

**KAYIN AĞACI TALAŞININ HIZLI PİROLİZİNDEN ELDE
EDİLEN SIVI ÜRÜNÜN METAL YÜKLÜ MODİFİYE
ZEOLİTLERLE İYİLEŞTİRİLMESİ**

Yüksek Lisans Tezi

Düriye Elif SARAŐOĐLU

Eskişehir, 2016

**KAYIN AĞACI TALAŞININ HIZLI PİROLİZİNDEN ELDE EDİLEN SIVI ÜRÜNÜN
METAL YÜKLÜ MODİFİYE ZEOLİTLERLE İYİLEŞTİRİLMESİ**

Düriye Elif SARAÇOĞLU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Doç.Dr. Esin APAYDIN VAROL**

**Eskişehir
Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Ağustos, 2016**

*Bu Tez Çalışması BAP Komisyonunca kabul edilen 1601F028 no.lu proje
kapsamında desteklenmiştir.*

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Düriye Elif SARAÇOĞLU'nun "Kayın Ağacı Talaşının Hızlı Pirolizinden Elde Edilen Sıvı Ürünün Metal Yüklü Modifiye Zeolitlerle İyileştirilmesi" başlıklı tezi 05/08/2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek "Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği"nin ilgili maddeleri uyarınca, Kimya Mühendisliği Anabilim dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

	<u>Unvanı-Adı Soyadı</u>	<u>İmza</u>
Üye (Tez Danışmanı)	:Doç.Dr. Esin APAYDIN VAROL
Üye	:Prof.Dr. Nurgül ÖZBAY
Üye	:Prof.Dr. Funda ATEŞ

.....

Enstitü Müdürü

ÖZET

KAYIN AĞACI TALAŞININ HIZLI PİROLİZİNDEN ELDE EDİLEN SIVI ÜRÜNÜN METAL YÜKLÜ MODİFİYE ZEOLİTLERLE İYİLEŞTİRİLMESİ

Düriye Elif SARAÇOĞLU

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ağustos, 2016

Danışman: Doç.Dr. Esin APAYDIN VAROL

Bu çalışmada, farklı metaller ile modifiye zeolitler üretilmiş ve bu katalizörlerin biyokütlenin katalitik pirolizinden elde edilen sıvı ürünlere etkileri araştırılmıştır. Katalitik piroliz deneyleri için kuru emdirme yöntemi ile sentezlenen, %1, %5 ve %10 yükleme oranlarındaki modifiye Fe/ZSM-5, Ni/ZSM-5 ve Co/ZSM-5 katalizörleri XRD, BET yüzey alanı ve SEM-EDX analizleri ile karakterize edilmiştir. Tüm termal ve katalitik piroliz deneyleri 500 °C sıcaklıkta sabit yataklı boru tipi hızlı piroliz reaktöründe gerçekleştirilmiş, elde edilen ürün verimleri hesaplanmıştır. Buna göre, en yüksek sıvı ürün verimi olan %30,66 biyokütlenin katalizörsüz ortamda gerçekleştirilen hızlı pirolizi ile elde edilmiştir. Piroliz işlemlerinden elde edilen sıvı ürünlere elementel analiz, GC/MS, FTIR ve ¹H-NMR analizleri uygulanarak özellikleri incelenmiştir. Bileşen dağılımlarına göre en yüksek fenolik bileşik miktarı %49,2 ile %10 Fe/ZSM-5 katalizörü kullanıldığında elde edilmiştir. Ardından bu sıvı ürüne sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemi uygulanarak fenolik faz sıvıdan ayrıştırılmış ve ağırlıkça %86 fenolik bileşik içeren son ürün elde edilmiştir.

Anahtar Sözcükler: Biyokütle, hızlı piroliz, sıvı ürün, iyileştirme, modifiye katalizör, fenolik faz.

ABSTRACT

UPGRADING OF BIO-OIL DERIVED FROM FAST PYROLYSIS OF BEECH WOOD SAWDUST OVER METAL LOADED ZEOLITES

Düriye Elif SARAÇOĞLU

Department of Chemical Engineering
Anadolu University, Graduate School of Sciences, August, 2016

Supervisor: Assoc.Prof.Dr. Esin APAYDIN VAROL

In this thesis, modified zeolites were produced with different metals and effects of these catalysts on the bio-oils obtained from biomass catalytic pyrolysis experiments were investigated. 1, 5 and 10 wt.% metal loaded Fe/ZSM-5, Ni/ZSM-5 and Co/ZSM-5 modified catalysts were synthesized via dry impregnation method and characterized by XRD, BET and SEM-EDX techniques. All thermal and catalytic pyrolysis experiments were carried out in a fixed bed tubular fast pyrolysis reactor at 500 °C and product yields were calculated. Highest bio-oil yield of 30.66 wt.% was obtained through non-catalytic fast pyrolysis experiments. Bio-oil properties were identified by elemental, GC/MS, FTIR, ¹H-NMR analyses. According to the bio-oil compositions, the highest amount of phenolic compounds (49.2 wt.%) was achieved when 10 wt.% Fe/ZSM-5 catalyst was used. Then phenolic phase was separated from this bio-oil by liquid-liquid extraction and the final product consisting of 86 wt.% phenolics was obtained.

Keywords: Biomass, fast pyrolysis, bio-oil, upgrading, modified catalyst, phenolic phase.

Değerli hocam

Prof.Dr. Başak Burcu UZUN anısına...

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmamın ortaya çıkması için büyük bir özveri göstererek bilimsel katkılarıyla beni yönlendiren, sınırlı zamanlarını bana ayırarak ilgisini ve motivasyonunu hiç eksik etmeyen, değerli birikimlerini benimle paylaşan, her konuda yardımcı olan ve beni destekleyen, çok yakın zamanda aramızdan ayrılan değerli hocam Prof.Dr. Başak Burcu UZUN'a,

Tez çalışmalarım boyunca danışmanlığımı üstlenerek bilgi ve tecrübeleri ile yol gösteren, zamanını ve ilgisini benden hiçbir zaman esirgemeyen değerli hocam Doç.Dr. Esin APAYDIN-VAROL'a,

Tezimin deneysel kısımlarında birikimleriyle bana her zaman her konuda destek olan hocam Araş.Gör.Dr. Murat KILIÇ'a, çalışmalarım sırasında yardımlarını gördüğüm değerli arkadaşım Uzm. Elif YAMAN 'a, her konuda desteği ile yanımda olan sevgili arkadaşım Aysu ULUSAL'a,

Tezimin bazı deneysel safhalarının belirlenmesinde deneyimlerini benimle paylaşan, bilimsel katkılarıyla çalışmanın geliştirilmesini sağlayan Centre for Research and Technology-Hellas (CERTH) / Chemical Process & Energy Resources Institute (CPERI) akademik çalışanlarına,

Yüksek lisans tez çalışmam boyunca bana sağladıkları Kırsal Kalkınma ve Enerji Verimliliği/Yenilenebilir Enerji Alternatiflerinin Geliştirilmesi Bursu, gösterdikleri ilgi ve değerli bilimsel katkıları için Heinrich Böll Stiftung Derneği Türkiye Temsilciliği'ne,

Her adımında desteği ve sevgisi ile yanımda olan varlığıyla güven veren Bulut Akkol'a, yaşamım boyunca bana her konuda güvenen, sevgisini ve ilgisini esirgemeyen aileme içtenlikle teşekkür ederim.

D. Elif SARAÇOĞLU

Ağustos,2016

05/08/2016

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilemeyen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Anadolu Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı”yla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçlara razı olduğumu bildiririm.

.....

(İmza)

Düriye Elif SARAÇOĞLU

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
BAŞLIK SAYFASI.....	i
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI.....	ii
ÖZET.....	iii
ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜR	vi
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ.....	vii
İÇİNDEKİLER	viii
TABLolar DİZİNİ	xii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xviii
1. GİRİŞ.....	1
2. BİYOKÜTLE.....	3
2.1. Biyokütlenin Kimyasal Yapısı.....	3
2.2. Biyokütleye Uygulanan Dönüşüm Süreçleri.....	5
2.2.1. Yanma.....	5
2.2.2. Gazlaştırma.....	6
2.2.3. Sıvılaştırma.....	6
2.2.4. Piroliz.....	6
3. HIZLI PİROLİZ.....	8
3.1. Piroliz Sıvı Ürününün Özellikleri.....	8

3.2. Piroliz Sıvı Ürününün Uygulama Alanları.....	10
3.3. Sıvı Sıvı Ekstraksiyon Yöntemi ile Piroliz Sıvı Ürünlerinin Faz Ayrımı.....	10
3.3.1. Fenolik bileşiklerin piroliz sıvısından ayrılması.....	11
4. KATALİTİK İYİLEŞTİRME.....	15
4.1. Zeolitler.....	15
4.1.1. ZSM-5 zeoliti.....	17
4.2. Zeolitlerin Özellikleri.....	18
4.3. Katalizör Hazırlama Yöntemleri.....	20
4.4. Katalizör Karakterizasyonu.....	20
4.5. Metal yüklü modifiye zeolit katalizörler.....	21
5. BİYOKÜTLE KAYNAĞI: KAYIN AĞACI TALAŞI.....	25
6. HAMMADDE VE PİROLİZ ÜRÜNLERİNİN İNCELENMESİNDE KULLANILAN ENSTRÜMENTAL YÖNTEMLER.....	27
6.1. Termogravimetrik Analiz (TGA).....	27
6.2. Gaz Kromatografisi-Kütle Spektroskopisi (GC-MS).....	27
6.3. Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi (FTIR).....	28
6.4. Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR).....	29
7. DENEYSEL YÖNTEMLER.....	30
7.1. Hammaddeye Uygulanan Analizler.....	30
7.1.1. Hammadde termal analizi.....	31
7.1.2. Hammadde FTIR spektrumu.....	31

7.1.3. Hammadde elementel analizi.....	31
7.2. Metal Yüklü Zeolit Katalizör Hazırlanması.....	32
7.3. Katalizör Karakterizasyonu.....	33
7.3.1. BET yüzey alanı.....	34
7.3.2. SEM görüntüsü ve EDX analizleri.....	34
7.3.3. XRD ile yapısal analiz.....	34
7.4. Piroliz Deneyleri.....	34
7.4.1. Piroliz sıvı ürününden fenolik fazın ayrılması işlemi..	36
7.5. Piroliz Sıvı Ürünleri ve Fenolik Faz Karakterizasyonu.....	37
7.5.1. Elementel analizi.....	37
7.5.2. GC/MS kromatogramları.....	37
7.5.3. ¹ H-NMR spektrumları.....	38
7.5.4. FTIR spektrumları.....	38
7.5.5. Kalorimetre bombası ile ısıl değer analizi.....	38
8. DENEYSEL ÇALIŞMALAR DAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR	39
8.1. Hammadde Özellikleri.....	39
8.1.1. Hammaddenin termogravimetrik analizi.....	41
8.1.2. Hammadde FTIR spektrumu.....	42
8.1.3. Hammaddenin TGA/FTIR/MS analizi.....	44
8.2. Katalizör Karakterizasyon Sonuçları.....	49
8.2.1. XRD analiz sonuçları.....	50
8.2.2. BET yüzey alanı	51

8.2.3. SEM görüntüsü ve EDX analizleri.....	52
8.3. Piroliz Deney Sonuçları.....	58
8.4. Piroliz Sıvı Ürünlerinin Karakterizasyonları.....	61
8.4.1. Sıvı ürünlerin elementel analiz ve ısı değer sonuçları.....	62
8.4.2. Sıvı ürünlerin GC/MS sonuçları.....	63
8.4.3. Sıvı ürünlerin FT-IR spektrumları.....	81
8.5. Ekstraksiyon Yöntemi ile Sıvı Üründen Ayrılan Fenolik Fazın Karakterizasyonu.....	85
8.5.1. Fenolik faz ¹ H-NMR spektrumu.....	85
8.5.2. Fenolik faz FTIR spektrumu.....	87
9. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	89
KAYNAKÇA.....	92
EK. Piroliz sıvı ürünlerinin alıkonma sürelerine bağlı GC/MS sonuçları	
ÖZGEÇMİŞ	

TABLolar DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 3.1. Piroliz sıvı ürünü (bio-oil) karakteristik özellikleri.....	9
Tablo 5.1. Türkiye’de ormanlık alanların ağaç türlerine göre dağılımı.....	25
Tablo 7.1. Hammaddeye uygulanan analizler ve kullanılan yöntemler.....	30
Tablo 8.1. Kayın ağacı talaşının ön analiz sonuçları.....	40
Tablo 8.2. Kayın ağacı talaşının bileşen dağılımları.....	40
Tablo 8.3. Kayın ağacı talaşının elementel analiz ve ısı değeri sonuçları.....	41
Tablo 8.4. Hammaddenin termogravimetrik analiz sonuçları.....	42
Tablo 8.5. Kayın ağacı talaşının FTIR sonuçları.....	43
Tablo 8.6. ZSM-5 ve metal modifiye ZSM-5 katalizörlerin BET yüzey alanları.....	52
Tablo 8.7. Metal modifiye zeolit katalizörlerin metal yükleme oranları.....	57
Tablo 8.8. Kayın ağacı talaşının piroliz ürün verimleri ve katalizör kok oluşumları.....	60
Tablo 8.9. Farklı katalizörler kullanılarak elde edilen sıvı ürünlerin elementel analiz sonuçları, molar gösterimleri ve üst ısı değeri.....	62
Tablo 8.10. Farklı katalizörler kullanılarak elde edilen sıvı ürünlerin ve sıvı üründen saflaştırılmış fenolik fazın (F _B) GC/MS sonuçları.....	69
Tablo 8.11. Farklı katalizörler kullanılarak elde edilen sıvı ürünlerin GC/MS sonuçları.....	76
Tablo 8.12. Piroliz sıvı ürünlerin FTIR sonuçları.....	84
Tablo 8.13. Piroliz sıvı ürününün ve fenolik fazının (F _B) ¹ H-NMR sonuçları....	86

Tablo 8.14. Fenolik faz FTIR sonuçları.....	88
--	----

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1. Lignoselülozik yapı.....	4
Şekil 2.2. Biyokütlenin biyoenerjiye dönüşüm süreçleri.....	5
Şekil 3.1. Piroliz sıvı ürünü (bio-oil) kullanım alanları.....	10
Şekil 4.1. Katalitik pirolizde zeolitin dehidrasyon mekanizması	17
Şekil 4.2. Katalitik iyileştirme reaksiyon mekanizmalarının temsili gösterimi.....	18
Şekil 5.1. Kayın ağacı ve kayın ağacı talaşının görüntüsü.....	26
Şekil 7.1. NH ₄ -ZSM-5 formundaki zeolitin kalsinasyon sonrası yapısında meydana gelen değişim.....	32
Şekil 7.2. Emdirme (İmpregnasyon) yöntemi kullanılarak hazırlanan metal yüklü zeolit katalizörü üretim süreci.....	33
Şekil 7.3. Kuru emdirme yöntemi ile elde edilen sırasıyla %1, %5 ve %10'luk metal modifiye zeolitler a. Fe/ZSM-5, b. Ni/ZMS-5, c. Co/ZSM-5...	33
Şekil 7.4. Hızlı piroliz deney düzeneği.....	35
Şekil 7.5. Sıvı ürün saflaştırma yöntemi basamakları.....	37
Şekil 8.1. Kayın ağacı talaşının ağırlık kaybı-sıcaklık grafiği (TG-dTG eğrileri)	42
Şekil 8.2. Hammadde FTIR spektrumu.....	43
Şekil 8.3. Kayın ağacı talaşı 3D FTIR spektrumu.....	45
Şekil 8.4. Kayın ağacı talaşı Gram-Schmidt eğrisi ve ısıl bozunma sırasında açığa	

çıkan uçucular.....	46
Şekil 8.5. Kayın ağacı talaşı TGA-MS eğrileri (m/z= 15, 16, 18, 31, 44, 58).....	49
Şekil 8.6. Fe modifiye ZSM-5 katalizörleri XRD spektrumu.....	50
Şekil 8.7. Ni modifiye ZSM-5 katalizörleri XRD spektrumu.....	51
Şekil 8.8. Co modifiye ZSM-5 katalizörleri XRD spektrumu.....	51
Şekil 8.9. ZSM-5 zeolit katalizörü SEM görüntüsü a.5000x b.10000x c.15000x	53
Şekil 8.10. %1 Fe/ZSM-5 katalizörü EDX analizi ve SEM görüntüsü (5000X)...	53
Şekil 8.11. %5 Fe/ZSM-5 katalizörü EDX analizi ve SEM görüntüsü (5000X)...	54
Şekil 8.12. %10 Fe/ZSM-5 katalizörü EDX analizi ve SEM görüntüsü (5000X)..	54
Şekil 8.13. %1 Ni/ZSM-5 katalizörü EDX analizi ve SEM görüntüsü (5000X)....	54
Şekil 8.14. %5 Ni/ZSM-5 katalizörü EDX analizi ve SEM görüntüsü (5000X)....	55
Şekil 8.15. %10 Ni/ZSM-5 katalizörü EDX analizi ve SEM görüntüsü (5000X)..	55
Şekil 8.16 %1 Co/ZSM-5 katalizörü EDX analizi ve SEM görüntüsü (5000X)....	55
Şekil 8.17. %5 Co/ZSM-5 katalizörü EDX analizi ve SEM görüntüsü (5000X)...	56
Şekil 8.18. %10 Co/ZSM-5 katalizörü EDX analizi ve SEM görüntüsü (5000X)..	56
Şekil 8.19. %5 Ni/ZSM-5 zeolitin element dağılımı harita görüntüsü.....	57
Şekil 8.20. Metal yükleme oranının katalizör koklaşmasına etkisi.....	61
Şekil 8.21. Sıvı ürünlerin üst ısı değerleri (Kalorimetre bombası).....	63
Şekil 8.22. Kayın ağacı talaşının termal pirolizinden elde edilen sıvı ürün GC/MS kromatogramı.....	64
Şekil 8.23. Kayın ağacı piroliz sıvı ürünü GC/MS kromatogramı (ZSM-5).....	64

Şekil 8.24. Kayın ağacı piroliz sıvı ürünü GC/MS kromatogramı	
(%1 Fe/ZSM-5).....	64
Şekil 8.25. Kayın ağacı piroliz sıvı ürünü GC/MS kromatogramı	
(%5 Fe/ZSM-5).....	65
Şekil 8.26. Kayın ağacı piroliz sıvı ürünü GC/MS kromatogramı	
(%10 Fe/ZSM-5).....	65
Şekil 8.27. Kayın ağacı piroliz sıvı ürünü GC/MS kromatogramı	
(%1 Ni/ZSM-5).....	65
Şekil 8.28. Kayın ağacı piroliz sıvı ürünü GC/MS kromatogramı	
(%5 Ni/ZSM-5).....	66
Şekil 8.29. Kayın ağacı piroliz sıvı ürünü GC/MS kromatogramı	
(%10 Ni/ZSM-5).....	66
Şekil 8.30. Kayın ağacı piroliz sıvı ürünü GC/MS kromatogramı	
(%1 Co/ZSM-5).....	66
Şekil 8.31. Kayın ağacı piroliz sıvı ürünü GC/MS kromatogramı	
(%5 Co/ZSM-5).....	67
Şekil 8.32. Kayın ağacı piroliz sıvı ürünü GC/MS kromatogramı	
(%10 Co/ZSM-5).....	67
Şekil 8.33. Piroliz sıvısından saflaştırılmış fenolik faz(F _B) GC/MS	
kromatogramı.....	68
Şekil 8.34. Sıvı ürün FTIR spektrumları (a) Kayın ağacı talaşı, (b) ZSM-5.....	81

Şekil 8.35. Fe/ZSM-5 varlığında elde edilen sıvı ürün FTIR spektrumları (a) %1 Fe/ZSM-5, (a) %5 Fe/ZSM-5, (c) % Fe Ni/ZSM-5 zeolit katalizörü.....	82
Şekil 8.36. Ni/ZSM-5 varlığında elde edilen sıvı ürün FTIR spektrumları (a) %1 Ni/ZSM-5, (a) %5 Ni/ZSM-5, (c) % 10 Ni/ZSM-5 zeolit katalizörü.....	82
Şekil 8.37. Co/ZSM-5 varlığında elde edilen sıvı ürün FTIR spektrumları (a) %1 Co/ZSM-5, (b) %5 Co/ZSM-5, (c) % 10 Co/ZSM-5 zeolit katalizörü.....	81
Şekil 8.38. % 10 Fe/ZSM-5 katalizöründen elde edilen sıvı ürün ¹ H-NMR spektrumu.....	85
Şekil 8.39. Fenolik faz (F _B) ¹ H-NMR spektrumu.....	86
Şekil 8.40. Fenolik faz(F _B) FTIR spektrumu.....	87

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

cP	:Centipoise
keV	:Kiloelectron volt
MJ/kg	:Mega Joule/ kilogram
ppm	:Milyonda bir
µL	:Mikrolitre
v_{as}	:Asimetrik gerilme
v_s	:Simetrik gerilme
θ	: Teta
ASTM	: American Society for Testing and Materials
BET	: Brunauer-Emmet-Teller
DTG	:Diferansiyel Termogravimetrik Analiz
FTIR	:Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
GC/MS	:Gaz kromatografisi/ Kütle spektroskopisi
NMR	:Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
SEM-EDX	:Taramalı elektron mikroskobu- Enerji dağılım x-ışını spektroskopisi
TGA	:Termogravimetrik Analiz
XPS	:X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi
XRD	:X-ışını Kırınım Difraktometresi
ZSM-5	:Mobil' in seçici zeolit katalizör

1. GİRİŞ

Son yıllarda fosil yakıtların kullanımıyla artan çevre problemleri ve bu fosil yakıt kaynakların gelecekteki enerji talebini karşılayamayacağı düşüncesi bilim dünyasında alternatif enerji arayışlarına neden olmuştur [1-3].

Biyokütle, dünyanın enerji ihtiyacının %14'ünü karşılayabilecek geleneksel fosil yakıtlara alternatif, çevre dostu, yenilenebilir enerji kaynağıdır [4,5]. Çoğu biyokütle kaynağı bitkilerden oluşur ve bitkilerin yetiştirilmesi güneş var olduğu sürece devam edeceği için biyokütle sürdürülebilir, tükenmez bir enerji kaynağı olarak görülür. Bitkilerin fotosentezi sırasında kimyasal olarak özellikle selüloz şeklinde depo edilen ve daha sonra çeşitli şekillerde kullanılabilen enerjinin kaynağı güneştir. Güneş enerjisinin biyokütle enerjisine dönüşümü insan yaşamı için esastır. Bitkilerin atmosferden CO₂ ve topraktan su alarak bunları fotosentez yoluyla karbonhidratlara dönüştürmesi ile biyokütle elde edilir. Bu şekilde günümüzde dünyanın en büyük sorunu olan atmosferdeki CO₂ salımının biyokütle enerjisi ile nötrlenebileceği ön görülmektedir [6,7].

Biyokütleyle çeşitli termokimyasal süreçler uygulandığında fosil yakıt yerine kullanılacak daha yüksek enerjili, kullanışlı ve değerli katı, sıvı, gaz ürünler elde edilebilmektedir [8,9]. Piroliz, havasız (oksijensiz veya inert) ortamda organik maddelerin yüksek sıcaklıkla ısıl bozundurulması işlemidir ve katı, sıvı, gaz ürün vermesi ile en çok tercih edilen biyokütle dönüşüm sürecidir [4,5]. Bu yöntemlerden biri olan hızlı piroliz, biyokütlenin verimli bir şekilde sıvı ürünlere dönüşümünü sağlar. Elde edilen sıvı ürün içerdiği kimyasallar nedeniyle iyi bir kimyasal hammadde kaynağıdır ve çeşitli iyileştirmeler sonrasında dizele eş değer yakıt olarak kullanılacak ürünler alınabilir. Özellikle yüksek su ve oksijen içermesi, korozif olması, yüksek asitlik ve yüksek viskoziteye sahip olması ise dezavantajları arasında yer almaktadır. Sıvı ürünün doğrudan yakıt veya kimyasal hammadde olarak kullanılabilirliğini kısıtlayan tüm bu olumsuzlukları ortadan kaldırmak için çeşitli iyileştirme süreçleri geliştirilmiştir [10,11].

Biyokütlenin katalitik pirolizi sıvı ürünün kalitesinin artırılması için uygulanan termokimyasal süreçlerden biridir. Katalizörün sahip olduğu özelliklere göre deoksijenasyon (oksijen giderme) ve parçalanma reaksiyonları

hızlandırılarak piroliz sıvısının fiziksel ve kimyasal özellikleri geliştirilebilmektedir. Özellikle ZSM-5 zeoliti heterojen asit katalizörü olmasıyla parçalama (cracking) katalizörü olarak kullanılmaktadır. Zeolit katalizörü ile yapılan iyileştirmede oksijenin bir kısmının su, diğer kısmının ise CO₂ olarak uzaklaştırılması sıvının geliştirilebilirliğinde önemli bir rol oynamaktadır. Hidrojenasyon katalizörü olarak kullanılan geçiş metalleri (Ni, Cu, Co, Cr, Mn ve Fe), ZSM-5 katalizörüne yüklendiğinde katalizör yüzeyinde gerçekleşen reaksiyonlara etki ettiğinden, ürün gelişimine katkı sağlamaktadır. Ayrıca zeolit yüzeyi asidik yapıda olduğundan piroliz reaksiyonları sırasında koklaşma artar ve katalizör deaktivasyonu hızlanır. Zeolit yüzeyine tutundurulan geçiş metalleri asidik bölgelerin azalmasını sağlar ve koklaşmayı azaltarak katalizör deaktivasyonunu yavaşlatır [5,12-14].

Bu çalışmada farklı metaller yüklenerek elde edilmiş modifiye ZSM-5 zeolit katalizörünün, biyokütlenin hızlı pirolizinde kullanılması ve üretilen sıvı ürünün iyileştirilmesindeki etkilerinin incelenmesi amaçlanmaktadır. Çalışmada hammadde olarak seçilen biyokütle, kayın ağacı (*Fagus orientalis*) talaşıdır. Kayın ağacı talaşının ısıl bozunma davranışı TG/FTIR/MS analizi uygulanarak belirlenmiştir. Katalitik piroliz deneylerinde ZSM-5 ve nikel, kobalt ve demir yüklü ZSM-5 katalizörleri kullanılmış olup üretilen bu katalizörler karakterize edilmiştir. Kayın ağacı talaşının sabit yataklı boru tipi reaktörde katalitik hızlı pirolizi farklı metal türleri ve yükleme oranlarıyla üretilen katalizörler ile gerçekleştirilmiştir. Termal ve katalitik piroliz sonucu elde edilen sıvı ürünleri karakterizasyonu farklı spektroskopik ve kromatografik teknikler ile belirlenmiş olup fenolik bileşiklerin ayrılması gerçekleştirilmiştir.

2. BİYOKÜTLE

Biyokütle enerjisinin temeli bitkilerin fotosentez olayına dayanmaktadır ve güneş enerjisinin kimyasal enerji halinde depolandığı organik maddelerin enerjisi olarak da tanımlanabilir. Biyokütle günümüzde dünya enerji tüketiminin %10-14'ünü karşılamaktadır. Biyokütle yandığında önce CO₂'e ve ortaya çıkan CO₂ doğal döngü içerisinde fotosentezle tekrardan biyokütleye dönüşmektedir. Biyokütlenin en önemli özelliği de yandığı zaman atmosferdeki net karbondioksit konsantrasyonunu değiştirmemesidir. Ayrıca kükürt ve azot içeriği oldukça düşük olduğundan temiz enerji kaynağıdır [15,16].

Biyokütle, güneş var olduğu sürece yenilenebilen, tükenmeyen bir enerji kaynağıdır. Biyokütle kaynakları, atıklar (tarımsal, kentsel, endüstriyel ve hayvansal), orman ürünleri (kereste, talaş, ağaç, dal artıkları ve ormanda toplanan çöpler) ve enerji bitkileri (soya, mischantus vb.) olarak sınıflandırılabilir [17]. Enerji kaynağı olarak kullanılan biyokütlerde nem oranı, ısı değeri, sabit karbon ve uçucu madde miktarı, kül miktarı, alkali metal miktarı ve selüloz/lignin oranı gibi değerler oluşacak ürünün özelliklerini etkilemektedir.

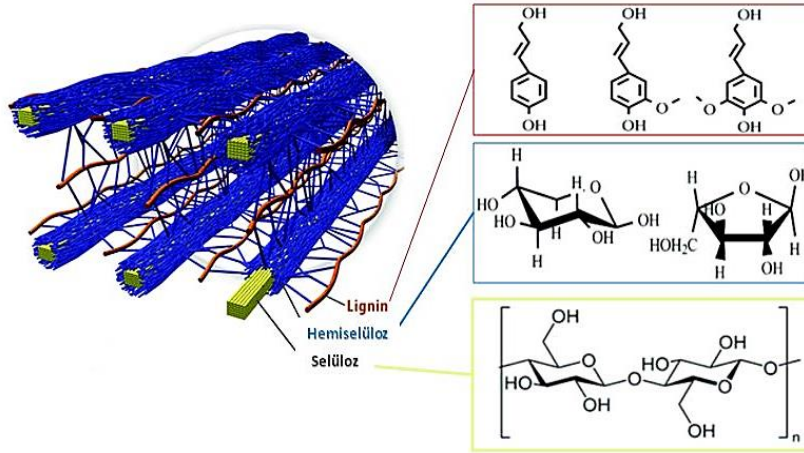
Kullanılan biyokütle dönüşüm yöntemine göre nem oranı avantajlı ya da dezavantajlı konumda olabilir. Termokimyasal dönüşüm ile yakıt elde edilmesinde nem içeriği düşük biyokütle tercih edilirken, biyokimyasal (fermantasyon) dönüşümlerde nem oranı yüksek biyokütle kullanılmaktadır. Biyokütlenin kül içeriğinin fazla olması ise oluşan ürünleri olumsuz yönde etkilemektedir. Yüksek kül içeriği biyokütlenin enerji içeriğini oldukça düşürmektedir.

Biyokütlenin ısı değeri (kalorifik değer) hava ile yandığında birim kütlesi ya da birim hacmi başına ortaya çıkan enerji miktarı olarak tanımlanmaktadır. Bu değer biyokütleye uygulanan termokimyasal dönüşüm yöntemlerine göre değişmektedir. Biyokütle kaynaklarının sentetik yakıt üretiminde kullanılmasının en önemli nedenlerinden biri sahip oldukları yüksek ısı değerleridir [18].

2.1. Biyokütlenin Kimyasal Yapısı

Biyokütlenin kimyasal yapısı geleneksel olarak kullanılan katı fosil yakıtlardan oldukça farklılık göstermektedir. Özellikle odun ve diğer biyokütle

kaynakları oksijen içeren organik polimer yapılardan meydana gelmiştir. Lignoselülozik biyokütle yapısında hemiselüloz, selüloz ve lignin yanında küçük miktarlarda pektin, protein, ekstraktifler (çözünebilir strüktürel (yapısal) olmayan maddeler, azotlu bileşenler, klorofil ve vakslar) ve kül bulundurur. Selüloz, hemiselüloz ve lignin içeriği biyokütlenin tipine göre farklılık göstermekle birlikte tüm biyoküteller için en temel üç ögeyi oluşturur (Şekil 2.1)[19].



Şekil 2.1. Lignoselülozik yapı
Kaynak: [20]

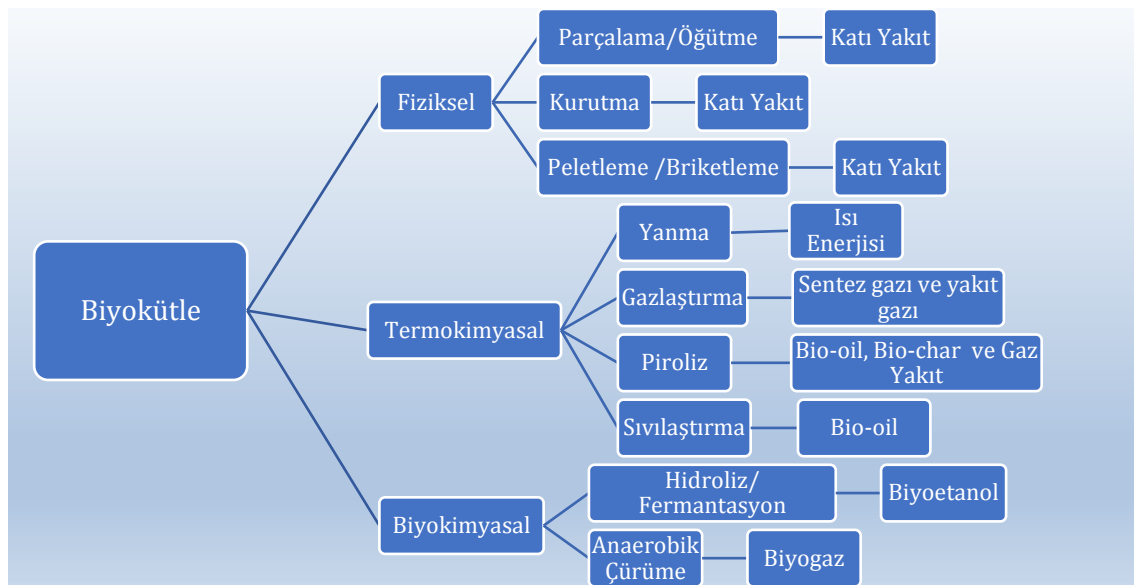
Selüloz bitkilerin hücre yapısında bulunur ve bitki duvarının temel yapısını oluşturur. Odunlarda yaklaşık olarak ağırlıkça % 40-50 civarında selüloz bulunur. Selüloz $(C_6H_{10}O_5)_n$, yüksek molekül ağırlığına sahip olan lineer bir polimerdir, uzun zincirli bir yapısı vardır [20,21].

Hemiselüloz $(C_5H_8O_4)_n$, biyokütlerde genelde ağırlıkça % 25-35 arasında bulunur ve karmaşık, dallanmış ve heterojen bir polimerik ağ yapısına sahiptir. Hemiselüloz, glukoz, galaktoz, arabinoz, ksilan gibi farklı monosakkaritlerden oluşur ve selülozdan daha düşük molekül ağırlığına sahiptir [20,21].

Biyokütlenin ağırlıkça % 18-33'ünü oluşturan üçüncü bileşen lignindir. Selüloz yapısının arasına yerleşmiş olan lignin, fenolik monomerlerin çapraz bağlı polimerlerinden oluşan, karmaşık ve büyük moleküler yapıda aromatik bir polimerdir. Benzen halkaları, metoksi-, hidroksi- ve propil grupları gibi dallanmış aromatik polimerler ligninin kimyasal yapısını oluşturmaktadır [21].

2.2. Biyokütleye Uygulanan Dönüşüm Süreçleri

Biyokütle, çeşitli fiziksel, termokimyasal ve biyokimyasal süreçlerle katı, sıvı ve gaz yakıtlara dönüştürülebilmektedir (Şekil 2.2). Fiziksel yöntem ile biyokütle dönüşümü parçalama, ısıtma ve basınç uygulamaları ile gerçekleştirilmektedir. Biyokimyasal süreçlerde çeşitli enzim ve mikroorganizmalar yardımı ile istenilen enerji ürünleri elde edilmektedir. Diğer yandan termokimyasal süreçlerde biyokütlenin bozunması için ısı enerjisi ve katalizör kullanılarak oldukça yüksek enerjili ürünler elde edilmektedir.



Şekil 2.2. Biyokütlenin biyoenerjiye dönüşüm süreçleri
Kaynak: [22].

Biyokütlenin termokimyasal dönüşümünde yanma, gazlaştırma, piroliz ve sıvılaştırma olmak üzere dört farklı süreç uygulanabilir.

2.2.1. Yanma

Biyokütlenin oksijen ile teması sonucu kimyasal tepkimeye girmesi işlemidir. Biyokütlenin direk yanması sonucu depolanan kimyasal enerji, çeşitli sistemler yardımıyla ısı, mekanik güç ve elektriğe dönüştürülebilen bir ısıl enerji kaynağı olmaktadır [22]. Yanma süreci 800 – 1000 °C arasında gerçekleşmektedir. Ön kurutma işlemi uygulanmamış, %50'den az nem içeriğine sahip biyoküteller yanma işlemi için uygundur. Yüksek nem içeren biyokütle türlerinde ise biyokimyasal yöntemlerin kullanılması daha uygundur. Yanma tesislerinde çok

küçük ölçek (konut ısıtması) ile çok geniş ölçek (100-3000 MW) arasında enerji üretimi yapılmaktadır. Yüksek verimliliğinden dolayı biyokütle ile kömürün birlikte yakıldığı (co-combustion) tesisler ise oldukça ilgi çeken uygulamalardır. Biyokütlenin yakılmasıyla güç üretim tesislerinde net biyoenerjiye dönüşüm verimi % 20-40 arasında değişmektedir. Biyokütle ile kömür birlikte yakılırsa daha yüksek dönüşüm elde edilmektedir [23].

2.2.2. Gazlaştırma

Gazlaştırma kısmi oksidasyonla biyokütlenin yanabilir gaz karışımına dönüştürülmesi işlemidir. Yüksek sıcaklıklarda (800-900 °C) gerçekleşmektedir. Elde edilen düşük kalorifik değerli gaz (4-6 MJ/m³) doğrudan yakılabilmekte ya da gaz motorları ve gaz türbinlerinde yakıt olarak kullanılabilir. Ayrıca bu gaz ürün metanol gibi kimyasalların üretiminde sentez gazı olarak kullanılmaktadır [23].

2.2.3. Sıvılaştırma

Sıvılaştırma düşük sıcaklık, yüksek hidrojen veya karbonmonoksit basıncı altında ve katalizör varlığında biyokütleyi sıvı hidrokarbonlara dönüştürme sürecidir. Sıvılaştırma prosesinde genel amaç reaksiyon hızını ve mekanizmasını kontrol ederek sıvı ürünün oksijen içeriğini en aza düşürerek verimi arttırmaktır. Maddenin kurutulmasına gerek kalmadan sıvılaştırma işlemiyle elde edilen ürün fiziksel ve kimyasal olarak piroliz sonucunda elde edilen sıvı üründen daha karardır. Yüksek basıncın maliyeti artırması ve biyokütleyi besleme zorluğu, kullanılan çözücü, katı ve sıvı ürünün ayrılmasındaki zorluk bu yöntemin olumsuz yönleridir [24,25,26].

2.2.4. Piroliz

Piroliz biyokütlenin oksijensiz ortamda ısıtılarak (500 °C) karbonca zengin katı ve uçucu maddelere dönüştüğü termokimyasal bir bozunma yöntemidir. Katı ürün yüksek karbon içeriğine sahip bio-char ya da char olarak tanımlanan maddedir. Piroliz sırasında oluşan uçucuların yoğunlaştırılarak sıvı hale getirildiği faz bio-oil ya da pirolitik katran olarak tanımlanmaktadır. Bu sıvı ürün (bio-oil) saklanabilir ve enerji üretimi için birçok uygulamada kullanılabilir. Elde edilen gaz

ürün orta ısıl değerli bir yakıt gazı olup, güç santrallerinde, ısıtma işlemlerinde ve beslemenin kurutulmasında kullanılabilir. Piroliz sonrası üç farklı ürün elde edilebildiğinden diğer dönüşüm yöntemlerine göre daha avantajlı konumdadır [22].

Biyokütlenin pirolizi ısıtma hızı ve alıkonma süresine bağlı olarak üç ana yöntemle ayrılmaktadır; yavaş piroliz, hızlı piroliz, ani (flash) piroliz. Diğer piroliz türleri bu üç tipik piroliz yöntemi etrafında değişkenlik göstermektedir. Karbonizasyon olarak da tanımlanan yavaş piroliz odun kömürü (charcoal) üretimi için yaygın olarak kullanılmaktadır. Uzun alıkonma süresi, düşük reaksiyon sıcaklıkları (300-700 °C) ve geniş parçacık aralığı kullanılarak gerçekleştirilir. Düşük ısıtma hızı ve alıkonma süresi sayesinde biyokütlenin ısıl bozunma süreci uzatılarak karbonlaşma artırılır ve maksimum katı ürün verimine ulaşılabilir [27].

Hızlı piroliz yüksek ısıtma hızı (> 10-200 °C/s) ve kısa alıkonma süresi (0.5-10s) uygulanarak gerçekleştirilir. Sıvı ürün veriminde çok yüksek değerlere (% 50-70) ulaşılabilen yöntemdir. Flash piroliz yönteminde ise çok daha yüksek ısıtma hızları (103-104 °C/s) ve daha kısa alıkonma sürelerinde (< 0.5 s) % 75-80 aralığında sıvı ürün verimi elde edilir [27].

Piroliz ürün verimlerini etkileyen birçok parametre vardır. Bunlar biyokütle tercihi (biyokütle türü, parçacık boyutu, uygulanan biyokütle ön işlemleri), reaksiyon koşulları (piroliz sıcaklığı, basıncı, ısıtma hızı ve alıkonma süresi), reaktör konfigürasyonu ve yöntemi ve katalizör kullanımı ile iyileştirme mekanizmaları oluşturulması olarak sıralanabilir [27].

3. HIZLI PİROLİZ

Hızlı piroliz biyokütlenin oksijensiz ortamda yüksek sıcaklıkta, yüksek ısıtma hızında ($>100^{\circ}\text{C}/\text{dak}$) ısıtılarak bozundurulduğu yöntemdir. Hızlı piroliz yüksek miktarda sıvı verimi almak için geliştirilmiştir. Araştırmalar biyokütleden en yüksek sıvı ürün veriminin yüksek ısıtma hızı, 500°C civarında piroliz sıcaklığı ve kısa buhar alıkonma süresi uygulanarak ikincil piroliz reaksiyonlarının minimize edildiği koşullarda elde edildiğini göstermiştir [28]. Bu yöntemde sadece kimyasal kinetik değil, aynı zamanda kütle ve ısı transferiyle fazlar arası geçiş olayları da rol oynamaktadır. Biyokütle parçacıklarının ara sıcaklıklarda birbirleri ile temasını mümkün olduğu kadar azaltılması ve katı ürün (char) oluşumunun engellenmesi birincil amaçtır [29].

Hızlı piroliz yönteminin en önemli özellikleri;

- Biyokütle üzerinde yüksek ısıtma hızı ve ısı transfer hızı olması,
- Yaklaşık 500°C civarında kontrol altında tutulan piroliz sıcaklığı ve genellikle iki saniyeden daha kısa uygulanan buhar alıkonma süresine sahip olması
- Bio-oil üretimi için piroliz buharlarının hızlı soğutulması olarak sıralanmaktadır.

Soğutma ve yoğunlaştırmadan sonra ısı değeri, günlük hayatta kullanılan sıvı yakıtın (fuel oil) ısı değeri yaklaşık yarısı kadar ısı değere sahip, koyu kahve renkli, viskoz bir sıvı elde edilmektedir [28].

3.1. Piroliz Sıvı Ürününün Özellikleri

Piroliz sıvısı selüloz, hemiselüloz ve ligninin bozunması ile depolimerizasyonundan elde edilen; oldukça karmaşık yapıda ve geniş kimyasal aralığa sahip üründür. Piroliz sıvısı, bio-oil, biyo-yakıt, biyo-ham yakıt, biyo yakıt odun sıvısı, odun distilatı, pirolitik katran gibi farklı isimlerle tanımlanır [30]. Bu sıvı geleceğin enerji ve kimyasal tedarik sürecinde önemli bir rol oynayacağı düşünülen yüksek enerjili ve katma değerli üründür [31].

Bio-oil koyu kahverengi, genellikle yapısında büyük miktarda su içeren (% 15-35) ve asit, alkol, keton, aldehit, ester, fenol, şeker, furan, alken ve nitrojenli

bileşik gibi yüzlerce organik bileşikten oluşan bir sıvıdır. Piroliz sıvısının bu kadar karmaşık yapıda bileşik içermesinin sebep olduğu bazı olumsuz özellikler vardır. Yapısında bulunan asılı char, alkali metaller, düşük pH, yüksek viskozite, su ve oksijen içeriğine sahip olması ve yüksek sıcaklıkta bozunması gibi özellikler doğrudan yakıt veya kimyasal olarak kullanımını kısıtlamaktadır. Tablo 3.1.'de gösterildiği gibi geleneksel sıvı yakıt değerleri ile karşılaştırıldığında bio-oil özellikleri oldukça farklılık göstermektedir. Kararsızlığa neden olan bu dezavantajların iyileştirilmesi için de çeşitli yöntemler geliştirilmektedir [27].

Sıvı ürünün içerdiği su miktarı kullanılan biyokütlenin nem içeriğine ve piroliz reaksiyon parametrelerinde (dehidrasyon reaksiyonları) su oluşumunu sağlayacak etkenlerin kullanılmasına bağlı olarak değişmektedir. İçerdiği oksijenli bileşiklerin fazla olması ile sıvı ürünün ısıl değerinin neredeyse yarıdan daha az bir değere düşürmekte ve ayrıca yapıyı kimyasal olarak aktif kılması ile depolama ve taşıma imkânını kısıtlamaktadır. Asidik karakteri yüzünden korozif olması da depolanma gücünü oluşturmakta ve taşınabilirliğini engellemektedir [27,30].

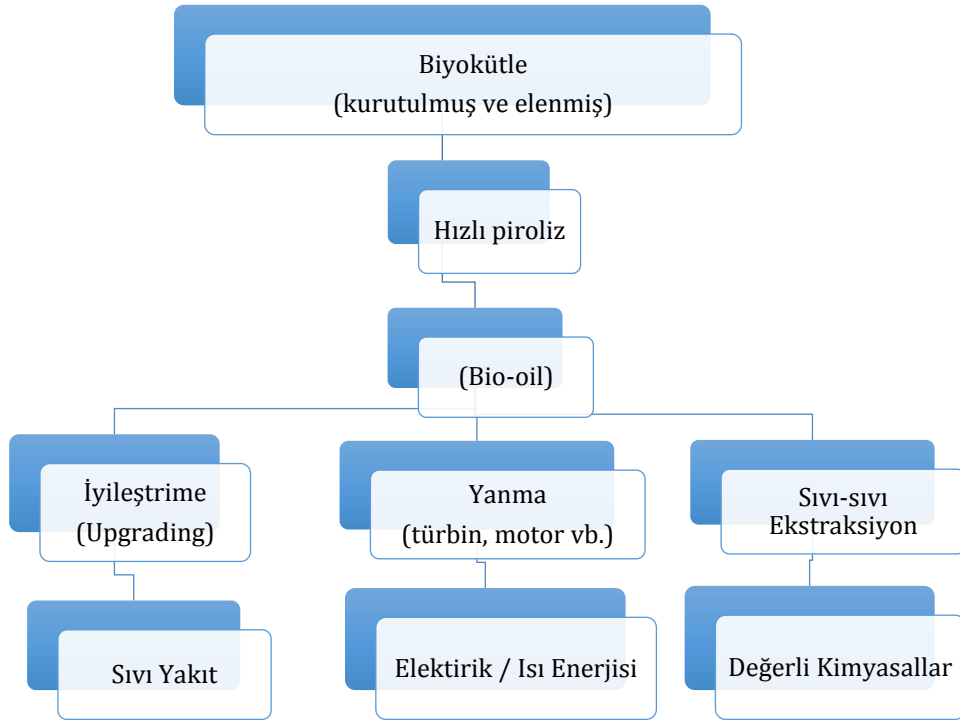
Tablo 3.1. *Piroliz sıvı ürünü (bio-oil) karakteristik özellikleri*

Fiziksel Özellikler	Bio-oil	Sıvı-yakıt (Fuel-oil)
Nem İçeriği (ağırlıkça %)	15-30	0,1
pH	2,5	-
Spesifik Yoğunluk	1,2	0,94
Elementel Analiz (ağırlıkça %)		
C	54-58	85
H	5,5-7	11
O	35-40	1,0
N	0-0,2	0,3
Kül	0-0,2	0,1
ÜİD (Üst Isıl Değer, MJ/kg)	16-19	40
Viskozite (50°C, %25 su)	40-1000	180
Katı ürün (char) (ağırlıkça %)	0.2-1	1
Vakum Distilat Atığı	50 ve üzeri	1

Kaynak: [30]

3.2. Piroliz Sıvı Ürününün Uygulama Alanları

Bio-oil; kazan, fırın, yanma odası, dizel motoru ve gaz türbinlerinde elektrik ve ısı enerjisi üretimi için yakıt olarak kullanılabilir [27]. Ayrıca gıda tatlandırıcıları, reçineler, tarım kimyasalları, gübre gibi birçok değerli kimyasal bu sıvıdan özütlenir ya da türetilebilir (Şekil 3.1). Fenolik reçineler, asetik asit, hidrojen, levoglukosan, koruyucular (preservatives), gübre, yapıştırıcı, gıda tatlandırıcıları, hidroksiasetaldehit, ve şekerler elde edilebilecek kimyasallar arasındadır. Pek çok ülkede gıda tatlandırıcıları odundan elde edilmektedir. Üretilen kimyasalların fiyatlarının katma değerleri yakıt ve enerji üretiminden daha yüksek olması da bu işlemleri çekici hale getirmektedir. Bu durum, hem kimyasal hem de sıvı yakıt üretimi için biyo-rafineri kavramının gündeme gelmesini sağlamaktadır [32].



Şekil 3.1. Piroliz sıvı ürünü (bio-oil) kullanım alanları
Kaynak: [32]

3.3. Sıvı Sıvı Ekstraksiyon Yöntemi ile Piroliz Sıvı Ürünlerinin Faz Ayrımı

Biyokütlenin pirolizi ile elde edilen sıvı ürün (bio-oil), birbirinden farklı birçok kimyasal yapısında bulunduran kompleks yapıda bir üründür. Piroliz sıvısı

su, düşük molekül ağırlıklı organikler ve yüksek molekül ağırlığına sahip lignin kaynaklı maddelerden oluşmaktadır. Bio-oil bileşenleri temel olarak; aldehitler, ketonlar, şekerler, karboksilik asitler ve fenolikler şeklinde sınıflandırılabilir [33]. Bu kompleks yapılar sıvı ürünün yakıt veya değerli kimyasal olarak kullanımını sınırlandıracak bazı dezavantajlar yaratmaktadır [34]. Sıvı ürünün olumsuz özelliklerini azaltacak katalitik parçalama ve hidrojenleme gibi sıvı ürünü iyileştirici teknolojiler geliştirilmektedir. Bu teknolojiler sayesinde elde edilen sıvı ürünlerin farklı fraksiyonlara ayrılabilmesi, piroliz sıvısının değerli kimyasal girdi maddesi gibi olarak değerlendirilmesini sağlamaktadır.

Biyokütle pirolitik sıvısından ekstrakte edilebilen çok sayıda yararlı madde bulunmaktadır. Reçine endüstrisinde, ilaç endüstrisinde, fiber sentezinde veya gübre endüstrisinde ve yiyecek endüstrisinde kullanım alanı olan fenoller, uçucu organik asitler, levoglukosan, hidroksi aldehitler bu maddelere örnek gösterilebilir. Piroliz sıvı ürününün ayırma teknolojileri arasında çözücü ekstraksiyon yöntemi en yaygın kullanımlar arasındadır. Son yıllarda bu kimyasallar için ayırma teknolojilerinin geliştirilmesi adına bilimsel araştırmalar yürütülmektedir [35]. Bio-oil fazlarını ayırmada en etkili yöntemlerden biri sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemidir. Bu işlem bir çözücü kullanılarak gerçekleştirilir. Sulu çözelti ya da süspansiyon su ile karışmayan bir organik çözücü ile çalkalanarak oluşan fazların birbirinden ayrılması sağlanır. Burada temel prensip bileşiğin iki ayrı fazda kısmi dağılımına dayanmaktadır.

3.3.1. Fenolik bileşiklerin piroliz sıvısından ayrılması

Maddeler sulu ve organik fazda göreceli çözünürlüklerine göre dağılabilmektedir. Su, birçok çözücü arasında en ucuz ve en etkili olanıdır. Piroliz sıvısına su ekstraksiyonu uygulandığında, sıvı suda çözünebilen (yüksek polariteli bileşikler) ve çözünemeyenler (düşük polariteli bileşikler) olmak üzere iki ayrı faza ayrılabilir [36].

Suda çözünebilen faz baskın olarak düşük molekül ağırlıklı asit ve ketonları içermektedir [37]. Suda çözünmeyen faz incelendiğinde ise monofenollerin yanı sıra fenol, guaiakol ve siringol gibi fenolik oligomerleri (pirolitik lignin) içerdiği gözlemlenmektedir. Monofenoller hidro-deoksijenasyon gibi iyileştirme

Bu yöntemle organik asitler ve bazlar, polar olmayan organik çözücülerden asidik ya da bazik sulu çözeltilerle ekstrakte edilebilirler. Fenolik bileşikler NaOH çözeltisi ile fenolik bileşiğin sodyum tuzunu oluştururlar ve suda çözünürler. Bu nedenle, NaOH çözeltisi, organik çözücüde çözülmüş olarak bulunan fenolik fazı ekstrakte etmekte kullanılabilir. Karboksilli asit ve fenolik bileşiklerin sodyum tuzları sülfürik ya da fosforik asitle kolaylıkla asit ve fenollere dönüştürülürler. Elde edilen asidik faz tekrar organik çözücü yardımı ile ekstrakte edildiğinde istenilen kimyasal ortamdan ayrılabilir. Ardından organik çözücünün uzaklaştırılması ile saf organik bileşik elde edilir.



Fenolik bileşiğin sodyum tuzu Fenol

Ekstraksiyonda verimin sağlanabilmesi için önemli parametrelerden biri de organik çözücü seçimidir. Ayırma işlemlerinde en çok kullanılan organik çözücüler eter, diklorometan, petrol eteri, benzen, toluen ve hekzandır. Bu maddelerin en önemli özelliği hiçbirinin suda çözünmemesi ve organik bileşikler için iyi çözücü olmalarıdır. Piroliz sıvısı için tercih edilen çözücüler çoğunlukla diklorometan ve eterdir [33, 35,39].

Wang ve ark. (2014), piroliz sıvı ürünü içerisindeki fenolik grupları saptamış ve bu fazın fenolik reçine sentezi için uygunluğunu araştırmıştır. Bunun için sıvı ürün 2.5 mol/L NaOH çözeltisinde pH nötrlenene kadar çözündürülmüştür. Ardından ortama organik çözücü olarak CH₂Cl₂ eklenmiş ve CH₂Cl₂ ile çözünebilir faza distilasyon uygulanmıştır. CH₂Cl₂ ile çözünmeyen bio-oil pH 6.4 olana kadar asitleştirilmiştir ve tekrar 100 ml CH₂Cl₂ ile ekstrakte edilerek asidik çözeltiden istenilen faz ayrıştırılmıştır. Organik çözücü uzaklaştırıldığında geriye kalan faz fenolik fraksiyondur. Bio-oil fazlarına ayrıldıktan sonra GC/MS ile bileşen dağılımları saptanmıştır. [35].

Gallivan ve ark. (1980) da piroliz sıvısının fenolik fazını ayırmak için benzer yöntemi kullanmışlardır. Lignoselülozik maddelerin pirolizinden elde edilen yararlı kimyasal içeren (fenolik bileşikler) fazların değerlendirilmesinin amaçlandığı çalışmada sıvı ürün NaOH ile karıştırılıp ardından eter eklenerek

ekstrakte edilmiştir. Ara işlemlerin ardından çözücülerin uzaklaştırılmasıyla üç basamakta faz ayrımı sağlanmıştır. Verimleri %33 fenolik, %32 nötral ve %24 asidik olmak üzere üç ayrı faz elde edilmiş ve bileşen dağılımları saptanmak üzere karakterizasyon işlemleri uygulanmıştır. İşlemler sonucunda elde edilen fenolik bileşiklerin fenol-formaldehit reçinesinde saf fenol olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır ve başarılı şekilde sonuçlanarak patenti alınmıştır [39].

4. KATALİTİK İYİLEŞTİRME

Biyokütlenin hızlı pirolizi sonrasında yapılan soğutma ve yoğuşurma ile oksijence zengin, orta derecede ısıl değere sahip, koyu kahverengi ve viskoz sıvı ürün (bio-oil) elde edilir. Bu sıvılar kompleks yapıda oksijenli hidrokarbonlarla, yüksek miktarda su içerir. Biyokütlenin pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin soğutma ve yoğuşurmadan sonra ısıl değeri, günlük hayatta kullanılan sıvı yakıtın (fuel oil) ısıl değerinin yaklaşık yarısı kadardır. Ayrıca bu sıvıların yüksek su ve oksijen içermesi, korozif, yüksek asitlik, yüksek viskozite ve düşük kalorifik değere sahip olması ürünün kalitesini ve kullanımını kısıtlayarak dezavantaj oluşturmaktadır. Piroliz sıvı ürününün yakıt veya değerli kimyasal olarak kullanılabilirliğini kısıtlayan tüm bu olumsuzlukları ortadan kaldırmak için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Biyokütlenin katalitik pirolizi sıvı ürün kalitesinin geliştirilmesi için uygulanan termokimyasal süreçler arasında yer almaktadır. Katalizörün sahip olduğu özelliklere göre de-oksijenasyon (oksijen giderme) ve parçalanma reaksiyonları hızlandırılarak piroliz sonrası oluşan sıvının fiziksel ve kimyasal özellikleri geliştirilebilmektedir [10, 40-42]. Yapılan araştırmalar sonucunda biyokütlenin katalitik pirolizinde, zeolit ve metal yüklü zeolit katalizörlerin oluşan ürün kalitesinin yükseltilmesinde oldukça etkili olduğu belirlenmiştir.

4.1. Zeolitler

Zeolitler, alüminat ve silikat dörtyüzlülerinin (AlO_4 ve SiO_4) oluşturduğu kristal yapıya sahip sulu alüminasilikatları olarak tanımlanmaktadır [43]. $[SiO_4]^{-4}$ ve $[AlO_4]^{-5}$ dörtyüzlülerinin köşelerinde yer alan oksijen atomları Si ve Al atomları tarafından paylaşılmakta ve bu dörtyüzlüleri üç boyutlu bir yapı oluşturacak şekilde birbirine bağlamaktadır. Köşelerin bu oluşumu, tüm kristal yapı maddelerde olduğu gibi, birbirine benzeyen hücrelerin birleşmesinden oluşan sonsuz örgü yapıları meydana getirir [44]. Genel yapısal formülleri aşağıdaki gibidir;

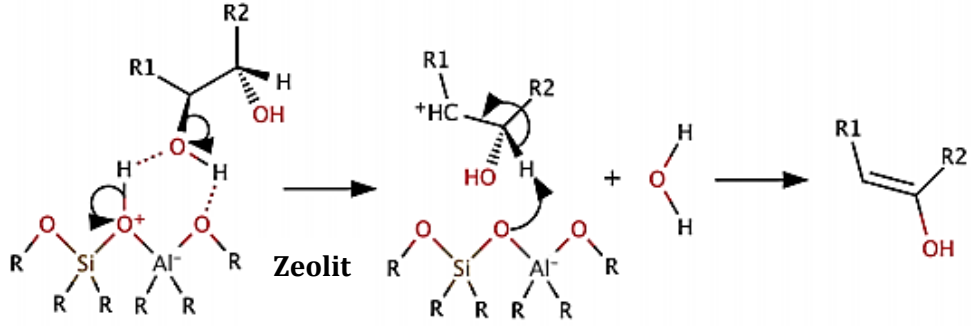


Burada; M kation, x, y ve w, mol sayılarıdır. $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ mol oranı; y / x , zeolit türüne bağlı olarak 1 ile 5 arasında değişir. Zeolitler katalizör, adsorbent ve iyon değiştirici olarak kimya endüstrisinde birçok sistemde kullanılmaktadır.

Zeolitler mikrogözenekli, kristal yapıda, alumina silikat maddeler olarak son derece küçük gözenek çapına sahiptir. Düşük gözenek boyutları nedeniyle yüksek seçiciliğe sahiptirler ve gaz ayırma işlemlerinde sıkça kullanılabilirler. Zeolitlerin mikro gözenekleri kristal suyu ile doludur. Belirli sıcaklıklarda ısıtıldıklarında bu su yapıdan buharlaştırılarak uzaklaştırılır. Mikrogözeneklerdeki suyun buharlaşması ile boşluklu yapılar elde edilir. Zeolitler bu boşluklara sığabilecek büyüklükte olan gaz veya sıvı moleküllerin yerleşmesine izin verir. Bir gaz karışımı içinde sadece bu pencerelerden geçebilecek büyüklükteki moleküller adsorplanır ve daha büyük boyutlu moleküller zeolit dışında kalırlar. Zeolitler, molekülleri büyüklüklerine göre bu ayırma özelliğinden dolayı "molekül elek" olarak da tanımlanmaktadır. Zeolitler homojen bir gözenek yapısına sahip olmaları ile diğer adsorbentlerden ayrılırlar [45,46].

Biyokütlenin katalitik pirolizinde zeolit tipi ve asitliği reaksiyon ve ürün oluşumu için oldukça önemlidir. Özellikle ağır hidrokarbonları parçalayabilme (hydrocracking) ve izomerleşme mekanizmaları (Şekil 4.1) asidik karakteri sayesinde gerçekleşmektedir. Zeolitlerin asidik karakterini belirleyen Si/ Al oranında alüminyum miktarının fazla olması yapının asitliğini arttırmaktadır. Martínez ve ark. (2005) yaptıkları çalışmada zeolitlerin asiditesinin; zincir kırılması (cracking), izomerizasyon ve aromatisasyon reaksiyonlarını katalizleyerek ürün dağılımının ayarlanmasına katkı sağladığını belirtmişlerdir. Yine aynı çalışmada yüksek asiditeli zeolitlerin (Si/Al=15) yüksek aktivite gösterdiği fakat hızlı deaktive olduğu, düşük asiditeye (Si/Al=140) sahip olan zeolitlerin ise tam tersi özellik gösterdiği belirlenmiştir [47]. Liu ve ark. (2009) yaptıkları çalışmada da molibden(Mo) metalini kullanarak farklı $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ HZSM-5 katalizörlerini test etmiştir. $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı arttıkça, diğer bir deyişle asidite düştükçe, aromatik oluşumunun arttığı gözlemlenmiştir [48]. Mihalcik ve ark. (2011) ise asidik karakterden kaynaklı hızlı deaktivasyonun katalizör üzerindeki koklaşmanın artması ile ilişkili olduğunu tespit etmişlerdir. Farklı zeolit türü ve

farklı SiO₂/Al₂O₃ oranına sahip katalizörlerin ürün oluşumuna etkileri incelenmiştir. Asitlik arttıkça koklaşma riskinin arttığı, aromatikleşmenin de azaldığı sonucuna varılmıştır [49]. Bu yüzden katalitik deaktivasyonu geciktirmek, katalizörün tekrar kullanılabilirliğini sağlamak ve ürün seçiciliğini arttırabilmek için asitliğin doğru belirlenmesi katalizör tercihinde önemli bir noktadır.

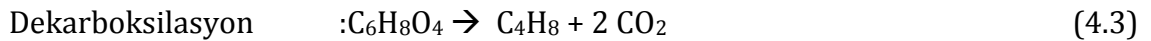
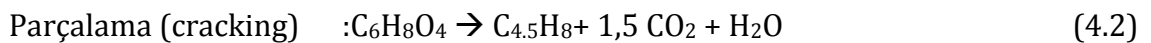


Şekil 4.1. Katalitik pirolizde zeolitin dehidrasyon mekanizması
Kaynak: [50]

4.1.1. ZSM-5 zeoliti

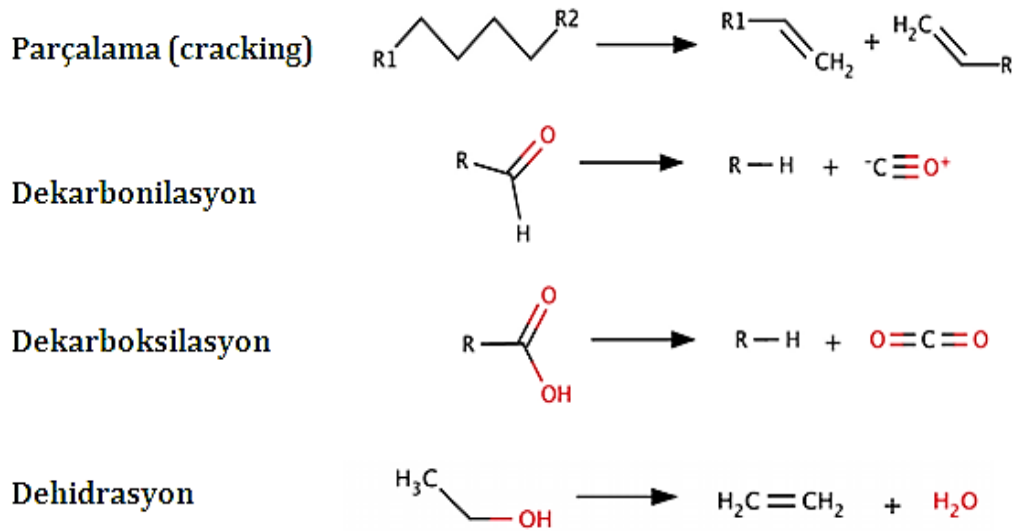
Zeolit türlerinden ZSM-5 asidik zeolit katalizörü olarak piroliz sırasında gerçekleştirdiği parçalama (cracking) ve deoksijenasyon (dehidrasyon, dekarbonizasyon, dekarboksilasyon) reaksiyonları ile oksijenin bir kısmının su, diğer kısmının ise CO₂ ve CO olarak uzaklaştırılmasını sağlar. Bu mekanizmalar ürünü hidrokarbonca zenginleştirir ve piroliz sıvısının iyileştirilmesinde önemli bir rol oynamaktadır. Katalizörlerin yüzeyinde gerçekleşen dönüşüm mekanizmaları tamamıyla aydınlatılamamıştır. Ancak ZSM-5 zeolitin asit bölgelerinde parçalanma ve ardından gözeneklerinde oksijenli bileşiklerin adsorplandığı tahmin edilmektedir [50,51].

Katalitik parçalama ve deoksijenasyon mekanizmaları ile oluşan aromatik bileşiklerin sentezinin aşağıdaki gibi gerçekleştiği var sayılmaktadır;



Şekil 4.2’de gösterildiği gibi biyokütlenin pirolizinde katalitik iyileştirme reaksiyonları sıvının yapısındaki oksijeni farklı mekanizmalar doğrultusunda CO, CO₂ ve H₂O olarak uzaklaştırarak, moleküler ağırlığın azaltılması ile kimyasal yapısı değiştirilmektedir [50].

Petrol arıtımında da geleneksel metal katalizörleriyle (Co, Mo ve Ni) benzer tepkimeler gerçekleşmektedir. Piroliz sıvısının içerdiği oksijenli bileşikleri doğrudan düşük molekül ağırlıklı benzine eş değer hidrokarbonlara dönüştürülmesinde ve değerli kimyasalların elde edilmesinde modifiye zeolit katalizör kullanılması uygun bir yöntem olarak dikkat çekmektedir [52].



Şekil 4.2. Katalitik iyileştirme reaksiyon mekanizmalarının temsili gösterimi
Kaynak: [50]

4.2. Zeolitlerin Özellikleri

Zeolitler iyon değiştirme, absorbanlık ve dehidratasyon özellikleri nedeniyle etkili katalizör olarak tercih edilmektedir.

Yüksek iyon değişim kapasiteleri : İyon değiştiriciler, değişebilir katyon ve anyonları taşıyan, çözünür olmayan katı formdaki maddelerdir. Zeolit yüzeyinde bulunan katyonlar başka iyonları içeren çözeltilerle temas ettiğinde bu iyonlarla yer değiştirebilmektedir. Yüksek sıcaklıklara kadar dayanıklı, değişmeyen kristal yapıları ve düzgün dağılmış belli açıklıklardaki gözenekleriyle zeolitler, iyon değişiminde yapılarına giren katyonların boyutlarına göre seçici

davranabilmektedir. Gözeneğe yerleşen iyonun hareketi ise zeolitin gözenek sistemine göre şekillenmektedir. İki ve üç boyutlu gözenek sistemine sahip zeolitlerde, sulu çözeltilerdeki değişebilen iyonlar iyonik konumlara erişirken zeolitin kanallarındaki iyonlar birbirine bağlı kanal sistemi yardımıyla sulu faza daha kolay geçebilmektedir. İyon değişim yöntemi sayesinde bir zeolitin değişik katyonlar içeren modifiye formları hazırlanabilir. Sulu ortamda hareket edebilen katyonlar zeolitlerin içerdiği su uçurulduğunda zeolit gözenek ve kanallarında belirli yerleri seçer ve sabit duruma geçebilirler. Katyonlarca seçilen bu yerler zeolitin pencerelerine yakın ise zeolitin pencere boyutu bir ölçüde daraltılmış olur. Böylece katyon değiştirilmesi ile bir zeolitin etkin pencere boyutu değiştirilebilir [53,54].

Adsorbanlık Özelliği : Zeolitlerin mikrogözeneklerindeki suyun kurutularak uzaklaştırılması ile bazı gazların ve çözeltilerin bu oluşan boşluk ve kanal sistemlerine tutunabilmesi adsorbanlık özelliğidir. Zeolitler 350-400°C' de ısıtıldığında, kristal yapıları bozulmadan mikro kanallarındaki suyu kaybederler. Bu kanalların çapı çok küçük olduğundan molekül yapıları aynı oranda küçük olan gaz ve çözeltileri bünyelerine alabilir. Bu sebeple zeolitlere “moleküler elek” de denilmektedir. Bu özelliğinden yararlanılacak zeolitlerin bir gramında birkaç yüz metrekare gözenek yüzeyi vardır. Kuru ağırlıklarının %30'u miktarda gaz veya sıvıyı adsorblayabilmektedirler.

Dehidratasyon Özelliği : Zeolitler ısıtıldıklarında mikrogözeneklerindeki suyu dışarı verebilmekte (dehidratasyon) ve soğutulduklarında bu suyu tekrar alabilmektedirler (rehidratasyon). Isıtıldıktan sonra kristal yapının korunması katalizör olarak kullanılan bir madde için oldukça önemlidir. Bazı zeolit türleri (hölandit, lamontit, natrolit ve stilbit) 300°C' ye kadar ısıtıldıklarında bünyeleri bozulur ve kristal yapıları değişir. Bünyeyi terk eden su bir daha yapıya yerleşemez. Bu tür zeolitlerin kullanım alanları kısıtlıdır. Yapay olanlar da dâhil diğer zeolitler 700-800°C' ye kadar ısıtıldıklarında içyapı ve orijinal kristal düzenlerini korurlar ve kullanılmaya devam ederler. Dehidratasyon değerleri yüksektir [46, 55].

4.3. Katalizör Hazırlama Yöntemleri

Modifiye katalizörlerin hazırlanmasında kullanılan çeşitli yöntemler aşağıda sıralanmaktadır. Bu yöntemler arasında en yaygın kullanılanlar emdirme ve çöktürme yöntemleridir.

Emdirme yöntemi: Kuru ve ıslak olmak üzere iki türlü gerçekleştirilebilir. Destek maddesine metal oksitlerin emdirilmesi esasına dayanır. Metal kaynağı olarak genellikle metal nitrat ya da metal sülfat tuzları tercih edilir. Hazırlanan sulu metal çözeltisi destek maddesine emdirilir. Emdirme işleminden sonra suyun uzaklaşması için kurutulur ve kalsinasyon işlemi uygulanarak metal tuzları oksitleri şeklinde ayrılır. Emdirme yöntemi ile hazırlanan katalizörler diğer yöntemlerle hazırlanmış katalizörlere göre daha geniş yüzey alanına ve gözenek yapısına sahiptir. Ayrıca emdirme yönteminde yüzeyin anyonik ve katyonik olması oldukça önemlidir. İyon değiştirici özellikleri sayesinde zeolitler için bu işlemin kullanımı uygundur.

Çöktürme yöntemi: Bu yöntemde iki ya da daha fazla çözelti karıştırılıp çöktürülür ardından filtrasyon, yıkama, kurutma ve kalsinasyon işlemleri uygulanır. Yeterli konsantrasyonda metal içeren metal tuz çözeltisinin destek üzerine çöktürülmesi temel prensiptir [46,56].

4.4. Katalizör Karakterizasyonu

Katalizörlerin karakterizasyonu, katalizör geliştirilmesinde her adım için oldukça önemlidir. Kritik parametreler oluşacak ürün hakkında bilgi verir. Geliştirilen katalizörlerin kullanıma uygunluğunu tespit etmek adına bazı karakterizasyonlar uygulanır. Katalizörlerin karakteristik özelliklerini belirlemek için kullanılan karakterizasyon teknikleri aşağıdaki gibidir.

XRD (X-ışını kırınım difraktometresi)

Bu yöntemde X ışınlarının malzemenin kristal örgülerindeki kırınımından yararlanılarak inorganik malzemelerin içerdikleri fazların tanımlanması sağlanır. Katalizörün yığın fazdaki dönüşüm kinetiğini incelemek ve yığın faz yapısını belirlemek için uygun bir tekniktir [57].

FTIR (Fourier transform infrared spektroskopisi)

Katalizörün yüzeyine adsorplamış maddeleri ve bu maddelerin yüzeye fiziksel ya da kimyasal adsorplandığını belirlemede kullanılan bir yöntemdir. Yüzey fonksiyonel grupları hakkında bilgi verir. Ayrıca sentezlenen katalizörün içerdiği fazları belirlemede de bu yöntem tercih edilmektedir [57].

XPS (X ışını fotoelektron spektroskopisi)

Elementlerin oksidasyon halinde bir fazın diğer faz üzerindeki dağılımı ile ilgili elementel kompozisyon hakkında bilgi veren bir analiz tekniğidir. Numune yüzeyinde hangi elementler bulunduğu, bu elementlerin hangi seviyelerinin mevcut olduğu, farklı seviyelerde bulunan farklı elementlerden ne kadar bulunduğu ve malzemelerin üç boyuttaki dağılımı tespit edilebilir [57].

Elektron mikroskopu (Taramalı ve Geçirmeli Elektron Mikroskopu)

Katalizörlerin yüzey morfolojisindeki değişimleri, kimyasal kompozisyonları, faz geçişleri, yabancı maddelerin tortulaşması, desteklenmiş partiküllerin şekli ve boyutu, metal destek katalizörlerde bileşenlerin yerleşmeleri hakkında bilgi sağlar [57].

Yüzey alanı tayini (Azot fizisorpsiyon /desorpsiyon izotermeleri)

Katalizörlerin yüzey alanı ve gözenekliliğindeki değişimleri belirlemede kullanılır. Adsorplanan atom ya da moleküllerin yüzeydeki etkileşimlerine göre fiziksel ve ya kimyasal adsorbsiyon adını almaktadır [57].

Ayrıca katalizörlerin ısıl davranışlarını belirlemek için termogravimetrik (TGA) analiz de kullanılmaktadır. Bu sayede katalizörün hangi sıcaklıklarda nasıl davrandığı belirlenerek kalsinasyon koşullarına karar verilebilmektedir [57].

4.5. Metal yüklü modifiye zeolit katalizörler

Geçiş metallerinin (Ni, Cu, Co, Cr, Mn ve Fe) oksitleri, geçiş metal sülfürleri ve klorürleri piroliz sıvısının ağır fazlarını parçalamada (cracking) ve parçalanmış yapıların hidrojenasyonunda etkili katalizörlerdir [58,59]. Çalışmalar sonucunda bu metallerin ve oksitlerinin reaksiyonlar sırasında düşük aktivite gösterdiği ve

hemen aktivitelerini kaybettikleri anlaşılmıştır. Bu nedenle geçiş elementlerinin aktivasyonunu arttırmak için bazı destek malzemeleri kullanılmaya başlanmıştır. Kullanılan bu destek malzemeleri yanma reaksiyonları esnasında katalitik özellikler üzerinde ve oluşacak ürünlerin belirlenmesinde önemli bir yere sahiptir. Oksidasyon katalizörü olarak bilinen zeolitler geçiş elementlerini stabilize edebilirler. Ayrıca düzgün gözenek yapısına sahip olması, dayanıklılığı, yüksek sıcaklıklarda kullanıma ve kristal kafes oluşumlarına imkân vermesinden dolayı destek maddesi olarak uygun görülmektedir [54].

Bu özelliklerin yanı sıra zeolitin asidik bir yapıya sahip olması piroliz esnasında gerçekleştirdiği deoksijenasyon reaksiyonları ile ürün seçiciliğini arttırarak hidrokarbon oluşumunu hızlandırır. Bu dönüşüm mekanizmaları ile katalizörün koklaşma eğilimi de artmaktadır [40]. Piroliz sıvısının bir kısmı sıcaklığın etkisiyle oksijenli gruplar içeren yüksek molekül ağırlıklı organik bileşiklere dönüşmektedir. Daha sonra bu bileşikler, zeolit katalizörün etkisiyle parçalanarak düşük molekül ağırlıklı yapılara dönüşürken, bir kısmı da katalizör yüzeyinde birikmekte ve polimerize olarak koklaşmayı arttırmaktadır. Bu olay katalizörün de hızlı deaktivasyona uğramasına sebep olmaktadır [60,61]. Zeolitin deaktivasyonuna neden olan bu asidik yüzeyi azaltmanın yolu yüzeye geçiş metalleri yüklemektir.

Evans ve Milne (1988), biyokütlenin katalitik pirolizi üzerine yaptığı çalışmalar sonucunda zeolitin koklaşmasına sebep olan asitli yapısını azaltmak için çeşitli geçiş metallerini kullanmışlardır. Zeolite yüklenen geçiş metallerinin oksijen rejeksiyon şekillerine etki ettiği varsayılmıştır. Oluşan ürünlerde daha yüksek verimde karbonoksit ve daha düşük miktarda su elde edildiği ve böylelikle yüksek verimde hidrokarbon elde etmek için gerekli hidrojen miktarına ulaşılabilirdiği saptanmıştır. Ayrıca piroliz reaksiyonları sonucu elde edilen katalizörlerin geçiş metalleri sayesinde düşük kok miktarına sahip olduğu gözlenmiştir [62]. Devam eden araştırmalarda nikel, kobalt, demir, bakır, galyum, kalay gibi metallerin hidrojen oluşumunu ve aromatik hidrokarbon seçiciliğini arttırdığı, metal yüklenmemiş zeolite göre daha az kok oluşumu sağladığı ve özellikle Ni, Fe ve Co yüklü zeolitlerin asitliği etkileyerek fenolik bileşik oluşumunu arttırdığı

belirlenmiştir. Hem geçiş metallerinin hem de zeolitin katalitik davranışı ile parçalama, dehidrojenasyon, dekarboksilasyon ve dekarbonilasyon reaksiyonları pirolitik buhara nüfuz ederek oluşan sıvı ürünün kalitesinde yüksek oranda iyileşmeler sağlamıştır [5,25,26,40].

Iliopoulou ve ark. (2012), biyokütlenin katalitik pirolizinde Ni ve Co yüklü ZSM-5 katalizörlerini kullanmışlardır. Çalışmada bu katalizörlerin organik ürün verimine, oksijen miktarındaki değişimlere ve sıvı ürün bileşen dağılımına olan etkileri incelenmiştir. Katalitik piroliz deneyleri sonucunda metal yüklü zeolitlerin gaz kompozisyonlarında H₂, CO₂ ve CO miktarını arttırdığı, ürün bileşenlerinde değişime yol açtığı saptanmıştır. Termal pirolize göre Ni yüklü zeolit kullanılarak gerçekleştirilen piroliz deneylerinde, oksijen miktarı ağırlıkça % 40,64'den % 20,14'e kadar düşürülmüştür. GC/MS analiziyle belirlenen sıvı ürün bileşenlerinde ise metal yüklü zeolitler sayesinde aromatik ve fenolik bileşik miktarında artış gözlenmiştir. Ayrıca sıvı ürün için istenilmeyen ürünler olan asitlerin, PAH'ların, eterlerin ve esterlerin miktarında azalma olması sağlanmıştır [5].

French ve ark. (2010) piroliz buharlarının katalitik olarak iyileştirilmesi ile organik bileşiklerden oksijenin uzaklaştırılması ve hidrokarbon dönüşümünün artırılması üzerine çalışmışlardır. Nikel, kobalt, demir ve galyum yüklü ZSM-5 katalizörünün kullanımı ile katalitik piroliz deneyleri gerçekleştirilmiştir Üç farklı biyokütle örneği olarak selüloz, lignin ve odun seçilmiş katalizör eşliğinde 400-600 °C arasındaki sıcaklıklarda ve ağırlıkça % 5-10 katalizör kullanılarak piroliz deneyleri yürütülmüştür. Sonuçlar incelendiğinde en yüksek hidrokarbon veriminin ve en düşük kok oluşumunun metal yüklü zeolitlerin varlığında elde edildiği tespit edilmiştir [40].

Veses ve ark. (2015) modifiye katalizörlerle piroliz sıvı ürününün özelliklerinin incelenmesi üzerine çalışma yürütmüşlerdir. Ağırlıkça % 1 oranında zeolite yükleme yapılarak Mg/ZSM-5, Ni/ZSM-5, Cu/ZSM-5, Ga/ZSM-5, Sn/ZSM-5 katalizörleri kalsinasyonla üretilmiştir. Odunsu biyokütlenin katalitik pirolizinden elde ettikleri sıvı ürünlerin, pH, su içeriği, viskozite, yoğunluk, üst ısıl değer ve oksijen içeriğini belirlemişlerdir. Karakterizasyonlar sonucunda katalizör kullanılarak elde edilen sıvı ürünlerin daha düşük viskozite ve oksijen içeriğine ve

daha yüksek ısı değer sahip olduğu saptanmıştır. Ayrıca GC/MS analizi ile aromatik ve fenolik bileşiklerin miktarında artış gözlenmiştir [65].

Antonakou ve ark. (2006) gözenekli madde türlerinden biri olan Al-MCM-41'in çeşitli modifikasyonları ile biyokütlenin pirolizinden üretilen sıvı ürünlerin biyo-yakıt ve kimyasal üretimi kapsamında değerlendirilmesi başlığıyla çalışmışlardır. Farklı Si/Al oranları ve farklı metal türleriyle (Fe, Zn, Cu) sentezlenen katalizörlerin gaz ürünlerin oluşumlarına ve organik fazda sıvı ürün bileşim dağılımına olan etkileri incelenmiştir. Sıvı ürün bileşenleri analiz edildiğinde Fe/Al-MCM-41 katalizörünün fenol üretiminde etkili olduğu saptanmıştır [66].

Stefanidis ve ark. (2011) kayın ağacının farklı katalizörler eşliğinde katalitik piroliz deneylerini gerçekleştirmiştir. ZSM-5, MgO, NiO, zirkonya/titanya, tetragonal zirkonya, titanya ve farklı yüzey alanına sahip alümina kullanılarak 500 °C sıcaklıkta sabit yataklı reaktörde sıvı ürün üretilmiştir. Elde edilen ürünlerin karakterizasyon sonuçlarına göre zirkonya/titanya ve ZSM-5 katalizörü sıvı ürünün organik faz verimini arttırmada, oksijen miktarını azaltmada ve aromatikliği arttırmada etkili olduğu belirlenmiştir [67].

5. BİYOKÜTLE KAYNAĞI: KAYIN AĞACI TALAŞI

Ormanlık alanın %33'ünü yapraklı ormanlar (meşe, kayın, kızılğaç, kestane, gürgen gibi ağaç türleri), % 48'ini iğne yapraklı (ibrelî) ormanlar (kızılçam, karaçam, sarıçam, göknar, ladin, sedir gibi ağaç türleri), %19'unu ise ibrelî+yapraklı karışık ormanlar kaplamaktadır. Ormanlarda yayılış alanı olarak en fazla meşe (5,9 milyon ha) yayılış göstermekte, ondan sonra alan büyüklüğü sırasına göre kızılçam, karaçam, kayın, sarı-çam, ardıç, göknar, sedir, ladin, fıstıkçami, kızılğaç, kestane, gürgen, kavak, ıhlamur, dişbudak ve okaliptüs gelmektedir. Ormanlarda yayılış gösteren ağaç türlerinin oluşturduğu ormanların normal kapalı, boşluklu kapalı ve toplam alanları Tablo 5.1'de gösterilmiştir. Bu tabloya göre ülkemizde kayın ağacının kapladığı alan 4. sırada yer almaktadır. 2015 verilerine göre 1.899.929 hektar kayın ormanı bulunmaktadır. Türkiye'de doğal olarak yetişmektedir. Avrupa kayını (*Fagus sylvatica*) ve Doğu kayını (*Fagus orientalis*). En çok Marmara, Ege ve Karadeniz bölgesinde kayın ağacına raslanmaktadır [68].

Tablo 5.1. Türkiye'de ormanlık alanların ağaç türlerine göre dağılımı

Ağaç Türü	Normal Kapalı (ha)	Boşluklu Kapalı (ha)	Toplam (ha)	%
Meşe	2.382.933	3.503.262	5.886.195	26,34
Kızılçam	3.451.269	2.158.946	5.610.215	25,11
Karaçam	2.727.524	1.517.397	4.244.921	19,00
Kayın	1.630.196	269.733	1.899.929	8,50
Sarıçam	882.231	636.698	1.518.929	6,80
Ardıç	218.303	740.120	958.423	4,29
Göknar	383.422	201.359	584.781	2,62
Sedir	247.162	235.229	482.391	2,16

Kaynak: [68]

Mobilya, kontrplak, parke, ayakkabı kalıbı, ambalaj sandığı, oyuncak, sandal ve fırın kürekleri, alet sapları, iş ve marangoz tezgâhları, maden direği, yakacak

odun gibi birçok kullanım alanı olan kayın ağacının endüstriyel anlamda tüketimi oldukça fazladır. Ayrıca Avrupa kayını (*Fagus silvatica*)'nın tohumlarından elde edilen yağ, yemek yağı olarak margarin endüstrisinde kullanılır. Kayın katranının distilasyonundan antiseptik olarak kullanılan kreozot elde edilir. Bu da dıştan romatizma ve deri hastalıklarına karşı kullanılır.

Kayın ağacının (Şekil 5.1) endüstriyel olarak tüketimi sonucunda elde edilen talaşların yakma dışında değerlendirildiği bir alan olmadığından, bu talaşlar yenilenebilir enerji alanında bilimsel çalışmalar için kullanıma uygun biyokütle kaynağıdır. Kayın ağacı talaşına uygulanan termokimyasal işlemler sonucunda katı, sıvı ve gaz olmak üzere çeşitli alanlar için yararlı olabilecek ürünler elde edilmektedir. Bu amaçla da enerji dönüşümüne katkı sağlamak için çalışmalar devam etmektedir.



Şekil 5.1. Kayın ağacı ve kayın ağacı talaşının görüntüsü
Kaynak: [68]

6. HAMMADDE VE PİROLİZ ÜRÜNLERİNİN İNCELENMESİNDE KULLANILAN ENSTRÜMENTAL YÖNTEMLER

Uygulanan ısıl işlemlerden sonra elde edilen ürünlerin incelenmesinde kullanılan enstrümental ve analitiksel yöntemler gaz kromatografisi-kütle spektroskopisi (GC/MS), infrared spektroskopisi (FTIR), nükleer manyetik rezonans ($^1\text{H-NMR}$) spektroskopileri olarak sıralanmaktadır. Ayrıca hammaddenin ısıl davranışını belirlemek amacı ile termogravimetrik analiz (TGA) yönteminden yararlanılmıştır.

6.1. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Bir maddenin veya bu maddenin türevlerinin belli bir sıcaklık programı altında özelliklerinde meydana gelen değişikliklerin incelenmesi, tepkimede absorplanan veya açığa çıkan ısının ölçülmesi için kullanılan yöntemlerin tümüne termal analiz yöntemleri denir. Termogravimetrik analiz (TGA) ise termal analiz yöntemlerinden biridir. Bu yöntemde programlı olarak arttırılan veya azaltılan sıcaklık sonucunda analiz edilecek maddenin kütesinde meydana gelecek olan değişimler, sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak incelenir. Sonuçta elde edilen sıcaklık kütle eğrilerine termogram veya termal bozunma eğrileri denilir. Sıcaklık artışı sonucunda oluşan kütle kayıpları, genel olarak su gibi uçucu bileşiklerin yapıdan ayrılması veya maddenin ayrışmasıyla meydana gelir. Tipik bir termogravimetri cihazı hassas bir terazi, iyi bir fırın, kütle ve sıcaklık değişimini otomatik olarak kaydeden bir sistem, inert gazlı bir temizleyici ve analiz sırasında gaz kesebilen veya değiştirebilen parçalardan oluşur [69].

6.2. Gaz Kromatografisi-Kütle Spektroskopisi (GC-MS)

Kütle spektrometresi, yüksek duyarlılığı ve tarama çabukluğu ile bir gaz kromatograftan elde edilen çok az miktardaki maddelerin yapısı hakkında bilgi edinmek için en uygun yoldur. İki tekniğin birleştirilmesi, doğal ve sentetik karışımlardaki bileşenlerin yapı analizleri için kullanılabilir bir yöntem oluşturur.

GC-MS özellikle uçucu bileşenler için oldukça duyarlı, seçici ve ayırım gücü yüksek bir tekniktir. Bu nedenle piroliz sıvı ürünlerindeki alifatik ve aromatik

hidrokarbon yapılarının belirlenmesi için oldukça yararlı bir yöntemdir [70]. GC-MS de kütle spektrometresi dedektör olarak kullanılabilir. Bu durumda, spektrometrede elde edilen toplam iyon akımı, kromatografda kullanılan alev iyonlaşması veya elektron yakalama dedektörlerinin yerine geçebilir [70].

6.3. Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi (FTIR)

İnfrared spektroskopisi (IR), piroliz ürünlerindeki fonksiyonel grupların belirlenmesi amacıyla uygulanan bir yöntemi olup, moleküllerin titreşim hareketleri tarafından infrared ışınlarının absorplaması üzerine kurulmuş olan bir spektroskopi dalıdır. İnfrared ışınlarının dalga boyları 780 nm'den 1000000 nm'ye kadar geniş bir bölgede değiştiğinden dört absorpsiyon bölgesine ayrılarak incelenir. İnfrared spektroskopisinde ışınlar dalga boylarıyla değil daha çok dalga sayılarıyla verilir. İnfrared spektroskopisinde genellikle dalga boyları 2500-25000 nm; dalga sayıları 4000 – 400 1/cm arasında olan ışınlardan yararlanır. IR daha çok yapı analizinde kullanılır. Her maddenin kendine özgü infrared spektrumu vardır [71].

Katı maddelerin spektrumları katı halde nujol veya potasyum bromür içinde veya çözelti haline getirilerek alınır. KBr, IR alanında absorpsiyon yapmadığı için tercih edilmesine rağmen kolay nem kapam bir madde olduğundan OH bölgesinde pik vererek spektrumun karışmasına neden olabilir. Katı örneklerden disk hazırlamakta kullanılan genel yöntem toz haline getirilmiş örnekle KBr'nin 1/100 oranında karıştırılması ve uygun basınçta sıkıştırılmasıdır. Katı bir maddenin spektrumunun alınmasında kullanılan diğer bir yöntem de onu uygun bir çözücüde derişik bir çözelti (%0,1-1,0 gibi) haline getirmektir. Örnek sıvı halde ise bir disk üzerine küçük bir damla alınır ve aynı cinsten iki disk arasında çok ince bir film haline getirilir. Düşük sıcaklıklarda kaynayan maddelerin ve gazların spektrumları da özel olarak yapılmış vakumlu kaplar kullanılarak alınır. Spektrum incelenirken iki ana bölgeye ayrılır. Öncelikle dalga sayısı 3600-1200 1/cm aralığında pik veren fonksiyonel gruplar belirlenir. Ardından parmak izi bölgesi adı verilen 1200-600 1/cm dalga sayısı arasında moleküldeki küçük yapısal ve bileşim değişiklikleri incelenir [71,72].

6.4. Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR)

Nükleer Magnetik Rezonans (NMR) spektroskopisi, moleküldeki atom çekirdeklerinin manyetik alanda rezonansa girerek elektromagnetik ışımının belli bir bölgesini soğurmaları olayının gözlenmesine dayanır [70]. NMR spektroskopisi daha çok organik maddelerin, biyokimyasal moleküllerin, koordinasyon bileşikleri yapılarının aydınlatılmasında kullanılır. En önemli uygulamalarından biri de fonksiyonel grupların belirlenmesinde kullanılmasıdır. Bu şekilde belirlenen başlıca gruplar alkoller, fenoller, aldehyitler, aminler, amitler, olefinler, asetilenler, karboksilik asitler olarak sıralanabilirler [71].

NMR spektrometresinde standart olarak genellikle tetrametilsilan (TMS) kullanılır. Bu maddenin standart olarak seçilmesinin nedeni ucuz olması, kimyasal maddeler ile reaksiyona girmemesi, kaynama noktası düşük olduğu için spektrum alındıktan sonra kolayca ortamdan uzaklaşması ve 12 tane eşdeğer protona sahip olduğundan çok az kullanıldığında bile şiddetli sinyal vermesidir. ¹H-NMR, moleküldeki hidrojen atomlarının yerlerini ve birbirlerine olan komşuluk durumlarını, ¹³C-NMR ise moleküldeki karbon iskeletinin durumunu ve şeklinin bulunmasına yarar [71].

7. DENEYSEL YÖNTEMLER

Yapılan çalışmada, biyokütle kaynağı olan kayın ağacı talaşının farklı katalizörler kullanılarak gerçekleştirilen hızlı pirolizinde sıvı ürünlerin iyileştirilmesi araştırılmıştır. Bu amaç doğrultusunda öncelikle hammadde olarak kullanılan örneğin ön analizleri (nem, kül, uçucu madde, sabit karbon) ve selüloz, hemiselüloz, lignin, yağ ve ekstraktif madde analizleri yapılarak kayın ağacı talaşının özellikleri belirlenmiştir. Ardından ilk olarak termal analiz yöntemi kullanılarak sabit yataklı reaktörde gerçekleştirilen piroliz deneyleri için uygun sıcaklık belirlenmiştir. Bir sonraki aşamada katalitik piroliz deneylerinde kullanılan metal modifiye zeolit katalizörleri üretilmiştir. Farklı metal türü ve doyurma oranındaki bu katalizörler hızlı piroliz deneylerinde kullanılarak elde edilen sıvı ürünlerin verim ve bileşimlerine olan etkileri çeşitli karakterizasyon yöntemleri uygulanarak incelenmiştir.

7.1. Hammaddeye Uygulanan Analizler

- Çalışmada kullanılan kayın ağacı talaşı (*Fagus oriyentus*) Eskişehir’de bulunan bir mobilya fabrikasından temin edilmiştir. Laboratuvarda gölgede kurutulmaya bırakıldıktan sonra Retsh-Vibra elek setinde yedi farklı parçacık boyutu elde etmek üzere elenmiştir ve ortalama parçacık boyutu hesaplanmıştır.
- Hammaddenin nem, uçucu madde, kül miktarı, sabit karbon, hemiselüloz, selüloz, lignin, yağ ve ekstraktif madde tayinleri Tablo 7.1’de verilen standartlara uygun olarak gerçekleştirilmiştir.

Tablo 7.1. Hammaddeye uygulanan analizler ve kullanılan yöntemler

Analiz	Yöntem
Nem	ASTM D 2016-74
Kül	ASTM D 1102-84
Uçucu Madde	ASTM E 872-82
Sabit karbon miktarı	ASTM E 870-82

Tablo 7.1. (Devam) Hammaddeye uygulanan analizler ve kullanılan yöntemler

Ekstraktif Madde	ASTM D 1107-96
Hemiselüloz	TS 6812
Selüloz ¹	-
Lignin	ASTM D1106-96
Yağ	TS-769

7.1.1. Hammadde termal analizi

Kayın ağacı talaşı, bütünleşik Termogravimetrik Analiz-Fourier Transform Infrared-Kütle Spektroskopisi (TGA/FTIR/MS) cihazında piroliz işlemine tabi tutulmuştur. Bu amaçla hammadde oda sıcaklığından 1000 °C'ye kadar 10 °C/dk ısıtma hızında, 20 mL/dk azot atmosferi altında ısıtılarak bozundurulmuş ve 400-4000 cm⁻¹ arasında FTIR spektrumu dalga elde edilmiştir. MS cihazında ise m/z= 1-300 tarama aralığında çalışılmıştır.

7.1.2. Hammadde FTIR spektrumu

Hammaddenin içerdiği fonksiyonel grupların belirlenmesi amacıyla FTIR spektrumları Thermo Fisher Scientific- Nicolet™ iS™ 10 marka ve model FTIR cihazı ile alınmıştır. Spektrumu alınacak hammadde kurutulmuş KBr ile % 1 örnek ve % 99 KBr oranlarında karıştırılarak peletler basılmıştır.

7.1.3. Hammadde elementel analizi

Hammaddenin içerdiği karbon, hidrojen, azot ve oksijen miktarlarını belirlemek amacıyla uygulanan elementel analiz LECO-CHN cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Karbon, hidrojen, oksijen ve kükürt içerikleri belirlenen maddelerin üst ısıl değerleri (ÜİD) Dulong Eşitliği ile hesaplanmıştır [73].

$$\text{Üst Isıl Değer (kJ/kg)} = 338,2C + 1442,8 \left[\frac{H - O}{8} \right] + 94,2 S \quad (7.1)$$

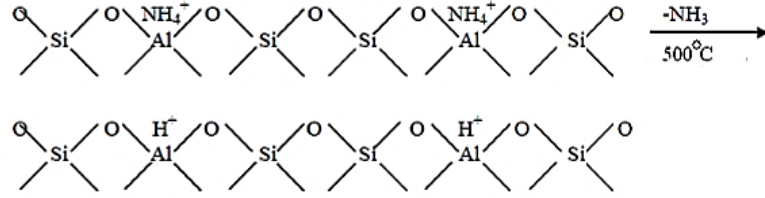
Eşitlikte C, H, O ve S kuru külsüz bazda karbon, hidrojen, oksijen ve kükürdün ağırlıkça yüzdeleridir.

¹ 100-(%Ekst.+% Hemiselüloz+%Lignin)

7.2. Metal Yüklü Zeolit Katalizör Hazırlanması

Biyokütlenin katalitik pirolizinde kullanılmak üzere farklı metal türleri kullanılarak kuru emdirme yöntemiyle modifiye zeolitler sentezlenmiştir. Destek maddesi olarak ZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=80$) zeoliti kullanılmıştır. Metal türleri olarak kütlece farklı doyurma oranlarındaki (% 1, 5 ve 10) demir (Fe^{+3}), nikel (Ni^{+2}) ve kobalt (Co^{+2}) metallerinin sulu nitrat tuzları kullanılmıştır.

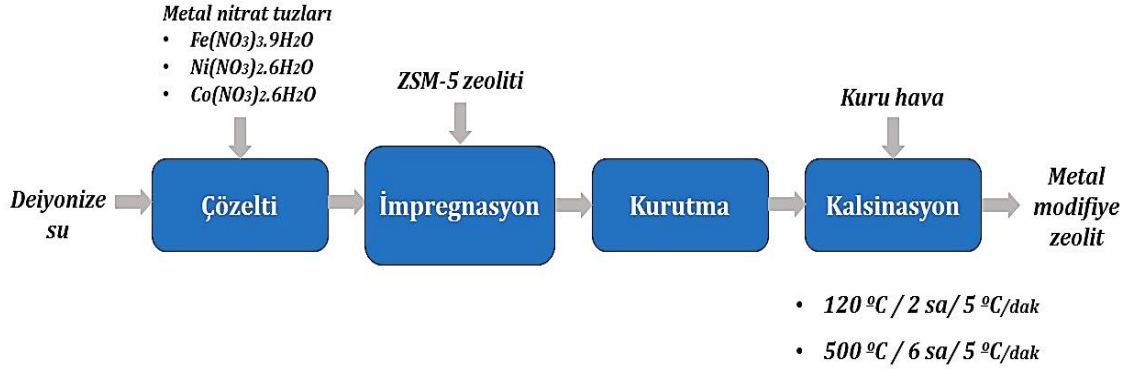
Destek maddesine metal yükleme işlemi gerçekleştirilmeden önce zeolit yapısındaki safsızlıkları gidermek için NH_4 -ZSM-5 formundaki zeolit HZSM-5 kalsinasyon işlemi uygulanarak dönüştürülmüştür (Şekil 2.1) ($500\text{ }^\circ\text{C}$, 3 saat kuru hava).



Şekil 7.1. NH_4 -ZSM-5 formundaki zeolitin kalsinasyon sonrası yapısında meydana gelen değişim

Kaynak: [54]

Modifiye edilmiş zeolitlerin sentezi için, öncelikle $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ metal nitrat tuzlarının kütlece % 1, 5 ve 10 sulu çözeltileri hazırlanmıştır. Metal nitrat çözeltiler kuru emdirme (dry impregnation) yöntemi kullanılarak ZSM-5 zeolitine emdirilmiştir. Emdirme sonrasında $100\text{ }^\circ\text{C}$ 'lik etüvde kurutularak nemi uzaklaştırılmıştır. Son aşamada metallerin zeolite yüklenmesi için kalsinasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Kuru hava geçirilen tüp reaktör sisteminde öncelikle $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{dak}$ ısıtma hızında, $120\text{ }^\circ\text{C}$ 'de iki saat boyunca neminin tamamen uzaklaşması sağlanmıştır. Ardından $500\text{ }^\circ\text{C}$ reaksiyon sıcaklığında 6 saat kalsinasyon işlemi devam ettirilerek yükleme işlemi tamamlanmıştır. Kuru emdirme yöntemiyle hazırlanan katalizörlerin sentez basamakları Şekil 7.2'de şematize edilmiştir.



Şekil 7.2. Emdirme (İmpregnasyon) yöntemi kullanılarak hazırlanan metal yüklü zeolit katalizörü üretim süreci

Üç farklı metal türü ve üç farklı yükleme oranıyla sentezlenen metal modifiye zeolitler Şekil 7.3'te gösterilmektedir.



Şekil 7.3. Kuru emdirme yöntemi ile elde edilen sırasıyla %1, %5 ve %10'luk metal modifiye zeolitler a. Fe/ZSM-5, b. Ni/ZMS-5, c. Co/ZSM-5 zeolit

7.3. Katalizör Karakterizasyonu

Katalizörlerin yükleme oranının doğruluğunu saptamak için XRD ile yapısal analizleri, BET yüzey alanları, toplam gözenek hacmi ve gözenek boyutu

dağılımları, morfolojik değişimleri ve metal dağılımları için SEM/EDX analizleri gerçekleştirilmiştir.

7.3.1. BET yüzey alanı

Hazırlanan katalizörlerin BET yüzey alanı analizi Quantachrome marka cihazda sıvı azot adsorpsiyonu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ölçümlere başlamadan önce örnekler 300°C'de 3 saat boyunca kurutularak yapılarındaki nemin tamamen uzaklaşması sağlanmıştır.

7.3.2. SEM görüntüsü ve EDX analizleri

Katalizörlerin yüzey yapısındaki değişimlerin gözlemlenmesi amacıyla taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri Zeiss Evo 50 mikroskobu ile alınmıştır. Görüntüler alınmadan önce örnekler karbon bant ile tutucuların üzerine yerleştirilmiş ve Agar marka kaplama cihazında altın ve paladyum ile kaplanmıştır. Metal yüklenmiş ZSM-5 katalizörlerinin her birine beş farklı noktadan EDX analizleri yapılarak içerdikleri metal miktarı belirlenmiştir.

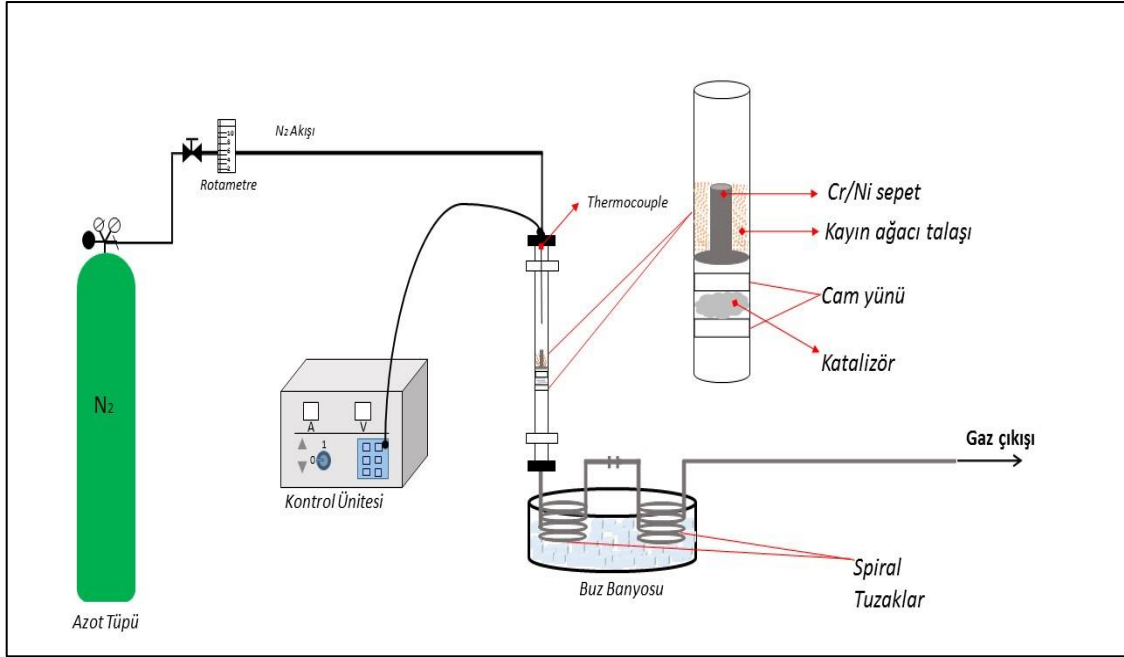
7.3.3. XRD ile yapısal analiz

Katalizörlerin içerdiği metal kristallerinin belirlenmesi amacıyla zeolitlerin XRD analizleri Rigaku X-Ray Diffractometer XRD cihazı kullanılarak yapılmıştır. $2\theta=5$ ile 60° arasındaki 2° / dakika tarama hızıyla (40 kV ve 30 mA) toz halindeki örneklerin XRD analizi tamamlanmıştır.

7.4. Piroliz Deneyleri

Kayın ağacı talaşının termal ve katalitik pirolizinde kullanılan deney düzeneği Şekil 7.4'de verilmiş olup, deneylerde 2,5 cm iç çapında, 90 cm boyunda 310 paslanmaz çelikten yapılmış uçlardan ısıtmalı bir borsal reaktör kullanılmıştır. Deney süresince reaktör sıcaklığının kontrol edilebilmesi amacıyla, borsal reaktörün ortasında bulunan K tipinde (2,5 mm dış çapında) ısı-çift (thermocouple) ile yatağın hemen üstünden sıcaklık ölçümü yapılmıştır. Isıl-çiftlerden alınan sıcaklık ölçümleri denetleme panelinde bulunan sayısal göstergelerle izlenmiştir. Deneylerde kullanılan uçlardan ısıtmalı reaktörün uçları 3,5 kVa enerji verebilen trafoya 2 cm çaplı kablolarla bağlı olup, bu trafo istenilen şekilde kontrol etme yeteneğine sahip olan Commander-300 kontrol ünitesi ile

kontrol edilebilmektedir. Deneylerde PID kontrol sistemi kullanılmıştır. Deney sistemindeki tüm bağlantılar konik sızdırmaz bağlantı elemanları olup, sürükleyici gaz boru hattında hidrolik çelik çekme boru kullanılmıştır. Reaktöre girmeden hemen önce akış hızının tam olarak ayarlanabilmesi için 316 paslanmaz çelik Swagelok iğne vana kullanılmıştır.



Şekil 7.4. Hızlı piroliz deney düzeneği

Tüm hızlı piroliz deneylerinde reaktörün iç çapına göre tasarlanmış Cr/Ni sepetten yararlanılarak duvar ile hammadde arasındaki yüzey teması artırılmış ve sistemdeki kütle ve ısı transferi iyileştirilmiştir. Bu aşamada, hammadde reaktörün içine yerleştirilen Cr/Ni sepetin dış yüzeyi ile reaktör duvarının iç cidarının arasına yerleştirilmiştir (Şekil 7.4). Deneylerde örnek ısıtılmadan önce sürükleyici gaz akış hızı bir rotametre ile ayarlanmıştır. Denetleme panelinden istenilen piroliz sıcaklığı ve ısıtma hızı ayarlanarak, sıcaklık ve ısıtma hızının sabit kalması sağlanmıştır.

Hızlı piroliz deneyleri, termal ve katalitik piroliz için 500°C piroliz sıcaklığı, 400 cm³/dak azot akış hızı, 500 °C/dak ısıtma hızı ve 5 dakika bekleme süresinde uygulanmıştır. Deneysel çalışmanın ilk basamağı olan hammaddenin termal piroliz

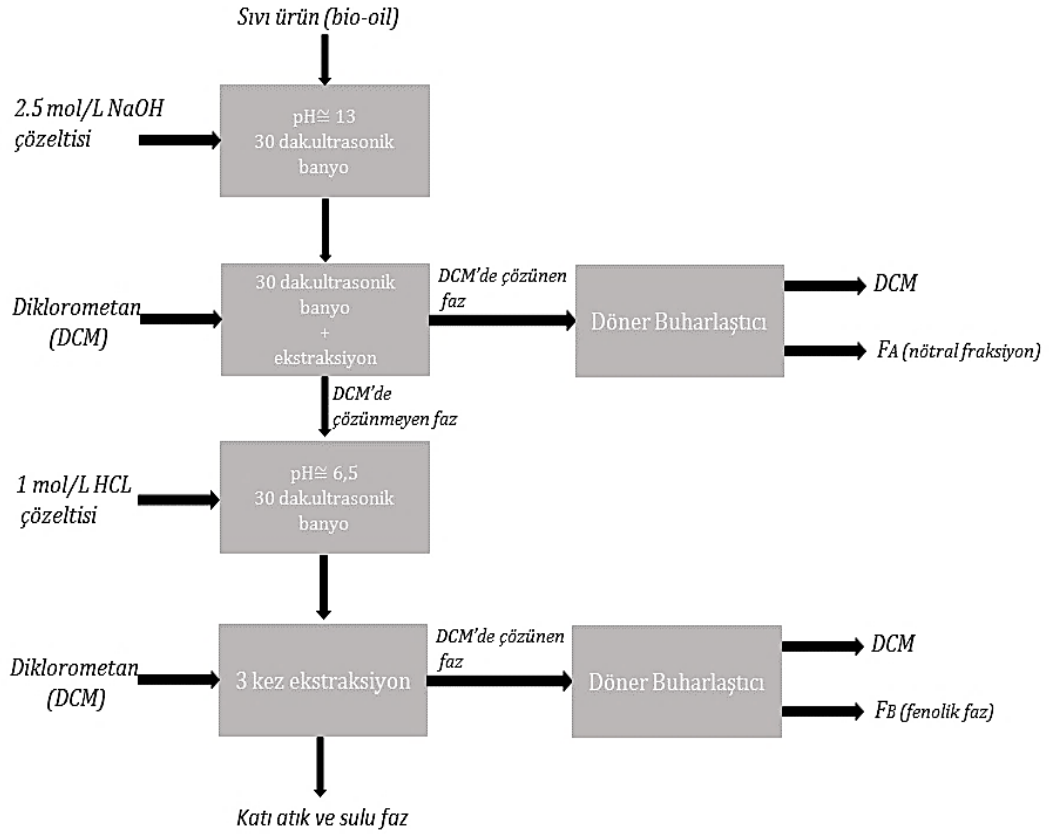
deneylerinde 5 g tartılarak örnek reaktöre yerleştirilmiştir. Piroliz düzeneğinin gerekli bağlantıları yapılmıştır.

Çalışmada hedeflenen katalitik iyileştirme deneyleri, önce ZSM-5 zeolitiyle ardından üç metal ile modifiye edilmiş ZSM-5 zeolitleri kullanılarak toplamda 10 farklı katalizör ile gerçekleştirilmiştir. Her birine kütlece % 1, 5 ve 10 metal yüklemesi yapılmış Fe/ZSM-5, Ni/ZSM-5 ve Co/ZSM-5 katalizörleri reaktör sisteminde ayrı bir yatak oluşturularak kullanılmıştır. Böylece biyokütlenin ısıl bozunması sağlandıktan sonra oluşan piroliz buharları katalizör yatağının içinden geçerek katalitik parçalama ile iyileştirilmiştir. Katalizörler hammaddenin %10'u kadar olacak şekilde reaktör sistemine yerleştirilmiştir. Her deney en az üç kez tekrarlanarak verilerin ortalaması alınmıştır.

Piroliz işlemi sonunda, tuzaklarda birikmiş olan sıvı ürün-su karışımı diklorometan ile yıkanarak ayırma hunisine alınmış, su ayrılarak miktarı belirlenmiştir. Geri kalan karışım Na₂SO₄'dan geçirilerek susuzlaştırılmış, daha sonra döner buharlaştırıcıda sıvı ürün-diklorometan ayrılmış ve miktarı hesaplanarak sıvı ürün verimine ulaşılmıştır. Reaktörde kalan katı ürün verimi tartılarak, gaz ürün verimi ise toplam kütle denkleğinden hesaplanmıştır. Ayrıca katalitik piroliz deneylerinden elde edilen reaksiyona uğramış katalizörler de tartılarak her birinin kok verimi hesaplanmıştır.

7.4.1. Piroliz sıvı ürününden fenolik fazın ayrılması işlemi

DeneySEL çalışmaların son basamağı olan saflaştırma işleminde, öncelikle en yüksek fenolik bileşik miktarına sahip sıvı ürün GC/MS analizi ile belirlenmiştir. Fenolik bileşiklerce zengin bu sıvı ürününün içerdiği diğer bileşikleri yapısından ayırmak ve saflaştırmak için Wang ve ark. (2014) tarafından belirlenen sıvı-sıvı ekstraksiyon yönteminden yararlanılmıştır [35]. Saflaştırma işlemi için uygulanan yöntem ve basamaklar Şekil 7.5'te şematize edilmiştir.



Şekil 7.5. Sıvı ürün saflaştırma yöntemi basamakları

7.5. Piroliz Sıvı Ürünleri ve Fenolik Faz Karakterizasyonu

Biyokütlelerin termal ve katalitik pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürünlerin karakterizasyonu kapsamında aşağıdaki işlemler yapılmıştır.

7.5.1. Elementel analizi

Piroliz sıvı ürünlerinin C, H, N ve O miktarlarını belirlemek amacıyla uygulanan elementel analiz ASTM D 5373 yöntemi kullanılarak LECO CHNS cihazında gerçekleştirilmiştir.

7.5.2. GC/MS kromatogramları

Piroliz sıvı ürünlerinin ve saflaştırma işleminden elde edilen fazların (FA ve FB) gaz kromatografisi HP 6890 Gaz Kromatografisi (GC)- 5973 Kütle Spektroskopisi (MS) ile 30m x 0.32mm x 0.25µm ölçülerinde HP 5MS model kolon kullanılarak elde edilmiştir. Örneklerden 1 µL alınmıştır ve 40°C'de 4 dakika fırın başlangıç sıcaklığı, ardından 3 °C/dak ısıtma hızıyla 270 °C kolon sıcaklığı uygulanarak analizler tamamlanmıştır. Taşıyıcı gaz olarak 1 mL/dak akış hızında

helyum gazı kullanılmıştır. Elde edilen piklerin tanımlanmasında NIST kütüphanesinden yararlanılmıştır.

7.5.3. ¹H-NMR spektrumları

Bu analiz fenolik bileşence zengin sıvı ürüne ve bu üründen ekstrakte edilen F_B fazına uygulanmıştır. Bu ürünlerin yapısında bulunan hidrojenlerin ve bunların birbirlerine göre konumlarının belirlenmesi amacıyla uygulanan ¹H-NMR spektrumları Agilent marka Premium Compact+AR model NMR cihazı ile alınarak kimyasal bileşimi incelenmiştir.

7.5.4. FTIR spektrumları

Sıvı ürünlerin ve fenol fazına saflaştırılmış sıvı ürünün FTIR spektrumları Thermo Fisher Scientific- Nicolet™ iS™ 10 marka ve model FTIR cihazı ile alınmıştır.

7.5.5. Kalorimetre bombası ile ısıl değer analizi

Piroliz sonrası elde edilen sıvı ürünlerin üst ısıl değerleri İKA marka C200 model kalorimetre bombası cihazı ile tayin edilmiştir.

8. DENEYSEL ÇALIŞMALARDA ELDE EDİLEN SONUÇLAR

Bu bölümde, deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlara yer verilmiştir. Öncelikle, deneylerde kullanılan biyokütle kaynağı kayın ağacı talaşının nem, kül, uçucu madde içeriğini belirlemek için ön analizleri, C, H, O gibi temel bileşenlerini ve ısı değerini bulmak için elementel analizi, lignoselülozik olduğu bilinen hammaddenin selüloz, hemiselüloz, lignin ve ekstrakte edilen bileşen analizleri tamamlanarak, hammadde özellikleri belirlenmiştir. Ayrıca ısı davranışını belirlemek için TGA/FTIR/MS analizi uygulanmıştır. Hammaddenin özelliklerinin belirlenmesinin ardından katalitik piroliz deneylerinde kullanılan farklı yükleme oranlarındaki metal (Fe^{+3} , Ni^{+2} ve Co^{+2}) modifiye zeolitler kuru emdirme yöntemi ile hazırlanmıştır. Katalizörlere XRD, BET yüzey alanı tayini ve SEM/EDX analizleri uygulanmıştır. Farklı türden katalizörlerin sıvı ürün verimine ve bileşen dağılımına olan etkilerinin incelendiği bu çalışmada, deneysel süreç termal ve katalitik piroliz deneyleri ile devam etmiştir. Hızlı piroliz deneylerinden elde edilen ürünlerin verim sonuçları hesaplanarak tablolar halinde verilmiştir. Elde edilen sıvı ürünlerin elementel analizleri, GC/MS ile bileşen tayinleri, FTIR spektrumlarıyla fonksiyonel grupları, kalorimetre bombası ile üst ısı değerleri belirlenmiştir. GC/MS sonuçlarında fenolik bileşik miktarı yüksek olan sıvı ürüne sıvı-sıvı ekstraksiyon işlemi uygulanmıştır. Ekstraksiyon yöntemi ile fenolik faz kompleks yapıdaki sıvı üründen ayrılmış ve bu yeni faza GC/MS, FTIR ve 1H -NMR analizleri uygulanmıştır. Tüm sonuçlar tablolar ve şekiller halinde bu bölümde verilmiştir.

8.1. Hammadde Özellikleri

Hızlı piroliz deneylerinde kullanılan kayın ağacı talaşı havada kurutulmuş, öğütülmüş, yedi farklı parçacık boyutu elde etmek üzere elenmiştir. Ortalama parçacık boyutundaki ($D_p=1,12$ mm) hammaddeye ön ve elementel analizler uygulanmıştır.

Kayın ağacı talaşının nem, kül, uçucu madde ve sabit karbon miktarı sonuçları Tablo 8.1'de verilmiştir.

Tablo 8.1. Kayın ağacı talaşının ön analiz sonuçları

Analiz	% Ağırlıkça	Yöntem
Nem	9,73	ASTM D 2016-74
Kül	0,51	ASTM D 1102-84
Uçucu Madde	75,6	ASTM E 872-82
Sabit Karbon	14,16	ASTM E 870-82

Hammaddenin içerdiği selüloz, hemiselüloz, lignin, yağ ve ekstraktif madde değerleri Tablo 8.2'de verilmiştir. Buna göre hammaddenin % 41,1'u selüloz, % 25,6'sı hemiselüloz, %25,3'si lignin, %7,9'u ekstraktif madde ve % 1,1'i yağdan oluşmaktadır.

Tablo 8.2. Kayın ağacı talaşının bileşen dağılımları

Bileşen	% Ağırlıkça	Yöntem
Hemiselüloz	25,6	TS 6812
Lignin	25,3	ASTM D 1106-96
Ekstraktif Madde	7,9	ASTM D 1107-96
Selüloz ²	41,1	-
Yağ	1,1	TS-769

Kayın ağacı talaşının kuru külsüz temelde hesaplanan elementel analiz sonucu Tablo 8.3'de görülmekte olup, H/C oranı 1,58 molar gösterimi ise $CH_{1,58}N_{0,03}O_{0,65}$ olarak hesaplanmıştır. Lignoselülozik maddeler için H/C değerinin 1,4 civarında olması gerektiği bilinmektedir. Dulong Eşitliği ile hesaplanan üst ısıl değer ise 18,55 MJ/kg olarak bulunmuştur. Ayrıca kayın ağacı talaşının kalorimetre bombasında da ısıl değer analizi gerçekleştirilmiş, eşitlikten hesaplanan sonuç ile kıyaslanarak doğrulanmıştır.

² $100 - (\% \text{ Ekst.} + \% \text{ Hemiselüloz} + \% \text{ Lignin})$

Tablo 8.3. Kayın ağacı talaşının elementel analiz ve ısı değer sonuçları

Bileşen (% ağırlıkça) ³	Hammadde (%)
C	49,9
H	6,57
N	0,22
O ⁴	43,31
H/C	1,58
O/C	0,65
Isıl Değer (MJ/kg)	18,55
Kalorimetre Bombası(Mj/kg)	18,01
Molar Gösterim	CH _{1,58} N _{0,03} O _{0,65}

8.1.1. Hammaddenin termogravimetrik analizi

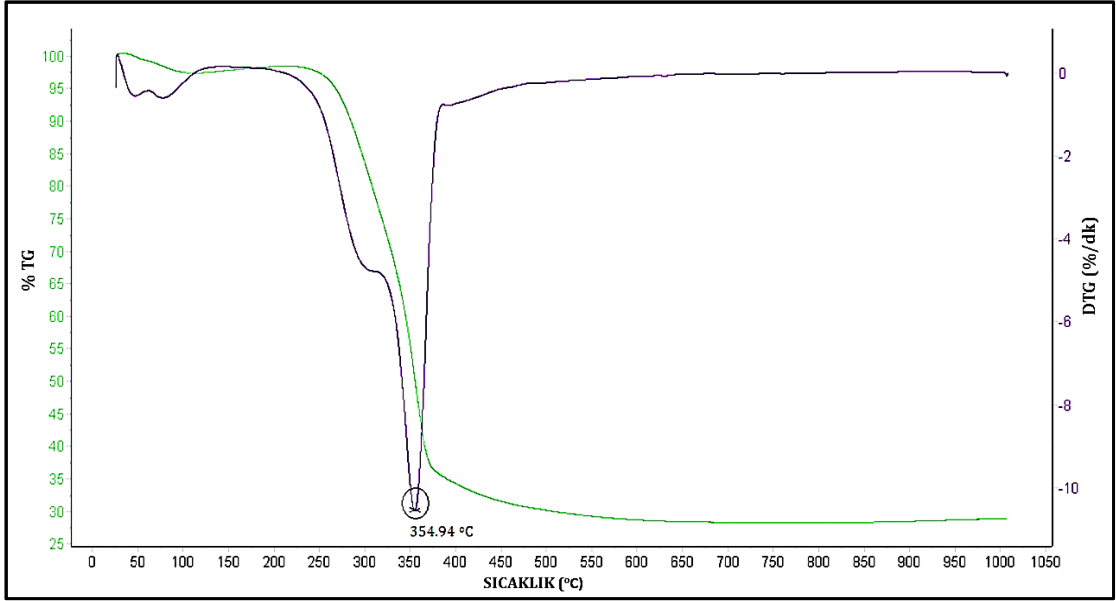
Hammaddeye termogravimetrik analiz uygulanarak ısı bozunma davranışları belirlenmiştir. Şekil 8.1’de kayın ağacı talaşının ısı bozunma eğrisi görülmektedir. Sıcaklığa bağlı kütle kayıplarının verildiği eğerde ilk aşamada biyokütlenin içerdiği nemin uzaklaştığı görülmektedir. Ardından piroliz reaksiyonlarının gerçekleştiği, artan sıcaklıkla beraber uçucuların uzaklaştığı ve biyokütle bozunmasının iki ana basamakta tamamlandığı belirlenmiştir. Hammaddenin iki aşamada gerçekleşen kütle kaybının ayrıntılı sonuçları Tablo 8.4’te verilmiştir.

Biyokütlenin ısı bozunma eğrisi ile ilgili yapılan önceki çalışmalardan, nem kaybından sonra dikkat çeken ikinci pikin hemiselüloza, hemen ardından gelen ve omuz şeklinde gözükten üçüncü pikin selüloza ve en son yayvan bir şekilde görülen pikin yüksek sıcaklıklarda bozulan lignine ait olduğu bilinmektedir. Hemiselüloz 250-350 °C arasında, selüloz 325-400 °C arasında ve lignin ise 200-720 °C arasında bozunmaktadır [69]. Kayın ağacı talaşının piroliz reaksiyonları 170 °C civarında

³ Kuru külsüz temel

⁴ Farktan hesaplanmıştır.

başlamıştır ve burada kütle kaybı hızlı bir şekilde gerçekleşmektedir. Öncelikle selüloz ve hemiselüloz polimerleri parçalanıp ortamdan uzaklaşmakta ve ani kütle kaybı 335-400 °C sıcaklıkları arasında sonlanmaktadır. Maksimum bozunma 32. dakikada 354 °C'de gerçekleşmiştir. Bu sıcaklıktan sonra lignine ait yavaş bozunma başlamıştır. Kütle kaybı yavaşlayarak 520 °C civarında neredeyse sabitlenmiştir.



Şekil 8.1. Kayın ağacı talaşının ağırlık kaybı-sıcaklık grafiği (TG-dTG eğrileri)

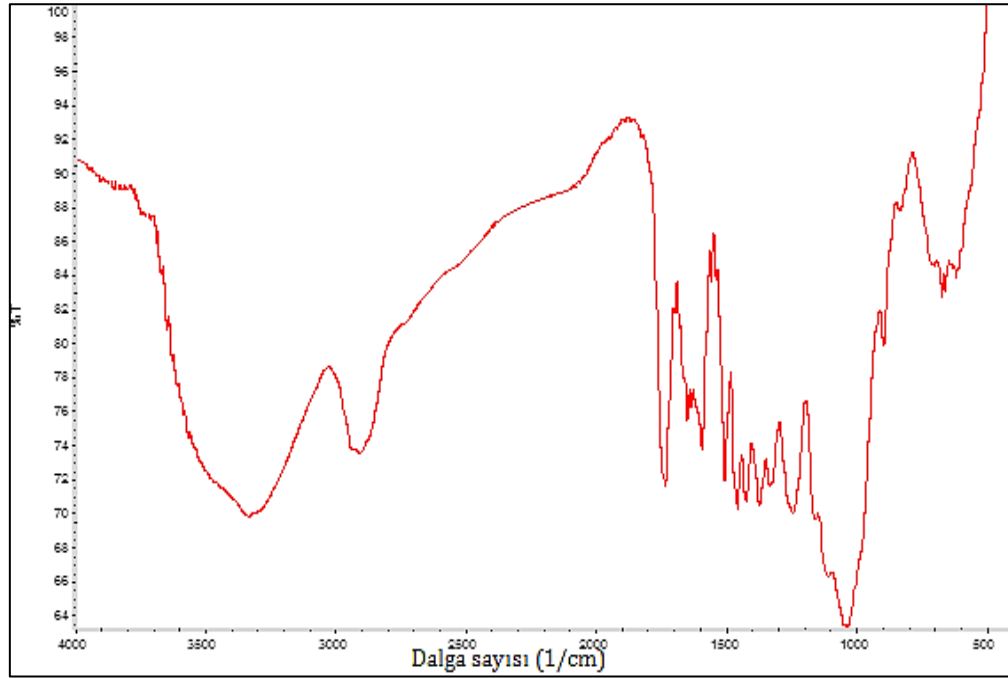
Tablo 8.4. Hammaddenin termogravimetrik analiz sonuçları

Biyokütle	Nem kaybı		1.Aşama				2.Aşama		Toplam kütle kaybı (%)
			Hemiselüloz		Selüloz		Lignin		
	Sıcaklık Aralığı (°C)	Kütle Kaybı (%)	Sıcaklık Aralığı (°C)	Kütle Kaybı (%)	Sıcaklık Aralığı (°C)	Kütle Kaybı (%)	Sıcaklık Aralığı (°C)	Kütle Kaybı (%)	
Kayın Ağacı Talaşı	25-125	2,98	170-335	30,95	335-395	32,27	395-517	5,01	71,21

8.1.2. Hammadde FTIR spektrumu

Piroliz işlemi öncesinde kayın ağacı talaşına uygulanan ön analizler tamamlandıktan sonra sahip olduğu fonksiyonel grupların belirlenmesi için hammadde FTIR spektrumu çekilmiştir. Kayın ağacı talaşının FTIR spektrumu Şekil 8.2'de, sonuçları ise Tablo 8.5'te verilmiştir.

Spektrumlar ayrıntılı incelendiğinde kayın ağacı talaşı için 3300-3400 $1/cm$ 'de görülen geniş ve yaygın -OH adsorpsiyon pikleri örneğin içerdiği nemin yanısıra alkol, fenol veya karboksilik asitlerin varlığını; 2950-2800 $1/cm$ 'de görülen asimetrik ve simetrik C-H titreşimleri alifatik yapıların varlığını göstermektedir. 1750-1600 $1/cm$ civarında görülen şiddetli piklerin aromatik yapılarda bulunan olefinik C=C titreşimlerinden ve C=O titreşimlerinden kaynaklandığı belirlenmektedir. Biyokütlenin bileşiminde bulunan lignin aromatik yapıları oluşturmaktadır ve C-O titreşim pikleri ligninin varlığını desteklemektedir. Spektrumlarda görülen şiddetli C-O pikleri 1060 $1/cm$ civarında oluşmuştur [74].



Şekil 8.2. Hammadde FTIR spektrumu

Tablo 8.5. Kayın ağacı talaşının FTIR sonuçları

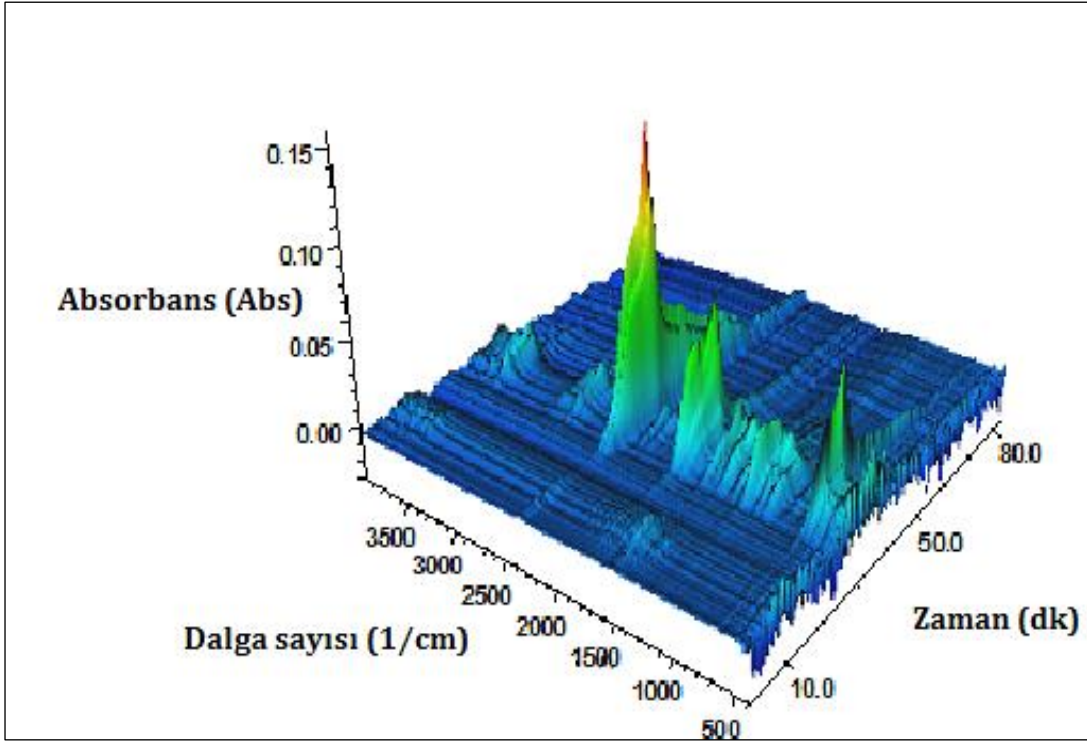
Frekans aralığı (cm^{-1})	Fonksiyonel Gruplar	Bileşik sınıfı	Kayın ağacı talaşı (cm^{-1})
3400-3000	O-H gerilim bandı	Hidroksil, asit, fenol	3336
3000-2800	C-H gerilim bandı	Alifatik, olefinik ve aromatik yapılar	2907
1750-1600	C=O gerilim bandı	Karbonil (ketonlar, aldehitler)	1735

Tablo 8.5. (Devam) Kayın ağacı talaşının FTIR sonuçları

1650-1600	C=C gerilim bandı	Olefinik yapılar	1615
1650-1500	C=C gerilim bandı	Aromatik yapılar	1506
1480-1420	C-H bükülme bandı	Alifatik yapılar	1457
1430-1360	O-H veya C-H bükülme bandı	Hidroksil, asit, fenol, olefinler ve metil	1421, 1375
1300-1200	C-O gerilim bandı	Doyurulmamış eterler	1247
1200-1000	Düzlem dışı gerilme bandı	Aromatik yapılar	1111,1159
1060-1000	C-O gerilim bandı	Doyurulmuş eterler, birincil veya ikincil hidroksiller	1038
900-700	Düzlem dışı C-H bükülme bandı	Aromatik yapılar	811,897

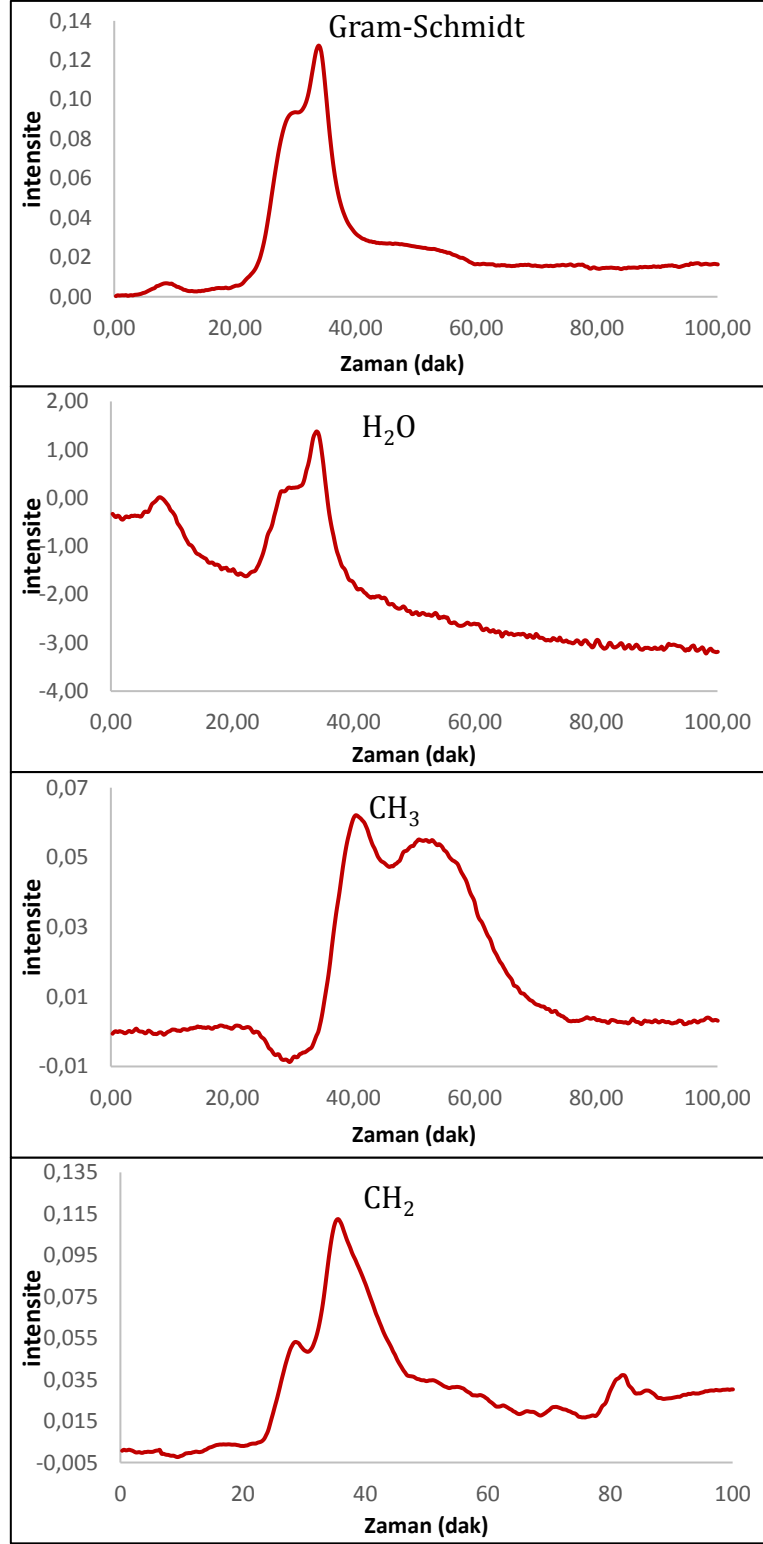
8.1.3. Hammaddenin TGA/FTIR/MS analizi

Hammaddenin ısıl bozundurulması sırasında açığa çıkan gaz ürünler TGA/FTIR/MS yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Kayın ağacı talaşının bozunmasıyla oluşan gazların 3 boyutlu FTIR spektrumu Şekil 8.3'de verilmiştir. Spektrumda $3400-3900\text{ cm}^{-1}$ civarında görülen (O-H) gerilim titreşim bandı ağırlıklı olarak buharlaşan su varlığını, ayrıca alkol, fenol ve karboksilik asit varlığını göstermektedir. $2400-2200\text{ cm}^{-1}$ ve $2240-2060\text{ cm}^{-1}$ dalga sayılarında görülen (C-O ve C=O) titreşim bantları ise karbon dioksit ve karbon monoksitin varlığına işaret etmektedir. (C-H) gerilmeleri $2850-3200\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında gerçekleşmektedir. Oluşan uçucu ürünler dikkate alındığında bu bölgede görülen pikler metana ait olmaktadır. $1650-1850\text{ cm}^{-1}$ civarında görülen esnek (C=O) titreşim bantları, daha çok selüloz ve hemiselüloz pirolizi sırasında oluşan, aldehit ve ketonların varlığından kaynaklanmaktadır. $1130-1300\text{ cm}^{-1}$ ve $1085-960\text{ cm}^{-1}$ civarında görülen (C-O) ve (O-H) gerilme bantları ise asitlerin ve alkollerin oluşumuna işaret etmektedir.

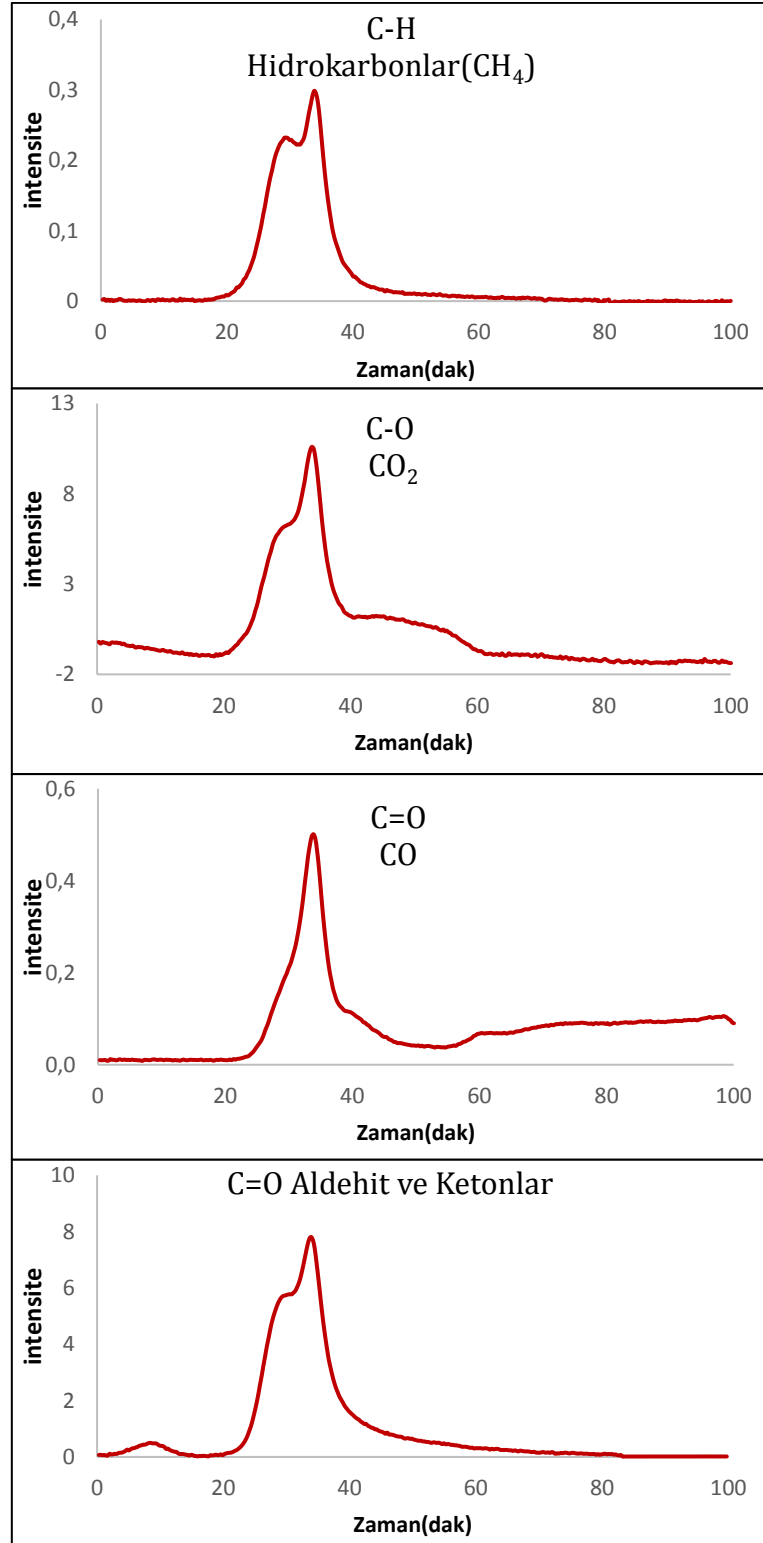


Şekil 8.3. Kayın ağacı talaşı 3D FTIR spektrumu

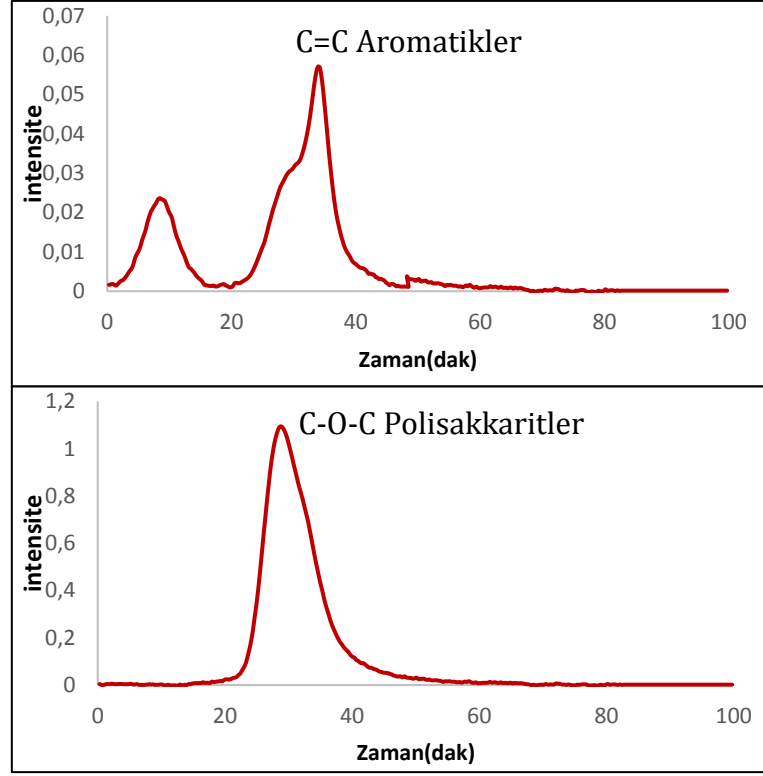
Şekil 8.4'de kayın ağacı talaşının ısıl bozunması sırasında açığa çıkan uçucu maddelerin eğrileri verilmiştir. Gram-Schmidt eğrisi 4000-700 cm^{-1} spektral aralığında ortaya çıkan tüm bu uçucuların toplam FTIR absorbans şiddetini gösterir [75]. Gram-Schmidt eğrisinde 32. ve 33. dakika arasında maksimum pik oluştuğu görülmektedir. Bu pik ile hammaddenin dTG eğrisinde oluşan maksimum kütle kaybı karşılaştırıldığında piklerin oluştuğu sıcaklıkların birbirini doğruladığı görülmüştür. TGA fırını ile FTIR dedektörü arasındaki gecikme sonucu sıcaklıklarda küçük bir kayma gözlenmiştir. Kayın ağacı talaşının ısıl bozunması sırasında oluşan ana uçucu bileşenlerin su buharı, metan, karbon dioksit, karbon monoksit, aldehit ve ketonlar, aromatikler ve polisakkaritler olduğu görülmektedir.



Şekil 8.4. Kayın ağacı talaşı Gram-Schmidt eğrisi ve ısı bozunma sırasında açığa çıkan uçucular

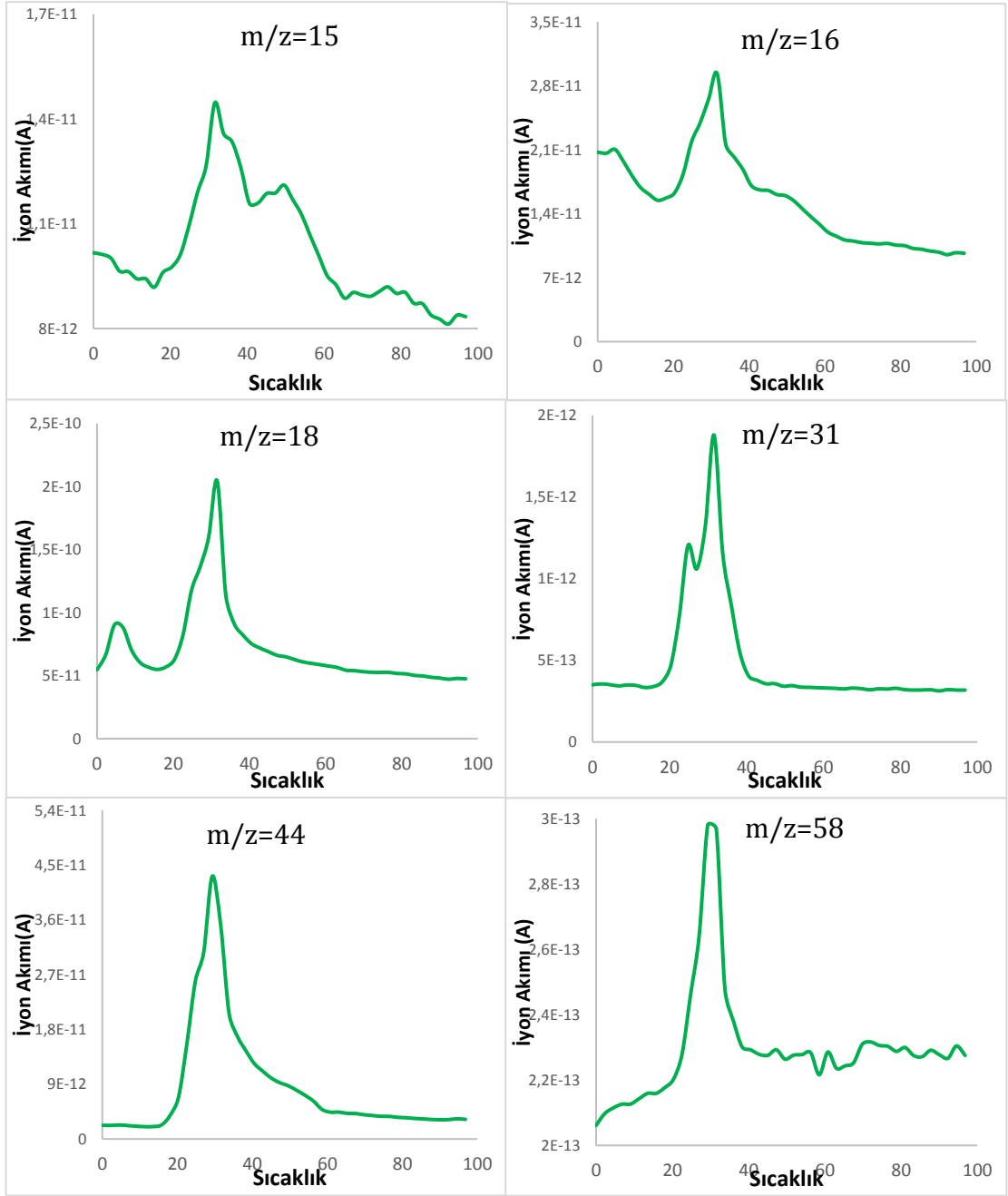


Şekil 8.4. (Devam) Kayın ağacı talaşı Gram-Schmidt eğrisi ve ısı bozunma sırasında açığa çıkan uçucular



Şekil 8.4. (Devam) *Kayın ağacı talaşı Gram-Schmidt eğrisi ve ısı bozunma sırasında açığa çıkan uçucular*

TGA/MS analizinde termal bozunma sırasında belirlenen m/z değerleri ile açığa çıkan uçucular saptanmıştır. m/z değeri 15, 16, 18, 31, 44, ve 58 olan bileşikler sırasıyla CH₃, CH₄, H₂O, CH₃O, CO₂, C₄H₁₀ olarak belirlenmiştir. TGA/FTIR ve TGA/MS sonuçları incelendiğinde birbirini desteklediği görülmektedir.



Şekil 8.5. Kayın ağacı talaşı TGA-MS eğrileri (m/z= 15, 16, 18, 31, 44, 58)

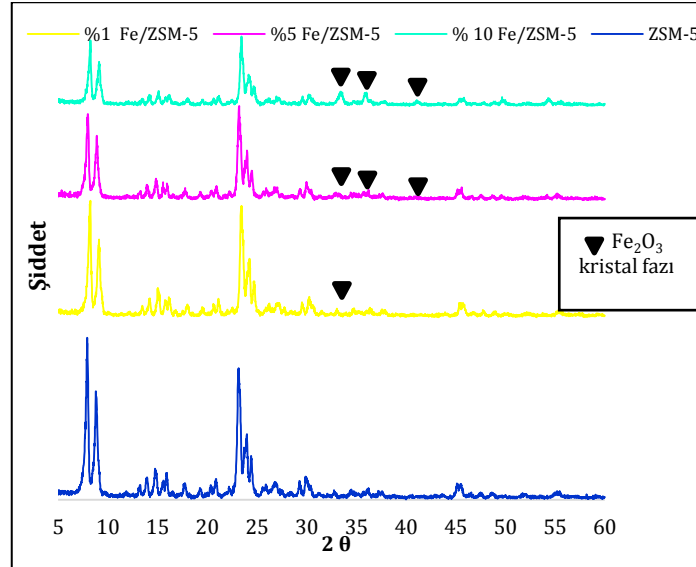
8.2. Katalizör Karakterizasyon Sonuçları

Katalitik piroliz deneyleri için kuru emdirme yöntemi ile sentezlenen, %1, %5 ve %10 yükleme oranlarındaki modifiye Ni/ZSM-5, Co/ZSM-5 ve Fe/ZSM-5 katalizörleri ve ZSM-5 zeolit katalizörü XRD, BET yüzey alanı ve SEM-EDX analizi ile incelenmiştir.

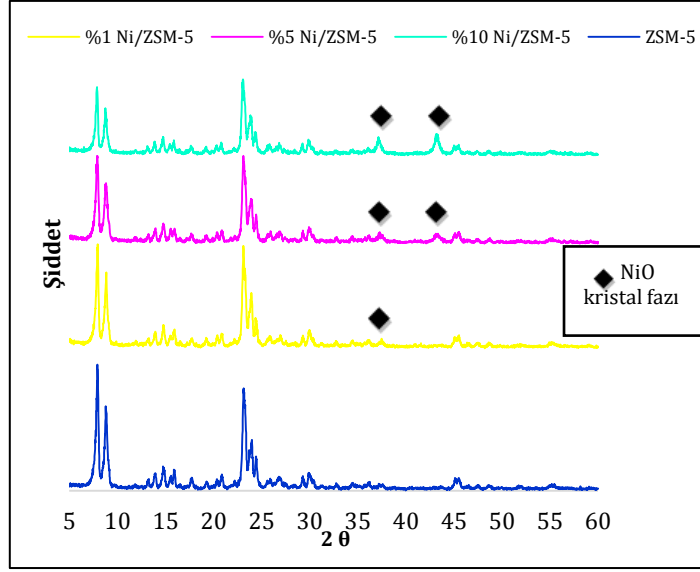
8.2.1. XRD analiz sonuçları

Kuru emdirme yöntemiyle hazırlanan metal modifiye zeolit katalizörlerin kristal yapılarının tayinleri ve katalizör içerisinde bulunan fazların tespit edilmesi XRD analiz yöntemi ile yapılmıştır. Tüm katalizör türlerinde, katalizörlerin yapısındaki metal kristal fazların pik şiddetlerinin metal yükleme oranlarına bağlı olarak değiştiği gözlenmiş olup 2θ değerlerinde herhangi bir kayma görülmemiştir. Metal yükleme oranları arttıkça (%1'den 10'a) katalizörün içerdiği metal oksitlerin pik şiddetleri de artmıştır. Özellikle ağırlıkça % 1 metal içeren zeolit piklerinin diğerlerine göre daha düşük şiddette olduğu gözlenmiştir.

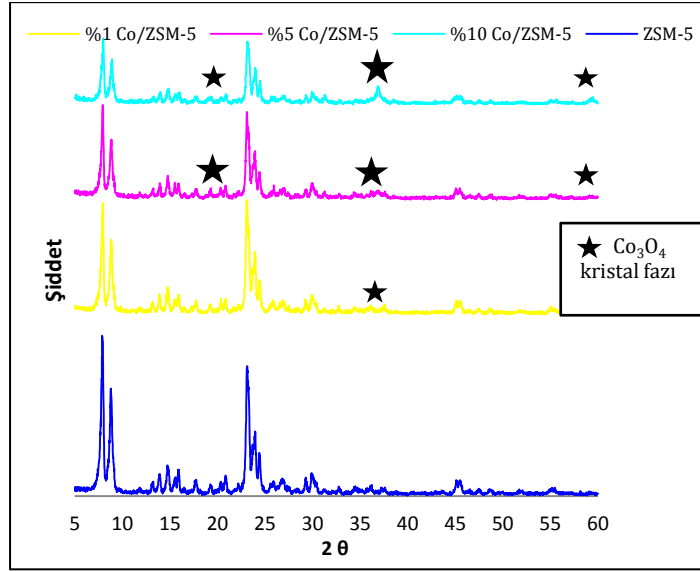
Ni/ZSM-5, Co/ZSM-5 ve Fe/ZSM-5 katalizörlerinin XRD spektrumları Şekil 8.6-8.8'de verilmiştir. XRD analizlerinde ZSM-5 zeolitine ait karakteristik pikler genellikle $\sim 8^\circ$ ve 23° arasındadır [76]. XRD spektrumlarında metal yüklemelerin NiO, Co_3O_4 , Fe_2O_3 kristal fazlarında olduğu belirlenmiştir. Fe/ZSM-5 katalizörü için Fe_2O_3 fazının karakteristik değerleri $2\theta = 33^\circ$, 37° ve 43° olarak gözlenmiştir. Ni/ZSM-5 zeolitlerinde NiO kristal fazı $2\theta = 37^\circ$ ve 43° değerlerinde pik vermiştir. Co/ZSM-5 katalizörü için Co_3O_4 kristal fazı $2\theta = 19^\circ$, 37° ve 58° değerlerinde elde edilmiştir.



Şekil 8.6. Fe modifiye ZSM-5 katalizörleri XRD spektrumu



Şekil 8.7. Ni modifiye ZSM-5 katalizörleri XRD spektrumu



Şekil 8.8. Co modifiye ZSM-5 katalizörleri XRD spektrumu

8.2.2. BET yüzey alanı

ZSM-5 zeolitinin ve Fe, Ni ve Co yüklü metal modifiye ZSM-5 zeolit katalizörlerin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon yöntemi ile belirlenen BET yüzey alanı değerleri Tablo 8.6'da verilmiştir. ZSM-5 zeolitinin yüzey alanı 434,46 m²/g iken metal yükleme oranı arttıkça zeolit örneklerinin yüzey alanlarının azaldığı gözlenmiştir. Demir, nikel ve kobalt metallerinin zeolit yüzeyine tutundurulduğunda zeolit gözeneklerinin kapanması ile yüzey alanının azaldığı görülmüştür.

Tablo 8.6. ZSM-5 ve metal modifiye ZSM-5 katalizörlerin BET yüzey alanları

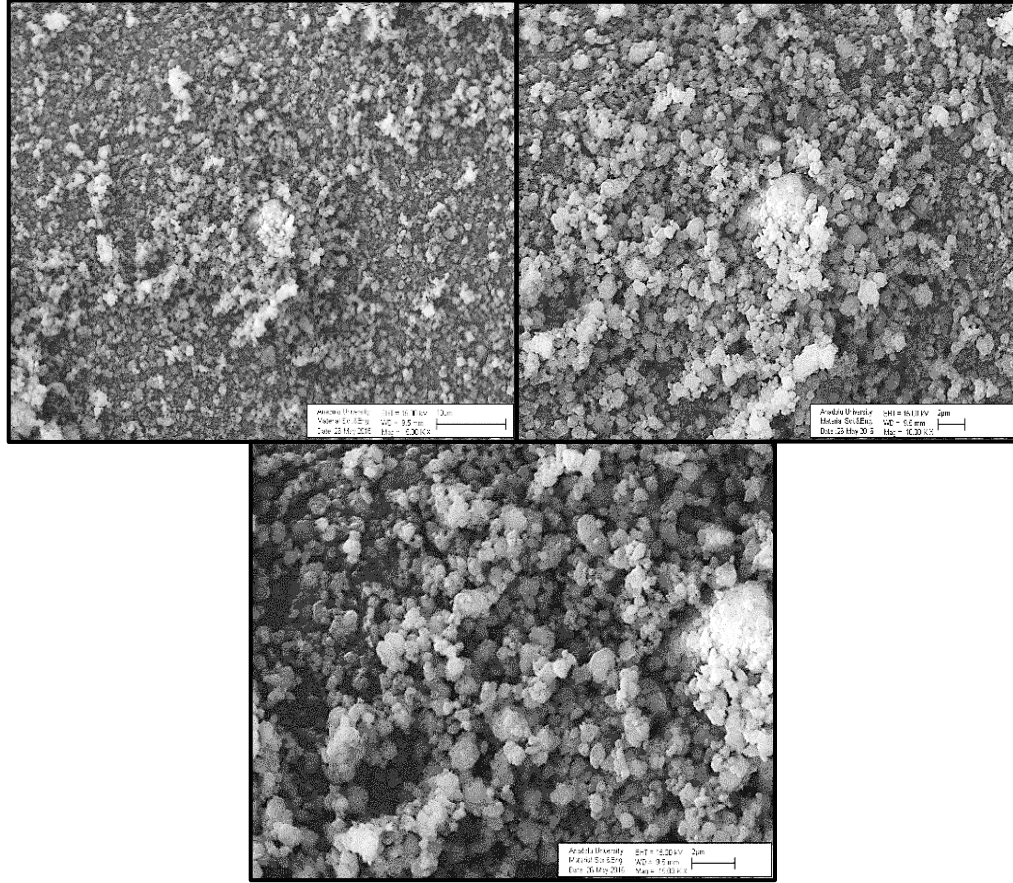
Katalizör	Yüzey alanı BET (m ² /g)
ZSM-5	434,46
% 1 Fe/ZSM-5	412,52
% 5 Fe/ZSM-5	393,17
% 10 Fe/ZSM-5	368,59
% 1 Ni/ZSM-5	419,63
% 5 Ni/ZSM-5	386,70
% 10 Ni/ZSM-5	365,25
% 1 Co/ZSM-5	421,07
% 5 Co/ZSM-5	368,48
% 10 Co/ZSM-5	350,40

8.2.3. SEM görüntüsü ve EDX analizleri

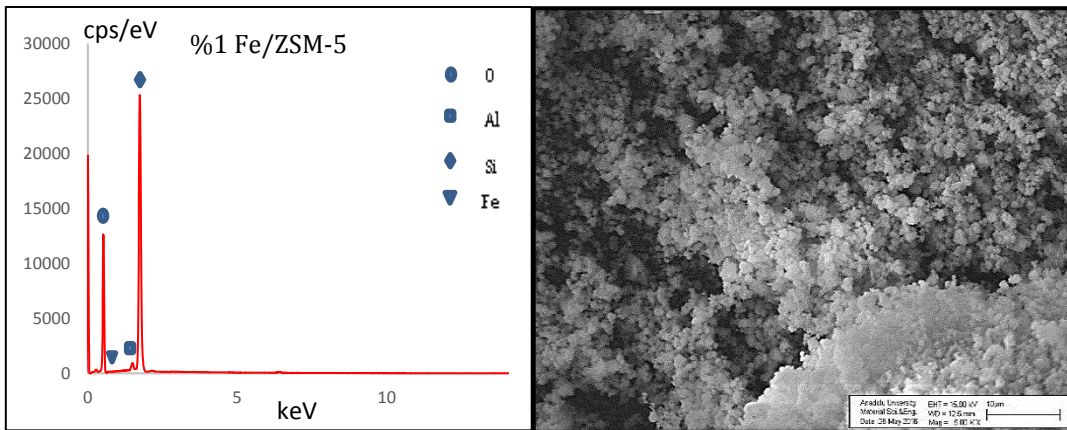
ZSM-5 zeoliti ve metal modifiye ZSM-5 zeolitlerin yüzeylerindeki morfolojik değişimleri gözlemlemek amacıyla SEM görüntüleri çekilmiştir. Ayrıca metal yüklü katalizörlere EDX analizi uygulanarak kimyasal yapıları incelenmiş ve metal yükleme oranları tespit edilmiştir. Şekil 8.9’da ZSM-5 zeolit katalizörünün 5000, 10000 ve 15000 büyütmede görüntüleri verilmiştir. Görüntüler incelendiğinde zeolit yüzeyinde homojen bir dağılım olduğu görülmektedir.

Şekil 8.10-8.18’de farklı yükleme oranlarındaki Fe/ZSM-5, Ni/ZSM-5 ve Co/ZSM-5 katalizörlerin SEM görüntüleri (5000x) ve EDX analiz sonuçları verilmiştir. Metal yüklü katalizörlerin SEM görüntüleri ZSM-5 katalizörü ile karşılaştırıldığında katalizör yüzeyinde farklı boyutlarda partiküller oluştuğu, partiküller arası boşlukların değiştiği veya partikül yığılmalarının olduğu belirlenmiştir. Bu birikmeler metallerin katalizör yüzeyine tutunmasından kaynaklanmaktadır ve metal yükleme oranı %1’den % 10’a çıkarıldığında yığılmalar daha net görüntülenmektedir. EDX analizinde katalizörlerin metal oranları elementel olarak incelenmiştir ve katalizör yüzeyindeki metal oranı

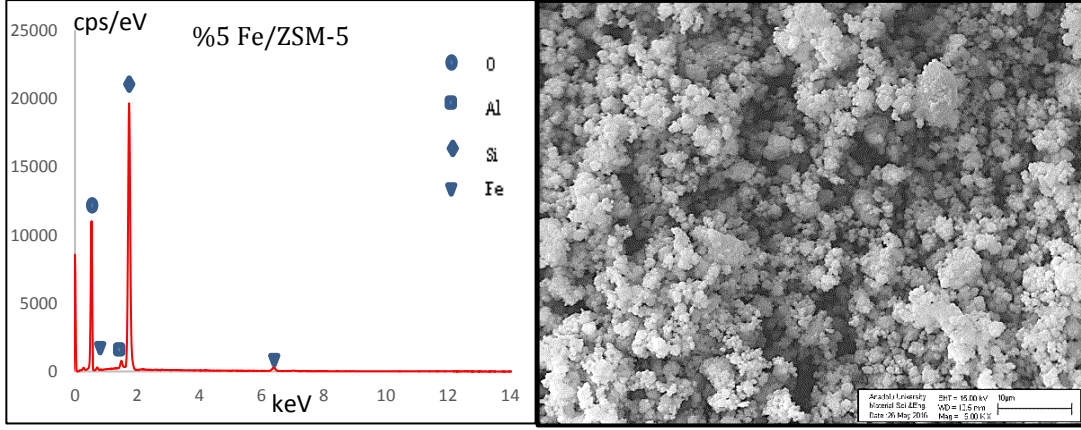
arttıkça piklerin şiddetinin de arttığı görülmüştür. Fe^{+3} , Ni^{+2} , ve Co^{+2} metallerin bileşik formları sırası ile Fe_2O_3 , NiO ve Co_3O_4 şeklinde oluşmuştur. EDX analizi ile elde edilen piklerin XRD spektrumları ile uyum içerisinde olduğu belirlenmiştir.



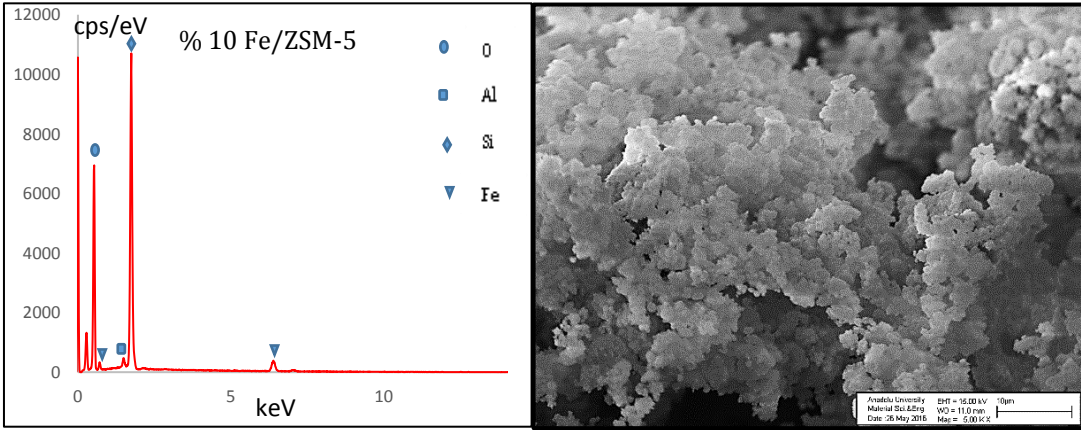
Şekil 8.9. ZSM-5 zeolit katalizörü SEM görüntüsü a.5000x b.10000x c.15000x



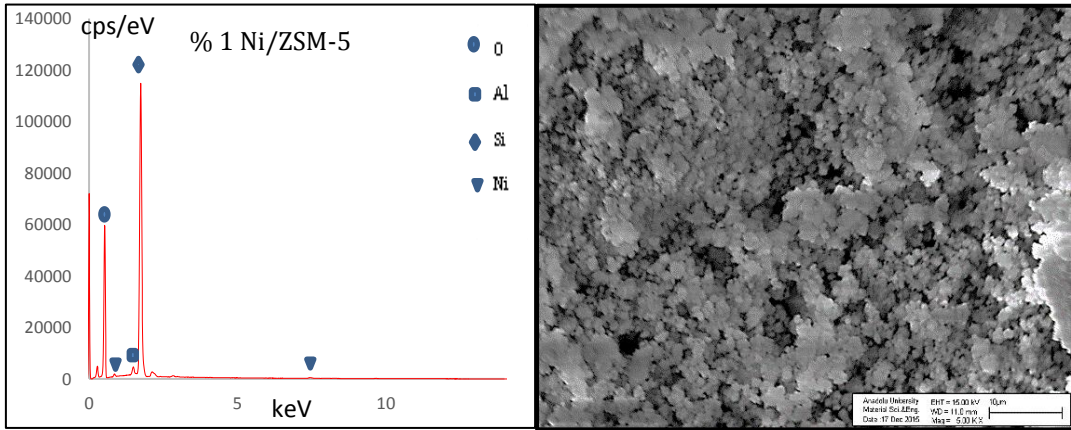
Şekil 8.10. %1 Fe/ZSM-5 katalizörü EDX analizi ve SEM görüntüsü (5000X)



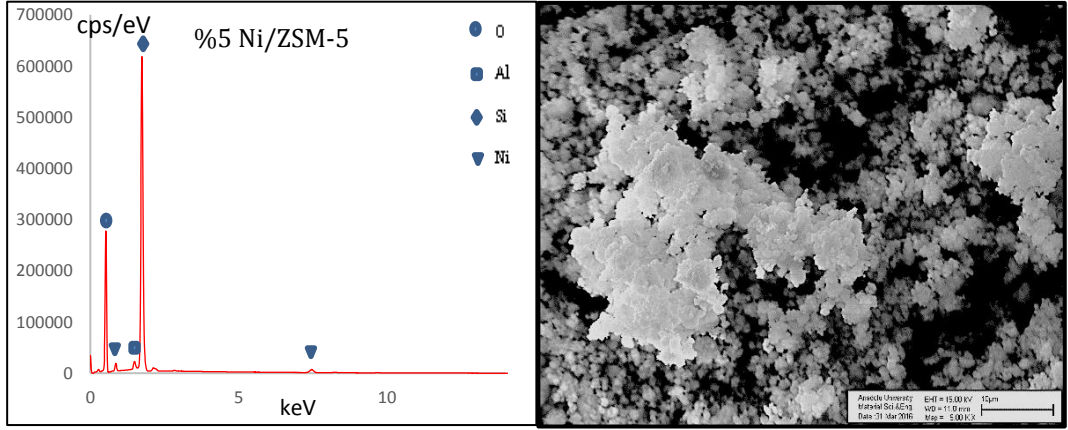
Şekil 8.11. %5 Fe/ZSM-5 katalizörü EDX analizi ve SEM görüntüsü (5000X)



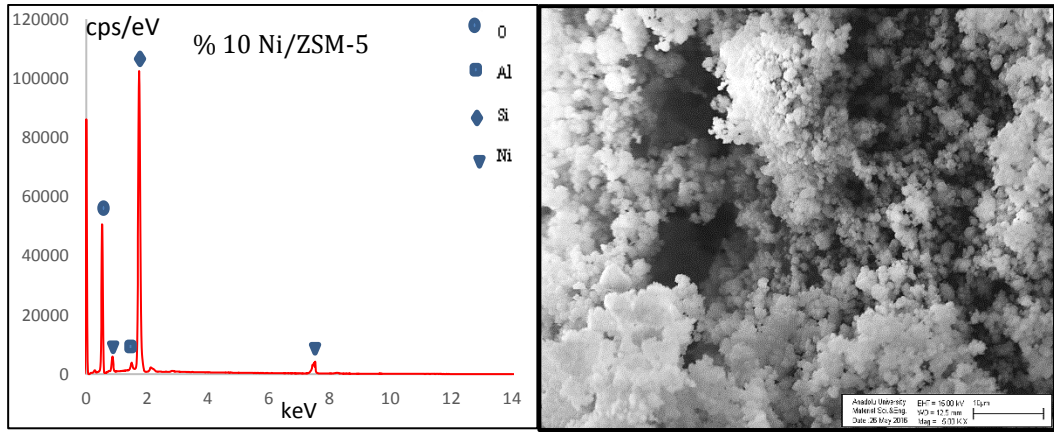
Şekil 8.12. %10 Fe/ZSM-5 katalizörü EDX analizi ve SEM görüntüsü (5000X)



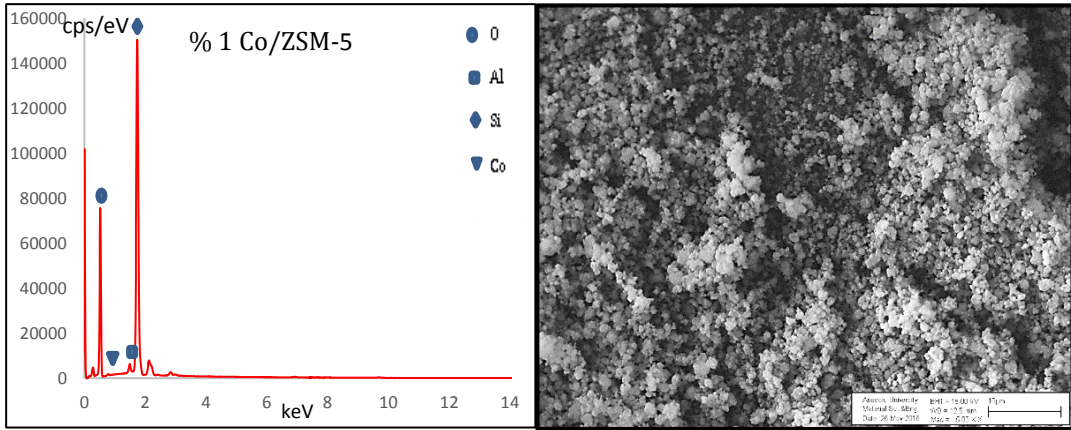
Şekil 8.13. %1 Ni/ZSM-5 katalizörü EDX analizi ve SEM görüntüsü (5000X)



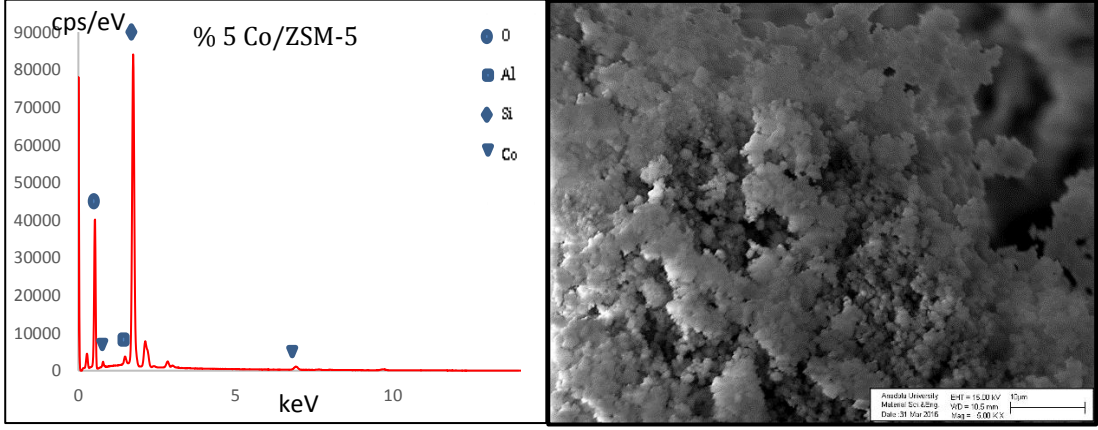
Şekil 8.14. %5 Ni/ZSM-5 katalizörü EDX analizi ve SEM görüntüsü (5000X)



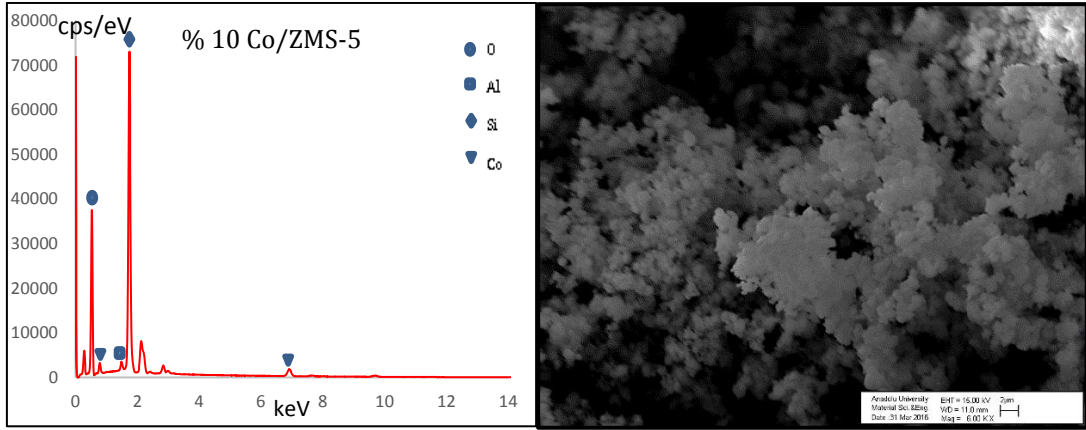
Şekil 8.15. %10 Ni/ZSM-5 katalizörü EDX analizi ve SEM görüntüsü (5000X)



Şekil 8.16 %1 Co/ZSM-5 katalizörü EDX analizi ve SEM görüntüsü (5000X)

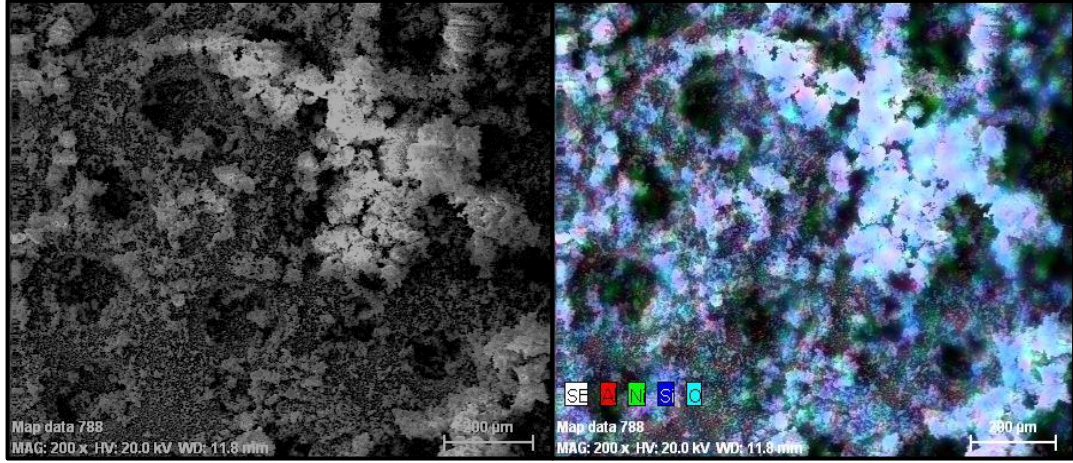


Şekil 8.17. %5 Co/ZSM-5 katalizörü EDX analizi ve SEM görüntüsü (5000X)



Şekil 8.18. %10 Co/ZSM-5 katalizörü EDX analizi ve SEM görüntüsü (5000X)

Şekil 8.19 'de ağırlıkça % 5 Ni yüklenmiş zeolit katalizörün EDX analizinde elementel olarak dağılımı incelenmiştir. SEM görüntüsünün EDX harita taraması modifiye zeolitin içerdiği Al, Si, O ve Ni elementlerinin noktasal dağılımını göstermektedir. Buradan nikel metalinin, katalizör yüzeyine homojen olarak dağıldığı görülmektedir.



Şekil 8.19. %5 Ni/ZSM-5 zeolitin element dağılımı harita görüntüsü

EDX analizinde herbir katalizörün 5 farklı bölgesi için içerdiği yüzdece metal miktarları (ağırlıkça) belirlenmiştir. Tablo 8.7’de hedeflenen ve gerçekleşen metal yükleme oranları gösterilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde hedeflenen yükleme oranlarına ulaşıldığı görülmektedir.

Tablo 8.7. Metal modifiye zeolit katalizörlerin metal yükleme oranları

Katalizör	Kimyasal Bileşim (%)	
	(SEM-EDX)	
	Hedeflenen metal yükleme oranı	Gerçek metal yükleme oranı
ZSM-5	-	-
% 1 Fe/ZSM-5	1	1,17
% 5 Fe/ZSM-5	5	5,14
% 10 Fe/ZSM-5	10	10,30
% 1 Ni/ZSM-5	1	1,73
% 5 Ni/ZSM-5	5	5,74
% 10 Ni/ZSM-5	10	10,75
% 1 Co/ZSM-5	1	1,11
% 5 Co/ZSM-5	5	4,96
% 10 Co/ZSM-5	10	9,83

8.3. Piroliz Deney Sonuçları

Katalizör tercihinin ürün dağılıma etkisini görmek amacıyla, hızlı piroliz deneyleri ZSM-5 zeoliti ve farklı metal yükleme oranlarındaki Fe/ZSM-5, Ni/ZSM-5 ve Co/ZSM-5 zeolit katalizörleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Termal ve katalitik piroliz deneylerinin tümü 500 °C piroliz sıcaklığında, 5 dakika bekleme süresi, 500 °C/dak ısıtma hızı ve 400 cm³/dak N₂ akış hızı uygulanarak yürütülmüştür. Piroliz reaksiyon sıcaklığı hammaddenin termogravimetrik analizi sonucunda, diğer reaksiyon koşulları ise daha önce yapılmış çalışmalarda belirlenen optimum koşullara göre belirlenmiştir [77,78,79]. Yüksek azot akış hızı kullanıldığında, azot gazı oluşan piroliz buharlarını sıcak ortamdan sürükleyerek, ikincil reaksiyonların oluşumuna (ısı parçalanma, polimerizasyon) izin vermediğinden, sıvı ürün veriminde artış olmaktadır. Deneylerde kullanılan sabit yataklı borusal reaktörde ısı, önce transfer ortamına (reaktör duvarı), daha sonra da biyokütleye aktarılmaktadır. Ancak reaktör çapının geniş ve biyokütle ısı iletkenliğinin düşük (0,1 W/mK) olması parçacıklar arasında ısı ve kütle transferini yavaşlatmaktadır [29]. Bu nedenle tüm piroliz deneylerinde hammadde bir Cr/Ni sepetin dış yüzeyi ile reaktör duvarı arasına yerleştirilerek, parçacıklar ile reaktör duvarı arasındaki temas arttırılmıştır. Ayrıca katalizör/biyokütle oranı %10 olacak şekilde tüm deneylerde sabit tutulmuştur.

Tablo 8.8'de kayın ağacı talaşının termal ve katalitik piroliz deneylerinde ürün dağılımları verilmiştir. Verimler en az üçer defa tekrarlanan paralel deneylerin ortalaması alınarak hesaplanmıştır. Sonuçlar incelendiğinde en yüksek sıvı ürün verimine (%30,66) katalizörsüz hızlı piroliz deneylerinde ulaşıldığı görülmektedir. Piroliz esnasında oluşan birincil piroliz buharları katalizör yatağından geçtiğinde gerçekleşen katalitik reaksiyonlar ile daha hafif bileşenlere parçalanmaktadır. Oluşan ikincil piroliz buharları katalizör yüzeyinde gerçekleşen reaksiyonlar sayesinde değişime uğramaktadır. Bu durum sıvı ürün verimini azaltmaktadır [5,40,80]. Kayın ağacı talaşının katalitik piroliz deneylerinde sıvı ürün veriminin azaldığı ve katalizör türüne bağlı olarak verimin ağırlıkça %24,98 ile % 29,39 arasında değişim gösterdiği belirlenmiştir. Metal modifiye zeolitlerin kullanıldığı deneylerde metal yükleme oranı arttıkça oluşan sıvı ürün veriminin azaldığı görülmüştür. Metallerin katalitik etkisiyle zeolitin yüzey aktivitesi artmış,

su ve gaz ürün oluşumunu arttırarak sıvı ürün veriminin azalmasına neden olmuştur. Piroliz katı ürünü, char, için verim değerleri tüm deneylerde yaklaşık olarak aynı kalmıştır (~ % 11,5). Bunun nedeni deneylerde katalizör ve biyokütle için ayrı yatakların oluşturulmasıdır. Böylelikle katalizör kullanıldığında char üzerinde fazladan kok oluşumu engellenmiştir.

Katalitik piroliz deney sonuçları ile termal piroliz sonuçları karşılaştırıldığında, gaz ürün veriminin arttığı dikkat çekmektedir. Katalizörlerin yarattığı parçalama, deoksijenasyon (dehidrasyon, dekarbonizasyon, dekarboksilasyon) ve dehidrojenasyon reaksiyon mekanizmaları ile oluşan gazların genellikle H₂O, CO₂, CO, CH₄, H₂ ve hafif yapılı hidrokarbonlardan meydana geldiği bilinmektedir [40,67,81]. Katalitik deneylerde piroliz buharından oksijenin ayrılması CO₂, CO ve H₂O 'nun oluşmasıyla gerçekleşmektedir. Bu durum gaz ürün verimini arttırmaktadır. Piroliz ürünlerinin su verimlerinde ise katalizörlerin dehidrasyon reaksiyonlarını arttırmaları ile verimde artış gerçekleştirdiği gözlenmiştir. Özellikle ZSM-5 zeolitine yüklü metal oranları arttıkça su verimi % 26,74'e kadar ulaşmıştır.

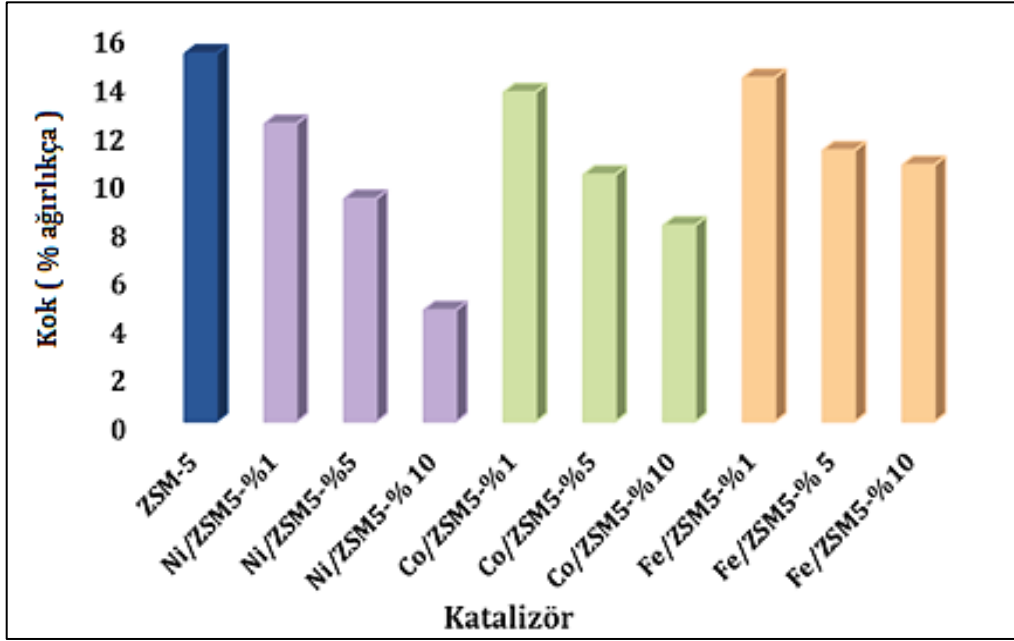
Tablo 8.8. Kayın ağacı talaşının piroliz ürün verimleri ve katalizör kok oluşumları

Piroliz Sıcaklığı : 500 °C		Biyokütle : 5 g			
Reaksiyon Süresi: 5 dak		Parçacık Boyutu: Ortalama			
Isıtma Hızı : 500 °C/dak		Katalizör: ZSM-5 ve Ni, Co ve Fe/ZSM-5			
N₂ Akış Hızı: 400 cm³/dak		Modifiye Zeolitler(Ağırlıkça %1, 5 Ve 10			
Katalizör/ Biyokütle Oranı: 1/10		Metal Oranı)			
DENEY KODU	Sıvı Ürün Verimi (%)	Char Verimi (%)	Gaz Ürün Verimi (%)	Su Verimi (%)	Kok Oluşumu⁵ (%)
KAYIN AĞACI TALAŞI	30,66	11,74	35,42	22,18	-
ZSM-5	29,39	11,60	35,26	23,35	15,2
NI/ZSM5-%1	26,39	11,65	39,86	22,32	12,3
NI/ZSM5-%5	25,46	11,50	40,7	23,18	9,2
NI/ZSM5-% 10	25,19	11,56	37,93	25,52	4,6
CO/ZSM5-%1	25,76	11,45	40,89	21,39	13,6
CO/ZSM5-%5	25,41	11,45	39,60	23,54	10,2
CO/ZSM5-%10	24,98	11,45	36,83	26,74	8,1
FE/ZSM5-%1	27,71	11,52	38,86	21,91	14,2
FE/ZSM5-% 5	27,55	11,67	37,13	23,65	11,2
FE/ZSM5-%10	25,04	11,45	37,47	26,33	10,6

ZSM-5 zeoliti heterojen asidik katalizördür ve piroliz reaksiyonları esnasında asit varlığı yüzey deaktivasyonunu hızlandırarak koklaşmayı arttırmaktadır. Metal yüklemelerin yapılması ile zeolit yüzeyindeki asitlik azaltılarak koklaşma bir miktar azaltılabilmektedir [5]. Şekil 8.20’de metal modifiye zeolitlerin metal yükleme oranlarına bağlı olarak değişen kok miktarları gösterilmektedir. ZSM-5 katalizörüne metal modifikasyonu uygulanmadığında kok verimi ağırlıkça % 15,2 olarak hesaplanmıştır. Fe/ZSM-5, Ni/ZSM-5 ve Co/ZMS-5 katalizörlerinin kok sonuçları incelendiğinde metal yükleme oranları arttıkça

⁵ Piroliz sonrası ZSM-5 zeoliti üzerindeki kok birikimi

koklaşmayı azalttıkları görülmüştür. Demir (Fe^{+3}) metali dehidrojenasyon katalizörü olarak bilinmektedir ve bu özelliğiyle aromatikleşme reaksiyonlarını artırır [66]. Metal modifiye katalizörler arasında demir içeren katalizörün kok oranının daha yüksek olması gerçekleştirdiği reaksiyonlar sırasında demirin yüksek aktivesinin katalizör üzerinde karbonlaşmayı arttırması olarak açıklanmaktadır.



Şekil 8.20. Metal yükleme oranının katalizör koklaşmasına etkisi

8.4. Piroliz Sıvı Ürünlerinin Karakterizasyonları

Kayın ağacı talaşının termal ve 10 farklı katalizör kullanılarak 500 °C sıcaklıkta, sabit yataklı reaktörde gerçekleştirilen hızlı pirolizinden elde edilen sıvı ürünlere öncelikle elementel analiz uygulanarak C, H, N ve O içeriği belirlenmiş ve üst ısıl değerleri hesaplanmıştır. Ayrıca herbir sıvının üst ısıl değeri kalorimetre bombasında test edilmiştir.

Sıvı ürünlerin içerdiği kimyasal bileşenlerin belirlenmesi için gaz kromatografisi kütle spektroskopisi kullanılmıştır. Fonksiyonel grupların saptanması için ise FTIR spektrumları çekilmiştir.

8.4.1. Sıvı ürünlerin elementel analiz ve ısıl değer sonuçları

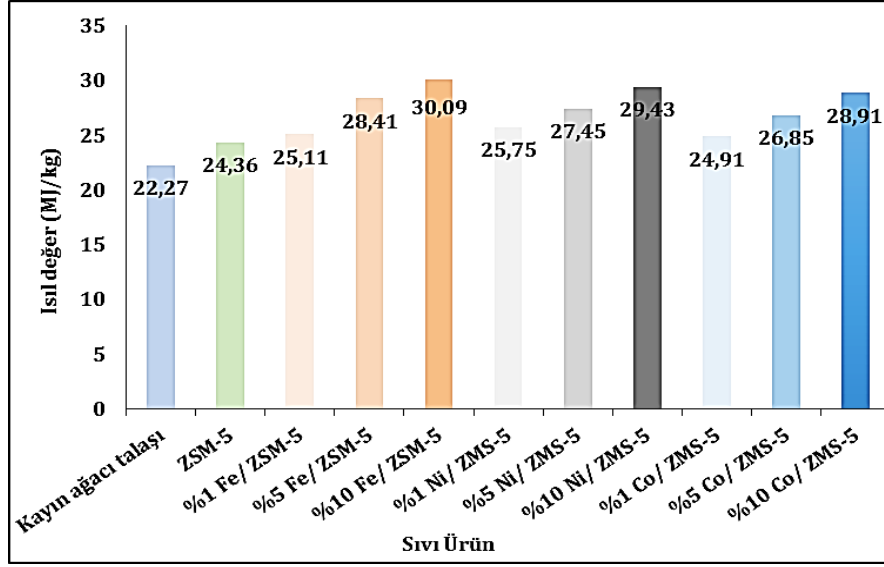
ZSM-5 ve modifiye ZSM-5 zeolitleri kullanılarak gerçekleştirilen piroliz deneylerinden elde edilen sıvı ürünlerin elementel analiz ile belirlenen C, H, N ve O değerleri Tablo 8.9'da ayrıntılı olarak verilmiştir. Ayrıca bu değerler ile sıvıların molar gösterimleri ve üst ısıl değerleri hesaplanmıştır. Sıvı ürünlerin kalorimetre bombası ile belirlenen üst ısıl değerleri Şekil 8.21'de gösterilmektedir. Dulong Eşitliği'nden hesaplanan üst ısıl değerler ile karşılaştırıldığında birbirine yakın değerlerin elde edildiği gözlenmiştir.

Piroliz sıvısının biyo-yakıt ya da değerli kimyasal hammaddesi olarak değerlendirilmesinde oksijen içeriğinin yüksek olması dezavantaj yaratmaktadır. Katalitik piroliz sayesinde zeolit yüzeyinde gerçekleşen tepkimeler sıvı ürünün yapısındaki oksijeni CO₂, CO ve H₂O olarak uzaklaştırabilmektedir [5,67]. Elementel analiz sonuçlarına göre kayın ağacı talaşının termal pirolizinden elde edilen sıvı ürünün oksijen içeriği ağırlıkça % 36,51 iken, metal modifiye zeolit kullanıldığında oksijen oranının %26,36'ya kadar düştüğü belirlenmiştir. Buna bağlı olarak da üst ısıl değerlerinde artış gözlenmiştir.

Tablo 8.9. Farklı katalizörler kullanılarak elde edilen sıvı ürünlerin elementel analiz sonuçları, molar gösterimleri ve üst ısıl değerleri

Sıvı Ürün	Bileşen (% ağırlıkça)							
	C	H	N	O ⁶	H/C	O/C	Molar gösterimi	Üst Isıl Değeri (MJ/kg)
Kayın ağacı talaşı	56,86	6,52	0,106	36,51	1,37	0,48	CH _{1,37} N _{0,01} O _{0,48}	22,05
ZSM-5	58,93	6,6	0,143	34,32	1,34	0,43	CH _{1,34} N _{0,02} O _{0,43}	23,26
%1 Fe/ZSM-5	59,89	6,47	0,196	33,44	1,29	0,41	CH _{1,29} N _{0,03} O _{0,41}	23,56
%5 Fe/ZSM-5	64,21	6,52	0,145	29,12	1,21	0,34	CH _{1,21} N _{0,02} O _{0,34}	26,87
%10 Fe/ZSM-5	66,47	6,97	0,194	26,36	1,25	0,30	CH _{1,25} N _{0,02} O _{0,30}	29,78

⁶Farktan hesaplanmıştır.

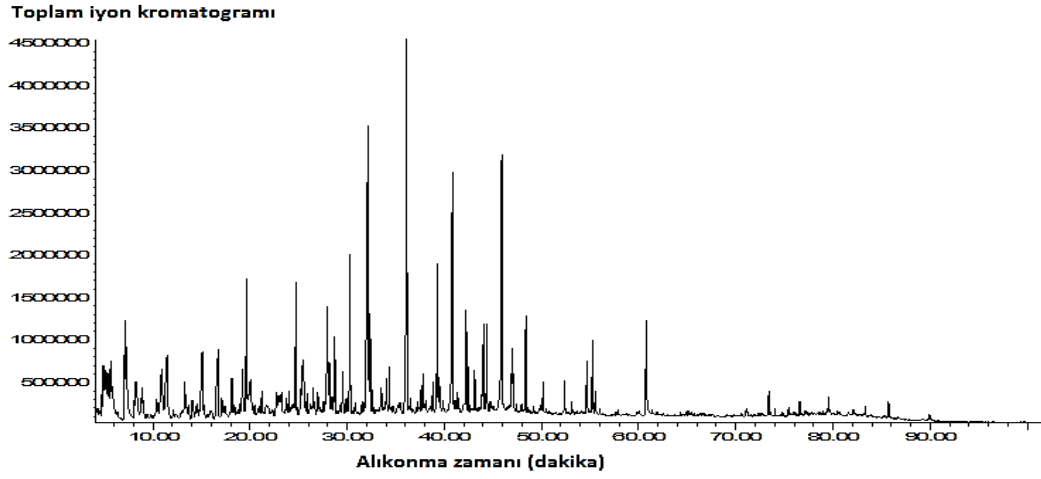


Şekil 8.21. Sıvı ürünlerin üst ısıl değerleri (Kalorimetre bombası)

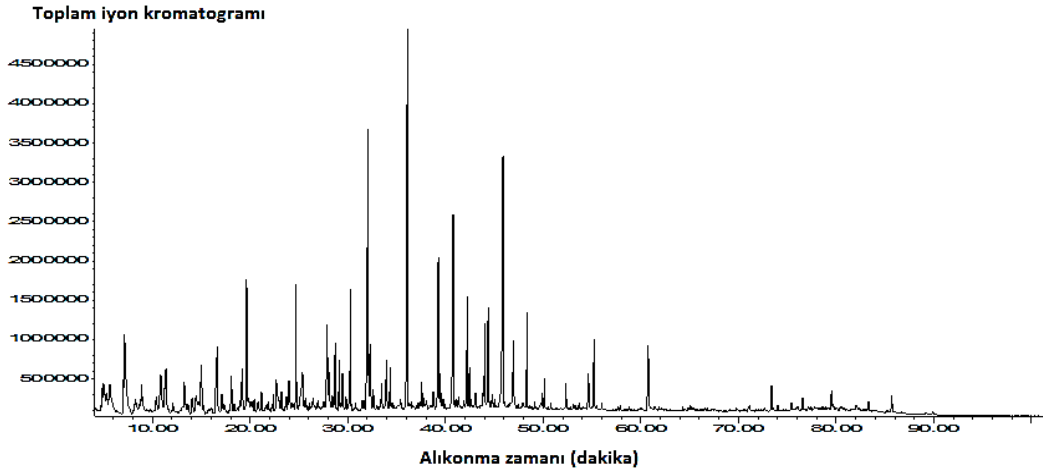
4.2. Sıvı ürünlerin GC/MS sonuçları

Farklı katalizör türleri kullanılarak elde edilen piroliz sıvı ürünlerinin bileşen dağılımları GC/MS analizi ile belirlenmiştir. Biyokütlenin termal pirolizinden elde edilen sıvının kromatogramı ve ZSM-5 ve metal modifiye ZSM-5 katalizörleri kullanılarak elde edilen sıvıların kromatogramları Şekil 8.22-8.32'de verilmiş olup, sonuçları Tablo 8.10-8.11'de karşılaştırılarak incelenmiştir. Ayrıca tüm piroliz sıvılarının alıkonma sürelerine bağlı bileşen dağılımları EK-1'de ayrıntılı olarak verilmiştir. Genel olarak piroliz sıvısı ana kimyasal bileşenlerini fenoller, karbonil grupları, karboksilik asitler, şekerler, alifatik ve aromatik yapılar, alkoller ve furanlar oluşturmaktadır [82]. Katalitik piroliz sıvı ürünlerinin içerdiği hidrokarbon dağılımının termal piroliz sıvı ürününden farklı olduğu görülmektedir. Özellikle demir (Fe^{+3}), nikel (Ni^{+2}) ve kobalt (Co^{+2}) metallerinin zeolite yükleme oranları arttıkça sıvılardaki fenolik bileşik miktarı artış göstermiştir. Endüstriyel alanda değerli kimyasal girdi maddesi olarak kullanılan fenolik bileşikler (fenol, fenol, 3-metil-, guaiakol, siringol, fenol, 2,6- dimetoksi-4-(2-propenil) vb.) % 49,2 oranında en yüksek alanı ağırlıkça %10 Fe/ZSM-5 katalizörünün kullanıldığı piroliz deneyinde elde edilmiştir. Katalizör kullanılan piroliz deneylerinde fenolik bileşiklerin yanı sıra sıvı ürünlerin aromatikleşmesinde de artış gözlenmiştir. Katalizör yüzeylerinde gerçekleşen hidrojenasyon ve deoksijenasyon reaksiyonları sayesinde aromatikleşmenin arttığı

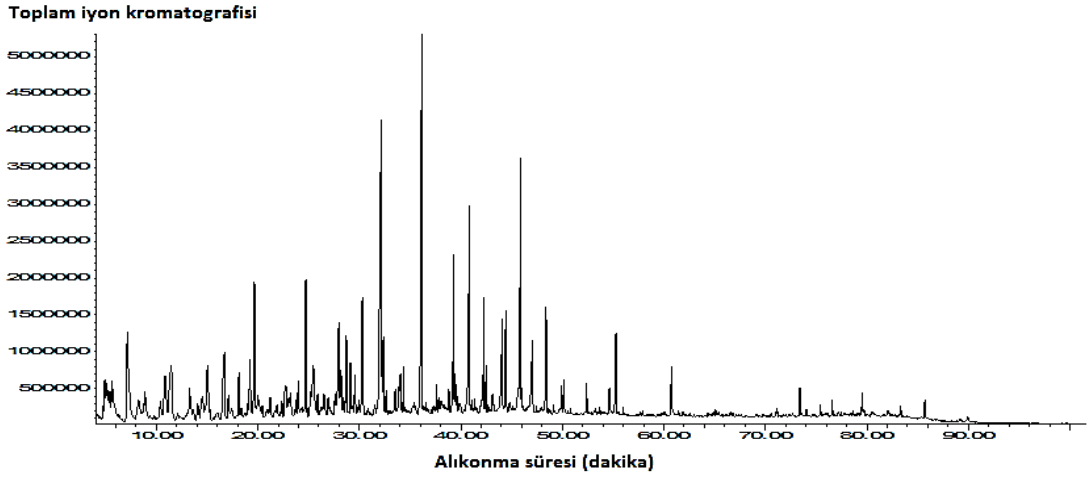
düşünülmektedir [5,40,65,67,83]. Ayrıca piroliz deneylerinden elde edilen tüm sıvıların yapısında furanlar, alkoller, ketonlar, aldehitler ve esterler olduğu saptanmıştır. Bu bileşenlerin miktarları her bir sıvı için değişkenlik göstermiştir.



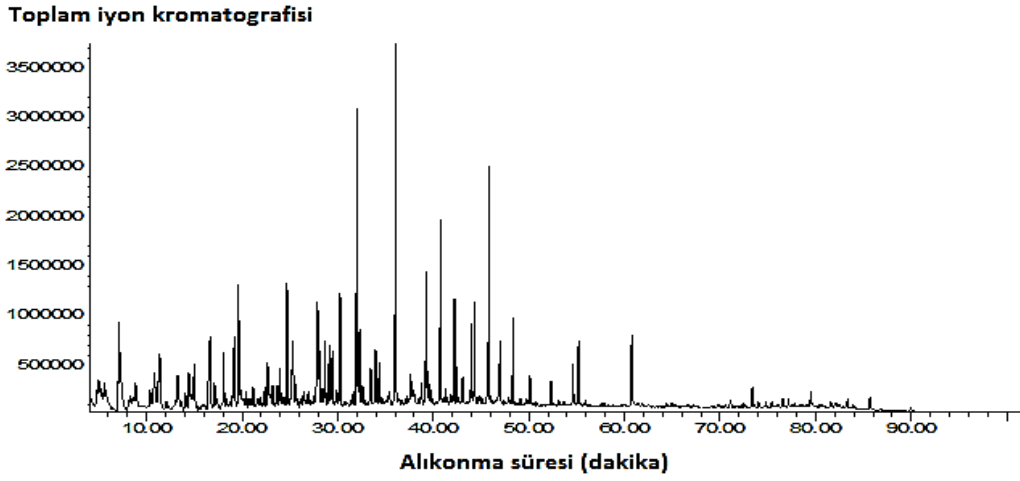
Şekil 8.22. Kayın ağacı talaşının termal pirolizinden elde edilen sıvı ürün GC/MS kromatogramı



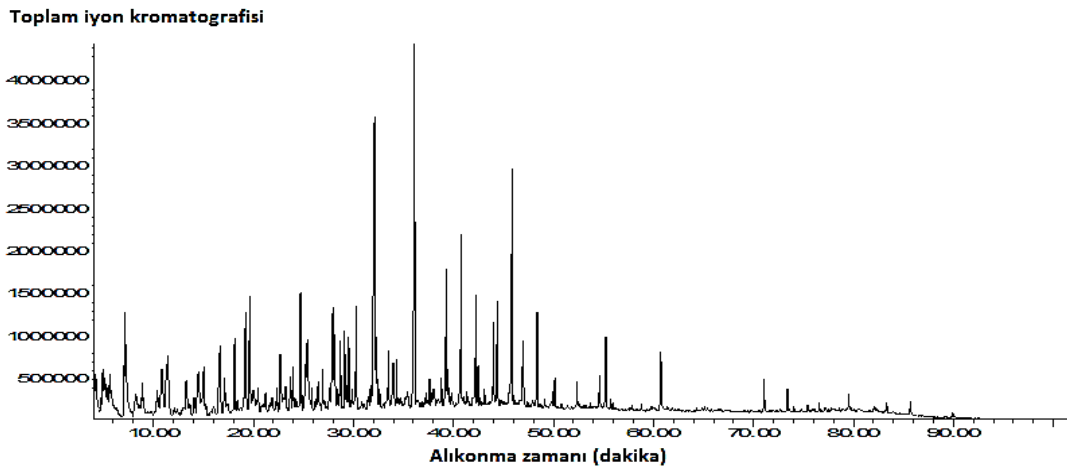
Şekil 8.23. Kayın ağacı piroliz sıvı ürünü GC/MS kromatogramı (ZSM-5)



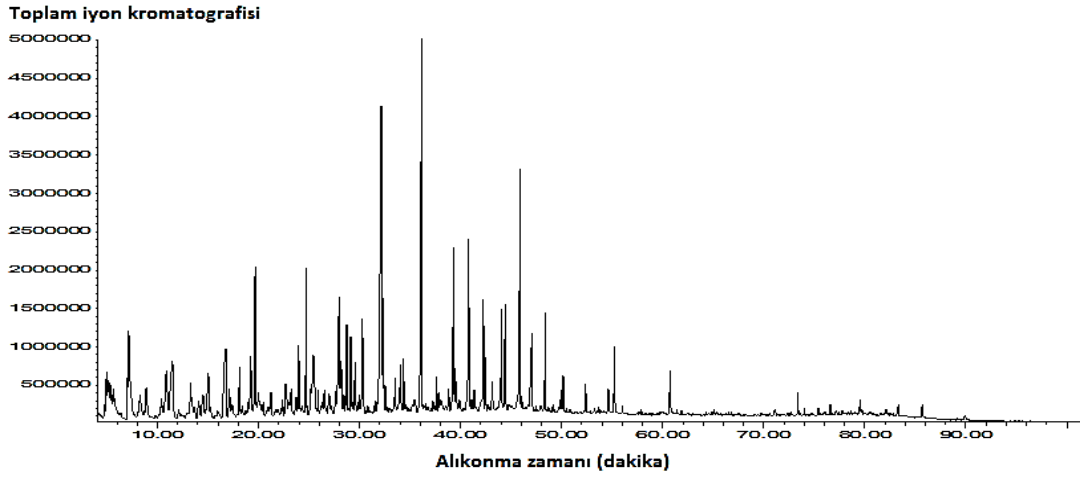
Şekil 8.24. Kayın ağacı piroliz sıvı ürünü GC/MS kromatogramı (%1 Fe/ZSM-5)



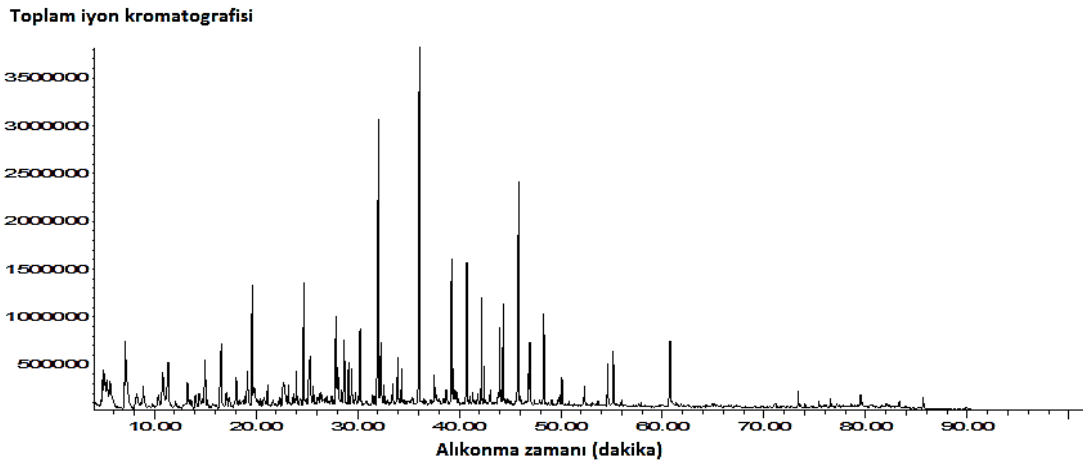
Şekil 8.25. Kayın ağacı piroliz sıvı ürünü GC/MS kromatogramı (%5 Fe/ZSM-5)



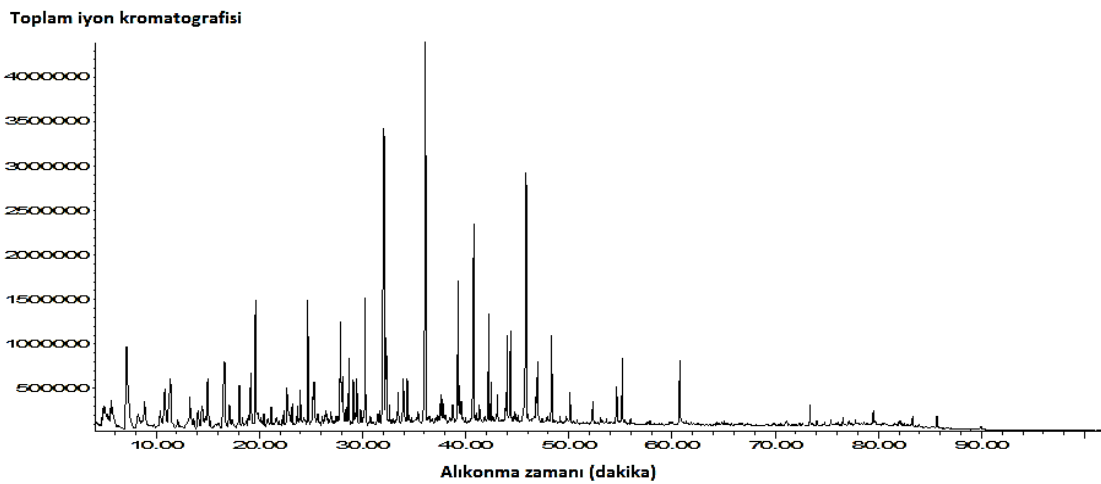
Şekil 8.26. Kayın ağacı piroliz sıvı ürünü GC/MS kromatogramı (%10 Fe/ZSM-5)



Şekil 8.27. Kayın ağacı piroliz sıvı ürünü GC/MS kromatogramı (%1 Ni/ZSM-5)

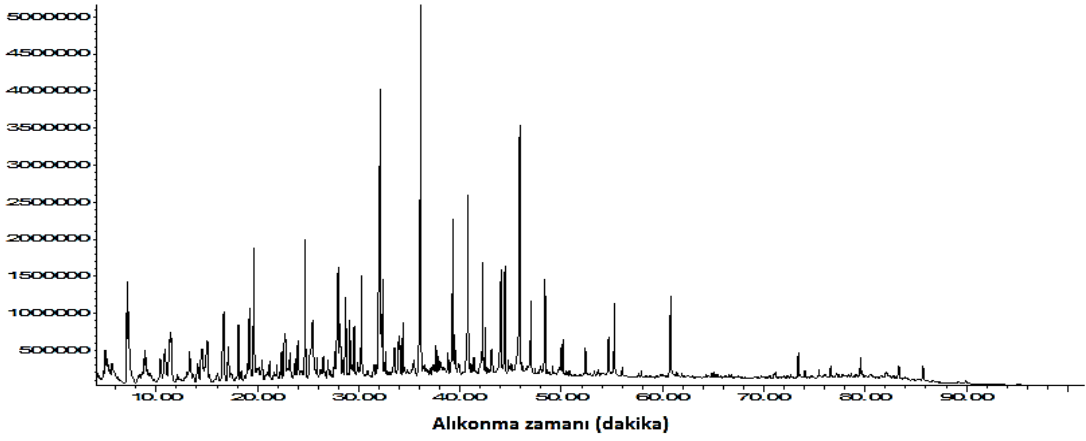


Şekil 8.28. Kayın ağacı piroliz sıvı ürünü GC/MS kromatogramı (%5 Ni/ZSM-5)



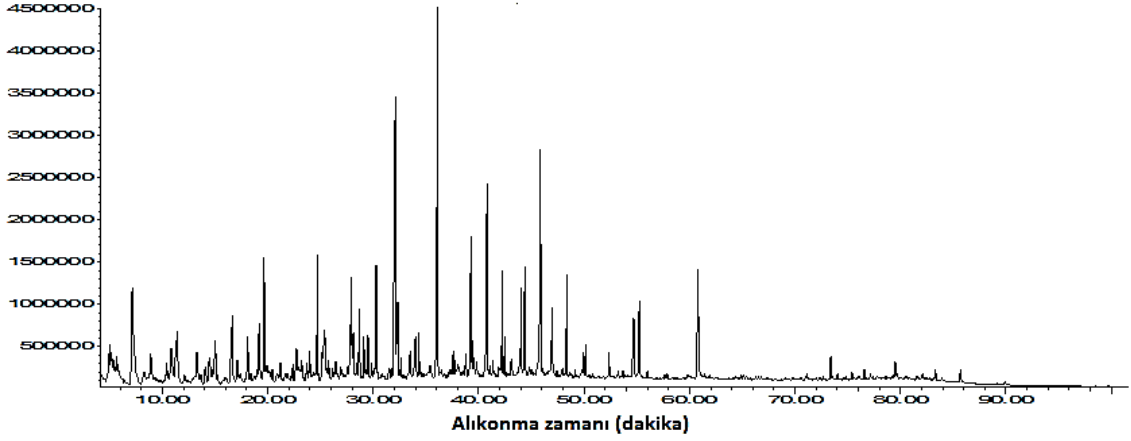
Şekil 8.29. Kayın ağacı piroliz sıvı ürünü GC/MS kromatogramı (%10 Ni/ZSM-5)

Toplam iyon kromatografisi



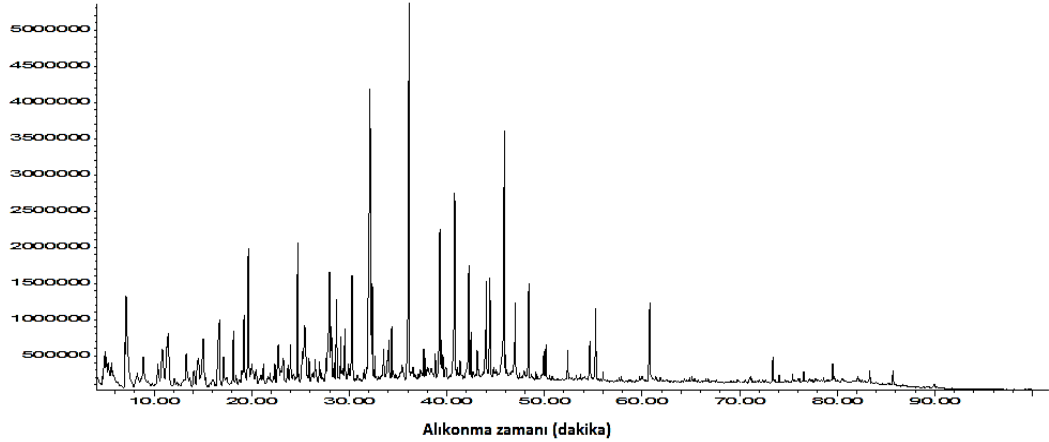
Şekil 8.30. Kayın ağacı piroliz sıvı ürünü GC/MS kromatogramı (%1 Co/ZSM-5)

Toplam iyon kromatografisi



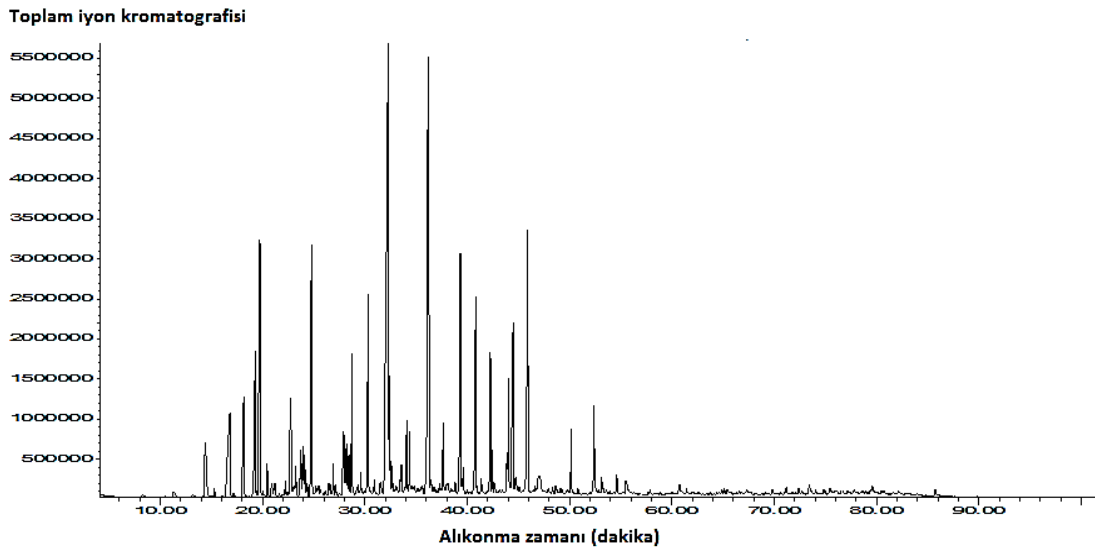
Şekil 8.31. Kayın ağacı piroliz sıvı ürünü GC/MS kromatogramı (%5 Co/ZSM-5)

Toplam iyon kromatografisi



Şekil 8.32. Kayın ağacı piroliz sıvı ürünü GC/MS kromatogramı (%10 Co/ZSM-5)

Sıvı ürünlerin GC/MS analiz sonuçlarından % 10 Fe/ZSM-5 katalizörü kullanıldığında elde edilen sıvının diğerlerine göre daha fazla fenolik bileşik içerdiği belirlenmiştir. Yüksek oranda fenol fazı içeren bu sıvı ürünün sahip olduğu diğer karmaşık yapıları ayırmak ve fenolik faza ulaşmak için sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemi kullanılmıştır. Ekstraksiyon sonrası nötral (F_A) ve fenolik (F_B) olmak üzere iki ayrı faz elde edilmiştir. Bu sıvıların kimyasal bileşimlerini belirlemek için GC/MS analizi uygulandığında elde edilen fenolik fazın (F_B) toplam fenolik bileşik içeriğinin % 86 olduğu belirlenmiştir. Şekil 8.33'te fenolik sıvının GC/MS kromatogramı verilmiş olup, Tablo 8.10'da içerdiği fenolik bileşikler ayrıntılı olarak gösterilmiştir. Özellikle guaiakol, siringol, metil siringol ve fenol, 2,6-dimetoksi-4-(2-propenil) bileşiklerinde güçlü bir artış olduğu gözlenmiştir. Fenolik bileşiklerce zengin bu sıvı reçine endüstrisinde kullanılabilir. Fenolik reçineler temel olarak fenol (C₆H₅OH) ile formaldehitin (CH₂O) polimerizasyonu ile sentezlenen maddelerdir. Yalnızca saf fenol ile değil, metil ve dimetil fenol, guaiakoller, kresoller veya diğer fenol bileşikleri kullanarak da farklı özellikler kazandırmak üzere fenolik reçineler sentezlenebilmektedir. Ayrıca fenolik fazda % 5,3'lük alana sahip aromatik hidrokarbonların bulunduğu belirlenmiş ve bu bileşiklerle berberer alkollerin ve aldehytlerin de bulunduğu saptanmıştır. F_A sıvısı ise NaOH içerisinde çözünmeden nötr kalan fazdır ve bileşenleri incelendiğinde fenolik bileşiklerin yapıda hiç bulunmadığı, ağırlıklı olarak naftalin ve benzen türevleri halinde aromatikleri içerdiği gözlenmiştir.



Şekil 8.33. Piroliz sıvısından saflaştırılmış fenolik faz (F_B) GC/MS kromatogramı

Tablo 8.10. Farklı katalizörler kullanılarak elde edilen sıvı ürünlerin ve sıvı üründen saflaştırılmış fenolik fazın (F_B) GC/MS sonuçları

Bileşen	Formül	Alan (%)					
		Kayın Ağacı T.	ZSM-5	%1 Fe/ZSM-5	%5 Fe/ZSM-5	%10 Fe/ZSM-5	Fenolik Faz (F _B)
<i>Fenolik Bileşikler</i>							
Fenol	C ₆ H ₆ O	0,49	0,81	0,92	1,52	1,77	1,94
Fenol, 2-metil-	C ₇ H ₈ O	0,84	0,93	0,87	1,25	1,30	2,50
Fenol, 3-metil-	C ₇ H ₈ O	1,02	1,16	1,35	1,78	1,96	3,02
Fenol, 2,6- dimetil-	C ₈ H ₁₀ O	0,17	-	0,28	0,35	0,42	0,40
Fenol, 2,3- dimetil-	C ₈ H ₁₀ O	-	-	-	-	-	2,75
Fenol, 2,4- dimetil-	C ₈ H ₁₀ O	0,67	1,63	1,03	1,58	1,41	0,43
Fenol, 3,5- dimetil-	C ₈ H ₁₀ O	0,35	-	-	0,40	-	1,00
Guaiakol	C ₇ H ₈ O ₂	2,27	2,54	2,49	2,52	2,60	5,06
Siringol	C ₈ H ₁₀ O ₃	6,14	8,03	7,98	7,68	8,63	15,56
Metilsiringol	C ₉ H ₁₂ O ₃	-	-	-	-	-	11,35
Fenol, 2-(1-metiletil)-	C ₁₀ H ₁₄ O	-	-	-	-	-	1,78
Fenol, 2-metoksi-4-(1-propenil)-	C ₈ H ₈ O ₂	0,52	0,64	0,50	0,61	0,57	0,87

Tablo 8.10. (Devam) Farklı katalizörler kullanılarak elde edilen sıvı ürünlerin ve sıvı üründen saflaştırılmış fenolik fazın (F_B) GC/MS sonuçları

4-metil guaiakol (Kreosol)	$C_8H_{10}O_2$	1,97	2,02	1,97	2,00	1,48	4,17
4-etil guaiakol	$C_9H_{12}O_2$	1,20	1,18	1,21	1,14	2,14	2,77
2-metoksi-4 vinilfenol	$C_9H_{12}O_2$	2,32	1,92	1,80	1,39	1,68	2,66
Fenol, 2-metoksi-3-(2-propenil)-	$C_{10}H_{12}O_2$	0,55	0,82	0,60	0,75	0,57	-
Fenol, 2-metoksi-4-propil	$C_{10}H_{14}O_2$	0,36	0,30	0,86	0,19	0,85	0,41
Fenol, 2,6- dimetoksi-4-(2-propenil)	$C_{11}H_{14}O_3$	4,50	6,23	7,35	8,10	8,33	8,52
2-Hidroksi-4-metilfenol	$C_7H_8O_2$	1,78	1,77	1,89	2,22	2,82	1,26
Maltol	$C_6H_6O_3$	0,23	0,41	0,22	0,40	0,32	0,50
4-Hidroksi-3,5-dimetoksi-benzaldehit	$C_9H_{10}O_4$	1,37	1,70	2,81	1,70	2,07	4,52
2-Hidroksifenol (Katekol)	$C_6H_6O_2$	1,61	1,81	2,56	2,77	3,04	0,74
3-Metoksi katekol	$C_7H_8O_3$	-	-	-	-	-	1,62
Diğer Fenolik Bileşikler	$C_8H_{10}O_3$, $C_8H_{10}O$, C_7H_8O vb.	0,60	1,52	5,11	6,75	7,33	12,59
Toplam fenolik		28,61	35,42	41,80	44,36	49,27	86,42

Tablo 8.10. (Devam) Farklı katalizörler kullanılarak elde edilen sıvı ürünlerin ve sıvı üründen saflaştırılmış fenolik fazın (F_B) GC/MS sonuçları

Alkoller							
1,2-Benzendiol, 4-metil-	$C_7H_8O_2$	0,73	0,83	0,71	0,94	2,51	-
1,2-Benzendiol, 3-metoksi-	$C_7H_8O_3$	2,42	2,14	2,32	2,50	2,10	1,62
1,2-Benzendiol, 3-metil-	$C_7H_8O_2$	1,05	0,94	0,92	1,28	1,31	0,97
1,4-Benzendiol, 2,3,5-trimetil-	$C_9H_{12}O_2$	0,15	0,30	-	0,18	0,40	0,60
Toplam alkol		4,35	4,21	3,95	4,9	6,32	3,19
Furanlar							
Furfural	$C_5H_4O_2$	3,88	3,74	3,44	4,09	3,52	-
2-Furanmetanol	$C_5H_6O_2$	0,77	0,16	0,1	-	0,06	-
2(5H)-Furanon	$C_4H_4O_2$	1,96	-	-	-	1,58	-
2(3H)-Furanon, 5- metil	$C_5H_6O_2$	2,70	2,28	2,45	2,36	2,21	-
Benzofuran	C_8H_6O	-	0,34	-	-	0,12	-
Toplam furan		9,24	6,52	5,99	6,45	7,49	-
Aldehitler							
Pentaldehit	$C_5H_{10}O$	0,92	0,55	-	-	-	-

Tablo 8.10. (Devam) Farklı katalizörler kullanılarak elde edilen sıvı ürünlerin ve sıvı üründen saflaştırılmış fenolik fazın (F_B) GC/MS sonuçları

2-Furankarboksialdehit, 5-metil-	$C_6H_6O_2$	0,88	1,15	0,91	1,08	0,91	-
2,3-Dihidroksibenzaldehit	C_7H_6O	0,62	0,44	0,68	0,44	0,58	0,52
2,5-Dihidroksibenzaldehit	$C_7H_6O_3$	0,32	-	-	-	-	-
4-Hidroksi-2-metoksialdehit	$C_{10}H_{10}O_3$	0,54	0,66	0,69	0,49	0,56	-
Toplam aldehit		2,74	2,14	2,28	2,01	2,05	0,52
Esterler							
Asetik asit, 2-etilbütül ester	$C_8H_{16}O_2$	0,75	-	-	-	-	-
Asetik asit, metilester	$C_3H_6O_2$	0,96	0,77	0,81	0,74	0,85	-
Asetik asit, 2-hidroksietil ester	$C_4H_8O_3$	-	-	0,54	-	-	-
Izosiyamik asit, izopropil ester	C_4H_7NO	1,59	-	0,91	0,65	-	-
Toplam ester		3,3	0,77	2,26	0,74	0,85	-
Hidrokarbonlar							
Propan, 2-Izosiyonat	C_4H_7NO	0,43	1,15	1,07	1,25	1,98	-
Bütan	C_4H_{10}	-	0,26	0,27	0,28	0,31	-

Tablo 8.10. (Devam) Farklı katalizörler kullanılarak elde edilen sıvı ürünlerin ve sıvı üründen saflaştırılmış fenolik fazın (F_B) GC/MS sonuçları

N-Metil-1,3-Diaminopropan	$C_4H_{12}N_2$	1,16	-	-	-	-	-
Oktan, 3,5-Dimetil-	$C_{10}H_{22}$	0,29	0,20	-	-	-	-
3,7-Dimetil-1-Okten	$C_{10}H_{20}$	0,52	-	-	-	-	-
Bisiklo[2.2.1]heptan, 2-metil-	C_8H_{14}	0,57	0,33	0,33	0,79	0,98	-
Benzen, 1,3-Dimetoksi	$C_8H_{10}O_2$	1,19	0,10	-	-	-	-
1,2,4-Trimetoksibenzen	$C_9H_{12}O_3$	6,09	7,17	6,31	6,66	5,49	0,20
Benzen, 1,2-Dimetoksi-4-(3-metoksi-1-propenil)	$C_{12}H_{16}O_3$	-	-	1,28	-	-	-
Benzen,1,2,5-Trimetoksi-3-Metil	$C_{10}H_{14}O_3$	2,01	2,43	2,31	1,99	1,85	3,65
Benzen, 1-etil-4-metoksi-	$C_9H_{12}O$	-	-	0,42	0,23	0,35	-
Benzene, 1,2-Dimetoksi-4-(2-Propenil)	$C_{11}H_{14}O_2$	0,54	0,66	0,35	0,49	0,56	0,07
Benzen,1,3-Bis(3-Fenoksi)	$C_{30}H_{22}O_4$	-	-	-	1,01	1,41	-
p-Ksilen	C_8H_{10}	-	0,13	-	0,45	0,50	-
2-Fenilpropan	C_9H_{12}	-	-	-	-	0,29	-
Naftalin	$C_{10}H_8$	-	0,51	0,69	0,81	0,60	-
Naftalin, 2-Metil-	$C_{11}H_{10}$	-	0,69	0,57	0,79	0,79	-

Tablo 8.10. (Devam) Farklı katalizörler kullanılarak elde edilen sıvı ürünlerin ve sıvı üründen saflaştırılmış fenolik fazın (F_B) GC/MS sonuçları

Naftalin, 2,6-Dimetil-	$C_{12}H_{12}$	-	0,12	-	0,1	0,83	-
Naftalin, 1,7-dimetil	$C_{12}H_{12}$	-	0,20	0,62	-	0,70	-
Naftalin, 1,4,6-Trimethyl-	$C_{13}H_{14}$	-	0,22	-	-	0,38	-
1,4-Dihidronaftalin	$C_{10}H_{10}$	-	-	0,24	1,02	2,82	-
2,3-Diazafenantren	$C_{12}H_8N_2$	-	-	-	-	0,50	-
Inden	C_9H_8	-	0,62	0,55	0,75	0,64	-
1H-Inden, 2,3-Dimetil-	$C_{11}H_{12}$	-	-	0,40	0,35	0,41	-
Difenil metan	$C_{13}H_{12}$	-	-	-	-	-	1,38
Toplam hidrokarbon		12,8	14,79	15,06	16,97	21,41	5,3
Ketonlar							
2-siklopenten-1-on, 2-metil	C_6H_8O	0,54	0,56	0,59	0,62	0,72	-
Siklopentanon	C_5H_8O	1,96	-	1,76	1,59	1,58	-
1,2-Siklopentandion	$C_5H_6O_2$	2,70	1,98	2,45	2,36	-	-
2-Siklopenten-1-on, 3-metil	C_6H_8O	0,88	-	-	0,33	-	-
2-Siklopenten-1-on,2-hidroksi-3-metil-	$C_6H_8O_2$	2,36	2,47	2,36	2,54	2,01	-
1-(2,4,6-Trihidroksi-3-Metilfenil)-1-Bütanon	$C_{11}H_{14}O_4$	1,22	-	-	-	-	-

Tablo 8.10. (Devam) Farklı katalizörler kullanılarak elde edilen sıvı ürünlerin ve sıvı üründen saflaştırılmış fenolik fazın (F_B) GC/MS sonuçları

2-Propanon, 1-(asetiloksi)-	C ₅ H ₈ O ₃	-	0,86	0,61	0,81	0,13	-
Asetofenon	C ₈ H ₈ O	-	0,25	-	-	0,31	-
2-Pentanon,1-(2,4,6-trihidroksifenil	C ₁₁ H ₁₄ O ₄	-	1,47	-	-	-	-
Toplam keton		9,66	7,59	7,77	8,22	4,75	-

Tablo 8.11. Farklı katalizörler kullanılarak elde edilen sıvı ürünlerin GC/MS sonuçları

Bileşen	Formül	Alan (%)					
		%1 Ni/ZSM-5	%5 Ni/ZSM-5	%10 Ni/ZSM-5	%1 Co/ZSM-5	%5 Co/ZSM-5	%10 Co/ZSM-5
Fenolik Bileşikler							
Fenol	C ₆ H ₆ O	0,81	0,66	0,94	1,31	1,02	1,07
Fenol, 2-metil-	C ₇ H ₈ O	0,90	0,86	1,06	1,13	0,95	1,07
Fenol, 3-metil-	C ₇ H ₈ O	1,30	1,13	1,42	1,63	1,50	1,57
Fenol, 2,6- dimetil-	C ₈ H ₁₀ O	0,28	0,20	0,30	-	-	0,32
Fenol, 2,4- dimetil-	C ₈ H ₁₀ O	0,96	0,41	1,25	0,47	1,06	1,14
Guaiakol	C ₇ H ₈ O ₂	2,63	2,52	2,62	2,35	2,37	2,44
Siringol	C ₈ H ₁₀ O ₃	8,43	7,76	8,43	8,04	7,96	8,10
Fenol, 2-metoksi-4-(1-propenil)-	C ₈ H ₈ O ₂	0,62	0,61	0,64	0,63	0,59	0,56
4-metil guaiakol (Kreosol)	C ₈ H ₁₀ O ₂	2,21	2,32	2,02	2,13	1,68	1,91
4-etil guaiakol	C ₉ H ₁₂ O ₂	1,47	1,36	1,21	1,86	1,20	1,32
2-metoksi-4 vinilfenol	C ₉ H ₁₂ O ₂	1,33	1,36	1,79	1,61	1,52	1,68
Fenol, 2-metoksi-3-(2-propenil)-	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	0,63	0,25	0,21	0,64	0,74	0,76

Tablo 8.11. (Devam) Farklı katalizörler kullanılarak elde edilen sıvı ürünlerin GC/MS sonuçları

Fenol, 2-metoksi-4-propil	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	0,38	0,31	0,34	0,25	0,38	0,19
Fenol, 2,6- dimetoksi-4-(2-propenil)	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	8,46	7,57	8,14	8,12	7,03	7,87
2-Hidroksi-4-metilfenol	C ₇ H ₈ O ₂	1,17	0,94	2,03	1,97	2,25	2,33
Maltol	C ₆ H ₆ O ₃	0,38	0,37	0,34	0,29	0,33	0,30
4-Hidroksi-3,5-dimetoksi-benzaldehit	C ₉ H ₁₀ O ₄	1,73	2,03	1,70	1,60	1,95	1,47
2-Hidroksifenol (Katekol)	C ₆ H ₆ O ₂	2,90	2,38	1,67	2,78	2,46	2,81
Diğer Fenolik Bileşikler	C ₈ H ₁₀ O ₃ , C ₈ H ₁₀ O, C ₇ H ₈ O vb.	5,51	10,56	8,2	4,5	7,74	6,63
Toplam fenolik		42,10	43,6	44,31	41,31	42,73	43,51
Alkoller							
1,2-Benzendiol, 4-metil-	C ₇ H ₈ O ₂	1,17	0,94	1,01	0,86	0,75	0,86
1,2-Benzendiol, 3-metoksi-	C ₇ H ₈ O ₃	2,86	2,43	2,52	2,75	2,53	2,77
1,2-Benzendiol, 3-metil-	C ₇ H ₈ O ₂	1,10	1,28	1,21	1,11	1,00	1,11
1,4-Benzendiol, 2,3,5-trimetil-	C ₉ H ₁₂ O ₂	0,34	0,78	0,59	-	-	-
Toplam alkol		5,47	5,43	5,33	4,72	4,28	4,74

Tablo 8.11. (Devam) Farklı katalizörler kullanılarak elde edilen sıvı ürünlerin GC/MS sonuçları

Furanlar							
Furfural	C ₅ H ₄ O ₂	3,44	3,79	3,97	3,33	4,10	3,53
2-Furanmetantiyol	C ₅ H ₆ O ₂	0,10	-	-	-	-	
2(5H)-Furanon	C ₄ H ₄ O ₂	1,88	1,63	1,69	1,36	1,10	1,49
2(5H)-Furanon, 5- metil	C ₅ H ₆ O ₂	0,66	1,09	0,55	0,28	1,00	0,50
Toplam furan		6,08	6,42	6,21	4,97	6,2	5,52
Aldehitler							
2-Furankarboksialdehit, 5-metil-	C ₆ H ₆ O ₂	1,00	1,09	1,37	0,96	0,98	0,96
2,3-Dihidroksibenzaldehit	C ₇ H ₆ O	0,75	0,43	0,38	0,30	0,45	0,67
4-Hidroksi-2-metoksialdehit	C ₁₀ H ₁₀ O ₃	0,17	0,18	0,22	-	-	-
Toplam aldehit		1,92	1,70	1,97	1,26	1,43	1,63
Esterler							
Asetik asit, metilester	C ₃ H ₆ O ₂	0,97	1,21	0,56	0,62	1,26	0,74
İzosiyamik asit, izopropil ester	C ₄ H ₇ NO	-	1,02	-	-	-	-
Toplam ester		0,97	2,23	0,56	0,62	1,26	0,74

Tablo 8.11. (Devam) Farklı katalizörler kullanılarak elde edilen sıvı ürünlerin GC/MS sonuçları

Hidrokarbonlar							
Propan, 2-Izosiyanat	C ₄ H ₇ NO	-	1,02	-	-	0,58	-
Bütan	C ₄ H ₁₀	0,36	0,44	0,55	0,21	0,22	0,25
2,6-Oktadien, 2,6-dimetil-	C ₁₀ H ₁₈	-	0,34	0,16	-		-
Oktan	C ₈ H ₁₈	-	-	-	0,22	0,25	0,45
Bisiklo[2.2.1]heptan, 2-metil-	C ₈ H ₁₄	0,46	0,27	0,58	0,41	0,41	0,45
Benzen, 1,3-Dimetoksi	C ₈ H ₁₀ O ₂	0,10	-	-	-	-	0,10
1,2,4-Trimetoksibenzen	C ₉ H ₁₂ O ₃	6,86	7,39	8,11	6,81	7,81	7,75
Benzen, 1,2,5-Trimetoksi-3-Metil	C ₁₀ H ₁₄ O ₃	2,39	-	-	2,32	2,17	2,24
Benzen, 1-etil-4-metoksi-	C ₉ H ₁₂ O	0,27	0,19	-		0,17	0,13
Naftalin	C ₁₀ H ₈	1,06	0,68	0,54	0,69	0,54	0,67
Naftalin, 2-Metil-	C ₁₁ H ₁₀	0,83	0,63	0,61	0,63	0,57	0,50
Naftalin, 2,6-Dimetil-	C ₁₂ H ₁₂	0,50	-	-	0,64	-	0,44
Naftalin, 1,4,6-Trimethyl-	C ₁₃ H ₁₄	0,23	-	-	0,45	0,61	0,55
Inden	C ₉ H ₈	0,41	-	0,74	0,74	0,68	0,63
1H-Indene, 2,3-Dimethyl-	C ₁₁ H ₁₂	0,73	0,63	0,66	0,63	0,68	0,37
Toplam hidrokarbon		14,20	11,59	11,95	13,75	13,79	14,53

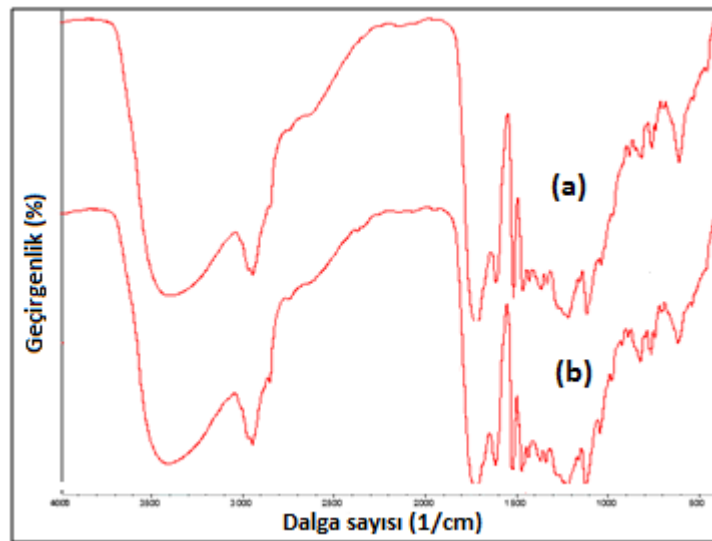
Tablo 8.11. (Devam) Farklı katalizörler kullanılarak elde edilen sıvı ürünlerin GC/MS sonuçları

Ketonlar							
2-siklopenten-1-on, 2-metil	C ₆ H ₈ O	0,66	0,49	0,65	0,80	0,62	0,70
Siklopentanon	C ₅ H ₈ O	1,88	-	1,69	-	-	0,25
1,2-Siklopentandion	C ₅ H ₆ O ₂	2,53	1,83	2,27	2,25	2,22	2,37
2-Siklopenten-1-on, 3-metil	C ₆ H ₈ O	1,00	-	-	0,96	0,98	0,96
2-Siklopenten-1-on, 2-hidroksi-3-metil-	C ₆ H ₈ O ₂	1,00	2,65	2,49	-	-	-
2-Propanon, 1-(asetiloksi)-	C ₅ H ₈ O ₃	0,90	0,81	0,85	0,63	0,56	0,73
2-Pentanon,1-(2,4,6-trihidroksifenil	C ₁₁ H ₁₄ O ₄	-	-	1,33	-	-	-
Toplam keton		7,97	5,78	9,28	4,64	4,38	5,01

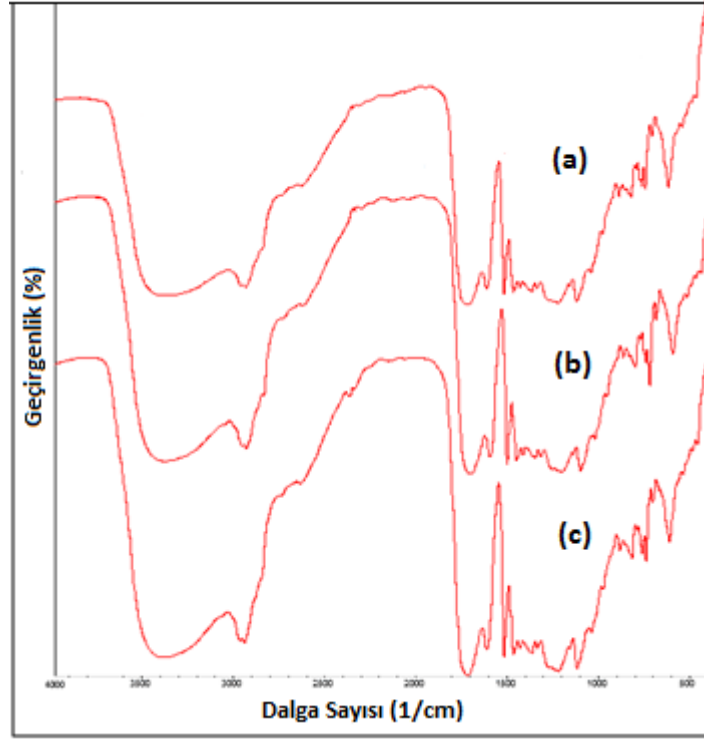
8.4.3. Sıvı ürünlerin FTIR spektrumları

Kayın ağacı talaşının termal pirolizi ve farklı metal modifiye zeolitlerle katalitik pirolizi sonucunda elde edilen sıvı ürünlerin FTIR spektrumları çekilmiş ve fonksiyonel grupları belirlenmiştir. Şekil 8.34-8.36'da farklı yükleme oranlarındaki Fe/ZSM-5, Ni/ZSM-5 ve Co/ZSM-5 katalizörleri ile üretilen sıvıların spektrumları verilmiştir.

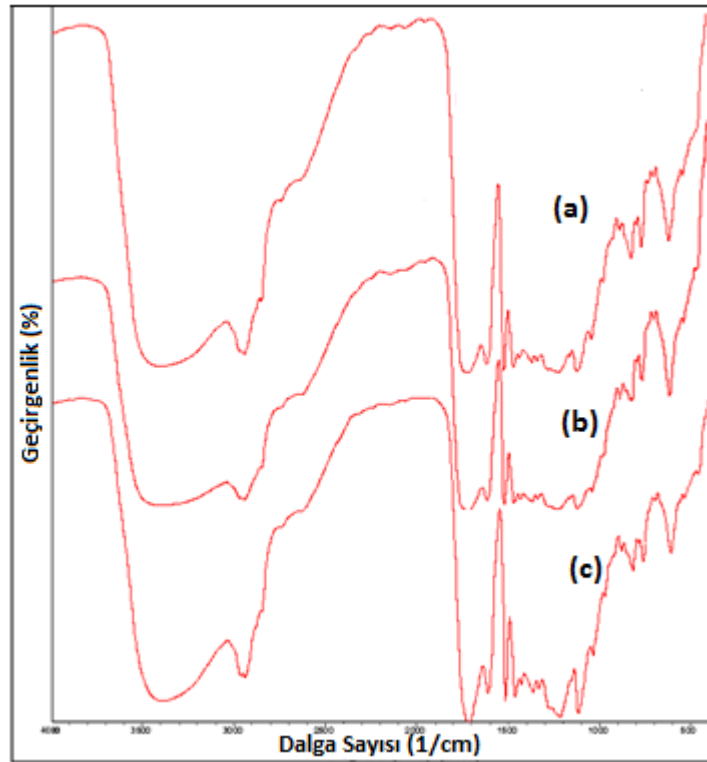
Termal ve katalitik piroliz sonucu elde edilen sıvılara ait FTIR spektrumları incelendiğinde, birçok ortak fonksiyonel gruba sahip oldukları ve piklerin benzer olduğu görülmektedir. Tüm piroliz sıvıları için, 3450-3250 cm^{-1} aralığında gözlenen geniş ve yaygın -OH gerilim titreşimleri ile hidroksil gruplarının varlığı, 2970-2840 cm^{-1} arasında görülen gerilim titreşimleri ile alifatik -CH₂, -CH₃ fonksiyonel gruplarının asimiterik ve simetrik C-H bandı varlığı belirlenmiştir. 1730-1680 cm^{-1} gözlenen titreşimler ise C=O bağlarına aittir ve keton, aldehit karbonillerinin varlığını göstermiştir. 1610, 1515, 1460 ve 1360 cm^{-1} civarında aromatik C=C bandı ve 1280-1010 cm^{-1} 'de eter bantları görülmüştür. Alkenlerin varlığı ise 1610-1510 cm^{-1} ve 810-980 cm^{-1} civarlarında görülen titreşimlerden anlaşılmıştır [69]. Sıvıların FTIR spektrumlarının benzerlik göstermesi ise fonksiyonel grupların bu analiz ile kalitatif olarak belirlenmesinden kaynaklanmaktadır. Tablo 8.12'de elde edilen tüm sıvı ürünlerin dalga sayısına göre fonksiyonel grup dağılımları ayrıntılı olarak verilmiştir.



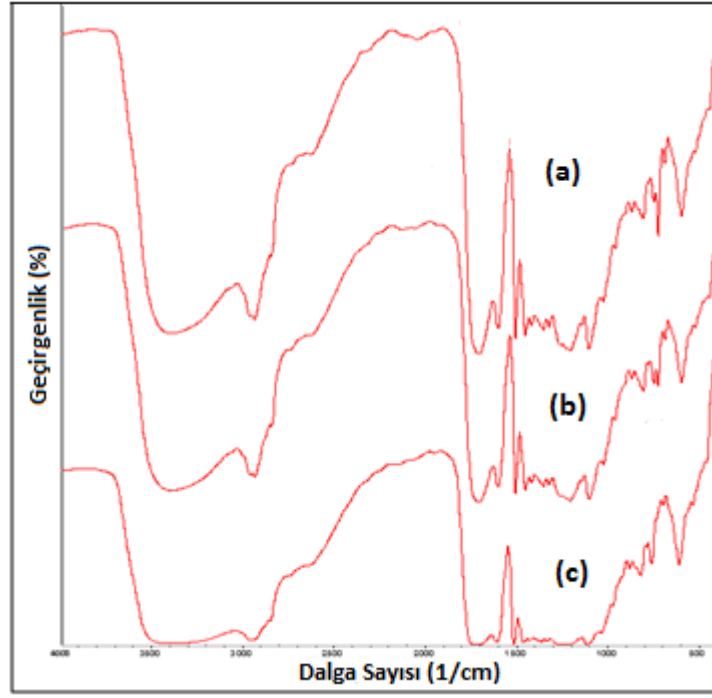
Şekil 8.34. Sıvı ürün FTIR spektrumları (a) Kayın ağacı talaşı, (b) ZSM-5



Şekil 8.35. Fe/ZSM-5 varlığında elde edilen sıvı ürün FTIR spektrumları (a) %1 Fe/ZSM-5, (b) %5 Fe/ZSM-5, (c) % 10 Fe/ZSM-5 zeolit katalizörü



Şekil 8.36. Ni/ZSM-5 varlığında elde edilen sıvı ürün FTIR spektrumları (a) %1 Ni/ZSM-5, (b) %5 Ni/ZSM-5, (c) % 10 Ni/ZSM-5 zeolit katalizörü



Şekil 8.37.Co/ZSM-5 varlığında elde edilen sıvı ürün FTIR spektrumları (a) %1 Co/ZSM-5, (b) %5 Co/ZSM-5, (c) % 10 Co/ZSM-5 zeolit katalizörü

Tablo 8.12. Piroliz sıvı ürünlerin FTIR sonuçları

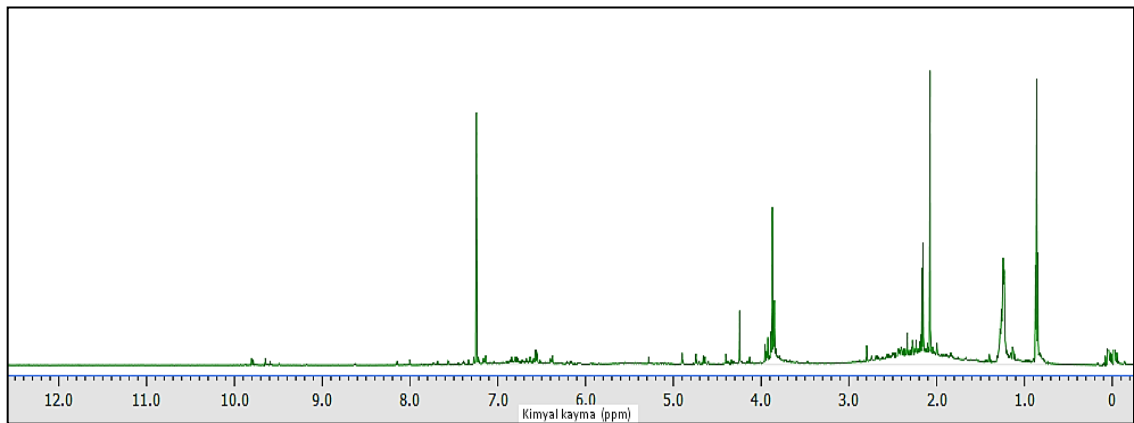
Fonksiyonel Grup	O-H gerilim titreşim bandı	CH ₃ ve CH ₂ gruplarının asimetric C-H titreşimleri (ν _{as})	CH ₃ ve CH ₂ gruplarının simetric C-H titreşimleri (ν _s)	Ketonun karbonil titreşim bandı	Alken gerilim titreşim bandı (C=C)	Alifatik CH ₂ gruplarının makaslama titreşim bandı	Alifatik CH ₃ gruplarının simetric C-H bükülme titreşim bandı	C-O gerilim titreşim bandı	Karbonil gruplarının bükülme titreşim bandı
Dalga sayısı (1/cm)	3450-3250	3000-2900	2870-2840	1730-1680	1700-1400	1485-1460	1390-1370	1270-1240	1170-1100
Kayın ağacı talaşı	3392	2962, 2939	2844	1720	1609	1463	1361	1273	1114
ZSM-5	3400	2963, 2939	2845	1720	1608	1480, 1463	1362	1270	1115
%1 Fe/ZSM-5	3388	2964, 2939	2846	1712	1611	1463	1362	1270	1114
%5 Fe/ZSM-5	3389	2963, 2939	2846	1712	1608	1463	1362	1270, 1216	1114
%10 Fe/ZSM-5	3381	2964, 2939	2845, 2631	1712	1608	1464	1361	1271, 1216	1114
%1 Ni/ZMS-5	3395	2939	2846	1715	1610	1462	1362	1214	1114
%5 Ni/ZMS-5	3396	2940	2845	1716	1612	1463	1362	1216	1115
%10 Ni/ZMS-5	3394	2963, 2939	2845	1717	1610	1462	1362	1215	1114
%1 Co/ZMS-5	3394	2939	2847	1715	1610	1462	1362	1215	1114
%5 Co/ZMS-5	3394	2939	2846	1718	1610	1462	1362	1215	1114
%10 Co/ZMS-5	3395	2939	2848	1718	1610	1462	1362	1215	1114

8.5. Ekstraksiyon Yöntemi ile Sıvı Üründen Ayrılan Fenolik Fazın Karakterizasyonu

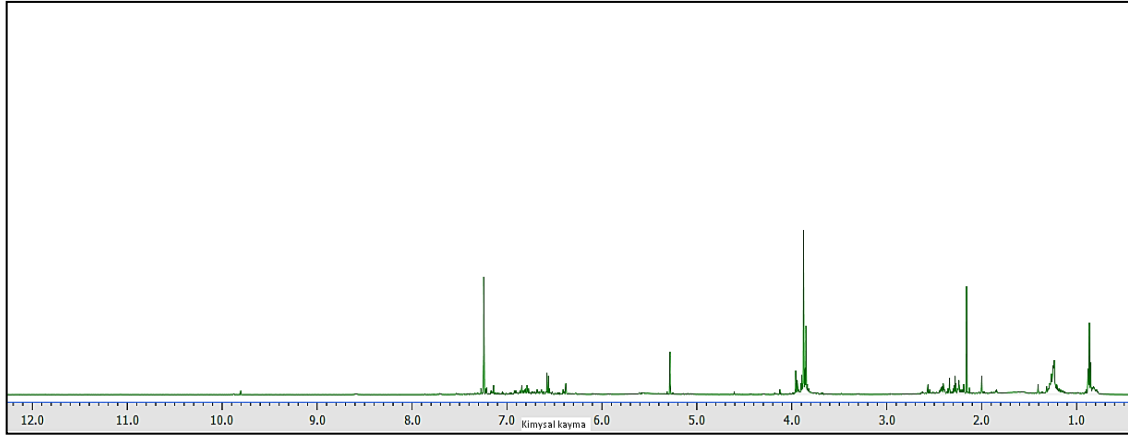
F_B fenolik fazının yapısının ve içeriğinin ayrıntılı incelenmesi için GC/MS analizinin yanı sıra, ¹H-NMR ve FTIR spektrumları alınmıştır.

8.5.1. Fenolik faz ¹H-NMR spektrumu

% 10 Fe/ZSM-5 katalizöründen elde edilen fenolce zengin piroliz sıvı ürününün ve fenolik fazın (F_B) yapılarının karşılaştırılması ve aydınlatılması amacıyla sıvıların ¹H-NMR spektrumları (Şekil 8.37 ve Şekil 8.38) alınmış ve sonuçları Tablo 8.13'de verilmiştir. Spektrum sonuçlarında sıvıların kimyasal kayma aralıklarına göre bileşik içerikleri yüzdeler olarak hesaplanmıştır. Fenolikleri (Ar-OH) içeren bölgelerin yüzdeleri saflaştırılmış fazda (F_B) artış göstermiş olup, diğer fonksiyon gruplarında ise düşüş gözlenmiştir. Fenolik fazın 4,5-3,0 kimyasal kayma aralığındaki değerinde ise saflaştırılmamış sıvıya göre bir artış görülmektedir. Bu artışın sebebi sıvının, hidroksil, metil metoksi ve eter grupları bağlanmış fenolik grupları yapısında bulundurması olarak açıklanabilir. GC/MS verilerin de bu fenolik bileşiklerin (fenol metil, fenol metoksi, fenol eter) gözlemlenmesi sonuçları doğrulamaktadır. Ayrıca, sıvı ürünün saflaştırılması ile yapısındaki asit, ester ve karbonil gibi fonksiyon gruplarının uzaklaştırıldığı maddelerin yüzdeler düşüşlerinden anlaşılmaktadır.



Şekil 8.38. % 10 Fe/ZSM-5 katalizöründen elde edilen sıvı ürün ¹H-NMR spektrumu



Şekil 8.39. Fenolik faz (F_B) 1H -NMR spektrumu

Tablo 8.13. Piroliz sıvı ürününün ve fenolik fazının (F_B) 1H -NMR sonuçları

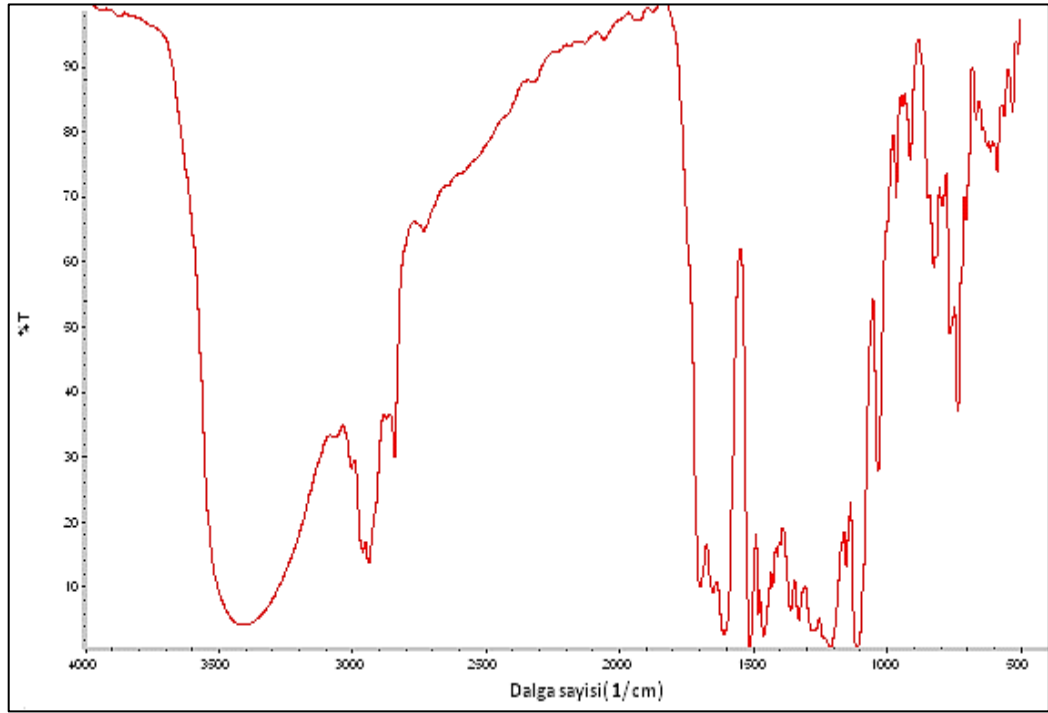
Fonksiyonlu grup (proton tipi)	Kimyasal Kayma Aralığı, δ (ppm)	Sıvı ürün(%)	
		% 10 Fe/ZSM-5	Fenolik Faz (F_B)
Aldehitler (R-CHO) ve/veya karboksilik asitler (R-COOH)	12,0-9,0	0,6	0,3
Aromatikler (Ar-H) ve fenolikler (Ar-OH)	8,5 - 6,0	16,3	26,8
Viniller (C=C-H) ve/veya fenoller (Ar-OH)	6,0-4,5	2,3	5,3
Hidroksiller, halka bağlayan metilen, metil ve metoksi	4,5-3,0	18,1	29,1
Asetilenler (C=C-H), benziller (Ar-CH), alliller (C=CH ₃), esterler (RCOO-CH), asitler (HC-COOH), karboniller (H ₂ C-C=O) veya hidroksiller (R-OH)	3,0-2,0	39,6	21,6
Primer (R-CH ₃), sekonder (R ₂ -CH ₂) veya tersiyer (R ₃ -CH)	2,0-0,5	23,1	16,9

Kaynak: [19,29]

8.5.2. Fenolik faz FTIR spektrumu

Şekil 8.39'da % 10 Fe/ZSM-5 katalizöründen elde edilen fenolce zengin piroliz sıvı ürünün saflaştırılmasıyla oluşan F_B fenolik fazının FTIR spektrumu gösterilmektedir. Tablo 8.14'de F_B fazı için fonksiyonel gruplar ayrıntılı olarak verilmiştir.

Fenolik faza ait FTIR spektrumu incelendiğinde 3410 cm^{-1} dalga boyunda merkezlenen yayvan $\nu(\text{O-H})$ gerilim titreşimi hidroksil gruplarının varlığını göstermektedir. 2962 cm^{-1} 'de görülen gerilim titreşimleri alifatik hidrojenlere (C-H) aittir. $1730\text{-}1680\text{ cm}^{-1}$ arasında yeralan titreşimler ise C=O bağlarına aittir ve keton veya aldehitlerin varlığına işaret etmektedir. Alkenlerin varlığı ise $1550\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$ ve $875\text{-}950\text{ cm}^{-1}$ civarlarında görülen titreşimlerden anlaşılmaktadır.



Şekil 8.40. Fenolik faz(F_B) FTIR spektrumu

Tablo 8.14. Fenolik faz FTIR sonuçları

Fonksiyonel Grup	Dalga sayısı (1/cm)	Fenolik Faz
O-H gerilim titreşimleri	3450-3250	3410
CH ₃ ve CH ₂ gruplarının asimetrik C-H titreşimleri (ν_{as})	3000-2900	2962
CH ₃ ve CH ₂ gruplarının simetrik C-H titreşimleri (ν_s)	2870-2840	2841
Ketonun karbonil titreşim bandı	1730-1680	1698, 1650
Alken gerilim titreşim bandı (C=C)	1700-1400	1610,1516,
Alifatik CH ₂ gruplarının makaslama titreşim bandı	1485-1460	1481
Alifatik CH ₃ gruplarının simetrik C-H bükülme titreşim bandı	1390-1370	-
C-O gerilim titreşim bandı	1270-1240	1267
Karbonil gruplarının bükülme titreşim bandı	1170-1100	1113

9. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu yüksek lisans çalışması kapsamında elde edilen genel sonuçlar aşağıda verilmiştir.

- ❖ Kayın ağacı talaşının nem, kül, uçucu madde ve sabit karbon gibi kısa analizleri yapılmış; % 9,73 nem, % 0,51 kül, %75,6 uçucu madde ve %14,16 sabit karbon içerdiği saptanmıştır. Lignoselülozik olduğu bilinen hammaddenin selüloz, hemiselüloz, lignin ve ekstrakte edilen bileşenleri belirlenmiştir. Biyokütlenin % 41,1'u selüloz, % 25,6'sı hemiselüloz, %25,3'si lignin, %7,9'u ekstraktif madde ve % 1,1'inin yağdan oluştuğu saptanmıştır.
- ❖ C, H, N ve O gibi temel bileşenlerini ve ısıl değerini belirlemek için elementel analizi ve kalorimetre bombası ölçümü gerçekleştirilmiştir. İki analizde bulunan ısıl değer yaklaşık 18 MJ/kg'dır. Yüksek ısıl değerinden dolayı kayın ağacının iyi bir biyoenerji kaynağı olabileceği düşünülmüştür.
- ❖ Hammaddenin TG analiziyle ısıl davranışları, FTIR spektrumu ile fonksiyonel grupları, TGA/FTIR/MS analizi ile de ısıl bozunma sırasında açığa çıkan uçucuları incelenmiştir. TG analizi ile kayın ağacı talaşının 517 °C sıcaklıktan sonra bozunmasının devam etmediği saptanarak deneylerde kullanılacak piroliz sıcaklığının 500 °C olmasına karar verilmiştir. Isıl bozunması sırasında oluşan ana uçucu bileşenlerin ise su buharı, metan, karbon dioksit, karbon monoksit, düşük molekül ağırlıklı aldehit ve ketonlar, aromatikler ve polisakkaritler olduğu belirlenmiştir.
- ❖ %1, %5 ve %10 yükleme oranlarındaki modifiye Fe/ZSM-5, Ni/ZSM-5 ve Co/ZSM-5 katalizörleri kuru emdirme yöntemiyle sentezlenerek katalitik piroliz deneyleri için kullanıma hazır hale getirilmiştir. XRD, BET yüzey alanı ve SEM-EDX analizleri ile yükleme yapılan metallerin içerikleri ve yükleme oranlarının doğruluğu tespit edilmiştir. Ayrıca SEM görüntüleri ile metallerin ZSM-5 zeoliti üzerindeki morfolojik etkileri saptanmıştır.
- ❖ Kayın ağacı talaşının sabit yataklı boru tipi hızlı piroliz reaktöründe 500 °C sıcaklık, 400 cm³/dak azot akış hızı, 500 °C/dak ısıtma hızı ve 5 dakika bekleme süresi koşullarında termal ve katalitik pirolizleri uygulanarak elde edilen ürünlerin verimleri hesaplanmıştır. Sıvı ürün verimi en yüksek %

30,66 verimle katalizörsüz ortamda gerçekleştirilen pirolizden elde edilmiştir. Bu durum katalitik piroliz esnasında piroliz buharlarının katalitik parçalama ile daha hafif fazlara ayrılması ve sıvı ürün veriminde düşüşe sebep olması şeklinde açıklanmıştır.

- ❖ Pirolizden elde edilen katı ürünler (char) katalizörle ayrı yataklarda oluşturulduğu için ekstra koklaşma olmaksızın tüm piroliz deneylerinde yaklaşık olarak %11,50 verimle sabit kalmıştır.
- ❖ Zeolit yüzeyindeki deaktivasyonun azaltıldığını gözlemek için katalizör yüzeyindeki koklaşma verimleri de hesaplanmıştır. ZSM-5 yüzeyinde metallerin tutundurulması koklaşmanın azalmasına sebep olmuştur. Modifiye edilmemiş ZSM-5 katalizörü %15,2 kok verimi içerirken, %10 Ni yüklü ZSM-5 katalizörünün % 4,6 verimde kok sağladığı, bu iyileştirmenin katalizörün deaktivasyonunu geciktirmede etkili olacağı düşünülmüştür.
- ❖ Farklı katalizörler kullanılarak elde edilen sıvı ürünlerin FTIR spektrumları alınarak içerdikleri fonksiyonel gruplar belirlenmiş ve yapılarında O-H grubu içeren alkol ve fenollerin, doymuş hidrokarbonların, karbonil grubu içeren aldehit ve ketonların bulunduğu saptanmıştır.
- ❖ Sıvı ürünlerin bileşen dağılımları GC/MS analizi ile belirlenmiştir ve tüm metal yüklü modifiye zeolitlerin fenolik bileşik miktarını arttırdığı saptanmıştır. Ayrıca metal katalizörlerin kullanımıyla aromatikleşmenin yüksek oranda arttığı ve tüm sıvıların yapısında furanlar, alkoller, ketonlar, aldehitler ve esterler olduğu saptanmıştır.
- ❖ % 10 Fe metali içeren ZSM-5 katalizörünün kullanımında en yüksek fenolik bileşik (% 49,2) miktarı içeren sıvı ürün elde edilmiştir. Bu sıvıya sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemi uygulandığından fenolik faz sıvıdan ayrılarak % 86 oranında fenolik bileşik içeren bir faz (F_B) oluşturulmuştur. Elde edilen bu değerli sıvının fenolik reçine yapımında kullanılabilir safılıkta olduğu düşünülmektedir. Fenolik reçineler temel olarak fenol (C₆H₅OH) ile formaldehitin (CH₂O) polimerizasyonu ile sentezlenen maddelerdir. Yalnızca saf fenol ile diğer fenol bileşikleri kullanarak da farklı özellikler kazandırmak üzere endüstride birçok alanda kullanımı olan fenolik reçineleri sentezlenebilmektedir.

- ❖ Elde edilen fenolik faza (F_B), GC/MS karakterizasyonun yanı sıra FTIR ve ¹H-NMR analizleri de uygulanarak yapısı ayrıntılı olarak incelenmiştir. ¹H-NMR analizinde %10 Fe/ZSM-5 katalizöründen elde edilen sıvı ve onun saflaştırılmış fazı(F_B) kıyaslanmış, F_B fazında fenolik bileşik yüzdelerindeki artış GC/MS sonuçlarını doğrulamıştır.
- ❖ Sonuç olarak yapılan çalışmada, biyokütle kaynağının termokimyasal dönüşümünden elde edilen sıvının hem fenolce zengin olması ile kimyasal hammadde endüstrisinde kullanılması hem de ısıl değerinin yüksek olması ile sentetik yakıt olarak değerlendirilebileceği ve enerji sorununa bir alternatif oluşturacağı belirlenmiştir.

KAYNAKÇA

- [1] Soltes, E. J., & Milne, T. A. (Eds.). (1988). Pyrolysis oils from biomass: producing, analyzing, and upgrading . *American Chemical Society*, 1-7.
- [2] Goyal, H. B., Seal, D., & Saxena, R. C. (2008). Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12(2), 504-517.
- [3] Lin, Y. C., & Huber, G. W. (2009). The critical role of heterogeneous catalysis in lignocellulosic biomass conversion. *Energy & Environmental Science*, 2(1), 68-80.
- [4] Saxena, R. C., Adhikari, D. K., & Goyal, H. B. (2009). Biomass-based energy fuel through biochemical routes: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13(1), 167-178.
- [5] Iliopoulou, E. F., Stefanidis, S. D., Kalogiannis, K. G., Delimitis, A., Lappas, A. A., & Triantafyllidis, K. S. (2012). Catalytic upgrading of biomass pyrolysis vapors using transition metal-modified ZSM-5 zeolite. *Applied Catalysis B: Environmental*, 127, 281-290.
- [6] Türe, S. (2001). Biyokütle enerjisi. *Temiz Enerji Vakfı*, Sayfa, 1-5.
- [7] Minowa, T., Zhen, F., & Ogi, T. (1998). Cellulose decomposition in hot-compressed water with alkali or nickel catalyst. *The Journal of supercritical fluids*, 13(1), 253-259.
- [8] Bridgwater, A. V., & Cottam, M. L. (1992). Opportunities for biomass pyrolysis liquids production and upgrading. *Energy & Fuels*, 6(2), 113-120.
- [9] Bridgwater, A. V., & Bridge, S. A. (1991). A review of biomass pyrolysis and pyrolysis technologies. In *Biomass pyrolysis liquids upgrading and utilization*. Springer Netherlands, 11-92.
- [10] Stöcker, M. (2008). Biofuels and biomass-to-liquid fuels in the biorefinery: Catalytic conversion of lignocellulosic biomass using porous materials. *Angewandte Chemie International Edition*, 47(48), 9200-9211.

- [11] Park, H. J., Jeon, J. K., Suh, D. J., Suh, Y. W., Heo, H. S., & Park, Y. K. (2011). Catalytic vapor cracking for improvement of bio-oil quality. *Catalysis surveys from Asia*, 15(3), 161-180.
- [12] Uzun, BB., Pütün, A.E., Pütün, E. (2007). Rapid Pyrolysis of Olive Residue. 1. Effect of heat and mass transfer limitations on product yields and bio-oil compositions. *Energy & Fuels*, 21, 1768-1776.
- [13] Bridgwater, A. V. (1996). Production of high grade fuels and chemicals from catalytic pyrolysis of biomass. *Catalysis today*, 29(1), 285-295.
- [14] Adjaye, J. D., & Bakhshi, 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.
- [15] Kaygusuz, K., & Sarı, A. (2003). Renewable energy potential and utilization in Turkey. *Energy conversion and management*, 44(3), 459-478.
- [16] McKendry, P. (2002). Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. *Bioresource technology*, 83(1), 37-46.
- [17] Benk A., Delibaş, A., Özkan, M., Çoban, A.,(2003). Bitki Atıklarının Katı Yakıt Olarak Değerlendirilmesi. *Yeni ve Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu ve Sergisi Bildiriler Kitabı, TMMOB* , 259-265.
- [18] McKendry, P. (2002). Energy production from biomass (part 1): Overview of biomass. *Bioresource technology*, 83(1), 37-46.
- [19] Mohan, D., Pittman, C. U., & Steele, P. H. (2006). Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review. *Energy & fuels*, 20(3), 848-889.
- [20] Klass, D. L. (1998). Biomass for renewable energy, fuels, and chemicals. *Academic press*.
- [21] Kumar, P., Barrett, D. M., Delwiche, M. J., & Stroeve, P. (2009). Methods for pretreatment of lignocellulosic biomass for efficient hydrolysis and biofuel production. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48(8), 3713-3729.

- [22] Sharma, A., Pareek, V., & Zhang, D. (2015). Biomass pyrolysis—A review of modelling, process parameters and catalytic studies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 50, 1081-1096.
- [23] McKendry, P. (2002). Energy production from biomass (part 2): conversion technologies. *Bioresource technology*, 83(1), 47-54.
- [24] Meier, D., & Rupp, M. (1991). Direct catalytic liquefaction technology of biomass: status and review. In *Biomass Pyrolysis Liquids Upgrading and Utilization*. Springer Netherlands. 93-102.
- [25] Bridgwater, A. V. (Ed.). (2013). *Advances in thermochemical biomass conversion*. Springer Science & Business Media.
- [26] Uzun, B. B., & Sarioğlu, N. (2009). Rapid and catalytic pyrolysis of corn stalks. *Fuel Processing Technology*, 90(5), 705-716.
- [27] Kan, T., Strezov, V., & Evans, T. J. (2016). Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 57, 1126-1140.
- [28] Bridgwater, A. V., Meier, D., & Radlein, D. (1999). An overview of fast pyrolysis of biomass. *Organic Geochemistry*, 30(12), 1479-1493.
- [29] Uzun, B.B.(2005). Pirinanin İki Kademeli Pirolyzi ve Ürünlerinin Karakterizasyonu. Doktora Tezi. Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Eskişehir.
- [30] Yang, Z., Kumar, A., & Huhnke, R. L. (2015). Review of recent developments to improve storage and transportation stability of bio-oil. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 50, 859-870.
- [31] Qi, W. Y., Hu, C. W., Li, G. Y., Guo, L. H., Yang, Y., Luo, J., ... & Du, Y. (2006). Catalytic pyrolysis of several kinds of bamboos over zeolite NaY. *Green chemistry*, 8(2), 183-190.
- [32] Bridgwater, A. V. (2003). Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. *Chemical Engineering Journal*, 91(2), 87-102.

- [33] Effendi, A., Gerhauser, H., & Bridgwater, A. V. (2008). Production of renewable phenolic resins by thermochemical conversion of biomass: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12(8), 2092-2116.
- [34] Mortensen, P. M., Grunwaldt, J. D., Jensen, P. A., Knudsen, K. G., & Jensen, A. D. (2011). A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels. *Applied Catalysis A: General*, 407(1), 1-19.
- [35] Wang, S., Wang, Y., Cai, Q., Wang, X., Jin, H., & Luo, Z. (2014). Multi-step separation of monophenols and pyrolytic lignins from the water-insoluble phase of bio-oil. *Separation and Purification Technology*, 122, 248-255.
- [36] Vitasari, C. R., Meindersma, G. W., & De Haan, A. B. (2011). Water extraction of pyrolysis oil: The first step for the recovery of renewable chemicals. *Bioresource technology*, 102(14), 7204-7210.
- [37] Vitasari, C. R., Meindersma, G. W., & de Haan, A. B. (2012). Glycolaldehyde co-extraction during the reactive extraction of acetic acid with tri-n-octylamine/2-ethyl-1-hexanol from a wood-based pyrolysis oil-derived aqueous phase. *Separation and Purification Technology*, 95, 39-43.
- [38] Pişkin, E. (1999). *Mühendislik Polimerleri II. Hacettepe Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü*, s: 53-65.
- [39] Gallivan, R. M., & Mattschei, P. K. (1980). U.S. Patent No. 4,233,465. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [40] French, R., & Czernik, S. (2010). Catalytic pyrolysis of biomass for biofuels production. *Fuel Processing Technology*, 91(1), 25-32.
- [41] Uzun, BB., Pütün, A.E., Pütün, E. (2007), "Rapid Pyrolysis of Olive Residue. 1. Effect of heat and mass transfer limitations on product yields and bio-oil compositions", *Energy & Fuels*, 21, 1768-1776.
- [42] Park, H. J., Jeon, J. K., Suh, D. J., Suh, Y. W., Heo, H. S., & Park, Y. K. (2011). Catalytic vapor cracking for improvement of bio-oil quality. *Catalysis surveys from Asia*, 15(3), 161-180.

- [43] Galadima, A., & Muraza, O. (2015). In situ fast pyrolysis of biomass with zeolite catalysts for bioaromatics/gasoline production: A review. *Energy Conversion and Management*, 105, 338-354.
- [44] Kallo, D. and Sherry, H. S. (1988). Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites. *Budapest: Akademiai Kiado.*
- [45] Yağız, M., (1989). Zeolit A'da İkili Ve Üçlü İyon Değişimi. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2-3.
- [46] Yaşar,G.,(2010). Nano boyutta zeolit destekli metal katalizör sentezi, karakterizasyonu ve karbonmonoksit metanlaşması reaksiyonunda aktivitelerinin incelenmesi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 19-21.
- [47] Martínez, A., & López, C. (2005). The influence of ZSM-5 zeolite composition and crystal size on the in situ conversion of Fischer–Tropsch products over hybrid catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 294(2), 251-259.
- [48] Liu, S., Gujar, A. C., Thomas, P., Toghiani, H., & White, M. G. (2009). Synthesis of gasoline-range hydrocarbons over Mo/HZSM-5 catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 357(1), 18-25.
- [49] Mihalcik, D. J., Mullen, C. A., & Boateng, A. A. (2011). Screening acidic zeolites for catalytic fast pyrolysis of biomass and its components. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 92(1), 224-232.
- [50] Dickerson, T., & Soria, J. (2013). Catalytic fast pyrolysis: a review. *Energies*, 6(1), 514- 538.
- [51] Lappas, A. A., Kalogiannis, K. G., Iliopoulou, E. F., Triantafyllidis, K. S., & Stefanidis, S. D. (2012). Catalytic pyrolysis of biomass for transportation fuels. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment*, 1(3), 285-297.
- [52] Graça, I., Lopes, J. M., Cerqueira, H. S., & Ribeiro, M. F. (2012). Bio-oils upgrading for second generation biofuels. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(1), 275-287.

- [53] Yücel, H., Culfaz, A., 1984, Doğal ve yapay zeolitlerin endüstriyel kullanımı alanları, *Uygulamalı Araştırmalar Dergisi*, 3(10) 0-20.
- [54] Özçelik, Z.(2009). Toluenin Geçiş Metalleriyle İyileştirilmiş Zeolit Destekli Katalizörlerle Oksitlenme Reaksiyonunun İncelenmesi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 17-18.
- [55] Yontar, İ., (2011). Zeolitlerin Sentezi ve Uygulama Alanları, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, 8-9.
- [56] İçten, O., (2011). Sorgum Biyokütlesinden Sulu Faz Reformlama İle Hidrojen Gazı Eldesi, Çukurova Üniversitesi, Adana, 28-29.
- [57] Richardson, T. J., Principles of Catalyst development, Fundamental and Applied Catalysis. *Plenium Press, U.K*, 67-89-171 (1989).
- [58] Amin, M. N., Li, Y., Razzaq, R., Lu, X., Li, C., & Zhang, S. (2016). Pyrolysis of low rank coal by nickel based zeolite catalysts in the two-staged bed reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 118, 54-62.
- [59] Li, S., Chen, J., Hao, T., Liang, W., Liu, X., Sun, M., & Ma, X. (2013). Pyrolysis of Huang Tu Miao coal over faujasite zeolite and supported transition metal catalysts. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 102, 161-169.
- [60] Adjaye, J. D., & Bakhshi, 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.
- [61] Huang, J., Long, W., Agrawal, P. K., & Jones, C. W. (2009). Effects of acidity on the conversion of the model bio-oil ketone cyclopentanone on H- Y zeolites. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(38), 16702-16710.
- [62] Evans, R. J., & Milne, T. (1988). Molecular-Beam, Mass-Spectrometric Studies of Wood Vapor and Model Compounds over an HZSM—5 Catalyst. 311-327.

- [63] Park, H. J., Dong, J., Jeon, J., Yoo, K., Yim, J., Sohn, J. M., & Park, Y. (2007). Conversion of the pyrolytic vapor of radiata pine over zeolites. *Journal Of Industrial And Engineering Chemistry-Seoul-*, 13(2), 182.
- [64] Cheng, Y. T., Wang, Z., Gilbert, C. J., Fan, W., & Huber, G. W. (2012). Production of p-Xylene from Biomass by Catalytic Fast Pyrolysis Using ZSM-5 Catalysts with Reduced Pore Openings. *Angewandte Chemie International Edition*, 51(44), 11097-11100.
- [65] Veses, A., Puértolas, B., Callén, M. S., & García, T. (2015). Catalytic upgrading of biomass derived pyrolysis vapors over metal-loaded ZSM-5 zeolites: Effect of different metal cations on the bio-oil final properties. *Microporous and Mesoporous Materials*, 209, 189-196.
- [66] Antonakou, E., Lappas, A., Nilsen, M. H., Bouzga, A., & Stöcker, M. (2006). Evaluation of various types of Al-MCM-41 materials as catalysts in biomass pyrolysis for the production of bio-fuels and chemicals. *Fuel*, 85(14), 2202-2212.
- [67] Stefanidis, S. D., Kalogiannis, K. G., Iliopoulou, E. F., Lappas, A. A., & Pilavachi, P. A. (2011). In-situ upgrading of biomass pyrolysis vapors: catalyst screening on a fixed bed reactor. *Bioresource technology*, 102(17), 8261-8267.
- [68] (Eriřim tarihi: 28.07.2016)
<http://www.ogm.gov.tr/ekutuphane/Yayinlar/T%C3%BCrkiye%20Orman%20Varl%C4%B1%C4%9F%C4%B1-2015.pdf>
- [69] Apaydın Varol, E.(2007). Farkli biyokütelere değişik ısıll işlemler uygulanması ve elde edilen ürün özelliklerinin belirlenmesi. Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [70] ERDİK, E.(1993). Organik kimyada spektroskopik yöntemler. *Gazi Büro Kitapevi*, Ankara.
- [71] Gündüz, T. (2002) .Instrumental Analiz. 6. Baskı, *Gazi Kitabevi*, Ankara.

- [72] Smith, B.C. (1996). Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy, *CRC Press*, USA.
- [73] Johari, A., Hashim, H., Mat, R., Alias, H., Hassim, M., & Rozzainee, M. (2012). Generalization, formulation and heat contents of simulated MSW with high moisture content. *Journal of Engineering Science and Technology*, 7(6), 701-710.
- [74] Apaydın-Varol, E., & Pütün, A. E. (2012). Preparation and characterization of pyrolytic chars from different biomass samples. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 98, 29-36.
- [75] Feng, J., Hao, J., Du, J., & Yang, R. (2012). Using TGA/FTIR TGA/MS and cone calorimetry to understand thermal degradation and flame retardancy mechanism of polycarbonate filled with solid bisphenol A bis (diphenyl phosphate) and montmorillonite. *Polymer degradation and stability*, 97(4), 605-614.
- [76] Zhou G., Li J., Yu Y., Li X., Wang Y., Wang W., Komarneni S., (2014). Optimizing the distribution of aromatic products from catalytic fast pyrolysis of cellulose by ZSM-5 modification with boron and co-feeding of low-density polyethylene. *Applied Catalysis A: General* 487, 45–53.
- [77] Uzun, B. B., Pütün, A. E., & Pütün, E. (2006). Fast pyrolysis of soybean cake: product yields and compositions. *Bioresource technology*, 97(4), 569-576.
- [78] Uzun, B. B., & Sarioğlu, N. (2009). Rapid and catalytic pyrolysis of corn stalks. *Fuel Processing Technology*, 90(5), 705-716.
- [79] Uzun, B. B., & Kanmaz, G. (2013). Effect of operating parameters on bio-fuel production from waste furniture sawdust. *Waste Management & Research*, 31(4), 361-367.
- [80] Zhang, B., Zhong, Z. P., Wang, X. B., Ding, K., & Song, Z. W. (2015). Catalytic upgrading of fast pyrolysis biomass vapors over fresh, spent and regenerated ZSM-5 zeolites. *Fuel Processing Technology*, 138, 430-434.

- [81] Williams, P. T., & Horne, P. A. (1995). The influence of catalyst regeneration on the composition of zeolite-upgraded biomass pyrolysis oils. *Fuel*, 74(12), 1839-1851.
- [82] Ates, F., & Erginel, N. (2016). Optimization of bio-oil production using response surface methodology and formation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) at elevated pressures. *Fuel Processing Technology*, 142, 279-286.
- [83] Muenpol, S., & Jitkarnka, S. (2016). Effects of Fe supported on zeolites on structures of hydrocarbon compounds and petrochemicals in waste tire-derived pyrolysis oils. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 117, 147-156.

EK. Piroliz sıvı ürünlerinin alıkonma sürelerine bağlı GC/MS sonuçları

Tablo 1. Farklı katalizörler kullanılarak elde edilen sıvı ürünlerin ve sıvı üründen saflaştırılmış fenolik fazın (FB) GC/MS sonuçları

Bileşen	Formül	Alıkonma Süresi (dakika)					
		Kayın Ağacı T.	ZSM-5	%1 Fe/ZSM-5	%5 Fe/ZSM-5	%10 Fe/ZSM-5	Fenolik Faz (FB)
<i>Fenolik Bileşikler</i>							
Fenol	C ₆ H ₆ O	14,52	14,65	14,56	14,42	14,52	14,40
Fenol, 2-metil-	C ₇ H ₈ O	18,12	18,09	18,12	18,08	18,13	18,14
Fenol, 3-metil-	C ₇ H ₈ O	19,23	19,19	19,23	19,18	19,23	19,25
Fenol, 2,6- dimetil-	C ₈ H ₁₀ O	20,51	-	20,74	20,45	20,48	20,47
Fenol, 2,3- dimetil-	C ₈ H ₁₀ O	-	-	-	-	-	22,75
Fenol, 2,4- dimetil-	C ₈ H ₁₀ O	22,71	22,66/ 22,75	22,73	22,73	22,69	24,11
Fenol, 3,5- dimetil-	C ₈ H ₁₀ O	23,75	-	-	23,69	-	23,72
Guaiakol	C ₇ H ₈ O ₂	19,65/32,96	19,63	19,66/ 32,95	19,62	19,64	19,69
Siringol	C ₈ H ₁₀ O ₃	32,12/32,36	32,09/ 32,31	32,13/ 32,36	32,05/32,29	31,10/32,33	32,20
Metilsiringol	C ₉ H ₁₂ O ₃	-	-	-	-	-	36,13
Fenol, 2-(1-metiletil)-	C ₁₀ H ₁₄ O	-	-	-	-	-	39,10

Tablo 1. (Devam) Farklı katalizörler kullanılarak elde edilen sıvı ürünlerin ve sıvı üründen saflaştırılmış fenolik fazın (F_B) GC/MS sonuçları

Fenol, 2-metoksi-4-(1-propenil)-	$C_8H_8O_2$	34,35	34,33	34,35	34,33	34,36	34,35
4-metil guaiakol (Kreosol)	$C_8H_{10}O_2$	24,35/24,73	24,33/ 24,70	24,33/ 24,72	24,33/24,69	24,71	24,34/24,73
4-etil guaiakol	$C_9H_{12}O_2$	-	28,70	28,71	28,70	28,71	28,71
2-metoksi-4 vinilfenol	$C_9H_{12}O_2$	30,31	30,26	30,29	30,25	30,27	30,29
Fenol, 2-metoksi-3-(2-propenil)-	$C_{10}H_{12}O_2$	32,24	32,23	32,25	32,21	32,23	-
Fenol, 2-metoksi-4-propil	$C_{10}H_{14}O_2$	36,53	32,62	32,63	32,61	32,64	32,65
Fenol, 2,6- dimetoksi-4-(2-propenil)	$C_{11}H_{14}O_3$	42,25/44,04/ 45,91	42,23/44,01/ 45,88	42,26/44,0/ 45,91	42,21/44,00/ 45,84	42,23/44,01/ 45,88	42,22/44,02/4 5,87
Maltol	$C_6H_6O_3$	20,93	20,82	20,97	20,83	20,97	20,82
4-Hidroksi-3,5-dimetoksi-benzaldehit	$C_9H_{10}O_4$	44,39	44,37	44,42	44,34	44,39	44,42
2-Hidroksifenol (Katekol)	$C_6H_6O_2$	33,51	33,46	33,53	33,45	33,46	33,50
3-Metoksi katekol	$C_7H_8O_3$	-	-	-	-	-	27,90
Alkoller							
1,2-Benzendiol, 4-metil-	$C_7H_8O_2$	28,16	29,47	29,54	29,44	29,53	-

Tablo 1. (Devam) Farklı katalizörler kullanılarak elde edilen sıvı ürünlerin ve sıvı üründen saflaştırılmış fenolik fazın (F_B) GC/MS sonuçları

1,2-Benzendiol, 3-metoksi-	C ₇ H ₈ O ₃	27,98	27,89	27,97	27,88	27,94	27,85
1,2-Benzendiol, 3-metil-	C ₇ H ₈ O ₂	29,55	28,09	28,17	28,06	28,14	28,12
1,4-Benzendiol, 2,3,5-trimetil-	C ₉ H ₁₂ O ₂	28,45/35,41	28,45	38,46	38,48	28,43/38,51	28,44/35,54
Furanlar							
Furfural	C ₅ H ₄ O ₂	7,05/7,17	7,04/7,13	7,03/7,14	7,11	7,03/7,14	-
2-Furanmetantiyol	C ₅ H ₆ O ₂	8,06/8,20	8,70	8,04	-	8,04	-
2(5H)-Furanon	C ₄ H ₄ O ₂	10,91	-	-	-	10,85	-
2(3H)-Furanon, 5- metil	C ₅ H ₆ O ₂	12,10	8,70/12,05	8,71/12,09	12,07	11,47	-
Benzofuran	C ₈ H ₆ O	-	14,76	-	-	33,19	-
Aldehitler							
Pentaldehit	C ₅ H ₁₀ O	5,33	-	-	-	-	-
2-Furankarboksialdehit, 5-metil-	C ₆ H ₆ O ₂	13,28/26,95	13,25	13,28	13,25	13,28	-
2,3-Dihidroksibenzaldehit	C ₇ H ₆ O	23,29	23,21	23,24	23,19	23,23	23,23
2,5-Dihidroksibenzaldehit	C ₇ H ₆ O ₃	38,11	-	-	-	-	-
4-Hidroksi-2-metoksialdehit	C ₁₀ H ₁₀ O ₃	34,03	-	34,04	34,06	34,02	-

Tablo 1. (Devam) Farklı katalizörler kullanılarak elde edilen sıvı ürünlerin ve sıvı üründen saflaştırılmış fenolik fazın (F_B) GC/MS sonuçları

Esterler							
Asetik asit, 2-etilbütül ester	C ₈ H ₁₆ O ₂	4,90	-	-	-	-	-
Asetik asit, metilester	C ₃ H ₆ O ₂	5,05	5,00	5,00	5,01	5,00	-
Asetik asit, 2-hidroksietil ester	C ₄ H ₈ O ₃	-	-	5,64	-	-	-
Izosiyamik asit, izopropil ester	C ₄ H ₇ NO	19,85/20,05	-	20,01	19,85	-	-
Hidrokarbonlar							
Propan, 2-Izosiyonat	C ₄ H ₇ NO	19,84	20,15	20,02	19,87	20,00	-
Bütan	C ₄ H ₁₀	-	5,18/5,33	5,54	5,16/5,51	5,18/5,34	-
N-Metil-1,3-Diaminopropan	C ₄ H ₁₂ N ₂	20,05	-	-	-	-	-
Oktan, 3,5-Dimetil-	C ₁₀ H ₂₂	26,32	-	-	-	-	-
3,7-Dimetil-1-Okten	C ₁₀ H ₂₀	26,50	-	-	-	-	-
Bisiklo[2.2.1]heptan, 2-metil-	C ₈ H ₁₄	43,13	43,07	43,11	43,06	43,12	-
Benzen, 1,3-Dimetoksi	C ₈ H ₁₀ O ₂	48,10	48,25	-	-	-	-
1,2,4-Trimetoksibenzen	C ₉ H ₁₂ O ₃	36,12	36,11	36,14	36,08	36,10	-
Benzen, 1,2-Dimetoksi-4-(3-metoksi-1-propenil)	C ₁₂ H ₁₆ O ₃	-	-	55,27	-	-	-

Tablo 1. (Devam) Farklı katalizörler kullanılarak elde edilen sıvı ürünlerin ve sıvı üründen saflaştırılmış fenolik fazın (F_B) GC/MS sonuçları

Benzen,1,2,5-Trimetoksi-3-Metil	$C_{10}H_{14}O_3$	39,29	39,26	39,29	39,25	39,27	38,09
Benzen, 1-etil-4-metoksi-	$C_9H_{12}O$	-	-	26,94	26,90	26,92	-
Benzen, 1,2-Dimetoksi-4-(2-Propenil)	$C_{11}H_{14}O_2$	46,91	46,86	46,85	46,82	46,85	46,82
Benzen,1,3-Bis(3-fenoksi)	$C_{30}H_{22}O_4$	-	-	-	4,18	4,21	-
p-Ksilen	C_8H_{10}	-	8,61	-	8,54/8,68	8,53	-
2-Fenilpropan	C_9H_{12}	-	-	-	-	13,09	-
Naftalin	$C_{10}H_8$	-	23,97	23,97	23,96	23,97	-
Naftalin, 2-Metil-	$C_{11}H_{10}$	-	29,13	29,12	29,11	29,11	-
Naftalin, 2,6-Dimetil-	$C_{12}H_{12}$	-	34,54	-	34,53	33,94	-
Naftalin, 1,7-dimetil	$C_{12}H_{12}$	-	36,52	33,95	-	33,53	-
Naftalin, 1,4,6-Trimetil-	$C_{13}H_{14}$	-	38,02	-	-	38,02	-
1,4-Dihidronaftalin	$C_{10}H_{10}$	-	-	22,38	22,36	22,37	-
2,3-Diazafenantren	$C_{12}H_8N_2$	-	-	-	-	43,09	-
Inden	C_9H_8	-	17,10	17,07	17,11	17,11	-
1H-Inden, 2,3-Dimetil-	$C_{11}H_{12}$	-	-	22,36	21,88	21,88	-
Difenil metan	$C_{13}H_{12}$	-	-	-	-	-	38,09

Tablo 1. (Devam) Farklı katalizörler kullanılarak elde edilen sıvı ürünlerin ve sıvı üründen saflaştırılmış fenolik fazın (F_B) GC/MS sonuçları

Ketonlar							
2-siklopenten-1-on, 2-metil	C_6H_8O	10,40	10,38	10,39	10,36	10,38	-
Siklopentanon	C_5H_8O	-	-	10,87	10,81	10,85	10,81
1,2-Siklopentandion	$C_5H_6O_2$	11,50	11,38	11,47	11,38	-	-
2-Siklopenten-1-on, 3-metil	C_6H_8O	13,28	-	-	13,25	-	-
2-Siklopenten-1-on,2-hidroksi-3-metil-	$C_6H_8O_2$	16,74	16,62	16,72	16,63	16,69	-
1-(2,4,6-Trihidroksi-3-Metilfenil)-1-Bütanon	$C_{11}H_{14}O_4$	39,59/48,38	-	-	-	-	-
2-Propanon, 1-(asetiloksi)-	$C_5H_8O_3$	-	8,88	8,89	8,90	8,94	-
Asetofenon	C_8H_8O	-	18,37	-	-	28,43	-
2-Pentanon,1-(2,4,6-trihidroksifenil	$C_{11}H_{14}O_4$	-	48,34	-	-	-	-

Tablo 2. Farklı katalizörler kullanılarak elde edilen sıvı ürünlerin GC/MS sonuçları

Bileşen	Formül	Alan (%)					
		%1 Ni/ZSM-5	%5 Ni/ZSM-5	%10 Ni/ZSM-5	%1 Co/ZSM-5	%5 Co/ZSM-5	%10 Co/ZSM-5
<i>Fenolik Bileşikler</i>							
Fenol	C ₆ H ₆ O	14,51	14,40	14,46	14,54	14,46	14,52
Fenol, 2-metil-	C ₇ H ₈ O	18,13	18,05	18,08	18,12	18,09	18,13
Fenol, 3-metil-	C ₇ H ₈ O	19,22	19,16	19,20	19,22	19,19	19,23
Fenol, 2,6- dimetil-	C ₈ H ₁₀ O	20,48	20,45	20,46	-	-	20,47
Fenol, 2,4- dimetil-	C ₈ H ₁₀ O	22,67	22,65	22,66	22,75	22,74	22,76
Guaiakol	C ₇ H ₈ O ₂	19,63	19,62	19,62	19,66	19,63	19,66
Siringol	C ₈ H ₁₀ O ₃	32,14/ 32,37	32,06	32,08	32,13	32,08/ 32,32	32,12/ 32,36
Fenol, 2-metoksi-4-(1-propenil)-	C ₈ H ₈ O ₂	34,35	34,32	34,34	34,35	35,34	35,37
4-metil guaiakol (Kreosol)	C ₈ H ₁₀ O ₂	24,72	24,33	24,44	24,36	24,34	24,36
4-etil guaiakol	C ₉ H ₁₂ O ₂	28,70	28,70	28,70	28,71	28,70	28,72
2-metoksi-4 vinilfenol	C ₉ H ₁₂ O ₂	30,28	30,25	30,26	30,28	30,26	30,28
Fenol, 2-metoksi-3-(2-propenil)-	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	32,25	32,31	32,28	32,25	32,23	32,25

Tablo 2. (Devam) Farklı katalizörler kullanılarak elde edilen sıvı ürünlerin GC/MS sonuçları

Fenol, 2-metoksi-4-propil	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	32,63	32,61	32,61	32,63	32,63	32,64
Fenol, 2,6- dimetoksi-4-(2-propenil)	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	42,25/44,03/ 45,89	42,21/44,00 /45,84	42,22/44,01/ 45,86	42,25/44,04 /45,90	42,20/44,0/ 45,87	42,24/44,0 4/45,89
Maltol	C ₆ H ₆ O ₃	20,92	20,78	20,88	20,95	20,96	20,97
4-Hidroksi-3,5-dimetoksi-benzaldehit	C ₉ H ₁₀ O ₄	44,42	44,33	44,40	44,42	44,41	44,42
2-Hidroksifenol (Katekol)	C ₆ H ₆ O ₂	33,53	33,44	33,50	33,52	33,50	33,53
Alkoller							
1,2-Benzendiol, 4-metil-	C ₇ H ₈ O ₂	29,55	29,42	29,45	29,56	29,55	29,53
1,2-Benzendiol, 3-metoksi-	C ₇ H ₈ O ₃	27,97	27,87	27,90	27,97	27,98	27,98
1,2-Benzendiol, 3-metil-	C ₇ H ₈ O ₂	28,16	28,05	28,10	28,16	28,15	28,16
1,4-Benzendiol, 2,3,5-trimetil-	C ₉ H ₁₂ O ₂	28,44	28,41	28,40	-	-	-
Furanlar							
Furfural	C ₅ H ₄ O ₂	7,05/7,14	7,13	7,01/7,15	7,12	7,02/7,12	7,03/7,14
2-Furanmetantiyol	C ₅ H ₆ O ₂	8,04	-	-	-	-	
2(5H)-Furanon	C ₄ H ₄ O ₂	10,88	10,83	10,85	10,88	10,85	10,86
2(5H)-Furanon, 5- metil	C ₅ H ₆ O ₂	12,08	12,07	12,06	12,10	12,08	12,09

Tablo 2. (Devam) Farklı katalizörler kullanılarak elde edilen sıvı ürünlerin GC/MS sonuçları

Aldehitler							
2-Furankarboksialdehit, 5-metil-	C ₆ H ₆ O ₂	13,27	13,25	13,26	13,29	13,26	13,28
2,3-Dihidroksibenzaldehit	C ₇ H ₆ O	23,23	23,18	23,20	23,24	23,23	23,24
4-Hidroksi-2-metoksialdehit	C ₁₀ H ₁₀ O ₃	35,22	36,07	36,15	-	-	-
Esterler							
Asetik asit, metilester	C ₃ H ₆ O ₂	5,01	5,00	5,02	5,04	5,02	5,03
Izosiyamik asit, izopropil ester	C ₄ H ₇ NO	-	-	-	-	-	-
Hidrokarbonlar							
Propan, 2-Izosiyonat	C ₄ H ₇ NO	-	19,83	-	-	19,82	-
Bütan	C ₄ H ₁₀	5,18	5,18	5,20/5,55	5,22	5,17	5,20
2,6-Oktadien, 2,6-dimetil-	C ₁₀ H ₁₈	-	27,44	27,45	-	-	-
Oktan	C ₈ H ₁₈	-	-	-	37,85	37,81	37,82
Bisiklo[2.2.1]heptan, 2-metil-	C ₈ H ₁₄	-	35,39	35,40	43,10	43,11	43,10
Benzen, 1,3-Dimetoksi	C ₈ H ₁₀ O ₂	30,28	-	-	-	-	34,49
1,2,4-Trimetoksibenzen	C ₉ H ₁₂ O ₃	36,14	36,08	36,10	36,14	36,11	36,15
Benzen, 1,2,5-Trimetoksi-3-Metil	C ₁₀ H ₁₄ O ₃	39,29	-	-	39,29	39,28	39,29

Tablo 2. (Devam) Farklı katalizörler kullanılarak elde edilen sıvı ürünlerin GC/MS sonuçları

Benzen, 1-etil-4-metoksi-	C ₉ H ₁₂ O	26,93	26,90	-	26,91	26,90	26,91
Naftalin	C ₁₀ H ₈	23,97	23,95	23,96	23,98	23,97	23,98
Naftalin, 2-Metil-	C ₁₁ H ₁₀	29,12	29,11	29,11	29,13	29,10	29,11
Naftalin, 2,6-Dimetil-	C ₁₂ H ₁₂	33,95	-	-	33,95	-	33,95
Naftalin, 1,4,6-Trimetil-	C ₁₃ H ₁₄	38,04	-	-	38,04	38,02	38,03
Inden	C ₉ H ₈	17,10	-	17,10	17,12	17,10	17,11
1H-Inden, 2,3-Dimetil-	C ₁₁ H ₁₂	27,97	27,96	27,96	27,69	27,90	27,95
Ketonlar							
2-siklopenten-1-on, 2-metil	C ₆ H ₈ O	10,38	10,37	10,36	10,41	10,40	10,33
Siklopentanon	C ₅ H ₈ O	10,89	-	10,85	-	-	10,86
1,2-Siklopentandion	C ₅ H ₆ O ₂	11,47	11,43	11,44	11,44	11,43	11,45
2-Siklopenten-1-on, 3-metil	C ₆ H ₈ O	13,27	-	-	13,29	13,29	13,28
2-Siklopenten-1-on, 2-hidroksi-3-metil-	C ₆ H ₈ O ₂	16,75	16,74	16,72	-	-	-
2-Propanon, 1-(asetiloksi)-	C ₅ H ₈ O ₃	8,81	8,80	8,81	8,92	8,88	8,90
2-Pentanon,1-(2,4,6-trihidroksifenil	C ₁₁ H ₁₄ O ₄	-	-	48,34	-	-	-