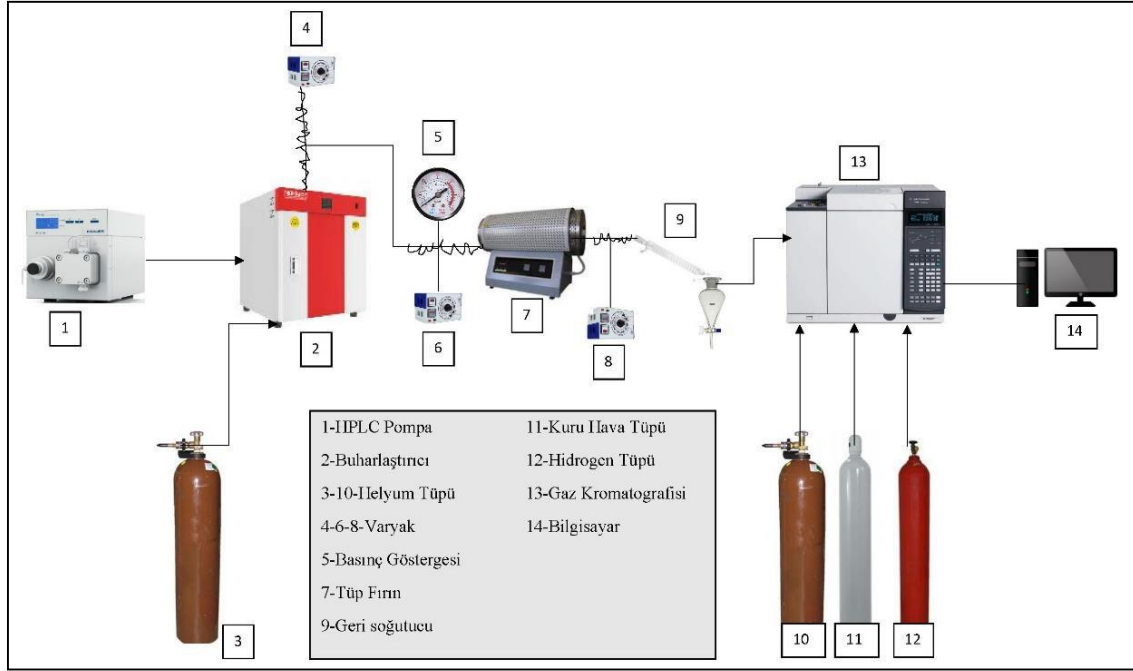
3.2.5. X- IşınIı Absorpsiyon Yakın Kenar Yapısı Spektroskopisi (XANES) analizi

Yakın X-ışını soğurma (XANES) analizi yüksek lisans tez çalışması kapsamında hazırlanan katalizörlerin yapısındaki aktif metalin yapısal durumlarının (elementel ya da oksit form gibi) belirlenmesi amacıyla kullanılmıştır. AnalizdüÜrn’de SESAME (“Synchrotron-light for Experimental Science and Applications in the Middle East”) Laboratuvarı’nda yapılmıştır. SESAME, 2.5 GeV enerjili sinkrotron ışınım kaynağı olup proton hızlandırıcılara dayalı araştırmaların yapılmasını sağlamaktadır.

3.3. Biyo-yagdan Biyo-yakıt Eldesi Deneyleri

Yüksek lisans tez çalışması kapsamında kullanılan HZSM-5, mezogözenekli gama alümina ve silika mikroküre katalizörlerin katalitik aktivite test deneyleri, sürekli akış dolgulu kolon reaktör sisteminde yapılmıştır. Biyo-yagdan biyo-yakıt üretimi reaksiyon sistemi Gazi Üniversitesi Mühendislik Fakültesi bünyesindeki Kimyasal Reaksiyon Mühendisliği Laboratuvarları’nda yer almaktadır. Katalitik parçalanma reaksiyonları ile biyo-yagdan biyo-yakıt üretim prosesinin şematik görüntüsü Şekil 3.4’te verilmiştir.

Deney sisteminde sıvı model bileşenin sisteme verilmesi için HPLC pompa, pompanın gönderdiği sıvı reaktanları gaz fazına getirebilmek için buharlaştırıcı, buharlaştırıcıda gaz fazına geçen reaktanların taşınabilmesi için helyum, yoğunlaşmanın olmaması ve tüm hatların ısıtılabilmesi için varyaklar ve onlara bağlı ısıtıcı bantlar, sistemin basınç takibinin yapılabilmesi için basınç göstergesi, reaksiyon sıcaklığının ayarlanabilmesi için tüp fırın, reaksiyondan çıkan sıvı ürünleri toplayabilmek için geri soğutucu, gaz ve sıvı ürünlerin analizini yapabilmek için gaz kromatografından (GC) oluşmaktadır. Gaz kromatografi helyum, kuru hava ve hidrojen gaz ile çalıştırılmaktadır. Agilent 6890A marka gaz kromatografi cihazında yakıt özelliği gösteren ürünlerin analiz edilebilmesi için alev iyonlaşmalı (GC-FID), termal iletkenlik (GC-TCD) dedektörleri, Agilent marka kapiler HP PIONA ve Propack-Q dolgulu kolonlar bulunmaktadır.



Şekil 3.4. Biyo-yagdan biyo-yakit eldesi deney sistemi

Deney öncesinde reaksiyon sonucu oluşan ürünlere ait piklerin kromatogramda yerlerinin belirlenmesi amacıyla kalibrasyon yapılmıştır. Biyo-yagdan biyo-yakit üretim reaksiyonu sonucunda oluşan gaz fazı ürünlerinin (karbon monoksit-CO, karbon dioksit-CO₂, metan-CH₄, etilen-C₂H₄, etan-C₂H₆, propen-C₃H₆, propan-C₃H₈, büten-C₄H₈, bütan-C₄H₁₀) ve su fazındaki reaktantların (etanol, furfural, formik asit ve hidroksipropanon) kalibrasyonu (TCD dedektör, Propack-Q dolgulu kolon) için tüm bileşenler yüksek saflıkta kullanılmıştır. Bunlara ilaveten yağ fazı ürünlerin parafin, izoparafin, olefin, nafta ve aromatik grupları için kalibrasyon (FID dedektör, PIONA kolon) n-parafin ve özel PIONA kolon kalibrasyon sıvısı ile yürütülmüştür. Her bir ürün için reaktantın kalibrasyon faktörü (β) hesaplanmıştır. Kalibrasyon faktörü (β) reaksiyonda ana ürün olan etilenin alanına göre ürünlerin akış hızlarını hesaplamak için kullanılan düzeltme faktörünü tanımlamaktadır. Her bir gazın β değeri hesaplanırken $\beta_{C_2H_4}=1,0$ olarak kabul edilip hesaplanmıştır. Her bir ürünün ve reaktantın kalibrasyon sabiti değerleri, ürünler ve alıkonma süresi Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Gaz Ürünlerin GC’de alıkonma süreleri ve kalibrasyon faktörleri

Ürünler	Alıkonma Süresi (dk)	Kalibrasyon Faktörü (β)
CO	0,39	0,30
CO ₂	0,68	1,19
CH ₄	1,43	0,90
C ₂ H ₄	2,91	1,00
C ₂ H ₆	4,22	0,95
C ₃ H ₆	9,96	0,75
C ₃ H ₈	9,91	0,71
n-C ₄ H ₈	11,5	0,77
i-C ₄ H ₈	14,14	0,64
i-C ₄ H ₁₀	14,76	0,30
n-C ₄ H ₁₀	15,01	0,59

Gaz kromatografında analiz sırasında fırın sıcaklığı 38°C’den, 15°C/dakika sıcaklık artış hızıyla 110°C’ye ayarlanmıştır. Program 38°C’de 5 dakika beklerken, 110°C sıcaklığa ulaştığında 10 dakika beklemektedir. Analiz süresi 19,8 dakikadır. Reaksiyona girmeyen reaktantların analizi gerçekleştirilirken, program 110°C sıcaklığa aynı prosedür ile gelir. 110°C’den 25°C/dakika sıcaklık artış hızıyla 250°C sıcaklığa ulaşır. Reaktanların GC’de alıkonma süreleri ve kalibrasyon faktörleri Çizelge 3.2’de gösterilmiştir.

Çizelge 3.2. Reaktantlara GC’de alıkonma süreleri ve kalibrasyon faktörleri

Reaktantlar	Alıkonma Süresi (dk)	Kalibrasyon Faktörü (β)
Etanol, CH ₅ OH	14,16	1,00
Formik Asit, CH ₂ O ₂	22,25	12,38
Hidroksipropanon, C ₃ H ₆ O ₂	24,67	1,00
Furfural, C ₅ H ₄ O ₂	26,98	1,60

Biyo-yagdan biyo-yakıt üretimi, sırasıyla aşağıdaki adımlar uygulanarak gerçekleştirilmiştir.

1. Biyo-yakıt üretiminde kullanılacak katalizörler 30 saniye boyunca 100 bar basınç altında pellet formuna gelmesi için sıkıştırılır.

2. Aynı boyutlara getirilen katalizörlerden 0,5 g alınarak cam reaktöre yerleştirilir.
3. Reaktörün giriş ve çıkışına yerleştirilen cam pamuğu yardımıyla katalizörler cam reaktörün ortasında sabitlenir. Reaktör, reaksiyonun gerçekleşeceği tüp fırına alınır.
4. Biyo-yagdan biyo-yakıt üretimi için kullanılması belirlenen model bileşen Çizelge 3.3'te verilen oranlarda hazırlanır ve reaksiyon sistemine gönderilmesi için HPLC pompanın ucuna bir mezür yardımıyla verilir.

Çizelge 3.3. Beslemedeki Reaktantların Hacimsel ve Molar Oranı

	HPO (C ₃ H ₆ O ₂)	Formik asit (HCOOH)	Furfural (C ₄ H ₃ OCHO)	Etanol (C ₂ H ₆ O)
Besleme İçeriği (hacmen)	7	13	10	70
Besleme İçeriği (molce)	6	19	7	68

5. HPLC pompa 0,25 ml/dk , taşıyıcı gaz helyum (He) 60 ml/dk akış hızına ayarlanır.
6. HPLC pompa yardımıyla sisteme verilen sıvı reaktanların gaz fazına geçmesi için buharlaştırıcının sıcaklığı 220°C'ye ayarlanır.
7. Gaz fazında sistemden geçecek reaktanların yoğunlaşarak tekrar sıvı faza geçmemesi için sistem 200°C'ye ısıtıcı bantlar ve varyaklar yardımıyla ısıtılır.
8. Reaksiyonun gerçekleşeceği tüp reaktör istenilen reaksiyon sıcaklığına ayarlanır.
9. Reaksiyon sonrasında elde edilecek sıvı biyo-yagın toplanabilmesi için reaktör çıkışına geri soğutucu bağlanır. Geri soğutucuya dalgıç pompa yardımıyla buz banyosunda bulunan soğuk su verilir. Elde edilen ürünler su ve yağ fazında olduğu için geri soğutucunun altına ürün toplama havuzu olarak bir ayırma hunisi yerleştirilir.
10. Gaz kromatografi cihazı açılır, fırın sıcaklığı 38°C'den 5°C/dakika sıcaklık artış hızıyla 110°C'ye, termal iletkenlik dedektörünün sıcaklığı ise 250°C'ye ayarlanır.
11. Deney boyunca (3 saat) reaksiyondan çıkan gaz ürünler gaz kromatografi cihazında analiz edilir. Deney sonunda toplanan sıvı ürünler (yağ ve su fazı), deney sonrasında gaz kromatografi cihazına enjekte edilir, PIONA ve Propack-Q kolonlarından ayrı ayrı geçirilerek analiz edilir.

4. DEĞERLENDİRME

Yüksek lisans tez çalışmasının amacı, katalitik parçalanma reaksiyonu ile biyo-yakıt eldesi için katalizörler geliştirilmesi ve aktivite test çalışmalarının gerçekleştirilmesidir. Çalışma kapsamında Ni, Ta, Zr ve Ga içerikli mezogözenekli gama alümina destekli katalizörler emdirme yöntemiyle sentezlenmiştir. Ayrıca Zr içerikli silika mikroküre katalizörleri de mikrokapsülleme yöntemiyle hazırlanmıştır. Sistem güvenilirliğinin test edilmesi ve elde edilen verilerin literatürle karşılaştırılabilmesi için ilk denemeler Ticari HZSM-5 katalizörü varlığında gerçekleştirilmiştir. Sonrasında tez çalışması kapsamında sentezlenen katalizörlerin aktivite test çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalar doğrultusunda hazırlanan katalizörlerin karakterizasyon sonuçları ve katalitik parçalanma reaksiyonlarındaki aktivite test sonuçlarına bu bölümde yer verilmiştir.

4.1. Katalizörlerin Karakterizasyon Sonuçları

Yüksek lisans tez çalışması kapsamında sentezlenen katalizörlerin bazı fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlenmesi için reaksiyon öncesi X-ışını kırınım analizi (XRD), N₂ adsorpsiyon desorpsiyon analizi, piridin adsorplanmış numunelerin DRIFT analizi, FTIR analizi, Taramalı Elektron Mikroskopisi ve Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (SEM ve EDS) Endüktif Eşlenmiş Plazma ve Kütle Spektroskopisi (ICP-MS) analizleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca numunelerin reaksiyon sonrası termogravimetrik ve diferansiyel (TGA/DTA) analizleri yapılmıştır.

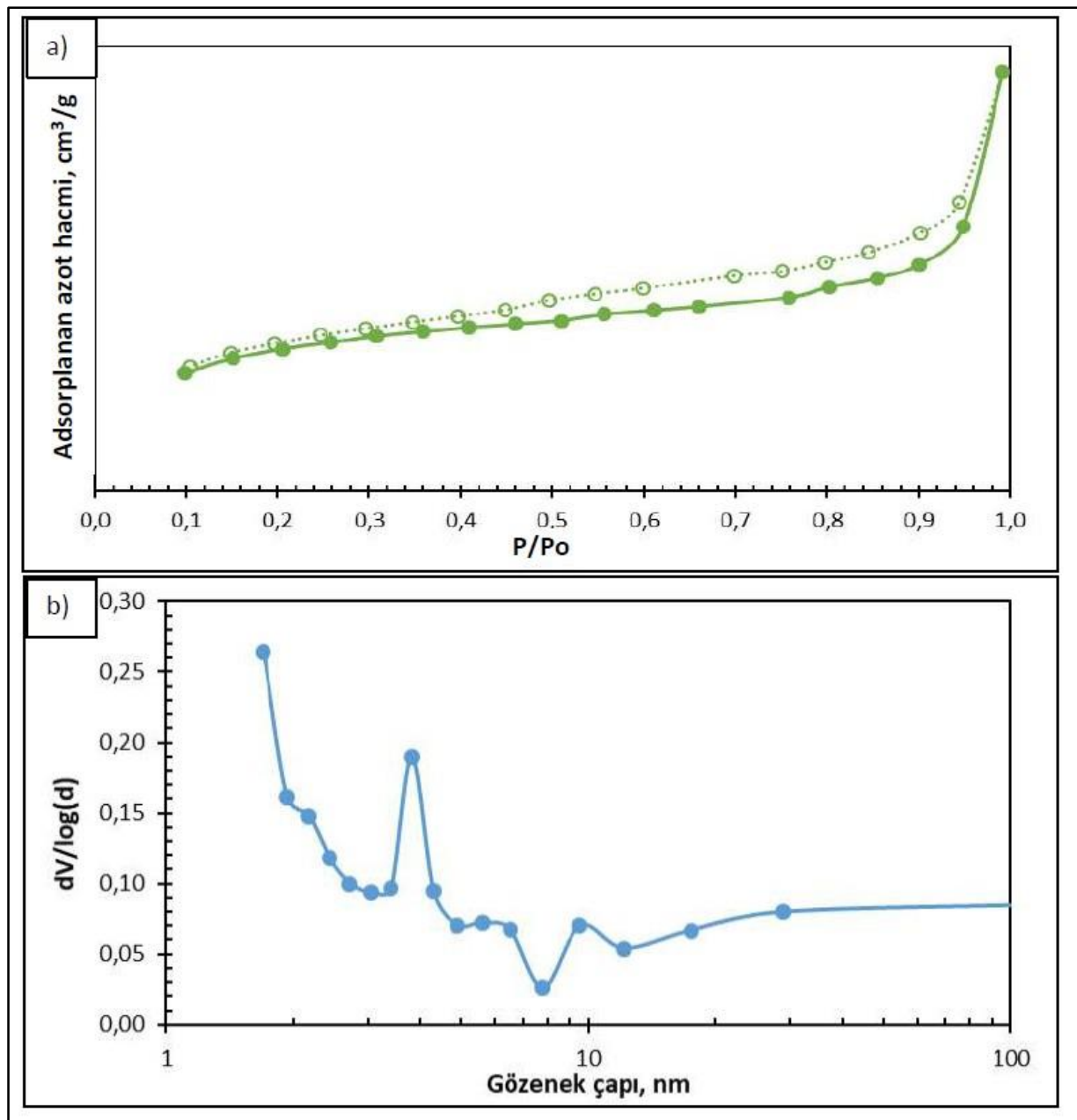
4.1.1. HZSM-5 katalizörünün karakterizasyon sonuçları

Ticari HZSM-5 katalizörünün N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizi sonucunda elde edilen yüzey alanı, ortalama gözenek hacmi ve ortalama gözenek çap değerleri Çizelge 4.1’de ve N₂ fizisorpsiyon izotermi ile gözenek çap dağılımı Şekil 4.1’de verilmiştir. HZSM-5 katalizörü için yüzey alanı değeri 382 m²/g ve ortalama gözenek çap değeri 1,69 nm olarak tespit edilmiştir. Bu sonuç, IUPAC sınıflandırılmasına göre HZSM-5 katalizörünün mikrogözenekli yapıda olduğunu göstermiştir. Ancak N₂ fizisorpsiyon izotermilerindeki histerezis oluşumu ve gözenek çap dağılımı dikkate alındığında katalizör içerisinde mezogözenekli yapıların da olduğu görülmüştür. Sonuçlar HZSM-5 katalizörünün hem

mikro hem de mezogözenekli yapılar bulunduran hiyerarşik gözenek dağılımına sahip bir katalizör olduğunu göstermektedir.

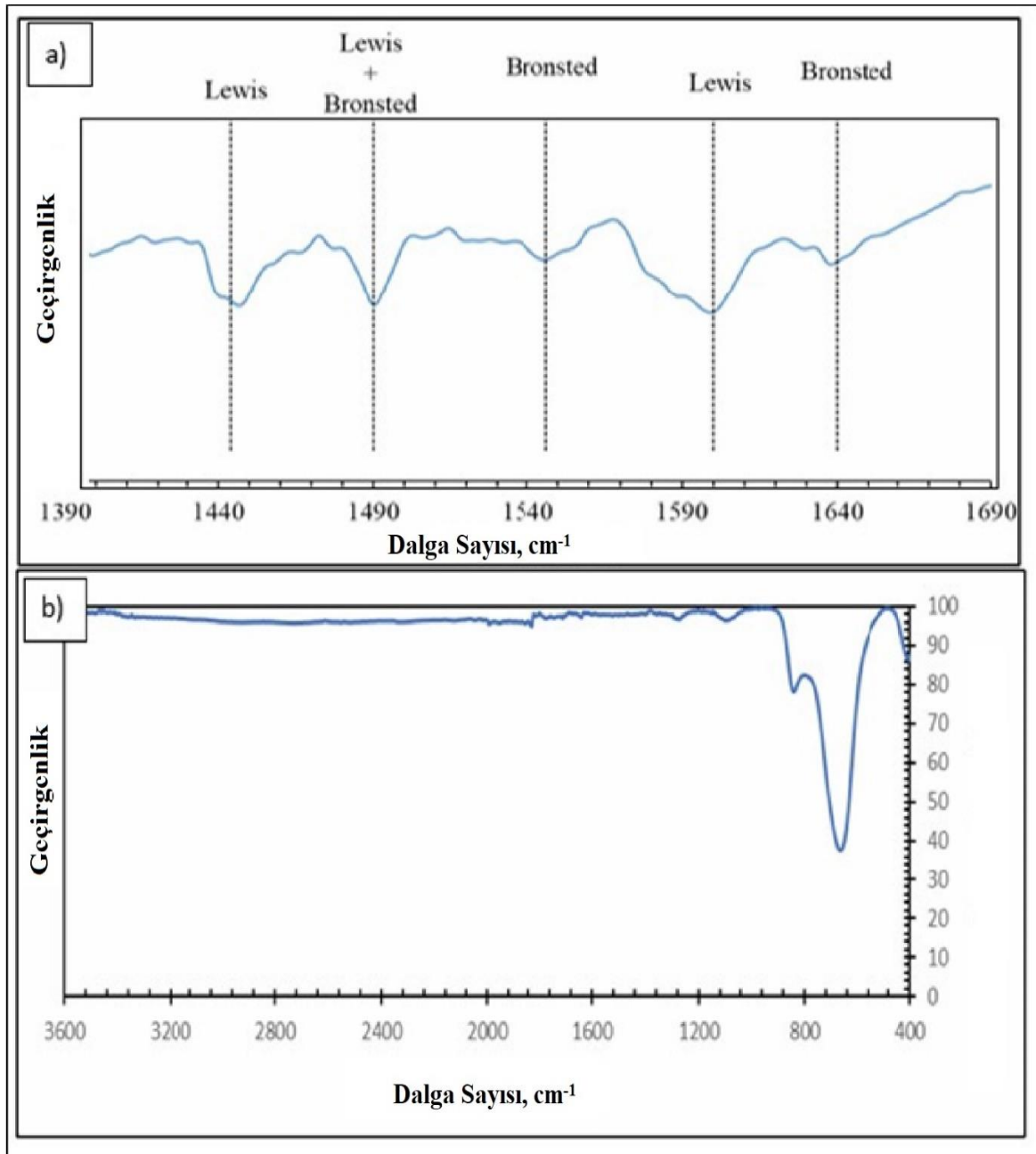
Çizelge 4.1. HZSM-5 katalizörünün BET yöntemiyle elde edilen fiziksel özellikleri

Numune adı	BET yüzey alanı, m^2/g	BJH Ortalama gözenek hacmi, cm^3/g	BJH Ortalama gözenek çapı, nm
HZSM-5	382	0,213	1,69



Şekil 4.1. HZSM-5 katalizörü için a) N2 Adsorpsiyon Desorpsiyon İzotermi b) Gözenek Çap Dağılımı

HZSM-5 katalizörüne ait piridin adsorplanmış FTIR analizi (DRIFTS) sonuçları Şekil 4.2'de verilmiştir. HZSM-5 katalizörünün DRIFTS analizinde 1444 ve 1600 cm^{-1} dalga sayılarında Lewis asit merkezlerine ait pikleri görülürken 1546 ve 1640 cm^{-1} dalga sayılarında Bronsted asit bölgelerini temsil eden pikler görülmüştür [89]. HZSM-5 katalizörünün FT-IR analizi sonucunda ise 542 cm^{-1} , 797 cm^{-1} , 1075 cm^{-1} ve 1220 cm^{-1} dalga sayılarında zeolitler için karakteristik pikler olan Si-O ve Al-O pikleri belirlenmiştir [90].

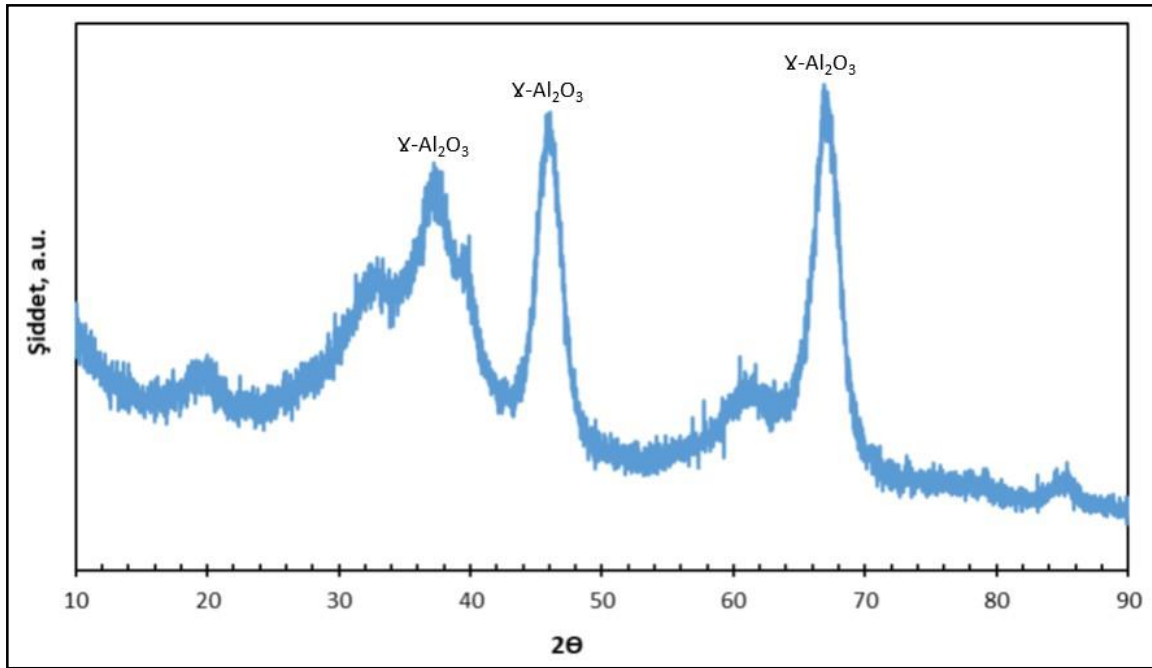


Şekil 4.2. Ticari HZSM-5 katalizörü için a) Piridin adsorplanmış FTIR analizi b) FTIR analizi

4.1.2. γ - Al_2O_3 katalizörünün karakterizasyonu

Hidrotermal EISA yöntemiyle sentezlenen mezogözenekli gama alümina katalizörünün fiziksel ve yapısal özelliklerinin tespit edilebilmesi için XRD, N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon, FTIR ve piridin adsorplanmış numunelerin FTIR analizleri yapılmıştır.

Hidrotermal yöntemle hazırlanan gama alümina destek malzemesinin kristal yapılarının, gözenek diziliminin belirlenebilmesi için X-ışını kırınım deseni kullanılmış ve 2θ 10-90° arasındaki kırınım desenleri incelenmiştir. Gama alümina malzemesine ait X-ışını kırınım deseni Şekil 4.3'te verilmiştir. Hidrotermal yöntem ile hazırlanan mezogözenekli alümina katalizörünün XRD analizi sonucunda γ - Al_2O_3 katalizörüne ait karakteristik pikler (2θ : 34,4°;45,9° ve 66,2°) belirlenmiştir.



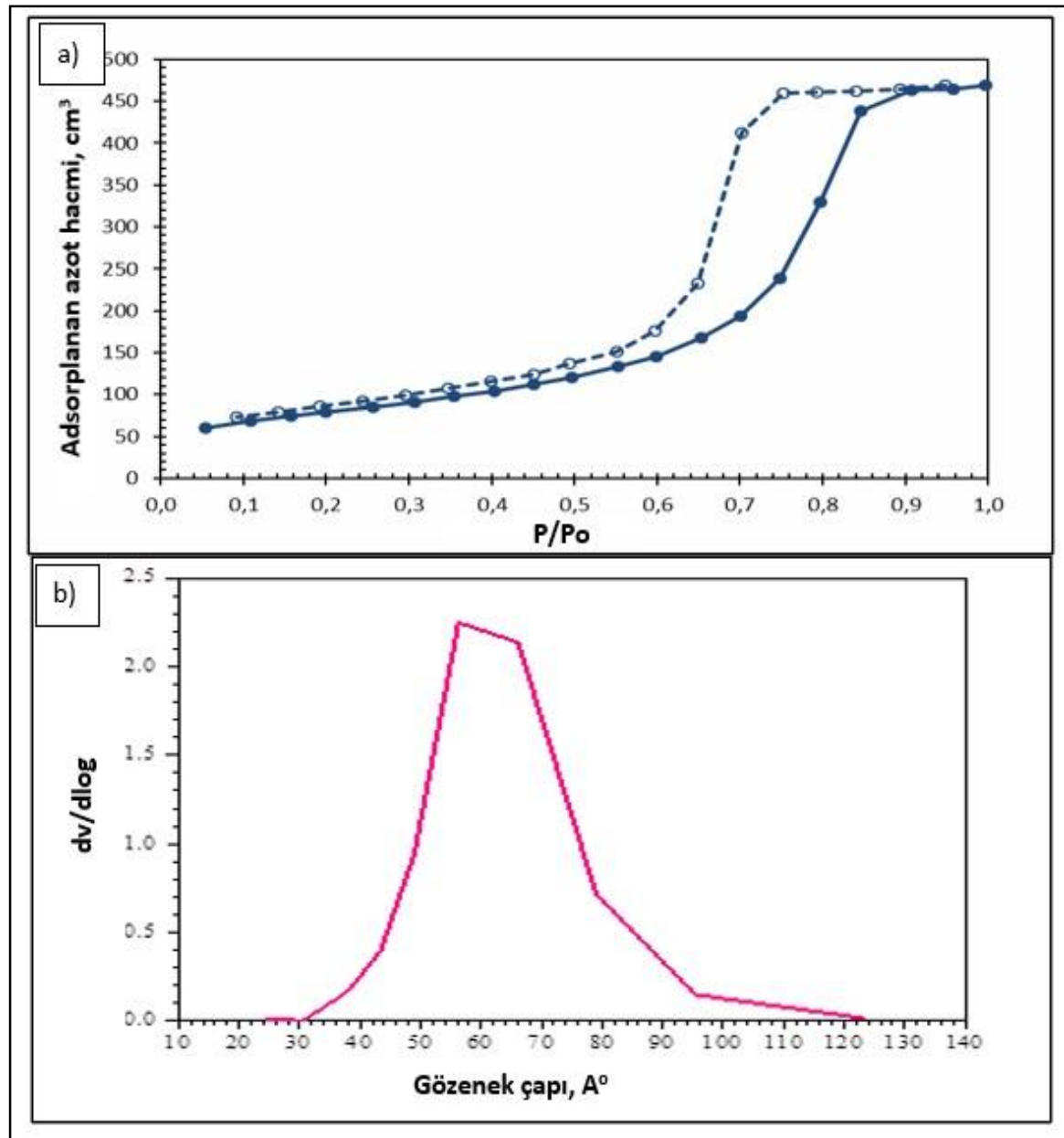
Şekil 4.3. γ - Al_2O_3 Malzemesinin X-ışını kırınım deseni

Hidrotermal EISA yöntemiyle sentezlenen gama alümina malzemesinin N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve ortalama gözenek çap dağılımı Şekil 4.4'te verilmiştir. Sentezlenen alümina destek malzemesi IUPAC sınıflandırmasına göre mezogözenekli yapıya sahiptir. N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izoterminde görülen histerezis oluşumu katalizörün Tip-IV izotermi ile uyumlu olarak mezogözenekli yapıda olduğunu desteklemektedir. Histerezis oluşumu sentezlenen katalizörün düzenli ve homojen bir yapıda olduğunu göstermektedir. Alümina'nın destek malzemesinin bazı fiziksel özellikleri

Çizelge 4.2’de verilmiştir. Alümina 382 m²/g yüzey alanına, 0,825 cm³/g ortalama gözenek hacmine ve 9,0 nm ortalama gözenek çapına sahiptir.

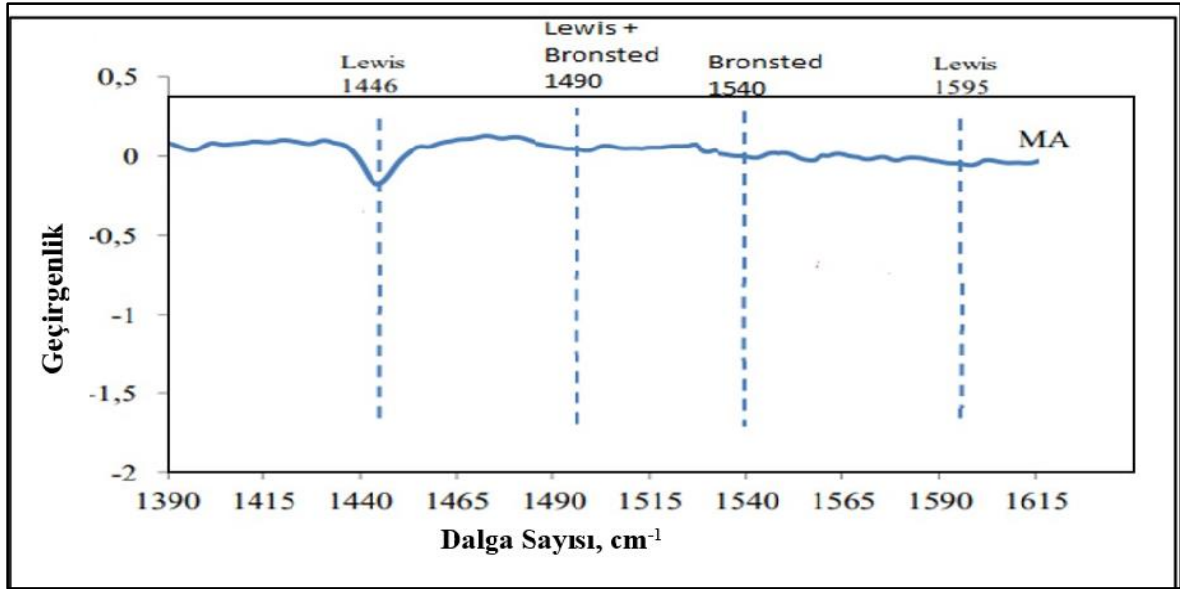
Çizelge 4.2. γ -Al₂O₃ destek malzemesinin azot adsorpsiyon-desorpsiyon analizinden elde edilen veriler

Numune adı	BET yüzey alanı, m ² /g	BJH Ortalama gözenek hacmi, cm ³ /g	BJH Ortalama gözenek çapı, nm
γ -Al ₂ O ₃	382	0,8	9,0



Şekil 4.4. γ -Al₂O₃ katalizörünün a) N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi b) Gözenek çap dağılımı

Mezogözenekli alümina (MA) katalizörünün yüzey asitliklerinin belirlenmesi amacıyla piridin adsorplanmış numunelerin FTIR (DRIFTS) analizi gerçekleştirilmiştir. Piridin adsorplanmış FTIR analizinde $1390\text{-}1615\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığındaki spektrumları Şekil 4.5'te verilmiştir. Literatürdeki DRIFTS analizi için 1540 ve 1640 cm^{-1} dalga sayılarında Bronsted asiditesi, $1440\text{-}1450$, 1598 ve $1600\text{-}1630\text{ cm}^{-1}$ dalga sayılarında ise Lewis asiditesinin pik verdiği görülmektedir [89, 53]. Mezogözenekli alümina katalizörün piridin adsorplanmış FT-IR analizinde Lewis asit bölgelerinin 1446 ve 1595 cm^{-1} dalga sayılarında pik verdiği belirlenmiştir. 1490 cm^{-1} dalga sayısında hem Lewis hem de Bronsted asit bölgelerinde piridin iyonlarının adsorpsiyonuna karşılık gelen pikler elde edilmiştir.



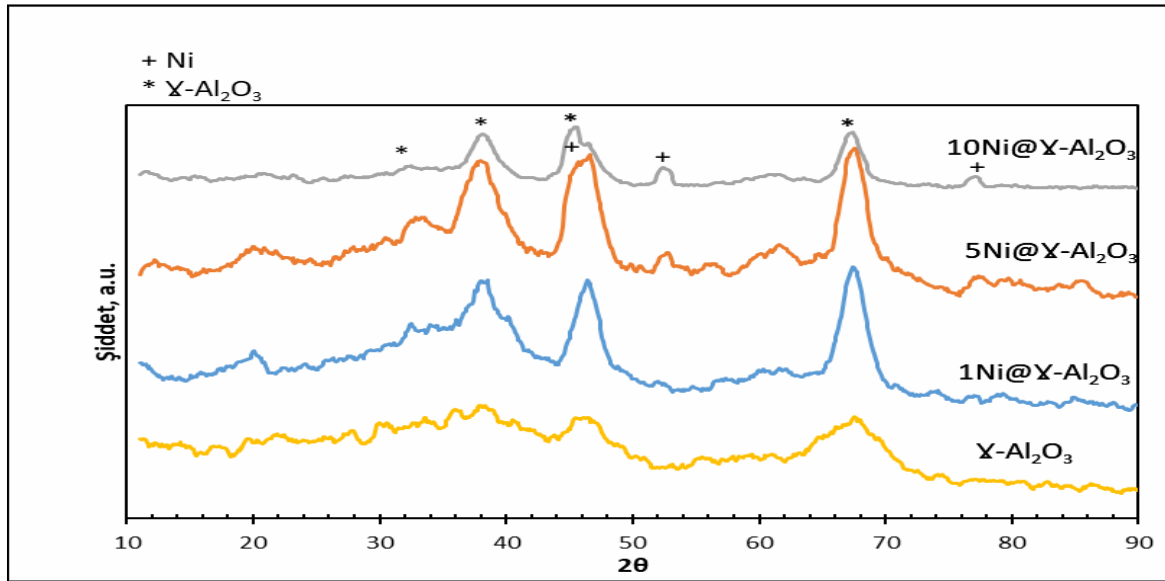
Şekil 4.5. Mezogözenekli alümina katalizörünün Piridin adsorplanmış numunelerin FTIR spektrumu

4.1.3. Nikel, tantal ve zirkonyum içerikli monometalik, mezogözenekli $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ destekli katalizörlerinin karakterizasyon sonuçları

Biyo-yagdan biyo-yakıt üretim reaksiyonlarında kullanılmak üzere Ni, Ta, Zr, Ga içerikli monometalik katalizörler sentezlenmiştir. Monometalik mezogözenekli alümina katalizörlerinin yapısal ve fiziksel özelliklerini belirleyebilmek amacıyla N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon, kristal yapıları belirleyebilmek için XRD, yüzey topografyası ve yüzeyin kimyasal kompozisyonunu belirleyebilmek için SEM-EDS, yapılarındaki fonksiyonel grupların belirlenmesi amacıyla FTIR analizi, katalizörlerin yapısında bulunan asit bölgelerinin belirlenmesi için piridin adsorplanmış malzemelerin FT-IR analizleri

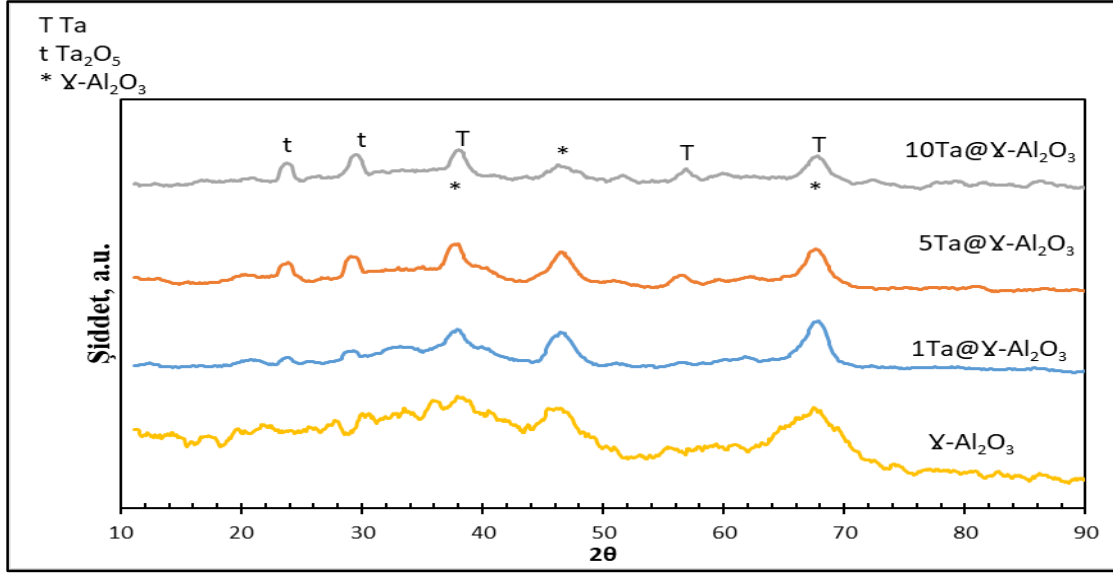
gerçekleştirilmiştir. Ayrıca katalizörlerin X-ışını soğurma spektroskopisi olarak bilinen XANES analizi ile atomların elektronik yapısı ve metallerin katalizör içerisindeki formları belirlenmiştir.

Nikel içerikli mezogözenekli gama alümina katalizörlerinin X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.6'da verilmiştir. Arbağ ve arkadaşları yaptıkları çalışmada elementel nikel aitt piklerin 2θ : $44,6^\circ$, $52,1^\circ$, $76,6^\circ$ açılarında olduğunu, NiO 'e ait karakteristik piklerin ise $37,2^\circ$, $43,2^\circ$ ve $62,8^\circ$ açılarında olduğunu belirtmişlerdir [91]. Tez çalışması kapsamında sentezlenen nikel içerikli katalizörlerde elementel nikel aitt karakteristik pikler literatürdeki veriler ile uyumlu olarak 2θ : $44,6^\circ$; $51,9^\circ$ ve $76,2^\circ$ değerlerinde görülmüştür. 750°C de hidrojen ile indirgenen nikel içerikli gama alümina katalizörünün içerisinde NiO'e ait pikler görülmemiştir. Bu sonuç indirgeme işlemi sonrasında katalizör yapısında bulunan NiO'lerin tamamen elementel nikel e indirgendiği göstermiştir.



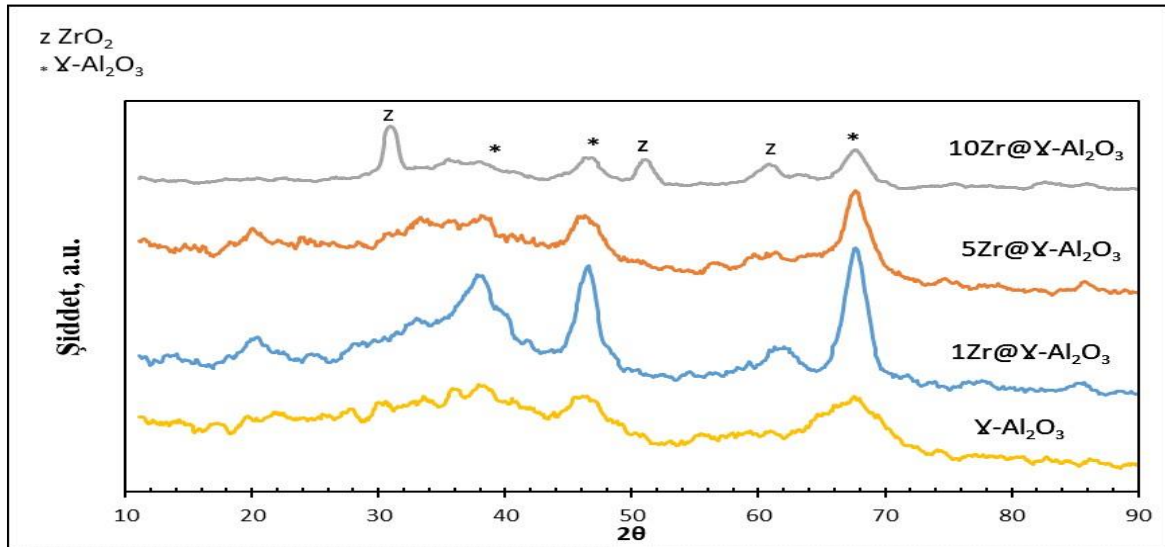
Şekil 4.6. Nikel içerikli gama alümina destekli katalizörlerin geniş açılı XRD spektrumları

Tantal içerikli gama alümina katalizörlerinin geniş açılı X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.7'de verilmiştir. Literatür çalışmalarında elementel Ta'a ait karakteristik piklerin 2θ : $36,8^\circ$, 56° değerinde olduğu belirtilmiştir [92]. Ta₂O₅'e ait karakteristik piklerin de $22,8^\circ$; $28,5^\circ$ değerlerinde olduğu görülmüştür [93]. Ayrıca katalizörlerin geniş açılı XRD spektrumları incelendiğinde sentezlenen katalizörlerde Ta₂O₅ yapılarına ait karakteristik piklerin 2θ : $23,7^\circ$, $28,8^\circ$ değerlerinde görülmüştür. Elementel tantala ait pik ise 2θ : $36,9^\circ$, $56,4^\circ$ ve $66,4^\circ$ değerlerinde belirlenmiştir.



Şekil 4.7. Tantal içerikli gama alümina destekli katalizörlerin geniş açılı XRD spektrumları

Zirkonyum içerikli gama alümina katalizörleri için X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.8’de verilmiştir. Pasupulety ve arkadaşları yaptıkları çalışmada ZrO_2 ’ye ait karakteristik piklerin 2θ : $30,3^\circ$, $50,7^\circ$ ve $60,4^\circ$ değerlerinde olduğunu belirtmişlerdir [93]. X-ışını kırınım desenleri incelendiğinde belirtilen bu piklerin $10Zr@γ-Al_2O_3$ katalizöründe net bir şekilde 2θ : $30,7^\circ$, $51,2^\circ$ ve $61,1^\circ$ değerlerinde olduğu görülürken $1Zr@γ-Al_2O_3$ ve $5Zr@γ-Al_2O_3$ katalizörleri için bu pikler görülememiştir. Bu sonuç zirkonyumun destek malzemesi $γ-Al_2O_3$ ’nın içerisine iyi bir şekilde dağıldığının ve XRD cihazının algılayabileceğinden daha küçük kristal boyutlarına sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.8. Zirkonyum içerikli gama alümina destekli katalizörlerin geniş açılı XRD spektrumları

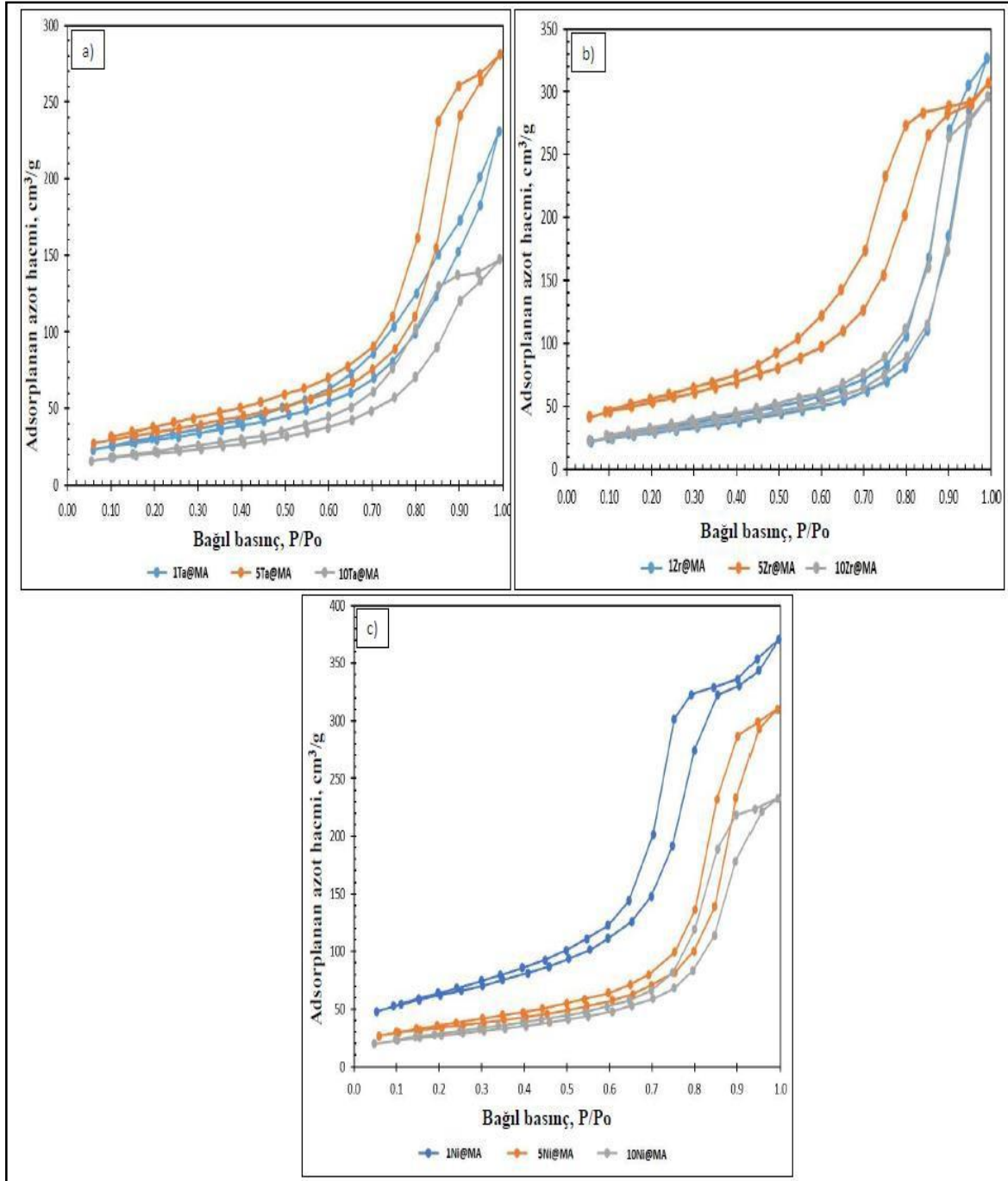
Sentezlenen Ni, Ta ve Zr içerikli monometalik katalizörlere ait N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 4.9’da verilmiştir. Bu katalizörlere ait gözenek çap dağılımları ise Şekil 4.10’da gösterilmiştir. Sentezlenen monometalik katalizörlerin N₂ izotermi IUPAC sınıflandırmasına göre mezogözenekli yapıları temsil eden Tip IV izotermi ile uyumludur. Ayrıca katalizörler H1 tipi histerezis yapılar göstermektedir. H1 tipi histerezis yapılar katalizörlerin homojen ve düzenli bir yapıda olduğunu göstermektedir [53,78].

Çizelge 4.3. Ni, Ta ve Zr içerikli γ -Al₂O₃ destekli katalizörlerin azot adsorpsiyon-desorpsiyon analizinden elde edilen veriler

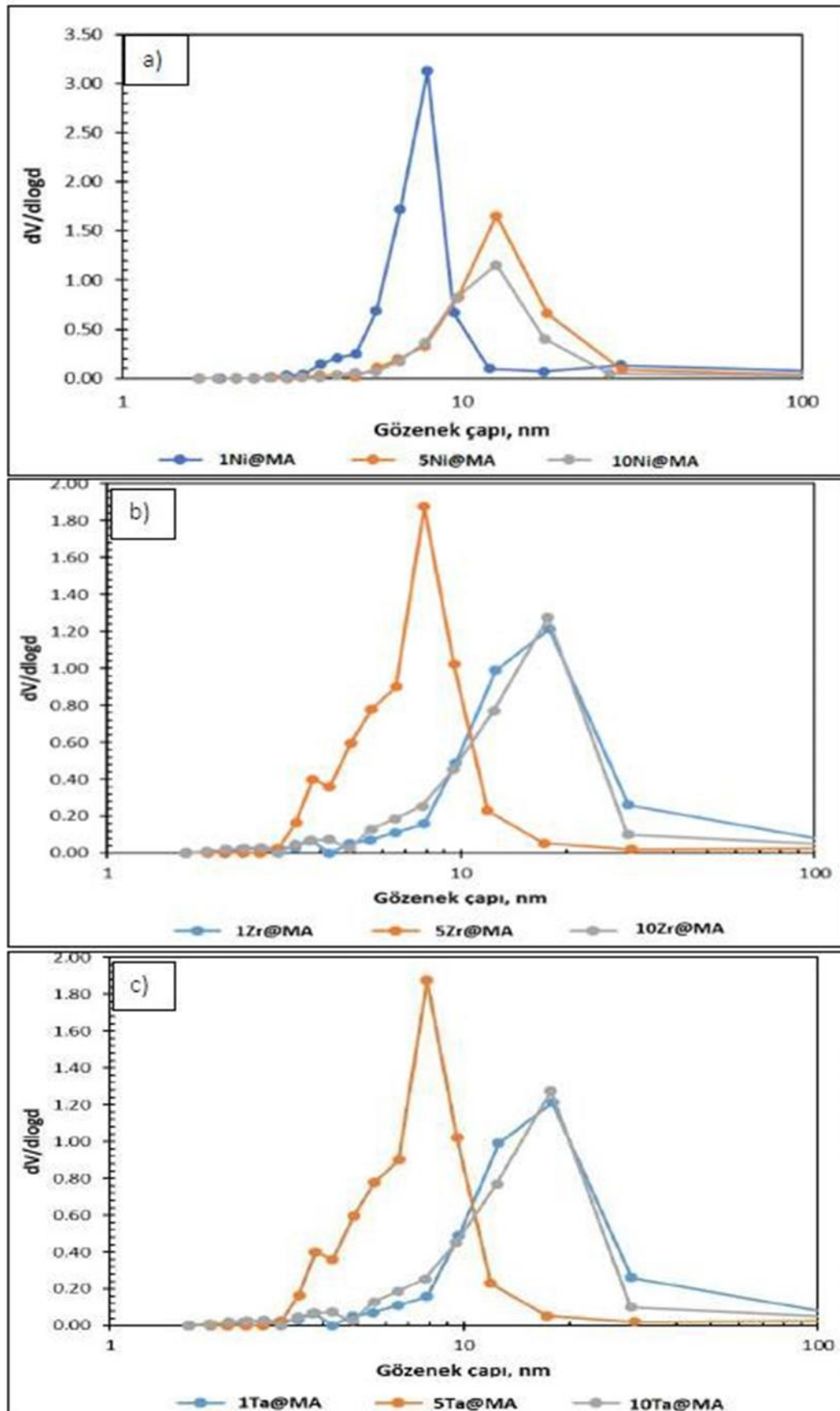
Numune adı	BET yüzey alanı, m ² /g	BJH Ortalama gözenek hacmi, cm ³ /g	BJH Ortalama gözenek çapı, nm
γ -Al ₂ O ₃	382	0,825	9,0
1Ni@ γ -Al ₂ O ₃	308	0,603	7,9
5Ni@ γ -Al ₂ O ₃	160	0,493	12,5
10Ni@ γ -Al ₂ O ₃	130	0,371	12,5
1Ta@ γ -Al ₂ O ₃	142	0,368	7,8
5Ta@ γ -Al ₂ O ₃	169	0,447	12,5
10Ta@ γ -Al ₂ O ₃	106	0,237	9,5
1Zr@ γ -Al ₂ O ₃	145	0,518	12,5
5Zr@ γ -Al ₂ O ₃	279	0,503	7,8
10Zr@ γ -Al ₂ O ₃	146	0,468	17,6

Katalizörlerin yüzey alanı, ortalama gözenek hacmi ve ortalama gözenek çapı verileri ise Çizelge 4.3’te verilmiştir. Mezogözenekli γ -Al₂O₃ destek malzemesinin yapısındaki nikel miktarı arttıkça katalizörlerin yüzey alanı değerlerinde azalma gözlenmiştir. Saf γ -Al₂O₃ için BET yüzey alanı 382 m²/g iken bu değer 1Ni@ γ -Al₂O₃ için 308 m²/g, 5Ni@ γ -Al₂O₃ için 160 m²/g ve 10Ni@ γ -Al₂O₃ için 130 m²/g olarak bulunmuştur. Yüzey alanı değerleri nikel metal oranına bağlı olarak azalma eğilimi göstermiştir. Bu azalma nikel miktarının arttıkça destek malzemesindeki gözeneklerin bir kısmının metallerle kapandığını göstermektedir. Ta ve Zr içerikli gama alümina katalizörlerin gözenek çap değerleri ve N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi katalizörlerin mezogözenekli yapıda olduğunu göstermektedir. IUPAC sınıflandırmasına göre Ta ve Zr içerikli katalizörlerin izotermi Tip IV izotermi ile uyumludur. Nikel içerikli monometalik katalizörlerin BET yüzey alanı verilerine kıyasla zirkonyum ve tantal içerikli katalizörlerde metal miktarı arttıkça (küttele

%1'den %5'e) yüzey alanında artış görülmüştür. Bu durum tantal ve zirkonyum metallerinin partikül çaplarının gama alüminanın gözenek çapına kıyasla daha büyük olmasından ve metallerin gözeneklere daha zor girmesinden ve yüzeyde birikmesinden kaynaklanmaktadır. Tantal ve zirkonyum içerikli katalizörlerin "Backscattered Scanning Electron Bicroscope" (BSD-SEM) ve EDS analizleri sonuçları da metallerin yüzeyde kümeleşme eğiliminde olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.9. a)Ni içerikli, b)Zr içerikli, c)Ta içerikli, katalizörlerin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi



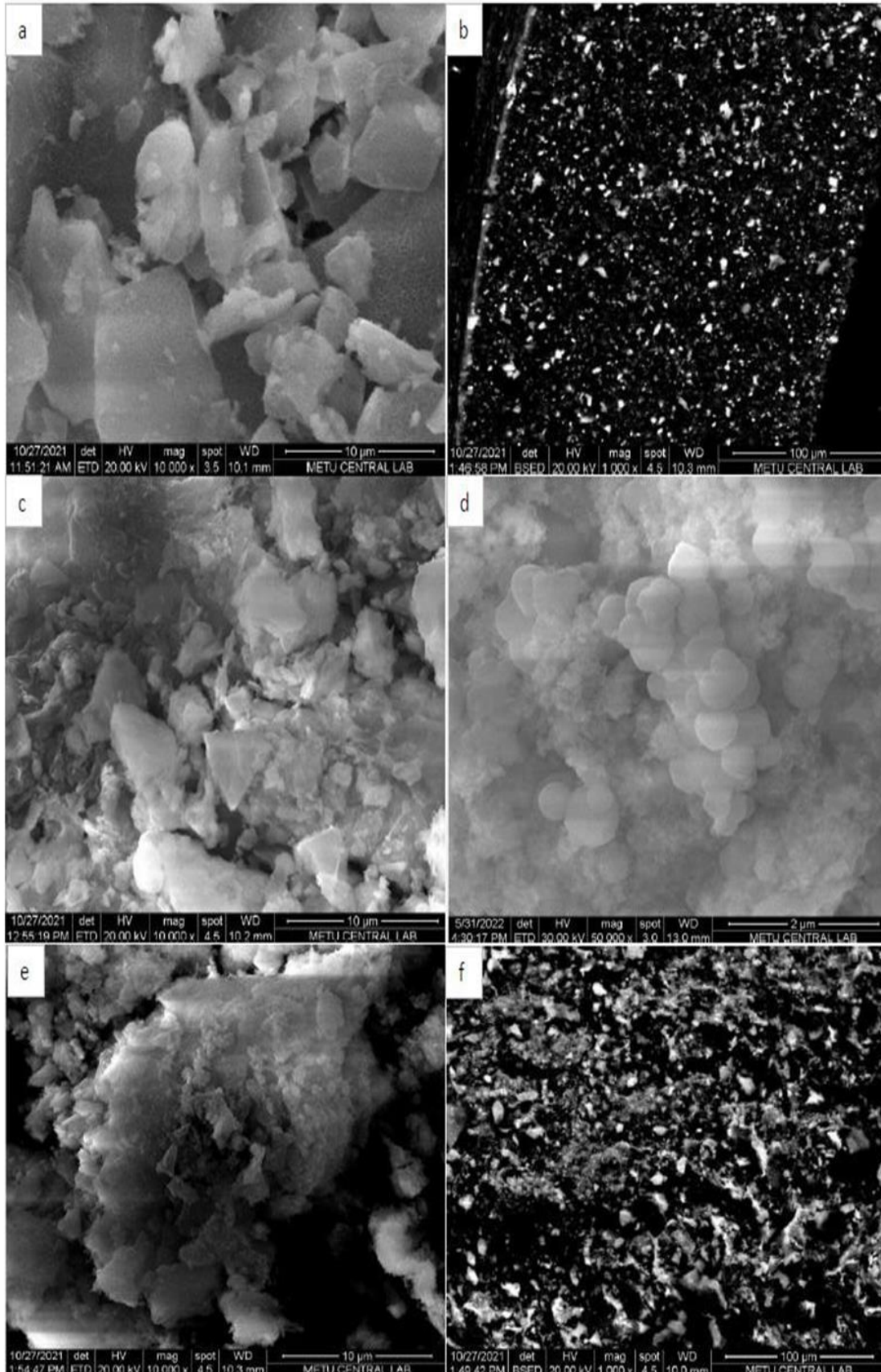
Şekil 4.10. a)Ni içerikli, b)Zr içerikli, c)Ta içerikli, gözenek çap dağılımları

Ni, Ta ve Zr içerikli monometalik gama alümina katalizörlerinin metal içerik dağılımları ve yüzey morfolojilerinin belirlenebilmesi için SEM-EDS ve BSD-SEM analizleri gerçekleştirilmiştir. Resim 4.1’de kütlece % 10 metal içerikli Ni, Ta, Zr katalizörlerin SEM ve BSD-SEM analizleri verilmiştir. Analiz sonucuna göre, gama alümina destek malzemesinin büyük partiküllerin bir araya gelmesinden oluştuğu görülmektedir. Ayrıca BSD-SEM görüntülerinde monometalik katalizörlerin yüzeyindeki metaller destek malzemesine göre daha parlak olarak izlenmektedir [53]. SEM analizleri sonucunda nikelin destek malzemesi yapısına homojen bir şekilde dağıldığı görülmektedir. Zirkonyum ve tantal metallerinin ise yüzeyde kısmi birikimler ve kümelenmeler oluşturduğu görülmüştür. Bu sonuç, BET analiz sonuçlarını da desteklemektedir. EDS analizi sonuçlarında nikel metali destek malzemesine istenilen oranda yüklenirken zirkonyum ve tantal metalleri katalizörlerin belirli bölgelerinde kümeler oluşturmuştur. SEM-EDS analizi sonucunda gama alümina destekli monometalik katalizörlerin metal yüzdeleri Çizelge 4.4’te verilmiştir. Analiz sonucunda da zirkonyum ve tantal metallerinin yüzdesi, katalizör yüzeyinde oluşan kümelenmeler nedeniyle istenilen orandan biraz fazla bulunmuştur.

Çizelge 4.4. SEM-EDS analizi sonucunda γ -Al₂O₃ destekli monometalik katalizörlerin metal yüzdeleri

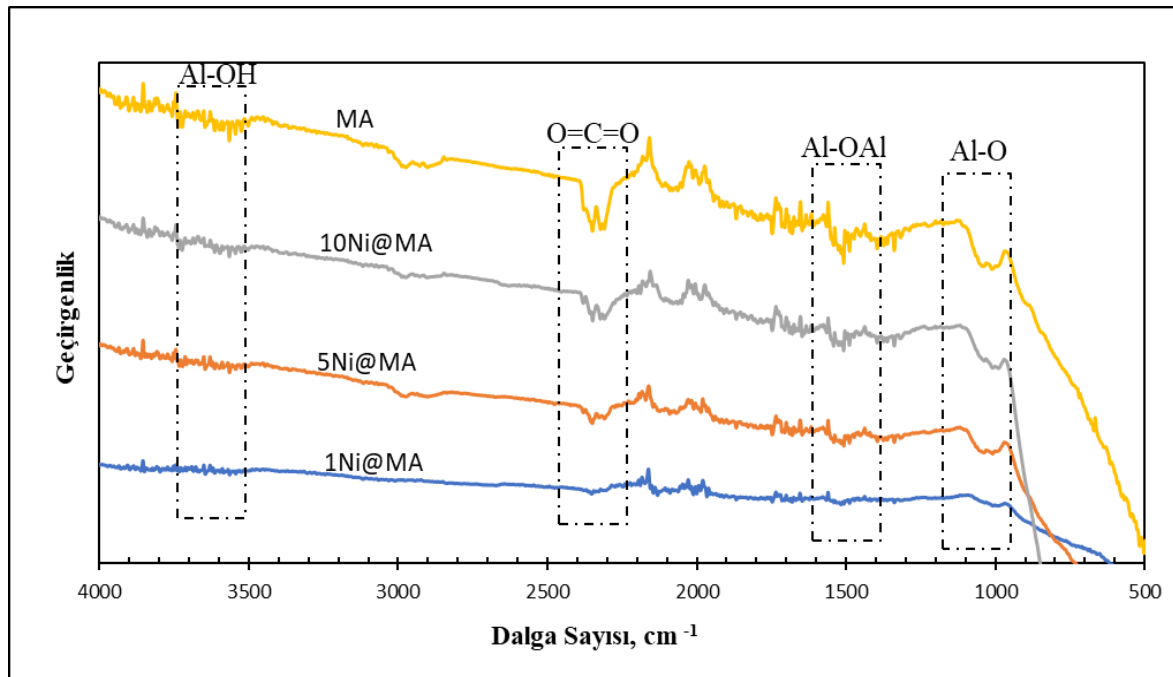
Katalizör Adı	1Ni@ MA	5Ni@ MA	10Ni@ MA	1Zr@ MA	5Zr@ MA	10Zr@ MA	1Ta@ MA	5Ta@ MA	10Ta@ MA
Metal Yüzdesi	0.98	4.27	9.65	1.20	6.2	11.3	2.5	6.7	12.8

Nikel, tantal ve zirkonyum içerikli katalizörlerin yüzey fonksiyonel gruplarını belirlemek amacıyla FTIR analizi gerçekleştirilmiştir. Arbağ ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada 500 cm⁻¹’den küçük dalga sayılarında O-Al-O piklerinin olduğunu 500 ve 900 cm⁻¹ civarlarındaki dalga sayılarında ise Al-O piklerinin görüldüğünü tespit etmişlerdir [91]. Görülen O-Al-O yapısı α -Al₂O₃ destek malzemesinde ait bir piktir. FTIR analizleri sonucunda bu pike rastlanmaması ve belirgin şekilde Al-O piklerinin görülmesi EISA yöntemi ile γ -Al₂O₃ katalizörünün başarılı bir şekilde sentezlendiğini göstermektedir.

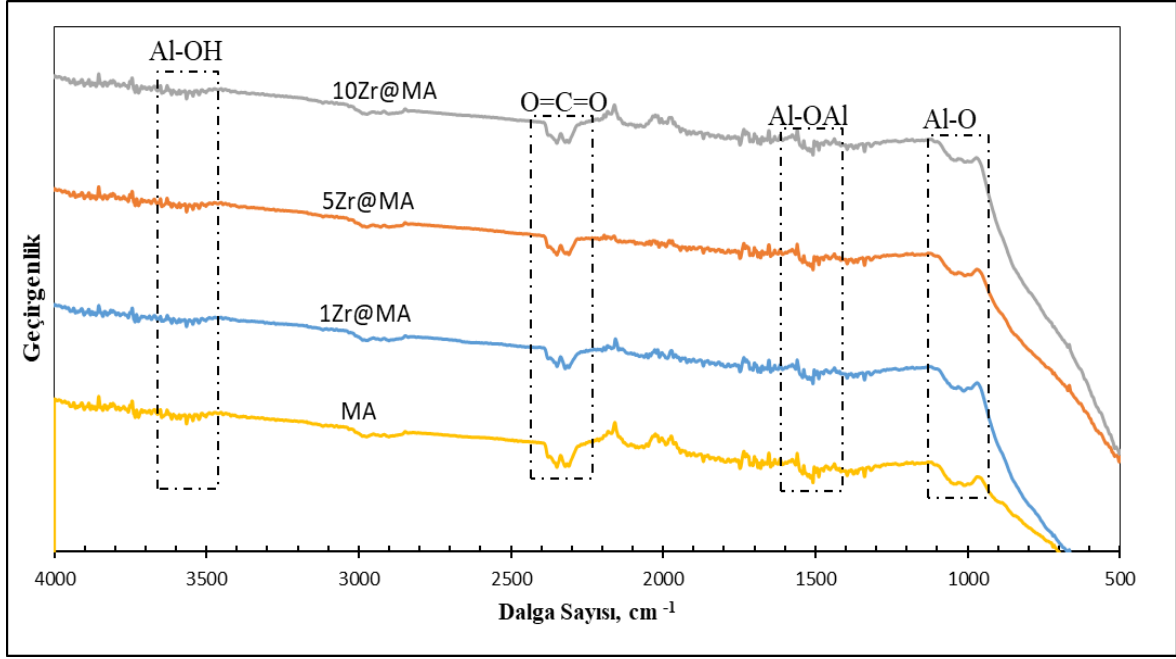


Resim 4.1. a) 10Ni@MA katalizörünün SEM, b) BSD-SEM fotoğrafı, c) 10Ta@MA SEM, d) 10Ta@MA BSD-SEM fotoğrafı, e) 10Zr@MA SEM, f) BSD-SEM fotoğrafı

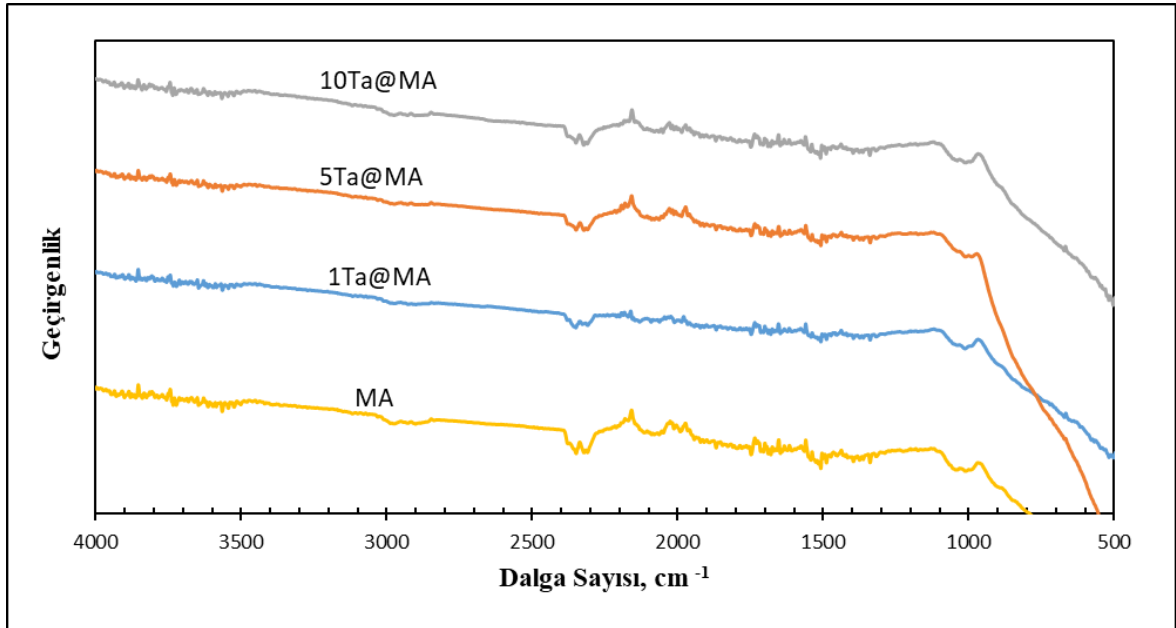
Nikel içerikli γ - Al_2O_3 katalizörünün FTIR spektrumları Şekil 4.11’de gösterilmiştir. FTIR spektrumlarında Ni ilavesinin γ - Al_2O_3 destek malzemesinin yapısında değişiklikler meydana getirmediği görülmüştür. Zirkonyum ve tantal içerikli γ - Al_2O_3 katalizörlerine ait FTIR spektrumları Şekil 4.12 ve Şekil 4.13’te gösterilmiştir. FTIR analizinde 900 cm^{-1} dalga sayısı civarında görülen Al-O piki nikel ilavesinden sonra da görülmüştür. Bu sonuç, nikel ilavesinden sonra alümina yapısının korunduğunu göstermiştir [94]. Arbağ’ın yaptığı çalışmaya göre 2400 cm^{-1} dalga sayılarında görülen $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ pikleri görülmüştür [91]. 3500 cm^{-1} dalga sayısı civarında elde pikler ise Rehman ve arkadaşlarının yaptığı çalışmaya göre hidroksil gruplarını (-OH) temsil etmektedir [96,97]. Bu sonuçlar, γ - Al_2O_3 malzemesinin oldukça başarılı bir şekilde sentezlendiğini ve eklenen metal içeriklerinin destek malzemesinin yapısında bozulmalara neden olmadan başarılı bir şekilde yüklendiği göstermektedir.



Şekil 4.11. Nikel içerikli γ - Al_2O_3 malzemesinin FTIR analiz sonucu



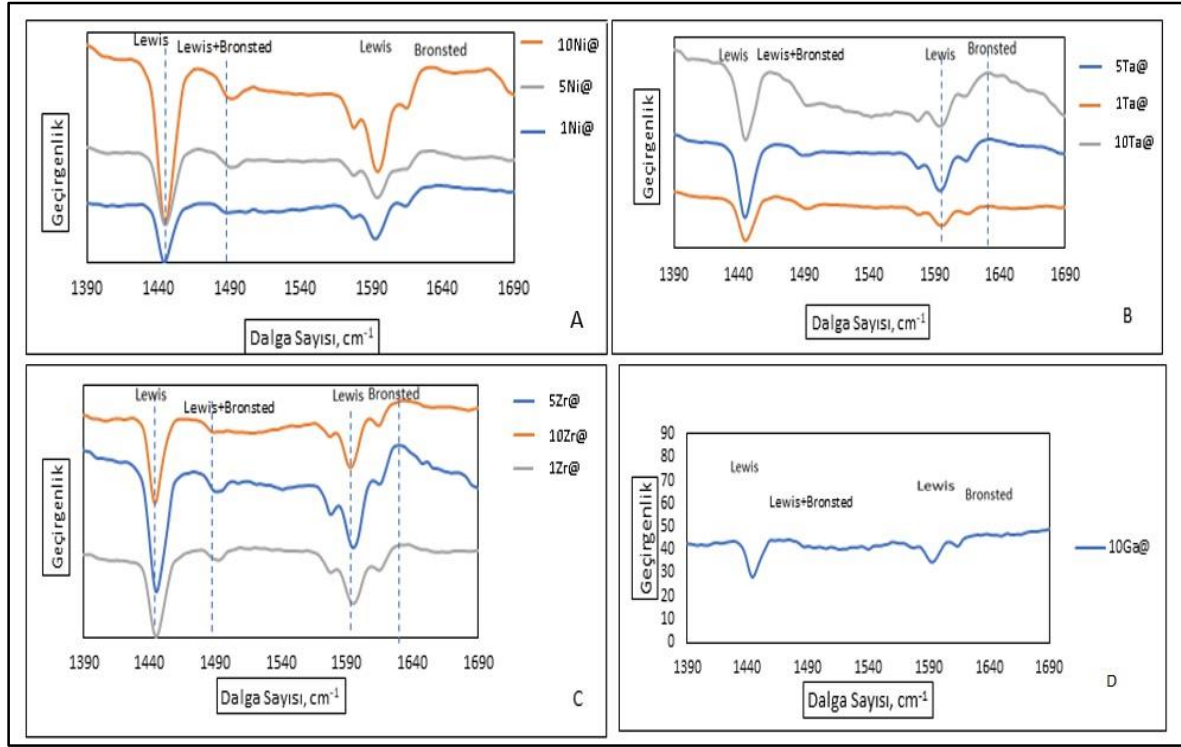
Şekil 4.12. Zirkonyum içerikli γ -Al₂O₃ malzemesinin FTIR analiz sonucu



Şekil 4.13. Tantal içerikli γ -Al₂O₃ malzemesinin FTIR analiz sonucu

Nikel, tantal ve zirkonyum içerikli monometalik gama alümina katalizörlerin Lewis ve Bronsted asit bölgelerinin belirlenebilmesi için piridin adsorplanmış katalizörlerin FTIR (DRIFTS) analizleri gerçekleştirilmiştir. 1390-1690 cm⁻¹ dalga sayısı arasında belirlenen DRIFTS spektrumları Şekil 4.14'te verilmiştir. Literatür verilerine göre DRIFTS analizi için Lewis asiditesi 1440-1450, 1598 ve 1600-1630 cm⁻¹ dalga sayılarında, Bronsted asiditesi ise 1540 ve 1640 cm⁻¹ dalga sayılarında pik vermektedir [89, 53]. Kütlece farklı

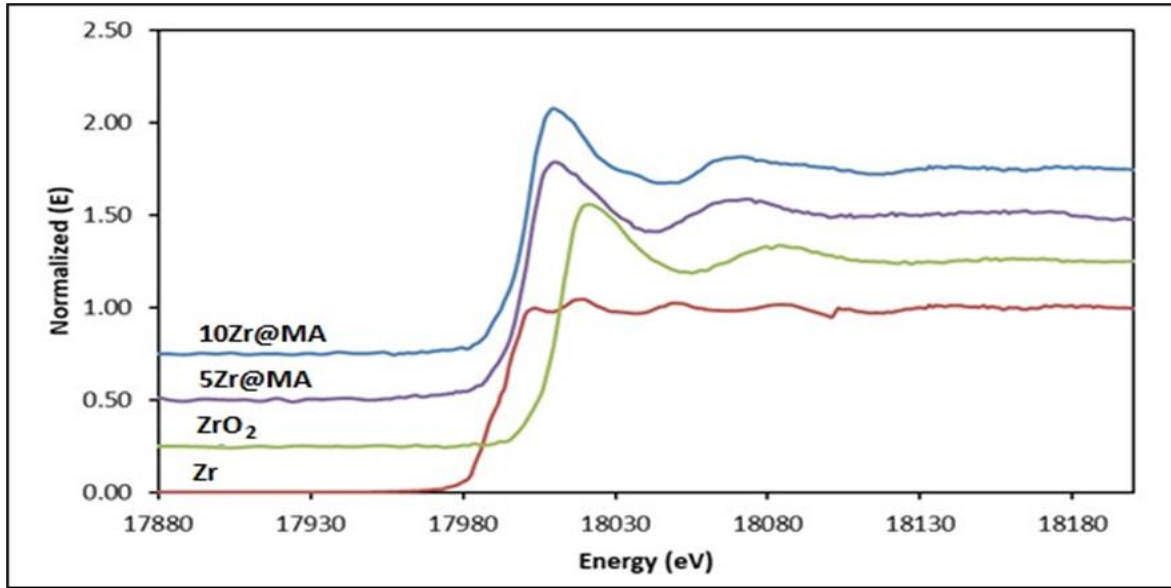
metal içeriklerine sahip (%1, 5, 10) Nikeli Tantal ve Zirkonyum yüklenen monometalik gama alümina destekli katalizörlerin DRIFTS analizinde 1445, 1577, 1594 ve 1615 cm^{-1} dalga sayılarında Lewis asit bölgelerini temsil eden pikler görülmüştür. 1490 cm^{-1} dalga sayısında ise hem Lewis hem de Bronsted asit bölgelerini ifade eden pikler elde edilmiştir. Tantal ilavesi ile 10Ta@ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ katalizörünün 1540 cm^{-1} dalga sayısında Bronsted asitliğinin arttığı görülmüştür. Kütlece %10 galyum içeren gama alümina katalizörü için gerçekleştirilen DRIFTS analizi spektrumları Şekil 4.14'te verilmiştir. 10Ga@ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ katalizörü için 1540 cm^{-1} dalga sayısında zayıf Bronsted asit pikleri görülürken 1486 cm^{-1} dalga sayısında hem Bronsted hem de Lewis asit bölgelerini temsil eden pikler belirlenmiştir. Lewis asit bölgelerini ifade eden pikler 10Ga@ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ katalizörü için 1444, 1577, 1593 ve 1614 cm^{-1} dalga sayılarında bulunmaktadır.



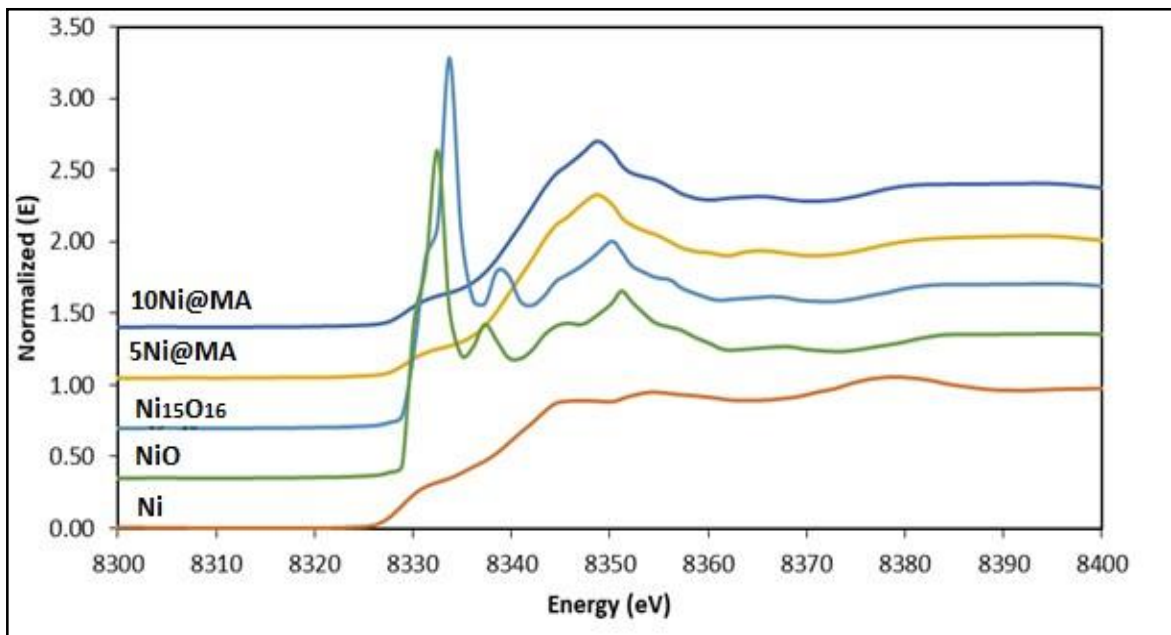
Şekil 4.14. a)Nikel içerikli ,b)Tantal, c)Zirkonyum, d)Galyum içerikli alümina katalizörlerin piridin adsorplanmış FTIR analiz sonucu

Kütlece %5 ve 10 oranında zirkonyum içerikli $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ katalizörlerinin XANES analizi sonuçları Şekil 4.15'te gösterilmiştir. XANES spektrumunda öncelikli olarak elementel zirkonyum ve ZrO_2 yapılarının analizleri gerçekleştirilmiş ve sonuçlar standart spektrum olarak kabul edilmiştir. XANES analizi yorumlanırken indirgenmiş katalizörlerin spektrumları, standart spektrumlardan hangisine daha çok benziyorsa katalizörün yapısında

o formun daha çok bulunduğu söylenmektedir [98]. Şekil 4.15'e bakıldığında zirkonyum içerikli katalizörlerin yapısının ZrO_2 formunda olduğu söylenebilir. Şekil 4.16'da nikel içerikli $\gamma-Al_2O_3$ katalizörü için XANES sonuçları gösterilmiştir. Nikel metalinin yapıya başarılı bir şekilde yüklendiği yapılan çalışmalar ile doğrulanmıştır. Ayrıca XANES analizi, XRD analizini destekler şekilde NiO yapılarının elementel nikel indirgendini göstermektedir.



Şekil 4.15. Kütlece %5-10 zirkonyum metali içerikli $\gamma-Al_2O_3$ katalizörünün XANES analizi

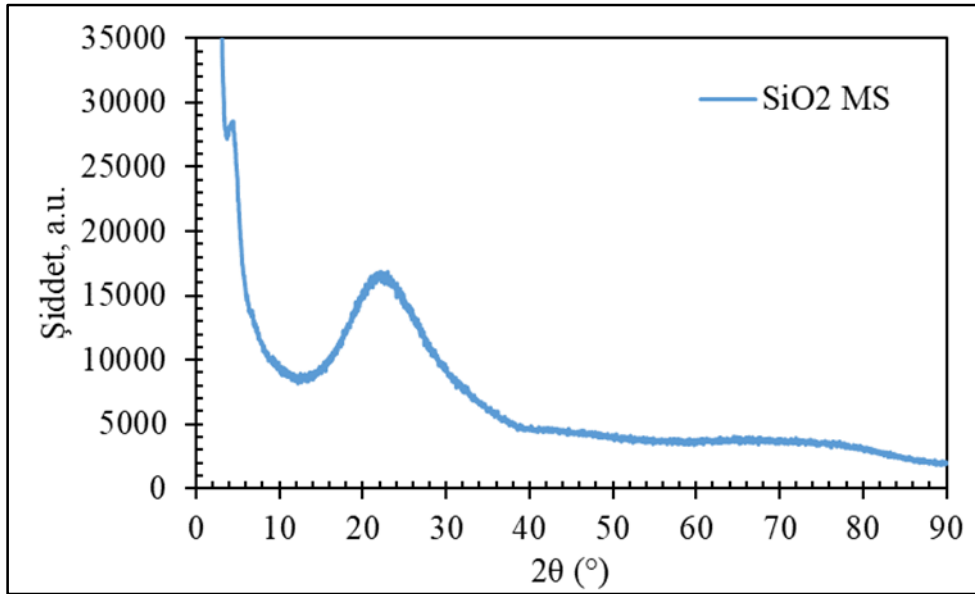


Şekil 4.16. Kütlece %5-10 nikel metali içerikli $\gamma-Al_2O_3$ katalizörünün XANES analizi

4.1.4. Silika mikroküre katalizörlerin karakterizasyon sonuçları

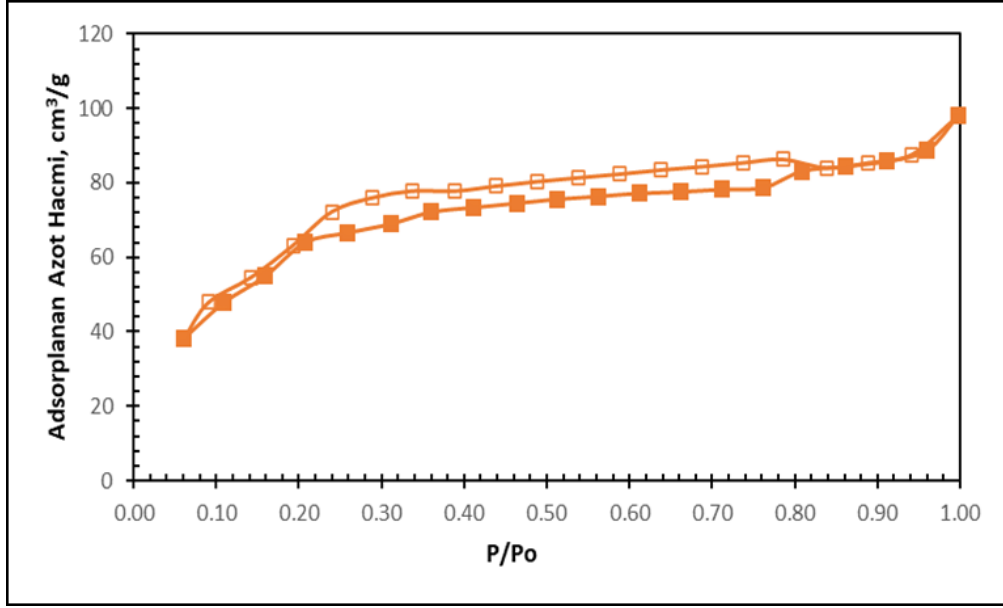
Yüksek lisans tez çalışmasının amacı biyo-yagdan katalitik parçalanma reaksiyonları ile biyo-yakıt üretimi için kok oluşumuna dirençli katalizörlerin geliştirilmesidir. Bu amaca ulaşma kapsamında silika mikroküre katalizörlerin sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen silika mikroküre katalizörlerin yapısal ve kimyasal özelliklerinin belirlenebilmesi için XRD, BET, N₂ Adsorpsiyon-Desorpsiyon FTIR, analizleri gerçekleştirilmiştir.

Sentezlenen silika mikroküre katalizörlerin kristal yapısını belirlemek amacıyla gerçekleştirilen XRD analizi Şekil 4.17’de verilmiştir. Silika içerikli mikroküre katalizörün geniş açı X-ışını kırınım deseninde 2 θ :24° de görülen pik amorf silika yapısına ait karakteristik bir piktir [100]. XRD analizi SiO₂ yapısının başarılı bir şekilde sentezlendiğini göstermektedir.

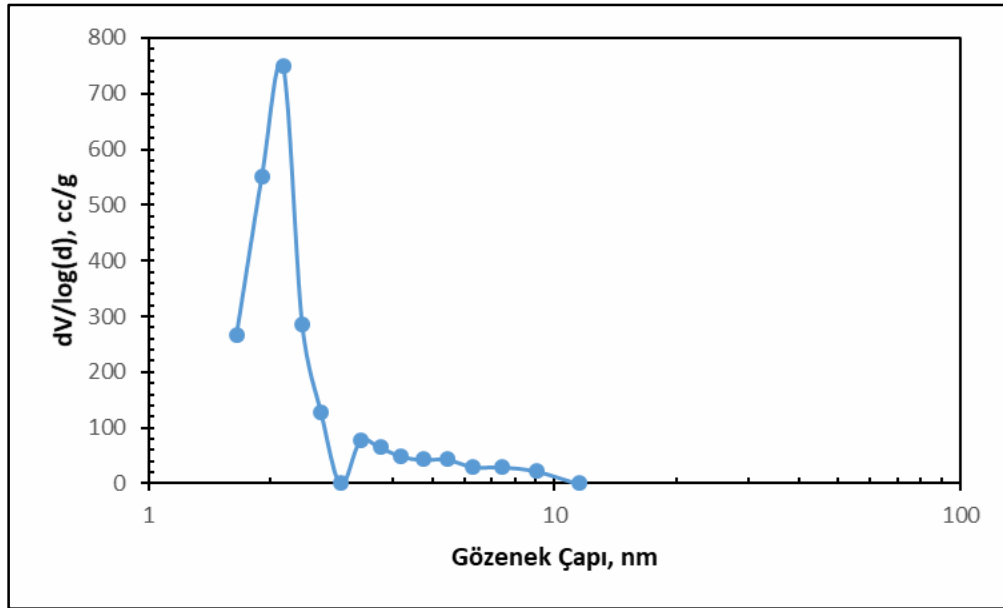


Şekil 4.17. Silika mikroküre katalizörlerinin XRD analizi

Sentezlenen silika mikroküre katalizörünün N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 4.18’de, gözenek çap dağılımları ise Şekil 4.19’da verilmiştir. Sentezlenen silika mikroküre katalizörünün N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi IUPAC sınıflandırmasına göre mezogözenekli yapıdadır. BET yöntemi ve BJH tekniği kullanılarak katalizörün yüzey alanı 238,2 m²/g, ortalama gözenek çapı 2,14 nm ve ortalama gözenek hacmi 0,207 cm³/g olarak bulunmuştur. Sentezlenen silika mikroküre katalizörlerin tek gözenek boyut dağılımına sahip olduğu ve mikrogözenek çap dağılımı aralığında olduğu görülmüştür.

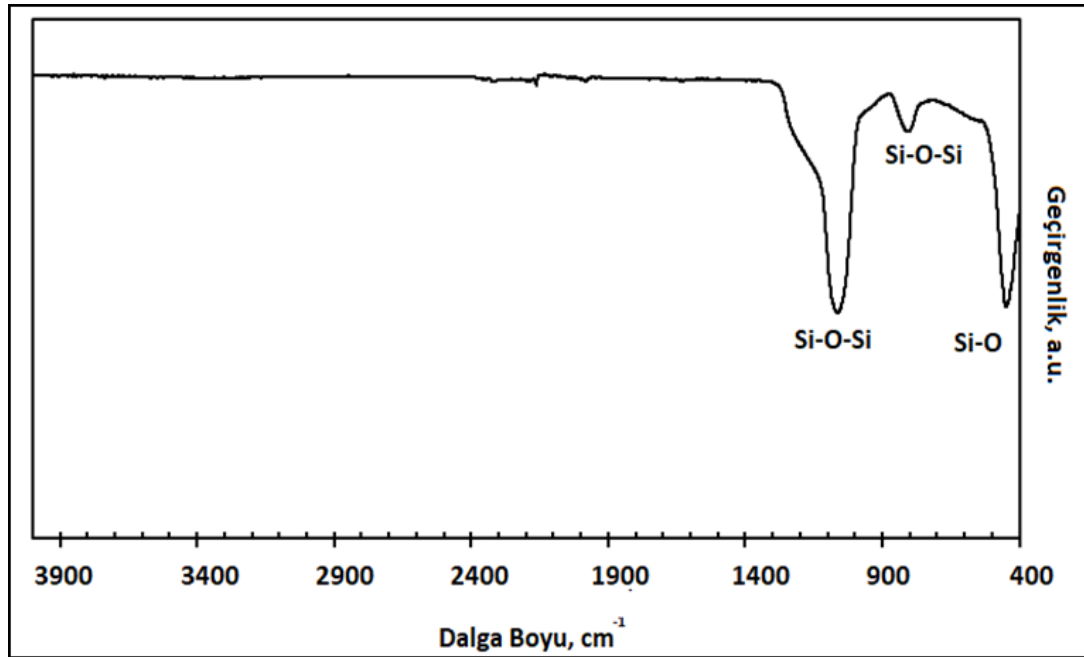


Şekil 4.18. Silika mikroküre katalizörün N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi



Şekil 4.19. Silika mikroküre katalizörün gözenek çap dağılımı

Sentezlenen silika mikroküre malzemenin yapısındaki kimyasal grupları belirleyebilmek amacıyla FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. FTIR analizi spektrumu Şekil 4.20’de verilmiştir. Silika mikroküre malzemesi için 1100-1200 cm⁻¹ ve 873 cm⁻¹ dalga sayılarında Si-O-Si bağları 475 cm⁻¹ dalga sayılarında ise Si-O bağı görülmektedir [88]. FTIR analiz sonuçları da XRD analiz sonuçlarıyla benzerlikler göstererek silika mikroküre katalizörün yapısındaki SiO₂ yapılarının bulunduğunu göstermektedir.



Şekil 4.20. Silika mikroküre katalizörün FTIR analizi

4.1.5. Metal içerikli silika mikroküre katalizörlerin karakterizasyonu

Mikrokapsülleme yöntemiyle sentezlenen çekirdek-kabuk yapısına sahip silika mikroküre katalizörlerin çekirdek yapısına zirkonyum ve kobalt aktif metaller yüklenerek 10Zr@SMK, 10Zr-SMK, 5Co@10Zr-SMK, 5Co-10Zr-SMK katalizörleri sentezlenmiştir.

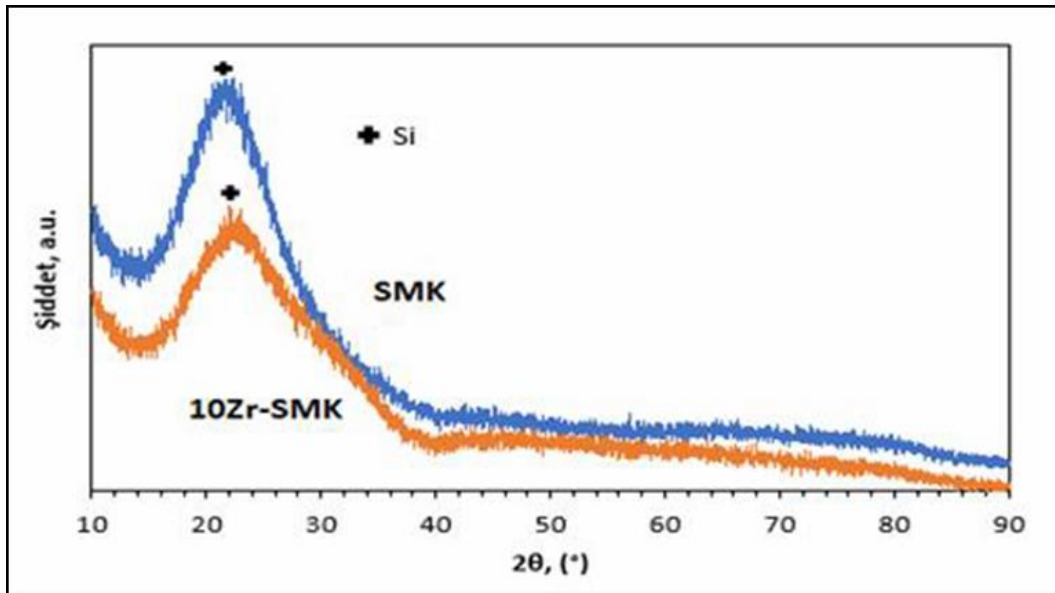
Zirkonyum içerikli silika mikroküre katalizörlerinin yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek çapının belirlenebilmesi için N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizi gerçekleştirilmiştir. Analiz sonrasındaki BET yüzey alanları, BJH desorpsiyon ortalama gözenek çapları ve gözenek hacimleri Çizelge 4.5'te verilmiştir.

Çizelge 4.5. Silika mikroküre katalizörlerinin bazı fiziksel özellikleri

Katalizör	BET yüzey alanı, m ² /g	BJH Ortalama gözenek hacmi, cm ³ /g	BJH Ortalama gözenek çapı, nm
Silika mikroküre (SMK)	281	0,18	2,16
10Zr-SMK	607	0,73	2,17

Silika mikroküre katalizörlerinin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve gözenek dağılım grafikleri Şekil 4.18 ve Şekil 4.19’da verilmiştir. Analiz sonunda elde edilen izotermi Tip IV izotermi ile uyumlu olup düzenli gözenek çap dağılımı gösteren H1 tipi histerezisler bulunmaktadır. Silika mikroküre katalizörünün yapısına eklenen zirkonyum, katalizörün yüzey alanında ve gözenek hacminde belirgin bir artışa neden olmuştur.

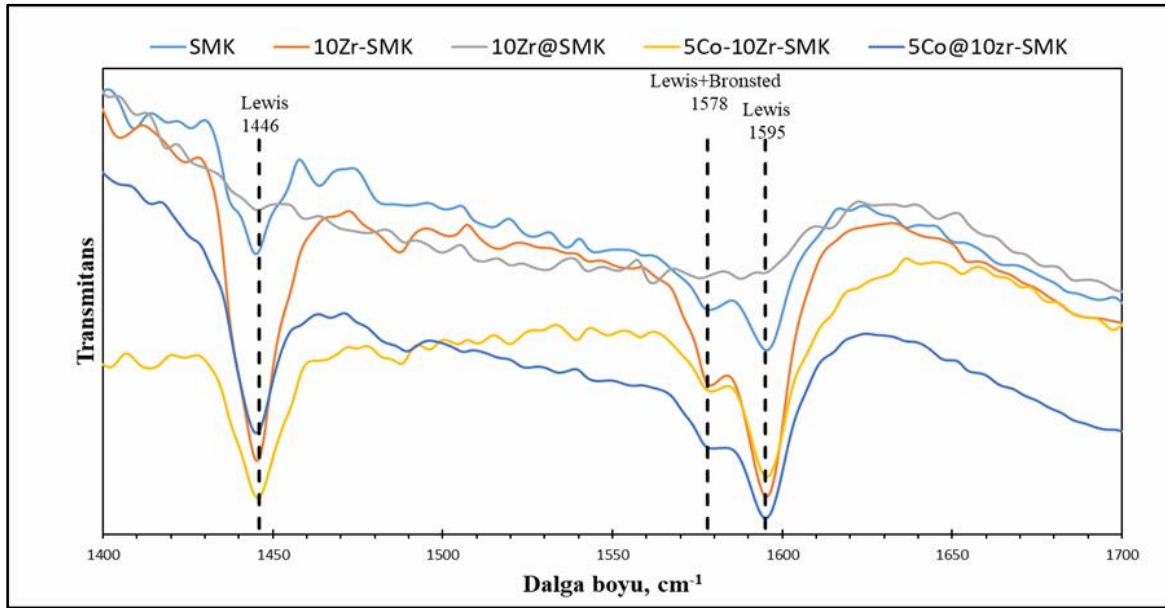
Sentezlenen silika mikroküre katalizörlerinin X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.21’de verilmiştir. Zirkonyum içerikli katalizör silika mikroküre katalizörü ile benzer XRD kırınım desenleriyle uyum göstermektedir. 2θ : 15-40°’da geniş pikler görülmüştür. Bu pikler amorf yapıdaki silika yapısına ait piklerdir [65]. Silika mikroküre içerisine kapsüllenen zirkonyuma ait ZrO_2 pikleri XRD analizinde gözlenememiştir. Bunun zirkonyum metalinin malzeme içinde oldukça iyi dağılması veya amorf yapıda olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 4.21. SMK ve 10Zr-SMK katalizörlerinin XRD analizi

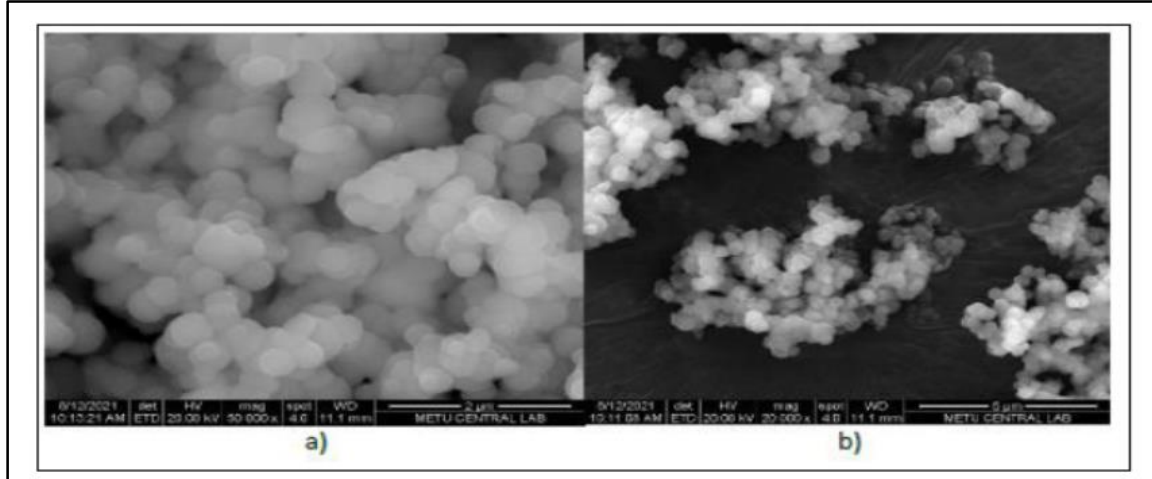
Çekirdek-kabuk yapısına sahip silika mikroküre (SMK) katalizörlerin yapılarındaki asit bölgelerinin belirlenebilmesi için piridin adsorplanmış katalizörlerin FTIR (DRIFTS) analizi yapılmıştır. Mikrokapsülleme ve emdirme yöntemleriyle hazırlanan katalizörlerin 1390- 1690 cm^{-1} dalga sayısı aralığındaki piridin adsorplanmış FTIR analizi spektrumları Şekil 4.22’de verilmiştir. DRIFTS analizi için Bronsted asiditesinin 1540 ve 1640 cm^{-1} dalga sayılarında, Lewis asiditesinin 1440-1450, 1598 ve 1600-1630 cm^{-1} dalga sayılarında pik verdiği görülmektedir [89, 53]. Silika mikroküre katalizörlerin piridin adsorplanmış

FT-IR analizinde Lewis asit bölgelerinin 1446 , ve 1595 cm^{-1} dalga sayılarında pik verdiği belirlenmiştir. Hem Lewis hem de Bronsted asit bölgeleri 1578 cm^{-1} dalga sayısında piridin iyonlarının adsorpsiyonuna karşılık gelen pikler elde edilmiştir. Katalizöre emdirme yöntemiyle yüklenen zirkonyum Lewis asit sitelerini belirgin bir biçimde artırırken, kapsülleme yöntemiyle zirkonyum ilavesinde emdirme yöntemine oranla Lewis asit sitelerindeki artış daha düşük seviyededir. 10Zr-SMK katalizörüne bazik yapıdaki kobalt ilavesiyle asit sitelerinde azalma meydana gelmiştir.

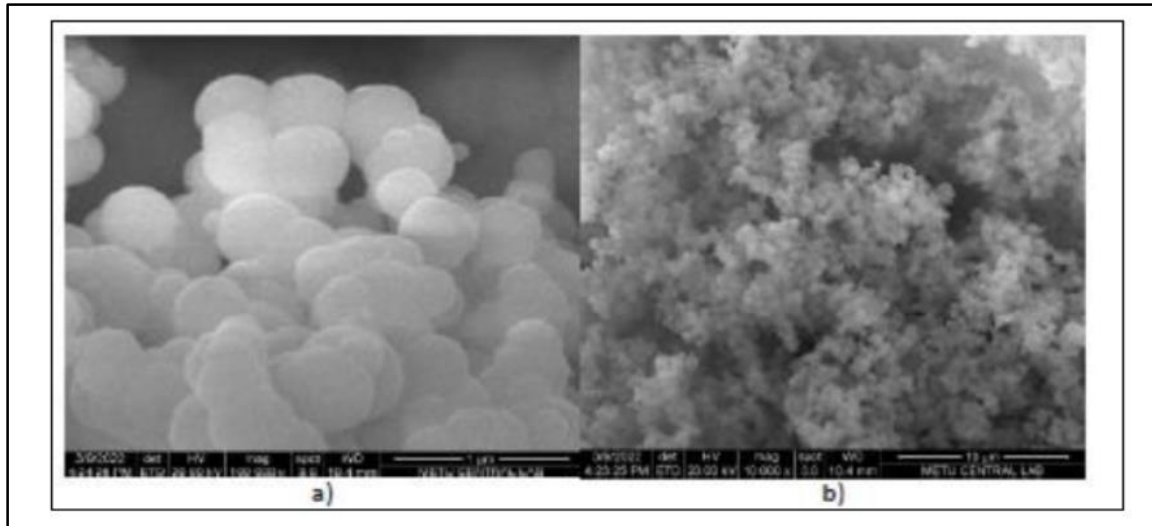


Şekil 4.22. Zirkonyum ve kobalt içerikli Silika mikroküre katalizörlerinin DRIFTS analizi

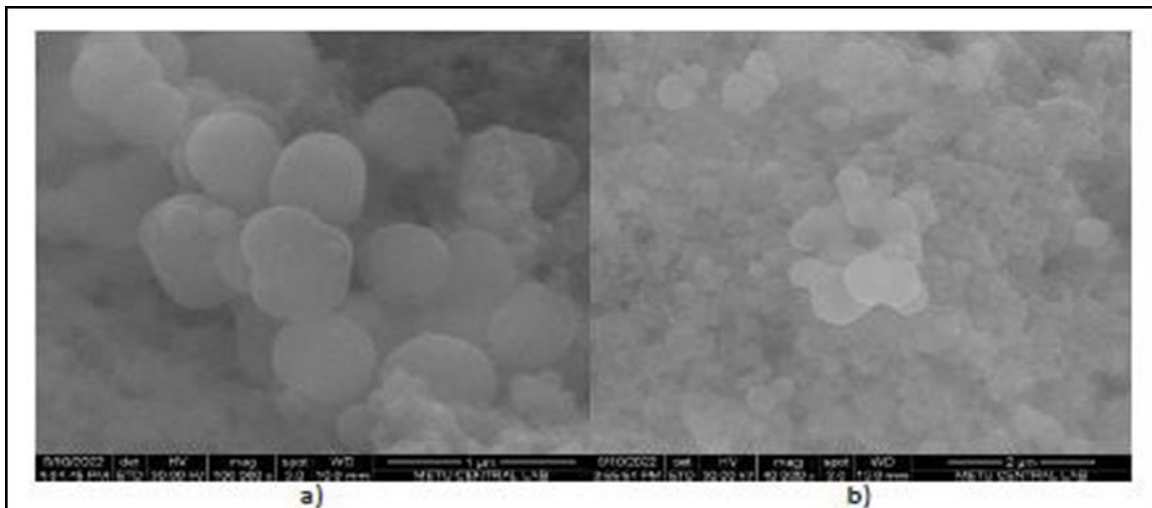
Katalizörlerdeki mikroküre yapıların belirlenebilmesi için SEM analizi gerçekleştirilmiştir. Resim 4.2’de silika mikroküre katalizörünün 20000 ve 50000 büyütmede görüntüleri verilmiştir. Resim 4.2’ye bakıldığında mikroküre yapıların oluştuğu ve silika mikroküre katalizörünün başarılı bir şekilde sentezlendiği görülmektedir. Resim 4.3’te kapsülleme yöntemiyle sentezlenen 10Zr-SMK katalizörünün SEM görüntüleri verilmiştir. SEM görüntüleri zirkonyum metali yüklemesinden sonra mikroküre yapılarının oluştuğunu göstermektedir. Resim 4.4 emdirme yöntemi ile silika mikroküre yapısına Zr yüklenen 10Zr@SMK katalizörünün SEM görüntülerini göstermektedir. Mikroküre yapıların oluştuğu ancak kapsülleme yöntemine oranla bir miktar bozulduğu görülmüştür.



Resim 4.2. Silika mikrokürenin a) 20000 büyütmede b) 50000 büyütmede SEM görüntüsü

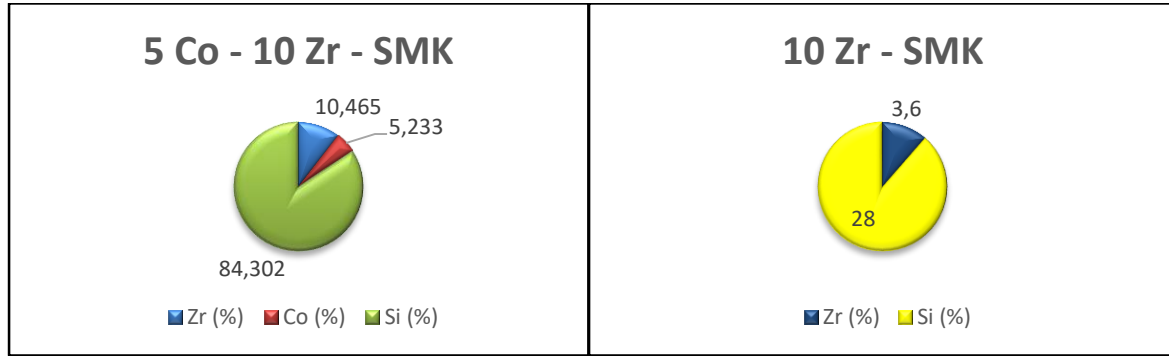


Resim 4.3. 10Zr-SMK'nin a)10000 büyütmede b)100000 büyütmede SEM görüntüsü



Resim 4.4. 10Zr@SMK'nin a)10000 büyütmede b)20000 büyütmede SEM görüntüsü

Silika mikrokürelerin kütlece içeriklerinin belirlenebilmesi amacıyla ICP-MS analizleri gerçekleştirilmiştir. ICP-MS analiz sonucu Çizelge 4.6’da dağılım grafiği Şekil 4.23’te verilmiştir.



Şekil 4.23. Silika mikroküre katalizörlerin ICP-MS analizi

Çizelge 4.6. Silika mikroküre katalizörlerin ICP-MS analiz sonuçları

Katalizör	Zr (%)	Co (%)	Si (%)
5Co-10Zr-SMK	10,465	5,233	84,302
10Zr-SMK	10,543	0,000	89,457

Çizelge 4.6’dan aktif metallerin başarılı bir şekilde silika mikroküre katalizörüne yüklendiği görülmektedir.

4.8. HZSM-5 Katalizörünün Aktivite Test Çalışmaları

Katalizörlerin aktivite test sonuçları, furfural, hidroksipropanon (HPO), formik asit (FA), etanol (EtOH) dönüşümleri ve ürünlerin (yağ fazı ve su fazı), seçicilikleri göz önüne alınarak değerlendirilmiştir. Furfural, HPO, FA, EtOH dönüşümleri için sırasıyla Eşitlik 4.1, 4.2, 4.3, 4.4 kullanılarak hesaplanmıştır. Yağ fazı ve su fazı seçicilikleri ise Eşitlik 4.7 ve 4.7 kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

$$\text{Furfural Dönüşümü: } X_{\text{Furfural}} = \frac{(\text{Furfural}_{\text{giren}} - \text{Furfural}_{\text{çıkan}})}{\text{Furfural}_{\text{giren}}} \quad (4.1)$$

$$\text{Hidroksipropanon (HPO) Dönüşümü: } X_{\text{HPO}} = \frac{(\text{HPO}_{\text{giren}} - \text{HPO}_{\text{çıkan}})}{\text{HPO}_{\text{giren}}} \quad (4.2)$$

$$\text{Formik Asit (FA) Dönüşümü: } X_{\text{FA}} = \frac{(\text{FA}_{\text{giren}} - \text{FA}_{\text{çıkan}})}{\text{FA}_{\text{giren}}} \quad (4.3)$$

$$\text{Etanol (EtOH) Dönüşümü: } X_{\text{EtOH}} = \frac{(\text{EtOH}_{\text{giren}} - \text{EtOH}_{\text{çıkan}})}{\text{EtOH}_{\text{giren}}} \quad (4.4)$$

$$\text{Toplam Dönüşümü: } X_{\text{Toplam}} = \frac{(\text{Toplam}_{\text{giren}} - \text{Toplam}_{\text{çıkan}})}{\text{Toplam}_{\text{giren}}} \quad (4.5)$$

$$\text{Toplam Giren} = \text{Fo}_{\text{EtOH}} + \text{Fo}_{\text{FA}} + \text{Fo}_{\text{HPO}} + \text{Fo}_{\text{Furfural}} \quad (4.6)$$

$$\text{Yağ fazı için seçicilik: } S_{\text{Yağ Fazı}} = \frac{\text{Yağ fazı miktarı, mol}}{(\text{Reaktant}_{\text{giren}} - \text{Reaktant}_{\text{çıkan}}), \text{mol}} \quad (4.7)$$

$$\text{Su fazı için seçicilik: } S_{\text{Su Fazı}} = \frac{\text{Su fazı miktarı, mol}}{(\text{Reaktant}_{\text{giren}} - \text{Reaktant}_{\text{çıkan}}), \text{mol}} \quad (4.8)$$

Yüksek lisans tez çalışması kapsamında biyo-yağdan biyo-yakıt üretim çalışmaları öncelikle HZSM-5 katalizörüyle gerçekleştirilmiştir. HZSM-5 katalizörü varlığında, atmosferik basınç altında 350°C ve 400°C sıcaklıklarda biyo-yakıt üretim çalışmaları yapılmıştır. Biyoyağı temsilen seçilen model bileşen, eş reaktan olan etanolle hacimsel olarak 70/30 ve 50/50 oranında karıştırılıp reaksiyonda besleme karışımı olarak kullanılmıştır. Çalışmalarda biyo-yakıt reaksiyon sıcaklığının ve reaktan/eş reaktan oranının etkisi incelenmiştir. Reaksiyon sonunda su fazı, yağ fazı ve gaz fazı olmak üzere üç fazda ürün elde edilmiştir. Yağ fazında yüksek molekül ağırlıklarında hidrokarbonlar bulunur. Su fazında biyo-yağ kaynağından gelen reaksiyona girmeyen alkoller, ketonlar, aldehitler ve su bulunur. Dekarbonilasyon, dekarboksilasyon gibi reaksiyonlar sonucu açığa çıkan ürünler gaz fazını oluşturmaktadır. Reaksiyona girmeyen model bileşen ve eş reaktan içeriği su fazında reaksiyon sonunda toplanmıştır. Deneysel çalışmalar sonunda elde edilen sonuçlar Çizelge 4.7’de verilmiştir.

Çizelge 4.7. HZSM-5'in 350-400°C de 50/50 ve 70/30 E/R (E/R: etanol/reaktant) oranlarında dönüşüm değerleri

	Dönüşüm (%)		
Sıcaklık (°C)	350		400
E/R	50/50	70/30	70/30
Reaktanlar			
Etanol	96	87	87
Formik Asit	63	50	73
HPO	93	93	87
Furfural	25	84	55
Toplam Dönüşüm	79	79	78

Çizelge 4.7’de görüldüğü üzere 350°C’ de E/R oranı 50/50 ve 70/30 olduğunda toplam dönüşüm her iki durum için de %79 olarak bulunmuştur. Hidroksipropanon’un dönüşümü her iki durumda da %93 olarak en yüksek dönüşüme sahiptir. Ancak formik asit ve furfural dönüşümlerinde E/R oranına bağlı olarak farklılıklar gözlenmektedir. Formik asit biyo yağdaki asitleri temsil etmektedir. Biyo-yag içerisinde pH değeri düşük olduğunda yakıtta kararsızlığa ve altyapı malzemelerinde aşındırıcılığa neden olmaktadır. Ancak formik asitin pH değeri yaklaşık 7 civarındadır ve bu değer benzinin pH değerine yakındır. Yüksek lisans tez çalışması kapsamında özel bir yakıt firmasından temin edilen benzinin pH’ı ölçüldüğünde 6,9 olarak bulunmuştur. 350°C’deki reaksiyon sonucu elde edilen yağ fazı için pH ölçüldüğünde 2,2 bulunurken 400°C’de bu değer 2,8 olarak bulunmuştur. Düşük Furfural dönüşümleri pH değerini düşürmektedir. Etanol dönüşümleri incelendiğinde hacmen reaksiyona %70 oranında giren etanol %87 oranında dönüşmüştür. Hacmen %50 oranında giren etanol %96 oranında dönüşmüştür. En büyük fark furfural dönüşümünde gözlemlenmiştir. Reaksiyona sokulan eş reaktan etanol oranı arttıkça aldehit grubunu temsil eden furfuralın dönüşümü ciddi oranda artmıştır (%25’ten %84’e). Biyo-yagın yakıt potansiyelini etkileyen en büyük sorunu yüksek oksijen içeriğidir. Biyo-yagın içerisinde bulunan furfural, halkalı bir bileşiktir. Furan halkasına bağlanan yapısı biyo-yagın oksijen içeriğini arttırmaktadır.

Yüksek lisans tez çalışması kapsamında biyo-yagın yakıt özelliklerini geliştirilmesinde temel çıkış noktası yüksek oksijen içeriğinin giderilmesidir. Bu sebeple düşük furfural dönüşümü bu noktada E/R oranı 50/50 olan reaksiyon şartı için büyük handikap

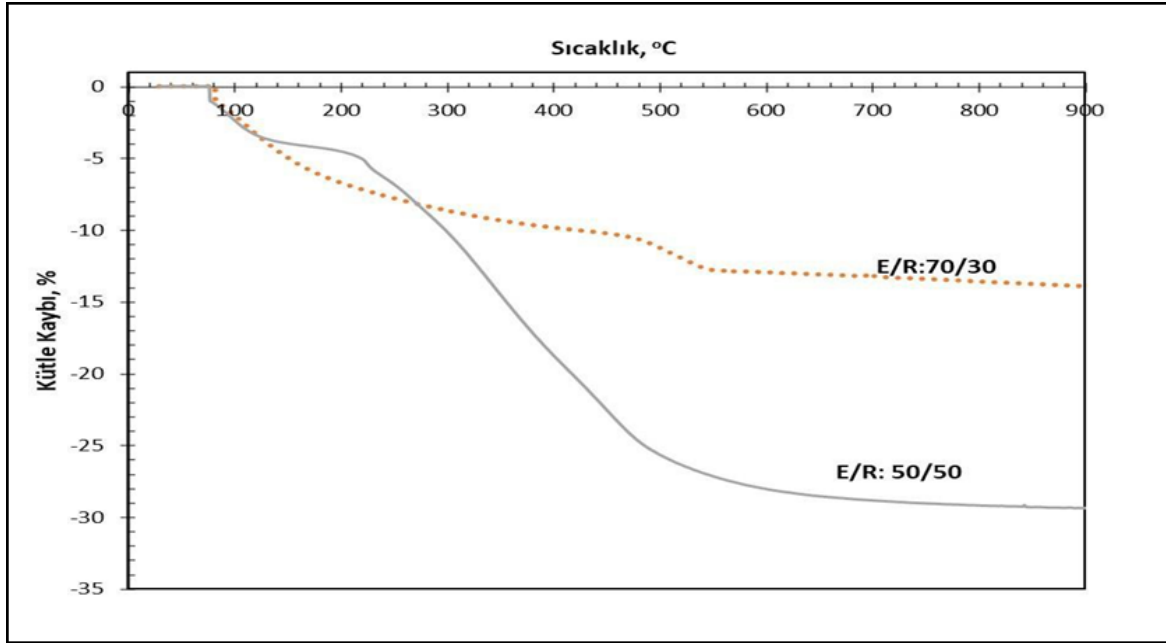
oluşturmaktadır. Çizelge 4.8’de yağ fazının oksijen içeriği ve yağ fazı seçiciliği verilmiştir. Çizelge 4.8’de verilen oksijen içeriği görüldüğü üzere E/R oranı 50/50 olduğu durumda daha yüksektir. Yağ fazı seçiciliği ise E/R oranı 70/30 olduğunda daha yüksek bulunmuştur.

Çizelge 4.8. E/R oranı 50/50 ve 70/30 oksijen içeriği ve yağ fazı seçicilikleri

E/R Hacimsel Oranı	Oksijenli Bileşenlerin Yüzdesi	Yağ Fazı Seçiciliği
70/30	0.09	1.35
50/50	0.16	0.82

Katalitik parçalanma reaksiyonlarının en büyük sorunlarından biri kok oluşumudur. Aktivite test çalışmaları E/R oranı 50/50 ve 70/30 için TGA analizi yapılmıştır. TGA analizinin grafiği Şekil 4.24’te verilmiştir. TGA analizi sonucunda E/R oranı 50/50 olan reaksiyon şartlarında %30 oranında yüksek kok miktarı tespit edilmiştir. E/R oranı 50/50 iken yüksek kok oluşumu, düşük seçicilik ve yüksek oksijen içeriği görülmesi nedeniyle yüksek lisans tez çalışmasının reaksiyonları E/R oranı 70/30 olan besleme şartları ayarlanarak devam etmiştir.

E/R oranı 70/30 olarak alınıp, sıcaklık 350°C’den 400°C’e çıkarıldığında etanol dönüşümü aynı kalırken formik asit dönüşümü %50’den %73’e artmıştır. Ancak HPO ve furfural dönüşümlerinde azalma görülmüştür. Buradaki dönüşümlerin elde edilen yakıt için ne ifade ettiğini daha iyi anlayabilmek için elde edilen su ve yağ fazının içerisinde bulunan hidrokarbon gruplarının analizi PIONA kolonda yapılmıştır. Yağ ve su fazının ürün bileşimi Çizelge 4.9’da verilmiştir.



Şekil 4.24. HZSM-5 katalizörünün reaksiyon sonrası TGA analizi sonucu (350°C E/R:50/50, 70/30)

Çizelge 4.9. E/R oranı 70/30 iken farklı sıcaklıklarda yakıt içerikleri

Sıcaklık (°C)	Bileşen Fazı	n-parafin (%)	İzo-parafin (%)	Olefin (%)	Nafta (%)	Aromatik (%)	Oksijenli Bileşenler (%)	Seçicilik (%)
350	Yağ	0,71	2,55	95,28	0,65	0,72	0,09	1,35
	Su	0,14	3,49	31,11	0,75	0,58	63,93	81,6
400	Yağ	14,53	82,52	2,13	0,34	0,39	0,10	4,54
	Su	0,35	6,30	21,68	0,90	1,15	69,62	54,82

350°C’de gerçekleştirilen reaksiyon çalışmaları sonucunda elde edilen biyo-yakıt içerisinde hacmen %95,28 olefin ve %2,55 izo-parafin bulunmaktadır. Reaksiyon sıcaklığı 400°C’ye arttırıldığında ise %2,13 olefin ve %82,52 oranında izo-parafin içeren yakıt elde edilmiştir. Olefinler, yakıtın aktivitesini ve oktan sayısını artırır. Ancak yüksek olefin yakıtların uçuculuğunu arttırdığı ve yüksek egzoz emisyon değerlerinin görülmesine neden olduğu için EN 228 standardınca ticari benzin içerisinde en fazla hacmen %18 olefin bulunmasına izin verilmektedir. Reaksiyon sıcaklığı 350°C iken elde edilen biyo-yakıt içerisinde olefin oranı izin verilen değer çok üstündedir. Buna karşılık 400°C’de elde edilen yakıt içerisinde olefin oranı %2,13 gibi oldukça düşük bir değer ve EN 228

standartlarının oldukça altındadır. Parafinler ve izo-parafinler ise 5 ile 12 karbon arasında bulunan hidrokarbonlardır ve yakıt içerisinde yüksek olması istenen gruptur. 400°C de yapılan reaksiyonlarda izo-parafin oranı %82,52 iken 350°C’de sadece %2,55’tir. Oksijen içeriği her iki sıcaklık için birbirine yakın iken yağ fazı seçiciliğinde de 400°C’de gerçekleştirilen reaksiyon 3 kattan daha fazla seçicilik göstermiştir (%4,54’e %1,35).

HZSM-5 katalizörü ile gerçekleştirilen çalışmalar sonrasında daha yüksek kalitede biyo-yakıt üretebilmek için reaksiyon sıcaklığının 400°C, E/R oranının ise 70/30 olması gerektiği görülmüştür. Bu aşamadan sonra çalışmalar bu şartlar üzerinden farklı katalizörlerin reaksiyon üzerinde denenmesi ile devam etmiştir.

4.9. Alümina Destekli Katalizörlerin Aktivite Test Çalışmaları

Tez çalışması kapsamında sentezlenen aktif metal içerikli alümina destekli katalizörlerin aktivite test sonuçları bu bölümde verilmiştir. Çalışmalar 400°C’de, etanol/reaktant hacimsel oranı 70/30 olan reaksiyon şartlarında gerçekleştirilmiştir. Alümina destekli katalizörlere nikel, tantal, zirkonyum ve galyum metalleri emdirme yöntemiyle yüklenmiştir. Alümina destek malzemesine kütlece %1,5,10 oranında nikel, tantal ve zirkonyum metali yüklenirken galyum %10 oranında katalizöre yüklenmiştir. Katalizörlerin aktivite test çalışmalarında elde edilen dönüşüm değerleri Çizelge 4.10’da verilmiştir.

Çizelge 4.10. Alümina Destekli Katalizörlerin Dönüşüm Değerleri

Katalizör	Toplam(%)	Furfural(%)	HPO(%)	Formik A.(%)	Etanol(%)
MA	74	45	77	85	86
1Ni@MA	75	97	62	86	79
5Ni@MA	78	77	89	85	83
10Ni@MA	87	97	98	98	82
1Zr@MA	75	86	62	82	79
5Zr@MA	81	76	78	96	84
10Zr@MA	92	95	98	98	89
1Ta@MA	77	92	61	87	81
5Ta@MA	74	98	52	64	81
10Ta@MA	77	71	98	59	52
10Ga@MA	73	67	95	90	67

Katalizörlerin dönüşüm değerleri incelendiğinde metal içeriği arttıkça genel olarak toplam dönüşüm değerinde de artış görülmüştür. Katalizörlerin yüzey asitliğinin yüklenen metal miktarı arttıkça artması dönüşüm değerlerinin artmasındaki önemli nedenlerden biridir. Katalizörlerin DRIFTS analiz sonuçlarına bakıldığında en yüksek Bronsted asit siteleri Galyum içerikli katalizörün yapısında belirlenirken bu sıralama; $Ga > Ta > Zr > Ni$ olarak bulunmuştur. Nikel içerikli katalizörlerde Bronsted asit siteleri görülmemiş, yüksek Lewis asit siteleri belirlenmiştir. Zirkonyum içerikli alümina malzemesi ise hem Lewis hem de Bronsted asit sitelerini içeren orta şiddetli (“mild acidity”) yüzey asitliğine sahip bir katalizördür. Katalizörlerin dönüşüm değerlerine bakıldığında (Çizelge 4.7) en yüksek dönüşüm $10Zr@MA$ katalizörü ile elde edilmiştir. Galyum içerikli katalizör en düşük toplam dönüşüm değerlerine sahiptir ve Furfural dönüşümü %67’dir. Literatür çalışmalarından bildiği üzere aldehit gruplarının zeolit parçalanma reaksiyonundaki dönüşümleri oldukça düşüktür ve kok oluşumuna neden olmaktadır. Çalışmada galyum içerikli katalizörlerin, Furfuralın (aldehit grubu) zeolit parçalanma reaksiyonunda iyi aktivite vermediği söylenebilir. Tantal içerikli katalizörlerle de benzer sonuçlar elde edilmiştir. Çalışmadaki en iyi dönüşüm değerleri zirkonyum katalizörleri ile elde edilirken katalizörün orta şiddetle Lewis ve Bronsted asit sitelerini içermesinin dönüşüm açısından daha iyi olduğu belirlenmiştir. Ayrıca Çizelge 4.11’de bütün katalizörler için üç saatlik aktivite test sonuçları verilirken $10Ni@MA$ katalizörü için bir saatlik sonuç verilmiştir. Bu durum katalizör yüzeyinde biriken koktan kaynaklanmıştır. Kok katalizörlerin gözeneklerini tıkayarak deneysel çalışmalarda basınç düşüşüne neden olmuş ve çalışmaların tamamlanmasını engellemiştir. Nikel, C-C bağlarının kırılmasında yüksek aktivite göstermektedir. Bu nedenle de bu çalışma için hidrokarbonların birleşme reaksiyonu yerine kok oluşum reaksiyonlarında daha yüksek aktivite göstermiştir.

Çalışmada sentezlenen katalizörlerin biyo-yakıt üretim reaksiyonlarından sonra toplanan yağ fazlarının ürün bileşimleri incelenmiştir. Sonuçlar Çizelge 4.11’de verilmiştir. Biyo-yakıtların seçicilikleri incelendiğinde aktif metal ilavesi biyo-yakıt seçiciliğini arttırmıştır. En yüksek seçicilik $10Zr@MA$ katalizörüne aittir. Biyo-yakıtların ürün içerikleri incelendiğinde $10Ta@MA$ katalizörüyle elde edilen yakıtın ürün bileşiminde yüksek oranda oksijenli bileşikler olduğu görülmektedir. $10Ta@MA$ katalizörleri azot adsorpsiyon desorpsiyon analizlerinde en düşük BET yüzey alanına ve ortalama gözenek çapına sahip katalizördür. Bu nedenle de büyük hidrokarbon zincirlerine sahip reaktantların dönüşümü ve ürün seçiciliği $10Ta@MA$ katalizöründe düşüktür.

Çizelge 4.11. Alümina destekli katalizörlerin yağ fazı ürün bileşimleri ve yağ fazı ürün seçicilikleri (Hacmen Yüzdeleri, 400 °C, Etanol/Reaktant Hacimsel Oranı:70/30)

Katalizör	n-Parafin (%)	İzo-parafin (%)	Olefin (%)	Nafta (%)	Aromatik (%)	Oksijenli Bileşenler (%)	Seçicilik (%)
MA	0,17	7,57	90,98	0,54	0,55	0,20	3,80
1Ni@MA	31,23	54,33	12,79	0,85	0,49	0,30	4,12
1Zr@MA	0,03	1,53	9,68	0,43	0,35	87,98	4,35
1Ta@MA	0,05	70,57	7,10	21,18	0,72	0,38	4,06
5Ni@MA	0,08	5,05	90,04	1,71	1,62	1,50	6,94
5Zr@MA	5,23	45,55	38,23	4,78	3,32	2,89	5,77
5Ta@MA	0,13	7,18	87,29	1,63	2,69	1,08	4,58
10Ni@MA	1,15	7,75	82,84	2,50	2,74	3,02	12,67
10Zr@MA	8,24	80,96	3,91	3,99	1,98	0,92	17,22
10Ta@MA	0,76	4,67	12,79	0,81	0,74	80,24	6,68
10Ga@MA	0,92	1,28	60,45	35,92	1,43	-	7,30

Biyo-yagdan biyo-yakıt üretim çalışmalarında yağ fazının yanı sıra gaz fazı ürün dağılımı katalizörün aktivitesi hakkında detaylı bilgiler vermektedir. Gaz kromatografi kullanılarak gerçekleştirilen analizler sonucunda CO_x grupları ve C₁-C₄ hidrokarbonları belirlenmektedir. Çizelge 4.12'ye bakıldığında gaz fazı ürün bileşiminde yüksek miktarda CO_x grupları ile C₂H₄ ve C₄H₁₀ hidrokarbonları görülmektedir. CO_x gruplarının yüksek seçicilikte olması katalizörlerin dekarbonilasyon ve dekarboksilasyon reaksiyonlarında yüksek aktivite verdiğini göstermektedir. 10Zr@MA katalizörünün CO_x gruplarının seçiciliği yaklaşık %32 civarındadır. Bu sonuç zirkonyum içerikli katalizörlerin diğer aktif metallerle göre daha iyi aktivite verdiğini göstermektedir. Tantal içerikli katalizörlerde ise CO_x gruplarının yüzdesi oldukça düşüktür. 1Ta@MA katalizörünün ürün dağılımında CO ve CO₂ görülmezken 10Ta@MA katalizöründe ise CO_x gruplarının yüzdesi yaklaşık %15'tir. Tantal içerikli katalizörlerin yağ fazı analizinde yüksek miktarda (hacmen yaklaşık %80)

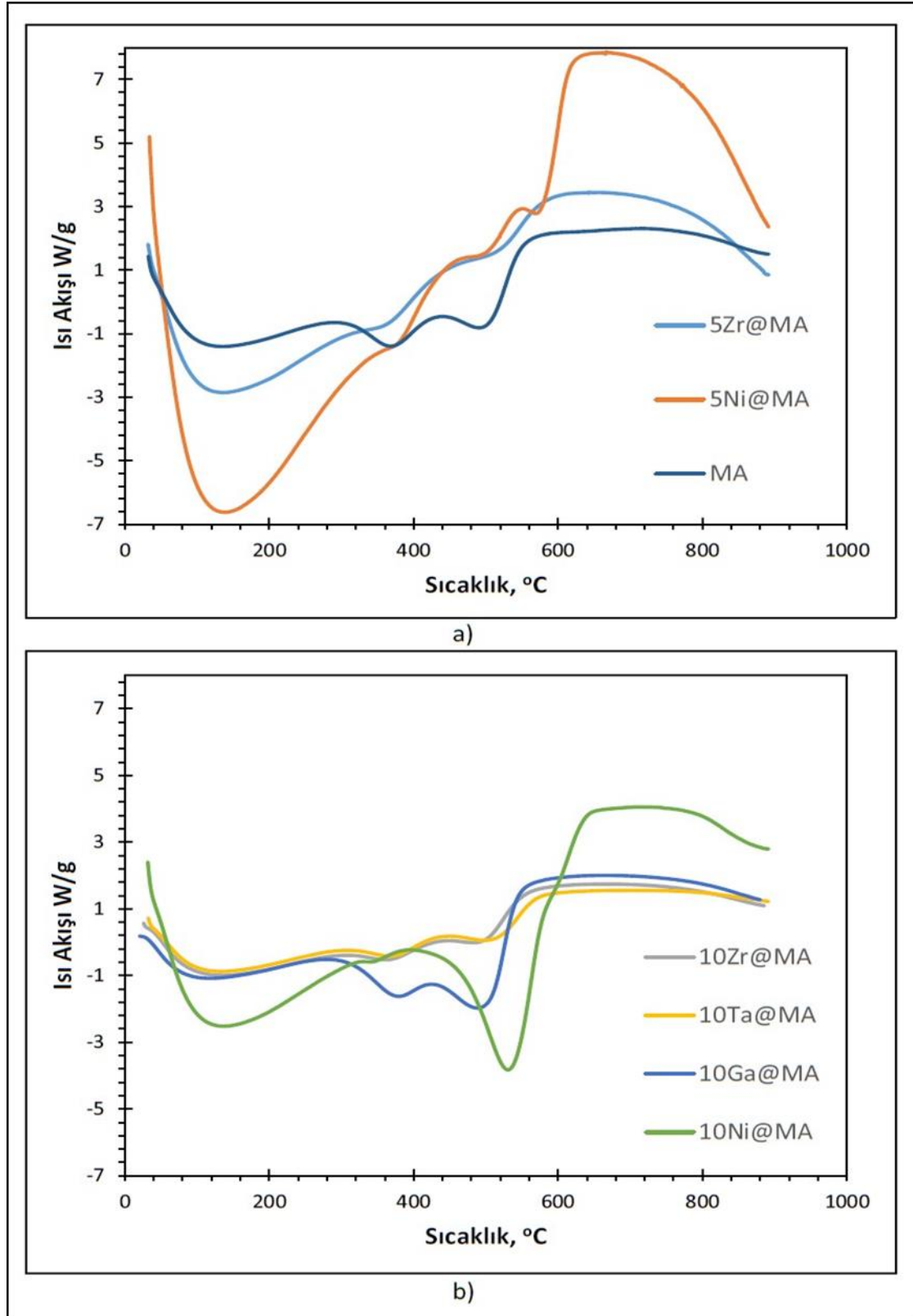
oksijenli grup görülmüştür. Bu sonuç, tantal katalizörünün deoksijenasyon reaksiyonlarındaki düşük aktivite göstermesiyle açıklanmıştır. Aktif metallerin deoksijenasyon reaksiyonlarındaki aktiviteleri sıralanacak olursa; $Zr > Ni > Ga > Ta$ olduğu söylenebilir. Reaksiyon çalışmaları sonucunda yüksek miktarda C_2H_4 (etilen) de oluşmaktadır. Etilen hem etanolün parçalanma reaksiyonu sonucu ana ürün olarak hem de aromatisasyon reaksiyonları sonucu ara ürün olarak oluşmaktadır. Etilen seçiciliğinin fazla olması katalizörlerin aromatisasyon reaksiyonlarında düşük aktivite verdiğini göstermektedir. Ayrıca alkan gruplarından C_4H_{10} , olefinlerin aromatisasyon reaksiyonunda yan ürün olarak oluşmaktadır.

Çizelge 4.12. Alümina destekli katalizörlerin deneysel çalışmaları sonucunda elde edilen gaz fazı ürün seçicilikleri (400°C, 0.5 g katalizör, toplam gaz akış hızı 90 ml/dk)

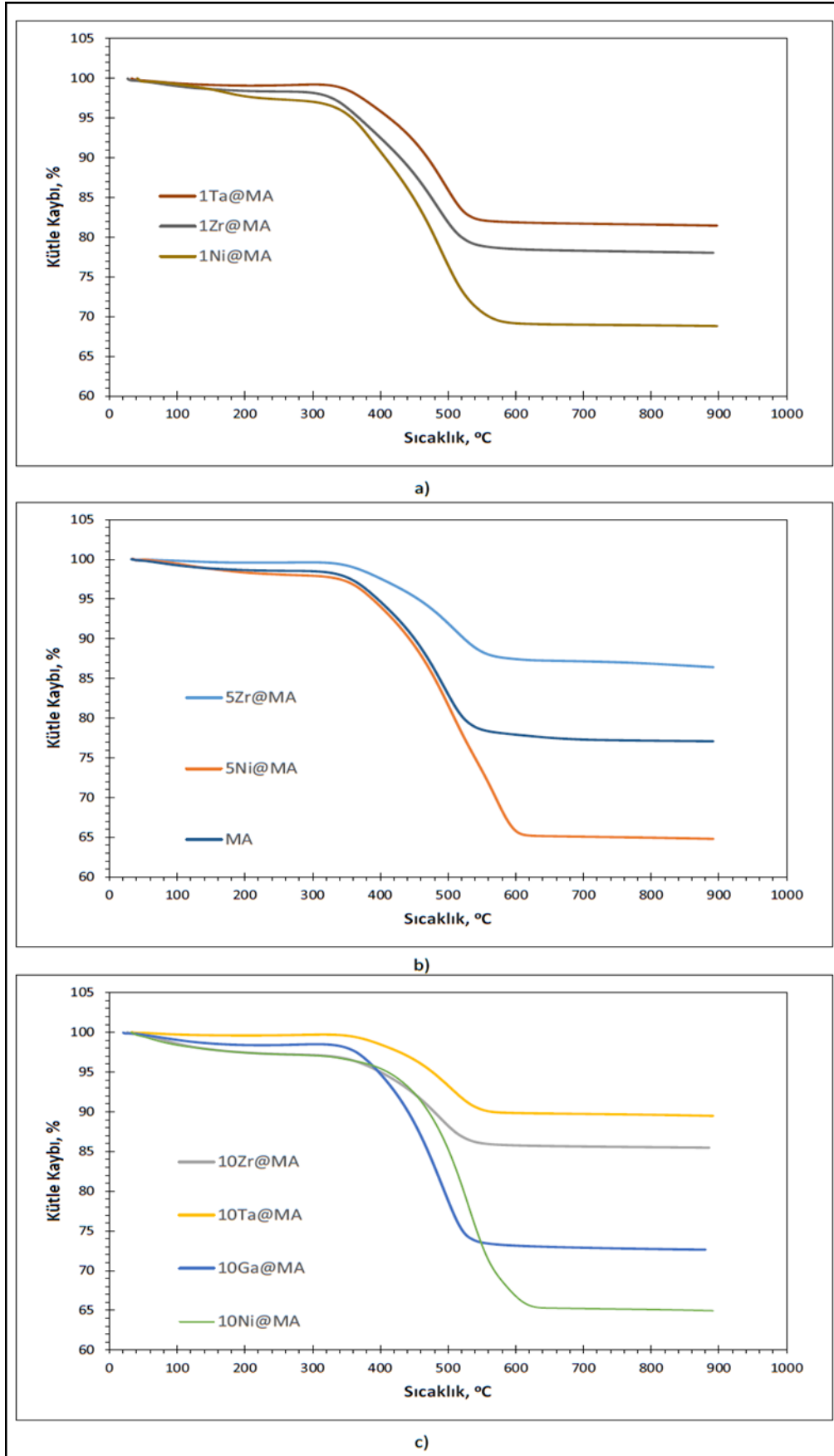
Katalizör	CO (%)	CO ₂ (%)	CH ₄ (%)	C ₂ H ₄ (%)	C ₂ H ₆ (%)	C ₃ H ₆ (%)	C ₃ H ₈ (%)	C ₄ H ₈ (%)	C ₄ H ₁₀ (%)
MA	27,34	0,09	10,54	2,56	0,14	0,27	0,11	7,85	51,12
1Ni@MA	26,49	1,00	27,25	4,67	0,28	0,20	0,31	5,99	33,82
1Zr@MA	25,82	0,09	16,54	5,53	0,22	0,34	0,48	13,71	37,28
1Ta@MA	0,00	0,00	52,38	0,17	0,00	12,05	11,45	15,18	8,77
5Ni@MA	23,43	3,51	19,13	13,80	0,41	0,06	1,81	11,64	26,20
5Zr@MA	26,41	1,5	11,72	8,72	1,5	1,09	1,2	11,58	36,28
5Ta@MA	32,10	0,09	10,96	11,92	0,49	0,52	0,88	8,15	34,89
10Ni@MA	15,84	13,35	16,30	19,78	0,91	1,02	3,35	6,08	23,36
10Zr@MA	31,45	0,17	9,50	6,94	0,51	0,00	0,18	12,10	39,14
10Ta@MA	15,10	0,06	4,50	12,48	0,27	1,23	1,97	7,70	56,68
10Ga@MA	25,14	0,02	7,89	3,22	0,27	0,34	0,35	7,11	55,66

Gerçekleştirilen reaksiyonlar sonucunda katalizörler üzerinde biriken karbon miktarının ve türünün belirlenebilmesi amacıyla kuru hava ortamında TGA-DTA analizleri

gerçekleştirilmiştir. Literatür çalışmaları incelendiğinde 750 °C ve daha yüksek sıcaklıklarda grafit karbon, 450 °C ile 750 °C arasında filament karbon, 450 °C ve daha düşük sıcaklıklarda ise amorf karbon olduğu görülmüştür [69,71] Katalizörlerin reaksiyon sonrası TGA-DTA analiz sonuçları Şekil 4.25 ve Şekil 4.26’da verilmiştir. Şekil 4.26’da 300 °C sıcaklığa kadar olan kütle kayıplarının yapıdaki nem, uçucu maddeler veya katalizörün yapısında adsorplanan karbondioksitin uzaklaşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Şekil 4.25’e bakıldığında 10Ni@ γ -Al₂O₃ katalizörün DTA profilinde 530 °C sıcaklık civarında görülen şiddetli pik tek tip karbon oluştuğunu göstermektedir. Katalizörlerin TGA profillerine bakıldığında 300 °C sıcaklıktan sonra γ -Al₂O₃ katalizörüne kıyasla yapıya Galyum ve Nikel metallerinin ilaveleri ile elde edilen 5Ni@ γ -Al₂O₃, 10Ni@ γ -Al₂O₃ ve 10Ga@ γ -Al₂O₃ katalizörlerinde yüksek kütle kayıpları görülmektedir. Bu metallerin ilaveleri katalizördeki kok oluşumunu arttırmıştır. γ -Al₂O₃ katalizöründeki karbon oluşumu yaklaşık %22,91 iken bu oran 10Ga@ γ -Al₂O₃ katalizöründe yaklaşık % 27,38’ e çıkmıştır. En fazla kok oluşumuna neden olan nikel içerikli katalizörlerde ise 5Ni@ γ -Al₂O₃’te yaklaşık % 35,19 iken 10Ni@ γ -Al₂O₃ katalizöründe yaklaşık %35,04 olarak belirlenmiştir. Literatür araştırmalarından bilindiği üzere yüzey asiditesinin artması ile kok oluşumu artmaktadır, bu katalizörlerdeki karbon birikiminin fazla olması yüzey asiditelerinin yüksekliği ile açıklanabilir. Zirkonyum ve Tantal metal ilaveleri saf γ -Al₂O₃ katalizörüne oranla kok oluşumunu azaltmıştır. En iyi aktiviteyi gösteren 10Ta@ γ -Al₂O₃ katalizöründe yaklaşık kütle kaybı %10,52 olarak belirlenmiştir. Bunun yanında Zr ilaveleri de katalizör yüzeyinde biriken karbon oranını %22,91’den %5 Zr ilavesinde % 13,58’e %10 Zr ilavesinde ise %14,53’e kadar düşürmüştür. Katalizörlerin tamamında 450-750 °C de ve 450 °C’nin altında pikler gözlemlenmiştir bu da katalizörlerde filament ve amorf karbon yapılarının bulunduğunu göstermektedir. 700 °C’nin üzerindeki sıcaklıklarda katalizörlerin tamamında kütle kaybı yaşanmamıştır.



Şekil 4.25. a) Kütlece %5 b) Kütlece %10 metal içeren katalizörlerinin DTA Analizi



Şekil 4.26. a) Kütlece %1 b) Kütlece %5 c) Kütlece %10 metal içelikli katalizörlerinin reaksiyon sonrası TGA analizi

4.10. Silika Mikroküre Katalizörlerin Aktivite Test Çalışmaları

Mikrokapsülleme yöntemiyle hazırlanan 10Zr@SMK, 10Zr-SMK, 5Co-10Zr-SMK, 5Co@10Zr-SMK katalizörlerinin aktivite test çalışmaları yapılmıştır. Zirkonyum ve kobalt içeren silika mikroküre katalizörlerinin biyo-yagdan biyo yakıt üretim reaksiyonlarındaki furfural, HPO, formik asit, etanol ve toplam dönüşüm oranları Çizelge 4.13'te verilmiştir.

Çizelge 4.13. Zr ve Co İçerikli Silika Mikroküre Katalizörlerin Dönüşüm Değerleri

Katalizör	Toplam Dönüşüm (%)	Furfural Dönüşümü (%)	HPO Dönüşümü (%)	Formik Asit Dönüşümü (%)	Etanol Dönüşümü (%)
Silika Mikroküre	86	35	97	89	88
10Zr@SMK	75	38	93	83	69
10Zr-SMK	84	23	99	95	86
5Co-10Zr-SMK	70	30	96	65	73
5Co@10Zr-SMK	89	21	95	93	92

Silika mikroküre katalizörlerin dönüşüm değerleri incelendiğinde toplam dönüşümün %70 ile %90 arasında değiştiği görülmektedir. Reaktant dönüşümü değerleri arasındaki bu farklılık katalizörlerin fiziksel özellikleri ile açıklanabilir. Silika mikroküre katalizörü mezogözenekli bir malzeme iken yapıya eklenen zirkonyum metali ile elde edilen 10Zr-SMK katalizöründe makro gözenekli yapıların da olduğu belirlenmiştir. Kapsüllenen zirkonyum metali yüzey alanı ve gözenek hacmini arttırmıştır. Emdirme yöntemiyle hazırlanan 10Zr@SMK katalizöründe ise gözenekler tıkandığı için daha düşük dönüşüm değerleri elde edilmiştir. Kütlece %5 oranında kobalt ilavesiyle hazırlanan 5Co@10Zr-SMK katalizörünün DRIFTS analizde orta şiddette Lewis ve Bronsted asit siteleri görülmüştür. Bronsted asitliğinin artması daha yüksek reaktan dönüşümünü sağlamıştır.

Silika mikroküre katalizörlerin reaksiyonu sonucunda yağ fazı olmak üzere tek fazda ürün elde edilmiştir. Yağ fazı ürün bileşimleri Çizelge 4.14'te verilmiştir. Silika mikroküre katalizörlerin yağ fazı ürün bileşimleri incelendiğinde yapıya eklenen aktif metallerin seçiciliği arttırdığı görülmüştür. Yağ fazı seçiciliği %50 ile %70 arasında değişirken yağ fazında yüksek oranda İzo-parafin seçiciliği görülmüştür. Biyoyakıtların içerisindeki parafin grupları yakıtın kararlılığını ve oktan sayısını arttırmaktadır. Olefinler ise yakıtın

uçuculuğunu arttırdığı için yakıtta kararsız yapılar oluşturmaktadır. Bu nedenle Euro VI araç emisyon standartları yakıtlar içerisinde olefin gruplarını hacmen %18 ile sınırlandırmıştır. Katalizör yapısındaki yüksek Lewis asit sitelerinin varlığı olefin seçiciliğini arttırmaktadır, Olefin seçiciliği %30,4 ile en fazla 10Zr@SMK katalizöründe elde edilmiştir. Piridin absorplanmış numunelerin FTIR analizine göre SMK ve 10Zr@SMK katalizörlerinde yüksek Lewis asit bölgeleri görülürken, 10Zr-SMK katalizöründe orta şiddette Lewis ve Lewis + Bronsted asit bölgeleri tespit edilmiştir. Bu nedenle 10Zr-SMK katalizörü aktivite test çalışmalarında en yüksek parafin ve biyo-yakıt seçiciliği elde edilmiştir. En fazla oksijen içeriği %88 oranıyla kapsülleme yöntemiyle hazırlanan 5Co-10Zr-SMK katalizöründe tespit edilmiştir. Biyo-yakıt içeriği incelendiğinde bu yüksek oksijen içeriğinin kaynağını etanolün oluşturduğu görülmüştür. Ayrıca 5Co-10Zr-SMK katalizörünün yapısındaki bozulmalar nedeniyle reaktant dönüşümleri de diğer katalizörlere göre daha düşüktür. 5Co-10Zr-SMK katalizörü biyo-yagdan biyo-yakıt üretim reaksiyonlarında en düşük aktiviteyi gösteren katalizördür.

Çizelge 4.14. Silika Mikroküre Katalizörlerinin Yağ Fazı Ürün Bileşimleri

Katalizör	n-Parafin (%)	İzo-parafin (%)	Olefin (%)	Nafta (%)	Aromatikler (%)	Oksijenli Bileşenler (%)	Seçicilik (%)
SMK	2,07	69,50	17,63	0,23	0,55	10,01	60,20
10Zr@SMK	15,21	40,57	30,40	2,32	0,13	11,37	49,60
10Zr-SMK	0,01	77,56	16,31	0,50	0,24	5,04	70,52
5Co-10Zr-SMK	0,01	9,90	0,88	0,15	0,26	88,12	65,46
5Co@10Zr-SMK	2,04	69,17	22,70	0,28	0,17	15,05	65,40

Silika mikroküre katalizörlerinin gaz fazı ürün dağılımı Çizelge 4.15'te verilmiştir. Gaz fazı ürün dağılımında CO_x gruplarında görülen yüksek seçicilik katalizörlerin dekarbonilasyon ve dekarboksilasyon reaksiyonlarında yüksek aktivite sergilediğini göstermektedir. Silika mikroküre katalizörlerin gaz fazı ürün dağılımlarında CO_x gruplarının seçiciliği oldukça düşüktür. En yüksek CO seçiciliği 10Zr-SMK katalizöründe

%6 olarak bulunmuştur. Çizelge 4.14'te oksijenli bileşenlerinin yüzdeleri %0 ile %15 arasında değişirken, 5Co-10Zr-SMK katalizörüyle elde edilen biyo-yakıtın oksijen içeriği

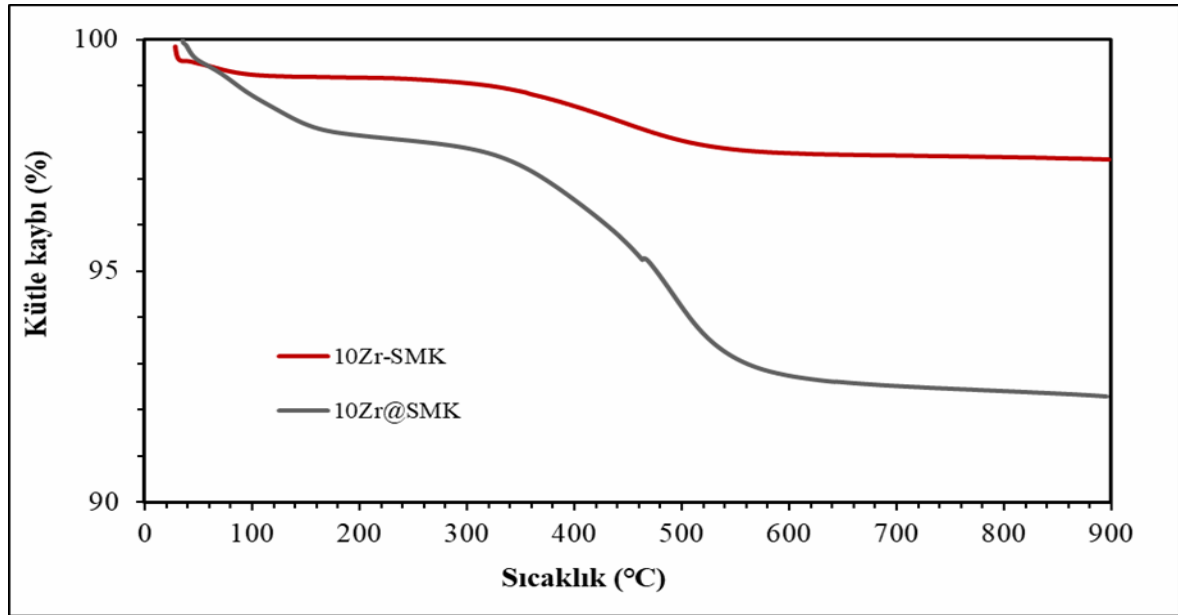
%88'dir.

Çizelge 4.15. Silika Mikroküre Katalizörlerinin Gaz Fazı Ürün Dağılımı

Katalizör	CO (%)	CO ₂ (%)	CH ₄ (%)	C ₂ H ₄ (%)	C ₂ H ₆ (%)	C ₃ H ₆ (%)	C ₃ H ₈ (%)	C ₄ H ₈ (%)	C ₄ H ₁₀ (%)
Silika Mikroküre	1,69	0,14	18,33	0,12	0,00	0,27	0,00	24,52	54,93
10Zr@SMK	3,53	0,08	34,56	0,20	0,05	1,36	0,00	0,60	59,62
10Zr-SMK	6,00	0,02	4,06	0,23	0,04	0,14	0,89	33,84	54,77
5Co-10Zr-SMK	3,52	0,04	26,50	0,53	0,00	1,10	0,00	1,09	67,22
5Co@10Zr-SMK	1,91	0,31	18,79	0,12	0,02	0,36	0,43	33,36	44,69

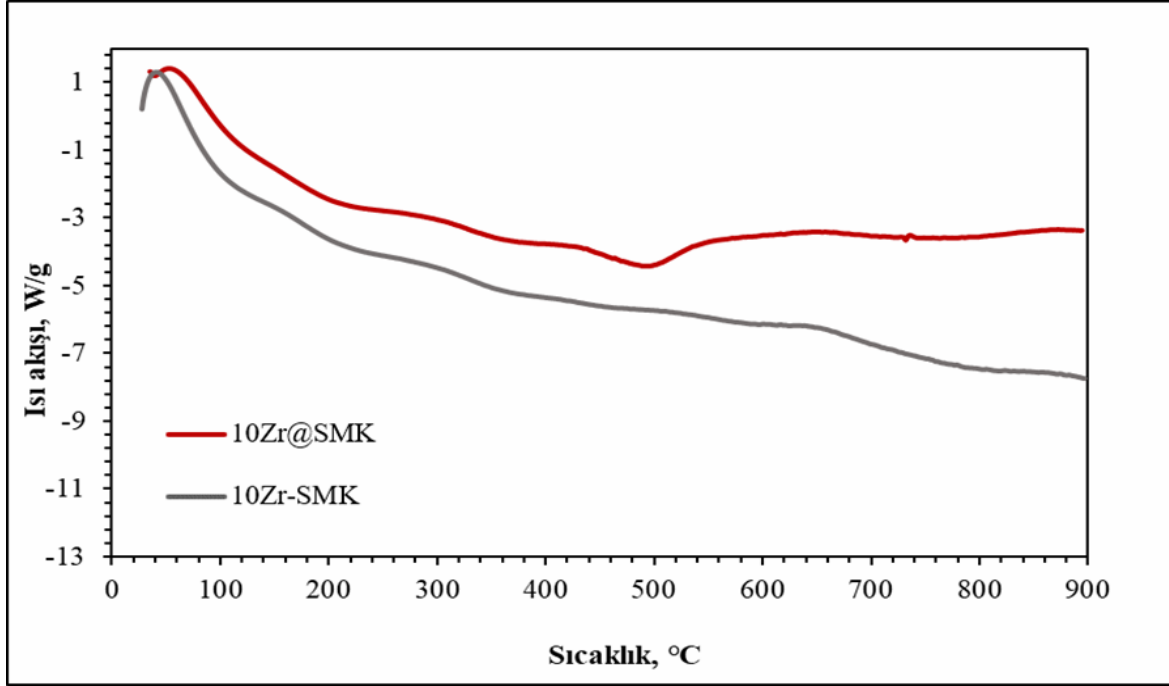
Reaksiyon çalışmaları sonrasında katalizörlerin yüzeyinde oluşan karbon miktarının belirlenmesi için termogravimetrik analiz (TGA) yapılmıştır. Katalizörlerin TGA-DTA analizleri, 25–900 °C sıcaklık aralığında, 10 °C/dakika ısıtma hızında, kuru hava ortamında yapılmıştır. TGA analizinde katalizörün yüzeyinde biriken kok hava ortamında oksijen ile yakılarak kütle kaybına neden olmaktadır. Meydana gelen kütle kaybı ile katalizörün yapısında yer alan kok miktarı bulunabilmektedir. 400 °C'de gerçekleştirilen 3 saatlik aktivite testlerinden sonra katalizörlerin TGA profilleri Şekil 4.27'de verilmiştir. Katalizörlerin yüzeyinde biriken kokun çeşidinin de belirlenmesi için DTA analizi gerçekleştirilmiştir. DTA analizlerinde amorf karbonun 500 °C'nin altında, filament karbonun 500-750 °C'de ve 750 °C'nin üzerindeki değerlerde grafit karbonun yanması beklenmektedir [101]. DTA sonuçları ise Şekil 4.28'de verilmiştir. Katalizörlerin aktivite çalışmalarında boudouard ($2\text{CO} \leftrightarrow \text{C} + \text{CO}_2$) ve metan parçalanma metanın parçalanması ($\text{CH}_4 \leftrightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$) gibi katalizör aktivitesini düşüren yan reaksiyonlar oluşabilmektedir. Kok

oluşumuna neden olan bu reaksiyonlar, katalizörün aktif bölgelerini tıkayarak katalizörün deaktivasyonuna neden olabilmektedir. Boudouard yan reaksiyonu ekzotermik karakterli bir reaksiyon olup termodinamik olarak düşük sıcaklıklarda daha aktifken, metan parçalanma reaksiyonu yüksek sıcaklıklarda önem kazanmaktadır. TGA analizinde 200 °C sıcaklığa kadar gerçekleşen kütle kayıplarının; yapıdaki suyun, kolay oksitlenebilen karbon türlerinin veya katalizör yüzeyine adsorplanmış CO₂'in uzaklaşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. TGA profilinde, 400 °C sıcaklıktan itibaren başlayan kütle kayıplarının esas olarak reaksiyon esnasında katalizör yüzeyinde biriken karbon türlerinin uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. 400-800 °C sıcaklık aralığında reaksiyon sonrası katalizörlerin TGA sonuçlarında önemli kütle kaybı gözlemlenmiştir. Şekil 4.27'de emdirme ve kapsülleme yöntemiyle hazırlanan kütlece %10 Zr içerikli silika mikroküre katalizörlerin reaksiyon sonrası TGA profilleri verilmiştir. 10Zr@SMK katalizöründe % 4,25 ve 10Zr- SMK kapsülleme katalizörlerde % 1,15 olmak üzere oldukça düşük kok oluşumları gözlenmiştir.



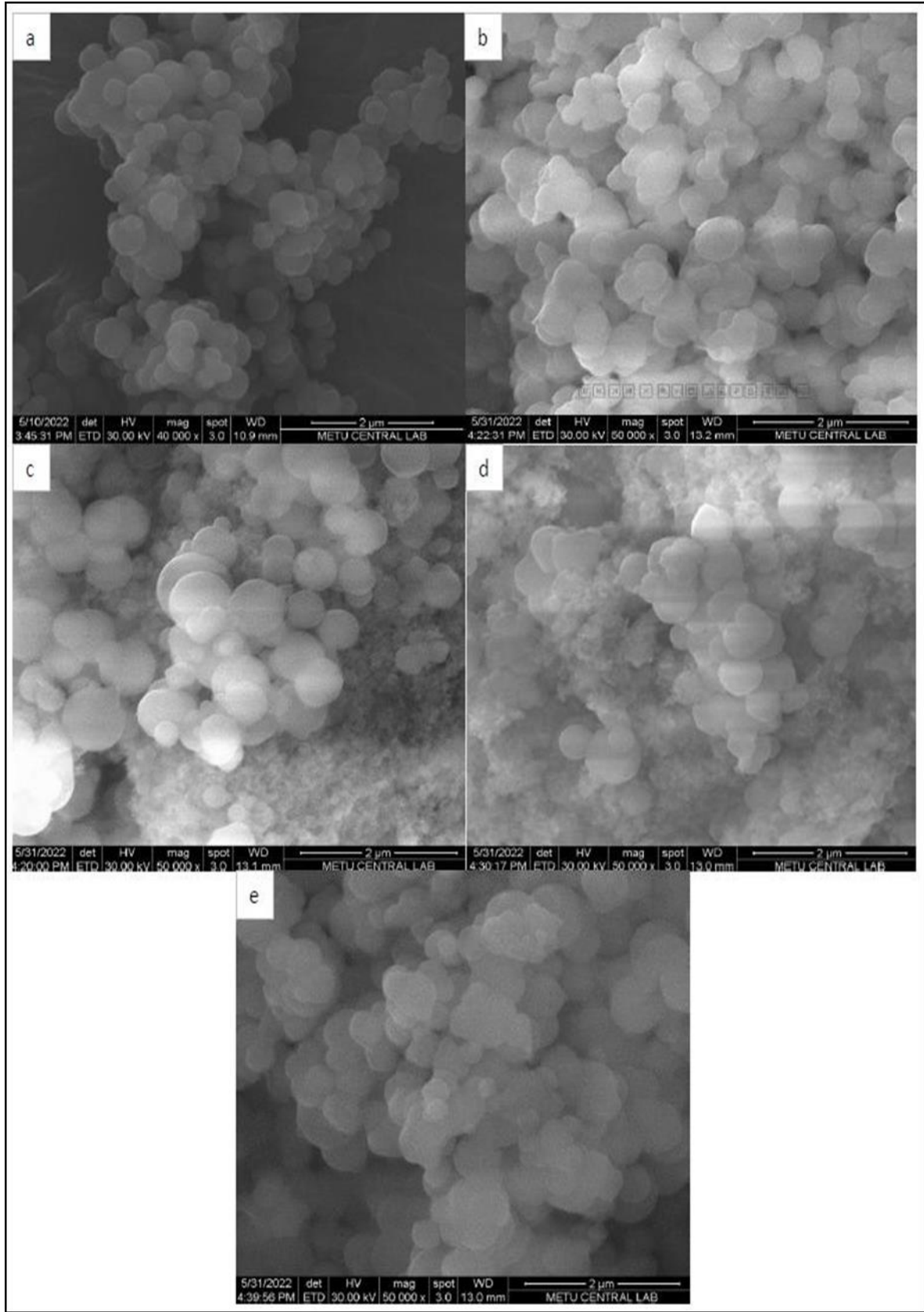
Şekil 4.27. Kütlece %10 Zr emdirilmiş ve kapsüllemiş silika mikroküre katalizörlerinin reaksiyon sonrası TGA sonuçları

Şekil 4.28'de yer alan DTA sonuçları incelendiğinde karbondan kaynaklanan pikler 400 ile 600°C aralığında gözlenmiştir. 500 °C'den düşük sıcaklıklarda görülen karbon piklerinin amorf karbona ait iken ve 500-750°C aralığında yapıdan filament tipi karbonun uzaklaştığı belirlenmiştir [101]. DTA analizi sonucuna göre 10Zr@SMK katalizörünün yüzeyinde az miktarda filament karbonun oluştuğu anlaşılmıştır.



Şekil 4.28. Kütlece %10 Zr emdirilmiş ve kapsüllenmiş silika mikroküre katalizörlerinin reaksiyon sonrası DTA sonuçları

Silika mikroküre katalizörlerinin reaksiyon öncesi ve sonrası SEM analizi görüntüleri karşılaştırılmıştır. Silika mikroküre katalizörlerinin SEM görüntüleri Resim 4.5'te verilmiştir. Üç saat süren reaksiyonun sonunda TGA-DTA analizine göre mikroküre katalizörlerin yüzeyinde az miktarda filament karbon oluştuğu belirlenmiştir. SEM analizi sonucunda mikroküre katalizörlerin yüzeyinde biriken karbon yapıları görülememiştir. Bu sonuç katalizörlerin kok miktarının oldukça az olmasıyla açıklanabilir. SEM analizleri sonucunda mikroküre katalizörlerin reaksiyon sonrasında yapılarını korudukları söylenebilir.



Resim 4.5. SMK Katalizörünün Reaksiyon a) Öncesi ve b) Sonrası c) 10Zr@SMK d) 10Zr-SMK e) 5Co@10Zr-SMK katalizörlerinin Reaksiyon Sonrası SEM Analizi

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Yüksek lisans tez çalışmasının amacı biyo-yagdan biyo-yakıt üretimi çalışmalarında uzun süre kararlı aktivite gösteren, yüksek seçicilik ile dönüşüm veren ve reaksiyon sonrası düşük kok içeriğine sahip katalizörlerin sentezi ve model biyoyagdan biyoyakıt sentezidir. Optimum reaksiyon koşullarının belirlenebilmesi için öncelikle ticari HZSM-5 katalizörü ile çalışmalar yapılmış daha sonra mezogözenekli gama alümina katalizörünün yapısına nikel, tantal, zirkonyum ve galyum gibi metaller emdirilmesiyle elde edilen monometalik katalizörler ile reaksiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu katalizörlerin yanı sıra tez kapsamında emdirme ve mikrokapsülleme yöntemleriyle zirkonyum ve kobalt içerikli silika mikroküre katalizörleri hazırlanmıştır. Katalizörlerin fiziksel ve yapısal özelliklerini belirleyebilmek için reaksiyon öncesinde N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon, SEM-EDS, XRD, XANES ve Piridin Adsorplanmış numunelerin FTIR analizleri, reaksiyon sonrasında da XRD, SEM-EDS ve TGA-DTA analizleri gerçekleştirilmiştir. Etanol/reaktan oranının (50/50 ve 70/30) ve (350-400°C) reaksiyon sıcaklığının dönüşüme ve yağ fazı seçiciliğine etkisi incelenmiştir. Reaksiyon koşulları belirlendikten sonra aktif metal içerikli alümina ve silika mikroküre katalizörleri ile biyoyakıt eldesi gerçekleştirilmiştir.

Gerçekleştirilen çalışmalardan elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

- Hidrotermal EISA yöntemi ile sentezlenen mezogözenekli gama alümina destek malzemesinin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizi sonucunda Tip-IV izotermi ile uyumlu olarak mezogözenekli yapıda olduğu görülmüştür.
- Mezogözenekli alümina katalizörünün piridin adsorplanmış FT-IR analizinde 1446 ve 1595 cm⁻¹ dalga sayılarında Lewis asit bölgelerini, 1490 cm⁻¹ dalga sayısında hem Lewis hem de Bronsted asit bölgelerini temsil eden pikler elde edilmiştir.
- XRD analizi sonucunda aktif metallerin alümina destek malzemesine başarıyla yüklendiği belirlenmiştir. Bu sonuç FTIR analiziyle de desteklenmiştir. Katalizörlerin FTIR analizi sonucunda Al-OH, Al-O, Al-O-Al ve O=C=O yapılarına ait pikler görülmüştür.
- Kütlece %1,5 ve 10 oranında Ni, Ta, Zr içeren monometalik gama alümina destekli katalizörlerin N₂ adsorpsiyon desorpsiyon izotermi IUPAC sınıflandırmasına göre Tip IV izotermi ile uyumludur ve mezogözenekli yapıları temsil etmektedir.
- Sentezlenen silika mikroküre katalizörlerin SEM analizi sonucunda mikroküre yapıların

başarılı bir şekilde sentezlendiği görülmüştür. X-ışını kırınım desenleri literatürle uyumludur.

- Zirkonyum ve kobalt içerikli silika mikroküre katalizörlerinin SEM, FTIR ve XRD analiz sonuçlarının değerlendirilmesiyle başarılı bir şekilde sentezlendiği görülmüştür. Mikrokapsülleme yöntemiyle gerçekleştirilen metal ilavelerinin ICP- MS analizi sonucunda istenilen miktarlarda oranlarda olduğu görülmüştür.
- Ticari HZSM-5 katalizörüyle gerçekleştirilen çalışmalarda 350°C ve 400°C sıcaklıklarda reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. 400°C de gerçekleştirilen çalışmalarda yakıt içeriğinde bulunması istenen izo-parafinin seçiciliği %2,55'ten %82,52'ye kadar yükselmiştir.
- Etanol/Reaktant hacimsel oranı 50/50 ve 70/30 alınarak gerçekleştirilen çalışmalarda E/R oranı 50/50 iken biyo-yakıt seçiciliği düşük ve kok miktarı fazladır. Bu nedenle optimum reaksiyon koşulları E/R oranı 70/30 ve reaksiyon sıcaklığı 400°C olarak belirlenmiştir.
- Mezogözenekli gama alümina destekli katalizörler içerisinde en yüksek dönüşüm %92 oranıyla 10Zr@ γ -Al₂O₃ katalizöründe iken 10Ga@ γ -Al₂O₃ katalizörü ise %73 oranıyla en düşük toplam dönüşüm değerlerine sahiptir.
- Yapısında orta şiddette hem Lewis hem de Bronsted asit siteleri içeren 10Zr@ γ - Al₂O₃ katalizörü en yüksek izo-parafin seçiciliğine (%80,96) sahiptir. 10Zr@ γ -Al₂O₃ katalizörüne ait CO_x gruplarının seçiciliği yaklaşık olarak %32 civarındadır. Zirkonyum içerikli katalizörlerin deoksijenasyon reaksiyonlarında diğer aktif metallere göre çok daha iyi aktivite verdiği görülmüştür.
- γ -Al₂O₃ katalizörüne kıyasla (%22,91) yapıya galyum (10Ga@ γ -Al₂O₃ için %27,38) ve Nikel (10Ni@ γ -Al₂O₃ için %35,04) için metallerinin ilaveleri katalizörlerdeki kok oluşumunu arttırırken, Zirkonyum (10Zr@ γ -Al₂O₃ için %14,53) ve Tantal (10Ta@ γ -Al₂O₃ için %10,52) metal ilaveleri saf γ -Al₂O₃ katalizörüne oranla kok oluşumunu azaltmıştır.
- Silika mikroküre katalizörlerde kapsüllenen zirkonyum metali yüzey alanı ve gözenek hacmini arttırmıştır. Emdirme yöntemiyle hazırlanan 10Zr@SMK katalizöründe ise gözenekler tıkanıdığı için daha düşük dönüşüm değerleri elde edilmiştir.
- 10Zr@SMK emdirme katalizöründe %4,25 ve 10Zr-SMK kapsülleme katalizörlerde %1,15 olmak üzere oldukça düşük kok oluşumları gözlenmiştir.

Öneriler;

- Yakıt özellikleri oldukça iyi olan biyo-yakıt eldesi gelecek için umut vermektedir.
- Bu tez çalışması kapsamında elde edilen bilgile ışığında bimetalik ve trimetalik katalizörler ile daha yüksek performans sergileyebilecek Bronsted asitliği daha baskın olan katalizörler sentezlenerek daha yüksek seçicilik ve dönüşüm elde edilebilir.
- Hidrotermal EISA yöntemiyle sentezlenen mezogözenekli gama alümina katalizörleri solvotermal EISA yöntemiyle sentezlenerek gama alümina katalizöründe daha yüksek yüzey alanı, gözenek çapı elde edilebilir. Yüksek gözenek çapı sayesinde biyo-yakıt verimi ve ürün seçiciliği artabilir.
- Tez çalışması kapsamında reaksiyonlar atmosferik koşullarda gerçekleştirilmiştir. Daha yüksek basınçlarda reaksiyon performansının daha iyi olacağı öngörülmektedir.

KAYNAKLAR

1. Wang, S., Chen, J., Cai, Q., Zhang, F., Wang, Y., Ru, B., and Wang, Q. (2016). The effect of mild hydrogenation on the catalytic cracking of bio-oil for aromatic hydrocarbon production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(37), 16385-16393.
2. Sun, T., Lei, T., Li, Z., Yang, Y., Yang, S., Liu, P., Li, Y., Wang, X., and Zhang, M. (2023). Effects of reaction temperature and molecular sieve catalyst on the distribution of pyrolysis products of biomass components. *Industrial Crops and Products*, 191, 116012.
3. Kapluhan, E. (2014). Enerji coğrafyası açısından bir inceleme: Biyokütle enerjisinin dünyadaki ve Türkiye'deki kullanım durumu. *Marmara Coğrafya Dergisi*, 30, 97-125.
4. Demirbas, A., Balubaid, M. A., Basahel, A. M., Ahmad, W., and Sheikh, M. H. (2015). Octane rating of gasoline and octane booster additives. *Petroleum Science and Technology*, 33(11), 1190-1197.
5. Mohan, D., Sarswat, A., Ok, Y. S., and Pittman Jr, C. U. (2014). Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent—a critical review. *Bioresource Technology*, 160, 191-202.
6. Angın, D. (2013). Effect of pyrolysis temperature and heating rate on biochar obtained from pyrolysis of safflower seed press cake. *Bioresource Technology*, 128, 593-597.
7. Li, J., Dai, J., Liu, G., Zhang, H., Gao, Z., Fu, J., He, Y., and Huang, Y. (2016). Biochar from microwave pyrolysis of biomass: A review. *Biomass and Bioenergy*, 94, 228-244.
8. Agnihotri, N., and Mondal, M. K. (2022). Catalytic pyrolysis for upgrading of biooil obtained from biomass. *Biofuels and Bioenergy*, 495-509.
9. Nachenius, R. W., Ronsse, F., Venderbosch, R. H., and Prins, W. (2013). Biomass pyrolysis. *Advances in Chemical Engineering*, 42, 75-139.
10. Vanderbosch, R. H., Ardiyanti, A. R., Wildschut, J., Oasmaa, A., and Heres, H. J. (2010). Stabilization of biomass-derived pyrolysis oils. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 85(5), 674-686.
11. Kim, K. H., Kim, T. S., Lee, S. M., Choi, D., Yeo, H., Choi, I. G., and Choi, J. W. (2013). Comparison of physicochemical features of biooils and biochars produced from various woody biomasses by fast pyrolysis. *Renewable Energy*, 50, 188-195.
12. Qiang, L., Wen-Zhi, L., and Xi-Feng, Z. (2009). Overview of fuel properties of biomass fast pyrolysis oils. *Energy Conversion and Management*, 50(5), 1376-1383.
13. Zhang, Q., Chang, J., Wang, T., and Xu, Y. (2007). Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research. *Energy Conversion and Management*, 48(1), 87-92.

14. Lyu, G., Wu, S., and Zhang, H. (2015). Estimation and comparison of bio-oil components from different pyrolysis conditions. *Frontiers in Energy Research*, 3(28), 1-11.
15. Chaihad, N., Karnjanakom, S., Abudula, A., and Guan, G. (2022). Zeolite-based cracking catalysts for bio-oil upgrading: A critical review. *Resources Chemicals and Materials*, 1(2), 167-183.
16. Qiang, L., Zhi, w. L., and Feng, X. Z. (2009). Overview of fuel properties of biomass fast pyrolysis oils. *Energy Conversion and Management*, 50(5), 1376-1383.
17. Mortensen, P. M., Grunwaldt, J. M., Jensen, P. A., Knudsen, K. G., and Jensen, A. D. (2011). A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels. *Applied Catalysis A: General*, 407(1-2), 1-19.
18. Ma, Y., Wang, C., Diao, R., and Zhu, X. (2022). Coupling effect of pyrolysis temperature and condensing temperature on the enrichment of high value-added phenolic compounds in bio-oil from pyrolysis of crop straw. *Fuel Processing Technology*, 238, 107532.
19. Arun, J., Raghu, R., Hanif, S. M., Thilak, P. G., Sridhar, D., Nirmala, N., Dawn, S. S., Sivaramakrishnan, R., Chi, N. T. L., and Pugazhendhi, A. (2022). A comparative review on photo and mixotrophic mode of algae cultivation: Thermochemical processing of biomass, necessity of bio-oil upgrading, challenges and future roadmaps. *Applied Energy*, 328, 119808.
20. Kong, X., Liu, C., Wang, X., Fan, Y., Xu, W., and Xiao, R. (2022). Production of oxygen-containing fuels via supercritical methanol hydrodeoxygenation of lignin bio-oil over Cu/CuZnAlO_x catalyst. *Applied Energy*, 316, 119129.
21. Bakhtyari, A., Makarem, M. A., and Rahimpour, M. R. (2017). Light olefins/bio-gasoline production from biomass. In A. Bakhtyari, M. A. Makarem and M. R. Rahimpour (Eds.), *Bioenergy systems for the future*. Shiraz: Shiraz University, 87-148.
22. Komandur, J., and Mohanty, K. (2022). Fast pyrolysis of biomass and hydrodeoxygenation of bio-oil for the sustainable production of hydrocarbon biofuels. In J. Komandur and K. Mohanty (Eds.), *Hydrocarbon biorefinery*. Tripura: Elsevier, 47-76.
23. K.Gollakota, A. R., Reddy, M., Subramanyam, M. D., and Kishore, N. (2016). A review on the upgradation techniques of pyrolysis oil. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 58, 1543-1568.
24. Zhao, C., Hong, C., Hu, J., Xing, Y., Ling, W., Zhang, B., Wang, Y., and Feng, L. (2023). Upgrading technologies and catalytic mechanisms for heteroatomic compounds from bio-oil – A review. *Fuel*, 333, 126388.
25. Wang, S., Cai, Q., Wang, X., Guo, Z., and Luo, Z. (2013). Bio-gasoline production from co-cracking of hydroxypropanone and ethanol. *Fuel Processing Technology*, 111, 86-93.

26. Özay, Y., Ateş, H., and Taner, F. (2016). *Biyokütle dönüşüm süreçleri*. Mersin: Mersin Üniversitesi, 1042-1051.
27. Vijay, V., Kapoor, R., Singh, P., Hiloidhari, M., and Ghosh, P. (2022). Sustainable utilization of biomass resources for decentralized energy generation and climate change mitigation: A regional case study in India. *Environmental Research*, 212, 113257.
28. Turk, M. F., Epova, E. N., Poscic, F., Nasr, E., Barre, J., Donard, O. F., and Zuliani, T. (2022). Determination of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopic ratio in olive oil and pomace using multicollector-ICPMS: Analysis of pomace residues as a simpler approach for determination of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio in olive oil with low Sr content. *Journal of Food Composition and Analysis*, 112, 104675.
29. Akbay, K. C. (2014). *Çekirdeksiz Kuru Zeytin Posasının Yem Değerinin Klasik Sindirim Denemesi Yöntemi (In Vivo) ile Belirlenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa, 1-2.
30. Ruiz-Mendez, M. V., Marquez-Ruiz, G., Holgado, F., and Valesco, J. (2021). Stability of bioactive compounds in olive-pomace oil at frying temperature and incorporation into fried foods. *Foods*, 10(12), 2906.
31. Hacıbektaşoğlu, Ş. (2014). *Investigation of Bio-Oil Composition Produced from Olive Pomace Catalytic Pyrolysis*. Yüksek Lisans Tezi, Yalova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yalova, 70-72.
32. Stuart, P. R., and El-Halwagi, M. M. (2012). Integrated biorefineries: *Design, analysis, and optimization*. Boca Raton: CRC Press, 213-241
33. Vitolo, S., Petarca, L., and Bresci, B. (1999). Treatment of olive oil industry wastes. *Bioresource Technology*, 67(2), 129-137.
34. Wang, Z. C., Duo, J., Shan, Y. Q., Yin, L. X., and Duan, P. G. (2022). Hydro-upgrading of bio-oils derived from pyrolysis of biomass with different H/Ceff ratios in tetralin over Pt/C and Ru/C. *International Journal of Hydrogen Energy*, 48(19), 9835-10136.
35. Zhang, H., Cheng, Y. T., Vispute, T. P., Xiao, R., and Huber, G. W. (2011). Catalytic conversion of biomass-derived feedstocks into olefins and aromatics with ZSM-5: the hydrogen to carbon effective ratio. *Energy & Environmental Science*, 4(6), 2297-2307.
36. Mentzel, U. V., and Holm, M. S. (2011). Utilization of biomass: Conversion of model compounds to hydrocarbons over zeolite H-ZSM-5. *Applied Catalysis A: General*, 396(1-2), 59-67.
37. Ma, W., Lü, B., Ji, X., Yan, B., Cheng, Z., and Chen, G. (2017). Catalytic co-cracking of distilled bio-oil and ethanol over Ni-ZSM-5/MCM-41 in a fixed-bed. *Biomass and Bioenergy*, 102, 31-36.
38. Gayubo, A. G., Valle, B., Aguayo, A. T., Olazar, M., and Bilbao, J. (2009). Attenuation of catalyst deactivation by cofeeding methanol for enhancing the valorisation of crude bio-oil. *Energy Fuels*, 23(8), 4129-4136.

39. Ning, L., Liao, S., Cui, H., Yu, L., and Tong, X. (2017). Selective conversion of renewable furfural with ethanol to produce furan-2-acrolein mediated by Pt@MOF-5. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6(1), 135-142.
40. Wang, S., Cai, Q., Guo, Z., Wang, Z., and Wang, X. (2012). Renewable gasoline produced by co-cracking of methanol and ketones in bio-oil. *BioResources*, 7(4), 5019-5031.
41. Wang, S., Wang, Y., Cai, Q., and Guo, Z. (2014). Production of Bio-gasoline by Co-cracking of Acetic Acid in Bio-oil and Ethanol. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 22(1), 98–103.
42. Wang, X., Pan, D., Guo, M., He, M., Niu, P., and Li, R. (2013). Facile synthesis of highly ordered mesoporous alumina with high thermal and hydrothermal stability using zirconia as promoter. *Materials Letters*, 97, 27-30.
43. Graça, I., Ribeiro, F. R., Cerqueira, H. S., Lam, Y. L., and de Almeida, M. B. (2009). Catalytic cracking of mixtures of model bio-oil compounds and gasoil. *Applied Catalysis B: Environmental*, 90(3-4), 556-563.
44. Wang, S., Cai, Q., Chen, J., Zhang, L., Zhu, L., and Luo, Z. (2015). Co-cracking of bio-oil model compound mixtures and ethanol over different metal oxide-modified HZSM-5 catalysts. *Fuel*, 10, 534-543.
45. Gayubo, A. G., Aguayo, A. T., Atutxa, A., Aguado, R., and Bilbao, J. (2004). Transformation of oxygenate components of biomass pyrolysis oil on a HZSM-5 zeolite. I. Alcohols and phenols. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43(11), 2610-2618.
46. Ramezani, T., Sadrameli, S. M., Bayat, A., and Dehaghani, A. S. (2022). Bio-gasoline and bio-naphtha production from catalytic cracking of linseed oil methyl ester over iron- and zinc-modified HZSM-5 and γ -Al₂O₃ catalysts in a fixed double-beds reactor. *Fuel Processing Technology*, 238, 107514.
47. Papageridis, K. N., Charisiou, N. D., Douvartzides, S. L., Sebastian, V., Hinder, S. J., Baker, M. A., AlKhoori, S., Polychronopoulou, K., and Goula, M. A. (2020). Effect of operating parameters on the selective catalytic deoxygenation of palm oil to produce renewable diesel over Ni supported on Al₂O₃, ZrO₂ and SiO₂ catalysts. *Fuel Processing Technology*, 209, 106547.
48. He, Z., Zhang, L., Liu, G., Qian, Y., and Lu, X. (2021). Evaluating the effects of olefin components in gasoline on GDI engine combustion and emissions. *Fuel*, 291, 101311.
49. Hajbabaie, M., Karavalakis, G., Miller, J. W., Villela, M., Xu, K. H., and Durbin, D. T. (2013). Impact of olefin content on criteria and toxic emissions from modern gasoline vehicles. *Fuel*, 107, 671-679.
50. Çakmak, A. ve Özcan, H. (2018). Benzin için oksijenli yakıt katkıları. *Politeknik Dergisi*, 1(4), 831-840.

51. Jiang, W., Chen, Y., Gao, L., Sun, M., Wang, X., Li, Z., Ji, X., Zhou, G., and Zhou, H. (2020). Hydroformylation for reducing the olefin content in the FCC light gasoline with magnetic rhodium-catalysts. *Fuel*, 279, 118508.
52. Giannakopoulou, K., Lukas, M., Vasiliev, A., Brunner, C., and Schnitzer, H. (201). Conversion of rapeseed cake into bio-fuel in a batch reactor: Effect of catalytic vapor upgrading. *Microporous and Mesoporous Materials*, 128(1-3), 126-135.
53. Karaman, B. P., and Oktar, N. (2020). Tungstophosphoric acid incorporated hierarchical HZSM-5 catalysts for direct synthesis of dimethylether. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(60), 34793-34804.
54. Adjaye, J. D., and Bakhsh, N. N. (1995). Production of hydrocarbons by catalytic upgrading of a fast pyrolysis bio-oil. Part II: Comparative catalyst performance and reaction pathways. *Fuel Processing Technology*, 45(3), 185-202.
55. Adjaye, J. D., and Bakhsh, N. N. (1995). Production of hydrocarbons by catalytic upgrading of a fast Part I: Conversion over various catalysts. *Fuel Processing Technology*, 45(3), 161-183.
56. Park, H. J., Heo, H. S., Jeon, J., Kim, J., Ryoo, R., Jeong, K., and Park, Y. (2010). Highly valuable chemicals production from catalytic upgrading of radiata pine sawdust-derived pyrolytic vapors over mesoporous MFI zeolites. *Applied Catalysis B: Environmental*, 95(3-4), 365-373.
57. Zdravkov, B., Čermák, J., Šefara, M. and Janků, J. (2007). Pore classification in the characterization of porous materials: A perspective. *Open Chemistry*, 5(2), 385-395.
58. Sing, K. S. (1991). Characterization of porous solids: An introductory survey. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 62, 1-9.
59. Rouquerol, J., Avnir, D., Fairbridge, C. W., Everett, D. H., Haynes, J. M., Pernicone, N., Ramsay, J. D. F., Sing, K. S. W., and Unger, K. K. (1994). Recommendations for the characterization of porous solids (Technical report). *Pure and Applied Chemistry*, 66(8), 1739-1758.
60. Lu, Q., Shenfu, Y., Chen, X., Li, K., Qian, T., Zhao, Y., Meng, L., Xie, X., and Zhou, Y. (2023). The effect of reaction condition on catalytic cracking of wheat straw pyrolysis volatiles over char-based Fe–Ni–Ca catalyst. *Energy*, 263, 125722.
61. Levin, I., and Brandon, D. (1998). Metastable Alumina Polymorphs: Crystal Structures and Transition Sequences. *Journal of the American Ceramic Society*, 81(8), 1995–2012.
62. Andersson, J. M. (2005). *Controlling the Formation and Stability of Alumina Phases*. PhD Thesis, Chemistry, and Biology Linköping University Department of Physics, Linköping, 25-34.
63. Yuan, Q., Yin, A.-X., Luo, C., Sun, L.-D., Zhang, Y.-W., Duan, W. T., Liu, H. C., and Yan, C.-H. (2008). Facile synthesis for ordered mesoporous γ -aluminas with high thermal stability. *Journal of the American Chemical Society*, 130(11), 3465-3472.

64. Ghosh, S., Bose, P., Basak, S., and Naskar, M. K. (2015). Solvothermal-assisted evaporation-induced self-assembly process for significant improvement in the textural properties of γ -Al₂O₃, and study dye adsorption efficiency. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 3(2), 198-205.
65. Meric, G. G., Arbag, H., and Degirmenci, L. (2017). Coke minimization via SiC formation in dry reforming of methane conducted in the presence of Ni-based core-shell microsphere catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(26), 16579-16588.
66. Gao, Y., Sun, R., Yu, L., and Wang, W. (2023). Facile preparation of hierarchical mesoporous silica microspheres with tunable porous structure and particle sizes. *Ceramics International*, 49(2), 3030-3040.
67. Zhang, H., Zhang, J., Wu, C., Zhang, B., and Zhang, Q. (2019). Preparation of functionalized SiO₂ microspheres by one step method. *Silicon*, 11, 2819-2827.
68. Kaiser, C. H., Hanson, M., Giesche, H., Kinkel, J., and Unger, K. K. (1996). Nonporous silica microspheres in the micron and submicron size range: Manufacture, characterization and application. Pelizzetti (Ed.), *Fine particles science and technology*. Dordrecht: Springer, 71-84.
69. Sivolapov, P., Myronyuk, O., and Baklan, D. (2022). Synthesis of Stober silica nanoparticles in solvent environments with different Hansen solubility parameters. *Inorganic Chemistry Communications*, 143, 109769.
70. Rahman, İ. A., and Padavettan, V. (2012). Synthesis of silica nanoparticles by sol-gel: Size-dependent properties, surfacemodification, and applications in silica-polymer nanocomposites—a review. *Journal of Nanomaterials*, 2012(8), 8-24.
71. Gao, X., Tan, Z., Hidajat, K., and Kawi, S. (2017). Highly reactive Ni-Co/SiO₂ bimetallic catalyst via complexation with oleylamine/oleic acid organic pair for dry reforming of methane. *Catalysis Today*, 281, 250-258.
72. Lyu, G., Wu, S., and Zhang, H. (2015). Estimation and comparison of bio-oil components from different pyrolysis conditions. *Bioenergy and Biofuels*, 3, 1-11.
73. Wei, X., Cao, Y., and Li, J. (2022). Synergistic effect of acid sites and a gallium-based modified meso-/microporous catalyst for the pyrolysis of biomass. *Renewable Energy*, 191, 580-590.
74. Lu, Q., Zhang, H., Chen, X., Li, K., Meng, L., Zhao, Y., Meng, L., Xie, X., and Zhou, X. (2022). Synergistic effect of volatile inherent minerals on catalytic pyrolysis of wheat straw over a Fe-Ca-Ni catalyst. *Energy*, 253, 124216.
75. Mendes, F. L., da Silva, V. T., Pacheco, M. E., Toniolo, F. S., and Henriques, C. A. (2019). Bio-oil hydrotreating using nickel phosphides supported on carbon-covered alumina. *Fuel*, 241, 686-694.
76. Yenumala, S. R., Kumar, P., Maity, S. K., and Shee, D. (2020). Hydrodeoxygenation of karanja oil using ordered mesoporous nickel-alumina composite catalysts. *Catalysis Today*, 348, 45-54.

77. Gunukula, S., Emdadi, L., Leff, A. C., Karunarathne, S. A., Cheng, S., Wu, W., Liu, D., and Tran, D. T. (2023). Ex-situ catalytic fast pyrolysis of wood chips over lamellar MFI zeolite supported nickel catalyst. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 169, 105821.
78. Özel, Ş., Meriç, G. G., Arbağ, H., Değirmenci, L., and Oktar, N. (2020). Steam reforming of acetic acid in the presence of Ni coated with SiO₂ microsphere catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(41), 21252-21261.
79. Rambabu, K., Bharath, G., Sivarajasekar, N., Velu, S., Sudha, P. N., Wongsakulphasatch, S., and Banat, F. (2023). Sustainable production of bio-jet fuel and green gasoline from date palm seed oil via hydroprocessing over tantalum phosphate. *Fuel*, 331, 125688.
80. Xu, L., Wei, L., Hu, J., Yang, X., and Guo, Y. (2009). Biodiesel production from soybean oil catalyzed by multifunctionalized Ta₂O₅/SiO₂-[H₃PW₁₂O₄₀/R] (R = Me or Ph) hybrid catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 90(3-4), 587-594.
81. Jimenez-Morales, I., Santamaria-Gonzalez, J., Maireles-Torres, P., and Jimenez-Lopez, A. (2012). Mesoporous tantalum phosphate as acidic catalyst for the methanolysis of sunflower oil. *Applied Catalysis B: Environmental*, 123, 316-323.
82. Kitano, T., Okazaki, S., Shishido, T., Teramura, K., and Tanaka, T. (2012). Generation of Brønsted acid sites on Al₂O₃-supported Ta₂O₅ calcined at high temperatures. *Catalysis Today*, 192(1), 189-196.
83. Shishido, T., Kitano, T., Teramura, K., and Tanaka, T. (2010). Generation of Brønsted acid over alumina-supported Niobia calcined at high temperatures. *Topics in Catalysis*, 53, 672-677.
84. Souza, I. C., Manfro, R. L., and Souza, M. M. (2022). Hydrogen production from steam reforming of acetic acid over Pt–Ni bimetallic catalysts supported on ZrO₂. *Biomass and Bioenergy*, 156, 106317.
85. Wang, X., Pan, D., Guo, M., He, M., Niu, P., and Li, R. (2013). Facile synthesis of highly ordered mesoporous alumina with high thermal and hydrothermal stability using zirconia as promoter. *Materials Letters*, 97, 27-30.
86. Mustapha, S. I., Mohammed, U. A., Bux, F., and Isa, Y. M. (2022). Catalytic hydrothermal liquefaction of nutrient-stressed microalgae for production of high-quality bio-oil over Zr-doped HZSM-5 catalyst. *Biomass and Bioenergy*, 163, 106497.
87. Masuda, T., Kondo, Y., Miwa, M., Shimotori, T., Mukai, S. R., Hashimoto, K., Takano, M., Kawasaki, S., and Yoshida, S. (2001). Recovery of useful hydrocarbons from oil palm waste using ZrO₂ supporting FeOOH catalyst. *Chemical Engineering Science*, 56(3), 897-904.
88. Meriç, G. G., Kaytakoğlu, S., and Değirmencioğlu, L. (2020). Catalytic performance of silica covered bimetallic nickel-iron encapsulated core-shell microspheres for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(60), 34547-34556.

89. İkizer, B., Oktar, N., and Doğu, T. (2015). Etherification of glycerol with C4 and C5 reactive olefins. *Fuel Processing Technology*, 138, 570-577.
90. Kostyniuk, A., Key, D., and Mdeleleni, M. (2019). Effect of Fe-Mo promoters on HZSM-5 zeolite catalyst for 1-hexene aromatization. *Journal of Saudi Chemical Society*, 23(5), 612–626.
91. Arbag, H. (2018). Effect of impregnation sequence of Mg on performance of mesoporous alumina supported Ni catalyst in dry reforming of methane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(13), 6561-6574.
92. Yu, H., Zhu, S., Yan, X., Wang, X., Sun, H., and Huo, M. (2013). Synthesis of coral-like tantalum oxide films via anodization in mixed organic-inorganic electrolytes. *Plos One*, 8(6), 1-6.
93. Pasupulety, N., Al-zahrani, A. A., Daous, M. A., Driss, H., and Alhumade, H. (2022). Highly efficient tantalum-zirconium oxide catalysts for biodiesel production from higher water and FFA containing soybean oil or yellowgrease feedstocks. *Fuel*, 324, 124513.
94. Akbarzadeh, A., Ahmadi, M., and Niaei, A. (2021). Capabilities of α -Al₂O₃, γ -Al₂O₃, and bentonite dry powders used in flat plate solar collector in thermal energy storage. *Renewable Energy*, 173, 704-720.
95. Zeinalipour-Yazdi, C. D., and Loizidou, E. Z. (2021). An experimental FTIR-ATR and computational study of H-bonding in ethanol/water mixtures. *Chemical Physics*, 550, 111295.
96. Rehman, I., and Bonfield, W. (1997). Characterization of hydroxyapatite and carbonated apatite by photo acoustic FTIR spectroscopy. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 8(1), 1-4.
97. Gangwar, J., Gupta, B. K., and Tripath, S. K. (2015). Phase dependent thermal and spectroscopic responses of Al₂O₃ nanostructures with different morphogenesis. *Nanoscale*, 7(32), 13313-13344.
98. İnternet: Persson, K. (2014, 7). Materials Data on Ni₁₅O₁₆ (SG:229) by Materials Project. United States. Web: <https://materialsproject.org/materials/mp-705519/>, Son Erişim Tarihi: 05.08.2022.
99. İnternet: Persson, K. (2016, 2). Materials Data on ZrO₂ (SG:16) by Materials Project. United States. Web: <https://materialsproject.org/materials/mp-2858/>, Son Erişim Tarihi: 05.08.2022.
100. Çakıryılmaz, N., Arbağ, H., Oktar, N., Doğu, G., and Doğu, T. (2018). Effect of W incorporation on the product distribution in steam reforming of bio-oil derived acetic acid over Ni based Zr-SBA-15 catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(7), 3629-3642.
101. Arbag, H. (2018). Effect of impregnation sequence of Mg on performance of mesoporous alumina supported Ni catalyst in dry reforming of methane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(13), 6561-6574.

EKLER

EK-1. Gaz Ürünler İçin Kalibrasyon Hesabı

Gaz kromatografisinin kalibrasyon hesabını yapabilmek için, etilen (C₂H₄)'in kalibrasyon değeri 1 alınarak hesaplamalar yapılmıştır. Kalibrasyon faktörü hesabı aşağıdaki eşitlik kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Kalibrasyon gazı karışımının analizinde gaz kromatografisinden elde edilen pik çıkış süreleri, alan değerleri ve hesaplanan kalibrasyon faktörü değerleri Çizelge 1'de verilmiştir.

Çizelge 1. Gaz kromatografi cihazından alınan pik çıkış süresi ve alan değerleri

Gaz Ürünler	Pik Çıkış süresi (dk)	Gaz Kromatografi Alanı
CO	0,34	1387
CO ₂	0,62	353
CH ₄	1,4	468
C ₂ H ₄	2,4	420
C ₂ H ₆	4,2	441
C ₃ H ₆	9,6	561
C ₃ H ₈	9,8	588
n-C ₄ H ₈	11,5	544
i-C ₄ H ₈	13,9	661
i-C ₄ H ₁₀	14,5	141
n-C ₄ H ₁₀	15,7	707

Gaz kromatografisinin kalibrasyon hesabını yapabilmek için, etilen (C₂H₄)'in kalibrasyon değeri 1 alınarak hesaplamalar yapılmıştır. Kalibrasyon faktörü (β) hesabı Eşitlik 1 kullanılarak gerçekleştirilmiştir. CO için β faktörünün örnek hesabı aşağıda verilmiştir.

$$\frac{n_X}{n_{C_2H_4}} = \frac{(Alan_X)(\beta_X)}{(Alan_{C_2H_4})(\beta_{C_2H_4})}$$

(Eşitlik 1)

$$\frac{1}{1} = \frac{(1387,9)(\beta_{CO})}{(420,1)(1)}$$

$$\beta_{CO} = 0,30$$

EK-1. (devam) Gaz Ürünler İçin Kalibrasyon Hesabı

Gaz ürünler için Eşitlik 1 kullanılarak alan değerlerine göre hesaplanan kalibrasyon faktörleri Çizelge 2’de verilmiştir.

Çizelge 2. Hesaplanan kalibrasyon faktörleri

Gaz Ürünler	Kalibrasyon Faktörü (β)
CO	0,30
CO ₂	0,19
CH ₄	0,90
C ₂ H ₄	1
C ₂ H ₆	0,95
C ₃ H ₆	0,75
C ₃ H ₈	0,71
n-C ₄ H ₈	0,77
i-C ₄ H ₈	0,64
i-C ₄ H ₁₀	0,30
n-C ₄ H ₁₀	0,59

EK-2. Model Bileşenin Hazırlanması İçin Yapılan Hesaplar

- Aldehit/Keton/Asit oranı kütleli olarak sırasıyla 3/2/4 olarak seçilmiştir.
- Reaktan/Eş reaktan(Etanol) hacimsel oranı 30/70 seçilmiştir.

Model bileşenin hacimsel ve molar olarak hazırlanabilmesi için Çizelge 3'te beslemede bulunan hidroksipropanon(HPO), furfural, formik asit(FA) ve etanol (eş reaktan)'ün yoğunluk ve moleküler ağırlık değerleri verilmiştir.

Çizelge 3. Beslemedeki reaktan ve eşreaktanın yoğunluk ve moleküler ağırlık değerleri

Özellikler	HPO	Furfural	Formik asit	Etanol
g/ml	1,06	1,16	1,22	0,79
g/mol	74,08	96,08	46,03	46,07

$$(100\text{g Karışım}) \frac{(2\text{g HPO})}{(9\text{ g Karışım})} \frac{(1\text{ml})}{(1,06\text{ g HPO})} = 20,98\text{ ml HPO}$$

$$(100\text{g Karışım}) \frac{(3\text{g Furfural})}{(9\text{ g Karışım})} \frac{(1\text{ml})}{(1,16\text{ g Furfural})} = 28,74\text{ ml Furfural}$$

$$(100\text{g Karışım}) \frac{(4\text{g Formik Asit})}{(9\text{ g Karışım})} \frac{(1\text{ml})}{(1,22\text{ g Formik Asit})} = 36,43\text{ ml Formik Asit}$$

$$\text{Toplam reaktan} = 20,98\text{ ml} + 28,74\text{ ml} + 36,43\text{ ml} = 86,15\text{ ml}$$

$$(20,98\text{ ml HPO}) \frac{(30\text{ ml reaktan})}{(86,15\text{ ml reaktan})} = 7,31\text{ ml HPO} \sim 7\text{ ml HPO}$$

$$(28,74\text{ ml Furfural}) \frac{(30\text{ ml reaktan})}{(86,15\text{ ml reaktan})} = 10,01\text{ ml Furfural} \sim 10\text{ ml Furfural}$$

$$(36,43\text{ ml Formik Asit}) \frac{(30\text{ ml reaktan})}{(86,15\text{ ml reaktan})} = 12,69\text{ ml FA} \sim 13\text{ ml Formik Asit}$$

$$(7\text{ ml HPO}) \frac{(1,06\text{ g HPO})}{(1\text{ ml})} \frac{(1\text{ mol HPO})}{(74,08\text{ g})} = 0,10\text{ mol HPO}$$

EK-2. (devam) Model bileşenin hazırlanması için yapılan hesaplar

$$(10 \text{ ml Furfural}) \frac{(1,16 \text{ g Furfural})}{(1 \text{ ml})} \frac{(1 \text{ mol Furfural})}{(96,08 \text{ g})} = 0,12 \text{ mol Furfural}$$

$$(13 \text{ ml FA}) \frac{(1,22 \text{ g FA})}{(1 \text{ ml})} \frac{(1 \text{ mol FA})}{(46,03 \text{ g})} = 0,34 \text{ mol Formik Asit}$$

$$(70 \text{ ml Etanol}) \frac{(0,79 \text{ g Etanol})}{(1 \text{ ml})} \frac{(1 \text{ mol Etanol})}{(46,07 \text{ g})} = 1,20 \text{ mol Etanol}$$

$$\text{Toplam mol} = 0,10 \text{ mol} + 0,12 \text{ mol} + 0,34 \text{ mol} + 1,20 \text{ mol} = 1,76 \text{ mol Besleme}$$

$$(0,10 \text{ mol HPO}) \frac{(100 \text{ mol besleme})}{(1,76 \text{ mol besleme})} = 5,93 \text{ mol HPO} \sim 6 \text{ mol HPO}$$

$$(0,12 \text{ mol Furfural}) \frac{(100 \text{ mol besleme})}{(1,76 \text{ mol besleme})} = 6,86 \text{ mol Furfural} \sim 7 \text{ mol Furfural}$$

$$(0,34 \text{ mol FA}) \frac{(100 \text{ mol besleme})}{(1,76 \text{ mol besleme})} = 19,10 \text{ mol FA} \sim 19 \text{ mol FA}$$

$$(1,20 \text{ mol Etanol}) \frac{(100 \text{ mol besleme})}{(1,76 \text{ mol besleme})} = 68,10 \text{ mol Etanol} \sim 68 \text{ mol Etanol}$$

Elde edilen sonuçlar Çizelge 4'te verilmiştir.

Çizelge 4. Beslemedeki Reaktantların Hacimsel ve Molar Oranları

	HPO	Formik asit	Furfural	Etanol
Besleme İçeriği	7	13	10	70
Besleme İçeriği (molce)	6	19	7	68

EK-3. Sıvı Faz İçin Kalibrasyon Hesabı

Sıvı faz içerisinde bulunan HPO, formik asit, furfural ve etanol için kalibrasyon hesabının yapılabilmesi için sıvı faz TCD dedektör ve Propack Q kolonu bulunan gaz kromatografi cihazına enjekte edilmiştir. Enjeksiyon sonunda elde edilen alan değerleri Çizelge 5'te verilmiştir.

Çizelge 5. Sıvı faz için elde edilen alan değerleri

	HPO	Formik Asit	Furfural	Etanol
Alan	7089,29	3121,36	13542,8	83831

Model bileşen içeriğinde bulunan furfural için kalibrasyon sabiti β , 1 olarak seçilerek hesaplamalar yapılmıştır.

$$\frac{n_x}{n_{Furfural}} = \frac{(Alan_x)(\beta_x)}{(Alan_{Furfural})(\beta_{Furfural})}$$

$$\beta_{HPO} = \frac{(5,93 \text{ mol HPO})(13542,8)(1)}{(6,86 \text{ mol Furfural})(7089,29)} = 1,65$$

$$\beta_{Formik Asit} = \frac{(19,10 \text{ mol FA})(13542,8)(1)}{(6,86 \text{ mol Furfural})(3121,36)} = 12,08$$

$$\beta_{Etanol} = \frac{(68,10 \text{ mol Etanol})(13542,8)(1)}{(6,86 \text{ mol Furfural})(83831)} = 1,60$$

Hesaplamalar sonucunda sıvı faz için elde edilen kalibrasyon faktörü değerleri Çizelge 6'da verilmiştir.

Çizelge 6. Sıvı faz için kalibrasyon faktörü değerleri

	HPO	Formik Asit	Furfural	Etanol
β	1,65	12,08	1,00	1,60

EK-4. Emdirme Yöntemi ile Yüklenecek Metal Miktarının Hesaplanması

Emdirme yöntemi ile kütlece (%1,5,10) oranlarında Ni,Ta,Zr,Ga,Co gibi metaller katalizörlerin yapısına eklenmiştir. 1 g gama alümina destek malzemesine kütlece %10 oranında Ni metali yükleyerek 10Ni@ γ -Al₂O₃ katalizörünü elde etmek için örnek hesaplama aşağıda verilmiştir. Kullanılan nikel tuzu ve nikel metali için gereken özellikler Çizelge 7’de verilmiştir.

Çizelge 7. Emdirme yöntemi için kullanılan nikel tuzu ve metalinin özellikleri

Tuz	Tuz M _A (g/mol)	Nikel M _A (g/mol)	Tuzun Saflığı
Nikel III Nitrat	290,80	58,69	0,98

Gerekli metal miktarı;

$$\frac{(1 \text{ g Destek})(0,10 \text{ kütlece metal})}{(1 - 0,1 \text{ kütlece destek})} = 0,11 \text{ g gereken Ni metali}$$

İstenilen Ni miktarı için gereken Nikel III Nitrat tuzu;

$$(0,11 \text{ g Ni}) \left(\frac{(290,80 \text{ g Tuz})}{1 \text{ mol}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol}}{58,69 \text{ g Ni}} \right) \left(\frac{100}{98} \right) = 0,56 \text{ g Nikel III Nitrat tuzu alınır.}$$

Eklenecek su miktarı;

$$(1 \text{ g destek malzemesi}) \left(\frac{5 \text{ ml deiyonize su}}{0,1 \text{ g destek malzemesi}} \right) = 50 \text{ ml deiyonize su eklenir.}$$



Gazili olmak ayrıcalıktır