
GAZİ ÜNİVERSİTESİ
Gazi
1926

BİYOYAĞDAN ASİDİK KATALİZÖRLER EŞLİĞİNDE DEĞERLİ BİLEŞİKLERİN ELDESİ

Ogün TAŞTAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HAZİRAN 2025

ETİK BEYAN

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

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

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

Ogün TAŞTAN
25/06/2025

BİYOYAĞDAN ASİDİK KATALİZÖRLER EŞLİĞİNDE DEĞERLİ BİLEŞİKLERİN ELDESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Ogün TAŞTAN

GAZİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Haziran 2025

ÖZET

Yüksek lisans çalışması kapsamında, artan enerji ihtiyacı ve fosil yakıtların tükenmesi karşısında, biyo-yakıt üretimini optimize etmeye yönelik katalitik parçalanma süreçlerini detaylı bir şekilde ele almaktadır. Biyo-yağın yüksek oksijen ve su içeriği, düşük kalorifik değeri gibi dezavantajlarını gidermek amacıyla düşük kok oluşumuna sahip katalizörlerin sentezi hedeflenmiştir. Bu kapsamda, literatürde yaygın olarak kullanılan ticari HZSM-5 ve Al_2O_3 (alümina) katalizörleri tercih edilerek, yüzey modifikasyonlarının dönüşüm ve ürün seçiciliği üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Biyo-yağın oksijen içeriğinin azaltılması için hidrodeoksijenasyon süreci yüksek maliyet, yüksek basınç ve güvenlik riskleri taşıdığı için alternatif olarak katalitik parçalanma reaksiyonları benimsenmiştir. Katalizörlerin asiditelerini kontrol etmek ve katalitik performanslarını iyileştirmek amacıyla 1 M borik asit (H_3BO_3) ve 1 M fosforik asit (H_3PO_4) ile yüzey modifikasyonları uygulanmıştır. Deneylerde, biyo-yağı modellemek amacıyla formik asit, hidroksipropanon (HPO) ve furfural içeren bir karışım, %70 oranında etanol eş-reaktan olarak kullanılarak 400°C sıcaklıkta reaksiyona girmiştir. Çalışma kapsamında sentezlenen katalizörlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon (BET), X-ışını Kırınım Deseni (XRD), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Piridin adsorplanmış FTIR (DRIFTS) ve Endüktif Plazma Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES) gibi karakterizasyon teknikleriyle incelenmiştir. Reaksiyon sonrası katalizörlerdeki kok birikimi ise Termogravimetrik Analiz (TGA) ile değerlendirilmiştir. Fosforik asit ile modifiye edilen HZSM-5'in yüzey alanı 56 m^2/g'den 380 m^2/g'ye yükselerek reaktanların aktif bölgelere erişimini artırdığı tespit edilmiştir. Hidrokarbon seçiciliği açısından en dikkat çekici sonuç %90,94 olefin seçiciliği ile H_3BO_3 ile muamele edilmiş Al_2O_3 katalizöründen elde edilmiş olup, bu durum borik asit muamelesinin olefin üretimini teşvik ettiğini göstermektedir. Katalizörlerin kullanım ömürleri açısından yapılan TG analizlerinde en düşük kok birikimi %2,31 kütle kaybıyla H_3PO_4 ile muamele edilmiş HZSM-5 ve %2,67 kütle kaybıyla H_3PO_4 ile muamele edilmiş Al_2O_3 katalizörlerinde gözlemlenmiş olup, fosforik asit muamelesinin katalizörün kullanım ömrünü uzatarak karbon birikimini azalttığı doğrulanmıştır. XRD analizleri, asit muamelesine rağmen katalizörlerin kristal yapılarının korunduğunu ve ticari formlarıyla benzerlik gösterdiğini doğrulamıştır. Sonuç olarak, bu tez çalışması, biyo-yağın değerli hidrokarbonlara dönüştürülmesi sürecinde katalizörün asitle modifikasyonlarının dönüşüm verimi, hidrokarbon seçiciliği ve katalizör ömrü üzerindeki kritik rolünü ortaya koymaktadır.

Bilim Kodu	:	91209
Anahtar Kelimeler	:	Ticari Katalizör, hidrokarbon, biyo-yağ, katalitik parçalanma, asitle muamele
Sayfa Adedi	:	68
Danışman	:	Prof. Dr. Nuray OKTAR
İkinci Danışman	:	Doç. Dr. Birce PEKMEZCİ KARAMAN

SYNTHESIS OF VALUABLE COMPOUNDS FROM BIO-OIL USING ACIDIC CATALYSTS

(M. Sc. Thesis)

Ogün TAŞTAN

GAZI UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

June 2024

ABSTRACT

Within the scope of this master's thesis, biofuel production is optimized through catalytic cracking processes to address increasing energy demand and the depletion of fossil fuels. The primary objective is to synthesize long-lasting catalysts with minimal coke formation to overcome the high oxygen and water content, low calorific value, and high acidity of bio-oil, which hinder its direct use as a fuel. Commercial HZSM-5 and Al_2O_3 (alumina) catalysts, widely utilized in hydrocarbon production, were selected, and surface modifications were performed to investigate their impact on reactant conversion and product selectivity. Due to the high cost, pressure requirements, and safety risks associated with hydrodeoxygenation, catalytic cracking was chosen as a safer and more economical alternative for oxygen content reduction. To control catalyst acidity and enhance catalytic performance, 1 M boric acid (H_3BO_3) and 1 M phosphoric acid (H_3PO_4) treatments were applied. Experimental studies were conducted using a bio-oil model composed of formic acid, hydroxypropanone (HPO), and furfural, with ethanol (70% v/v) as a co-reactant in a continuous-flow packed bed reactor at 400°C. The synthesized catalysts were characterized using N_2 adsorption-desorption (BET), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), pyridine-adsorbed FTIR (DRIFTS), and inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES), while coke deposition after reactions was analyzed via thermogravimetric analysis (TGA). Reaction experiments with ethanol as a co-reactant yielded up to 90% reactant conversion, with phosphoric acid-modified HZSM-5 exhibiting a significant increase in surface area from 56 m^2/g to 380 m^2/g, improving reactant accessibility to active sites. The most notable result in hydrocarbon selectivity was 90.94% olefin selectivity obtained with H_3BO_3@Al_2O_3, demonstrating that boric acid modification effectively promotes olefin production. TGA analysis revealed the lowest coke accumulation with phosphoric acid-modified catalysts, showing 2.31% and 2.67% mass loss for H_3PO_4@HZSM-5 and H_3PO_4@Al_2O_3, respectively, indicating its role in extending catalyst lifespan and reducing carbon deposition. XRD analysis confirmed that the catalyst crystal structures remained intact despite acid treatments, while N_2 adsorption-desorption isotherms showed that all catalysts exhibited Type-IV behavior, indicating a mesoporous structure. In conclusion, catalyst modification is essential for optimizing conversion efficiency, hydrocarbon selectivity, and longevity in bio-oil upgrading. Boric acid enhances olefin selectivity, while phosphoric acid minimizes coke formation, ensuring a more sustainable bio-oil conversion process.

Science Code	:	91209
Key Words	:	Commercial catalyst, hydrocarbon, bio-oil, catalytic cracking, acid treatment
Page Number	:	68
Supervisor	:	Prof. Dr. Nuray OKTAR
Co-Supervisor	:	Assoc. Prof. Dr. Birce PEKMEZCİ KARAMAN

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim süresince bilgi ve akademik gelişimime büyük katkı sağlayan, yönlendirmeleri ve tecrübeleriyle tez çalışmama şekil veren tez danışmanım Prof. Dr. Nuray OKTAR'a ve ikinci danışmanım Doç. Dr. Birce PEKMEZCİ KARAMAN'a, en içten teşekkürlerimi sunarım. Çalışmalarım boyunca akademik bilgi birikimleri ve rehberlikleri ile beni destekleyen Arş. Gör. Merve ÇELİK ÖZCAN'a ve Arş. Gör. Dr. Pınar DEĞİRMENCİOĞLU'na şükranlarımı sunarım.

Bugüne kadar bana her koşulda destek olan, akademik ve kişisel gelişimimde yanımda duran sevgili anneme, babama ve kardeşim Orçun TAŞTAN'a, süreç boyunca motivasyonumu yüksek tutan ve yanımda olan kız arkadaşım Berru GELÇETİN'e minnettarlığımı ifade etmek isterim.

Yüksek öğrenim sürecimde her zaman yanımda olan, akademik ve kişisel gelişimime katkıda bulunan, çalışma motivasyonumu destekleyen sevgili arkadaşlarım Sercan TANSU, Övünç METİN, Mehmet SATIR, Ozan PEKER, Selahattin TÜRKOĞLU, Huriye USLU, İrem ERTÜRK TÜRKOĞLU'na ve başta Ezgi Çiğdem ARPACI, Can GÜVENÇ olmak üzere tüm kinetik çalışma grubundaki arkadaşlarıma içten teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET iv

ABSTRACT v

TEŞEKKÜR vi

İÇİNDEKİLER vii

ÇİZELGELERİN LİSTESİ ix

ŞEKİLLERİN LİSTESİ x

SİMGELER VE KISALTMALAR xi

1. GİRİŞ 1

2. LİTERATÜRDEKİ ÇALIŞMALAR 5

2.1. Biyo-yağdan Elde Edilen Değerli Bileşikler Olan Hidrokarbonlar 5

2.2. Biyo-yağdan Değerli Hidrokarbonların Üretimi 6

2.3. Biyo-yağı Modelleyecek Bileşenlerin Seçimi ve Reaksiyonun İyileştirme Çalışmaları 9

2.4. Biyo-yağdan Değerli Bileşiklerin Eldesinde Kullanılan Katalizörler 14

2.4.1. HZSM-5 katalizörü 15

2.4.2. Ticari alümina katalizörü 18

3. DENEYSEL METOT 21

3.1. Katalizörlerin Asitle Muamele Edilmesi 21

3.2. Karakterizasyon Çalışmaları 22

3.2.1. X-ışını kırınım deseni (XRD) 24

3.2.2. N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon analizi 24

3.2.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) 25

3.2.4. Piridin adsorplanmış FTIR (DRIFTS) analizleri 25

3.2.5. Termogravimetrik analiz (TGA) 25

3.2.6. Endüktif plazma optik emisyon spektrometresi (ICP-OES) 26

Sayfa

3.3. Biyo-yağdan Değerli Bileşiklerin Katalitik Eldesi..... 26

4. BULGULAR VE TARTIŞMA 31

4.1. Katalizörlerin Reaksiyon Öncesi Karakterizasyon Sonuçları 31

4.1.1. HZSM-5 katalizörüne ait reaksiyon öncesi karakterizasyon sonuçları..... 32

4.1.2. Al_2O_3 katalizörüne ait reaksiyon öncesi karakterizasyon sonuçları 38

4.2. Katalizörlerin Aktivite Test Çalışmaları..... 44

4.2.1. HZSM-5 katalizörüne ait aktivite test çalışmaları 45

4.2.2. Alümina katalizörüne ait aktivite test çalışmaları 47

4.3. Katalizörlerin Reaksiyon Sonrası Karakterizasyon Sonuçları 50

4.3.1. HZSM-5 katalizörlerine ait reaksiyon sonrası karakterizasyon sonuçları 50

4.3.2. Al_2O_3 katalizörlerine ait reaksiyon sonrası karakterizasyon sonuçları 51

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 55

5.1. Sonuçlar..... 55

5.2. Öneriler 56

KAYNAKLAR 57

EKLER..... 63

EK-1. Kalibrasyon (Beta Faktörü) Hesabı..... 64

EK-2. Asitleme İşlemi İçin 1 M Fosforik Asit Hazırlama İşlemi Örnek Hesabı 66

EK-3. Reaksiyon Sonucu Seçicilik Örnek Hesabı..... 67

ÖZGEÇMİŞ 68

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge **Sayfa**

Çizelge 2.1. Literatür çalışmalarının özeti 12

Çizelge 3.1. Katalizörlere uygulanan karakterizasyon çalışmaları 23

Çizelge 3.2. Kalibrasyon (β) faktörünün gaz fazı ürünlerdeki dağılımı 28

Çizelge 3.3. Reaktanların alıkonma süreleri ve kalibrasyon faktörleri 28

Çizelge 3.4. Model bileşiğin besleme içerik oranları 29

Çizelge 4.1. HZSM-5 katalizörlerinin ortalama gözenek hacmi ve çap dağılımları 34

Çizelge 4.2. HZSM-5 katalizörlerinin asidite dağılımları 38

Çizelge 4.3. HZSM-5 katalizörlerinin ICP-OES analizine göre Si ve Al yüzdeleri 38

Çizelge 4.4. Al_2O_3 katalizörlerinin ortalama gözenek hacmi ve çap dağılımları 40

Çizelge 4.5. Al_2O_3 katalizörlerinin asidite dağılımları 43

Çizelge 4.6. HZSM-5 katalizörünün reaktan dönüşüm yüzdeleri 45

Çizelge 4.7. HZSM-5 katalizörünün gaz fazı seçicilikleri 46

Çizelge 4.8. HZSM-5 katalizörlerinin yağ fazı seçicilikleri 47

Çizelge 4.9. Al_2O_3 katalizörlerinin reaktan dönüşüm verileri 48

Çizelge 4.10. Al_2O_3 katalizörlerinin gaz fazı ürün dağılımı 49

Çizelge 4.11. Al_2O_3 katalizörlerinin yağ fazı ürün dağılımı 49

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil **Sayfa**

Şekil 3.1. Asitleme işleminin örnek gösterimi 22

Şekil 3.2. Deney sisteminin şematik gösterimi 27

Şekil 4.1. HZSM-5 katalizörünün XRD grafiği [56] 33

Şekil 4.2. HZSM-5 katalizörlerinin izotermi 34

Şekil 4.3. HZSM-5 katalizörlerinin gözenek çap dağılımı 34

Şekil 4.4. a) HZSM-5'e ait SEM görüntüsü b) H_3BO_3@HZSM-5'e ait SEM görüntüsü c) H_3PO_4@HZSM-5'e ait SEM görüntüsü 35

Şekil 4.5. 5000 büyütmede H_3BO_3@HZSM-5 malzemesinin a) SEM b) backscattering, H_3PO_4@HZSM-5 malzemesinin c) SEM d) backscattering görüntüleri 36

Şekil 4.6. HZSM-5 katalizörlerine ait piridin adsorplanmış FTIR analizine ait asidite pikleri 37

Şekil 4.7. Al_2O_3 katalizörlerinin XRD analizi pikleri [57] 39

Şekil 4.8. Al_2O_3 katalizörünün izotermi 39

Şekil 4.9. Al_2O_3 katalizörünün gözenek çap dağılımı 40

Şekil 4.10. a) Al_2O_3'e ait SEM görüntüsü b) H_3BO_3@Al_2O_3'e ait SEM görüntüsü c) H_3PO_4@Al_2O_3'e ait SEM görüntüsü 41

Şekil 4.11. 5000 büyütmede H_3BO_3@Al_2O_3 malzemesinin a) SEM b) backscattering, H_3PO_4@Al_2O_3 malzemesinin c) SEM d) backscattering görüntüleri 42

Şekil 4.12. Al_2O_3 katalizörlerinin DRIFTS analizine ait asidite pikleri 43

Şekil 4.13. HZSM-5 katalizörlerinin TGA analizine göre kütle kayıpları 51

Şekil 4.14. Al_2O_3 katalizörlerinin TGA analizine göre kütle kayıpları 52

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	**Açıklamalar**
S	Seçicilik
X	Dönüşüm
β	Kalibrasyon sabiti
θ	Kırınım açısı

Kısaltmalar	**Açıklamalar**
BAS	Brønsted asit sitesi
BET	Brunauer-Emmett-Teller
DRIFTS	Dağınık Yansımalı Kızılötesi Fourier Dönüşüm Spektroskopisi
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
GC	Gaz kromatografi
HPO	Hidroksipropanon
ICP OES	Endüktif Plazma Optik Emisyon Spektrometresi
LAS	Lewis asit sitesi
LPG	Sıvılaştırılmış petrol gazı
SEM	Taramalı elektron mikroskopisi
TAS	Toplam asit sitesi
TGA	Termogravimetrik analiz
XRD	X-ışını kırınım difraktometresi

1. GİRİŞ

Dünyada nüfusun artmasıyla birlikte enerji ihtiyacına olan talep artmaktadır. Fosil yakıtların tükenmesi insanların gelecekte yaşayacağı muhtemel problemlere yol açmaktadır. Bu sebeple günümüzün en yaygın enerji kaynağı olan petrol bazlı hidrokarbonlara daha temiz ve yenilenebilir bir alternatif enerji kaynağı bulmak önem arz etmektedir. Alternatif yakıt kaynakları içerisinde biyo-yakıtlar, ham petrole benzer fiziksel özelliklere sahip olmaları, bitkisel atıklardan üretilebilmeleri ve kolaylıkla depolanarak taşınabilmeleri gibi avantajları dolayısıyla büyük önem taşımaktadır [1].

Yüksek karbon atomu sayısına sahip olan (C1-C15) hidrokarbonlar, biyo-yağdan türetilen ve petrole alternatif olarak değerlendirilen bir yakıt türünü oluşturmaktadır. Biyo-yağ, biyo-kütleden gazlaştırma veya piroliz gibi termal dönüşüm yöntemleri aracılığıyla elde edilmektedir. Biyo-yağın fiziksel özellikleri ile ham petrol karşılaştırıldığında en belirgin farklılık, biyo-yağdaki yüksek su ve oksijen oranıdır. Yüksek oksijen ve su içeriği sebebiyle biyo-yağın kalorifik değeri, ham petrolün yaklaşık yarısı kadar olmaktadır. Ayrıca biyo-yağın bileşiminde yer alan asidik maddeler, pH değerini yaklaşık olarak 2 ila 4 arasında sınırlamaktadır. Biyo-yağın bu asidik yapısı, depolama, taşınma ve endüstriyel işlemler sırasında ciddi zorluklar ortaya çıkarmaktadır. Yüksek oksijen oranı, düşük kalorifik değer ve yüksek asidite kaynaklı korozif özellikler, biyo-yağın doğrudan kullanımını engellemektedir. Bu sebeple, biyo-yağın yakıt özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla oksijen içeriğinin azaltılması ve bu yolla kalorifik değerinin yükseltilmesi gerekliliği ortaya çıkmaktadır [2].

Biyo-yağın oksijen içeriğini azaltmaya yönelik literatürde iki temel yöntem bulunmaktadır. Bunlar, hidrodeoksijenasyon ve katalitik parçalanma “cracking” reaksiyonlarıdır. Hidrodeoksijenasyon yöntemi, biyo-yağın yüksek basınç altında H_2 ile reaksiyona girerek yapısındaki oksijenin H_2O formunda uzaklaştırılması şeklinde tanımlanmaktadır. Bu işlem yüksek basınç altında gerçekleştirilmektedir, ancak yüksek maliyetli olması ve hidrojen kullanımına bağlı güvenlik riskleri nedeniyle sınırlamalar taşımaktadır [3].

Diğer yöntem olan katalitik parçalanma reaksiyonu, yüksek asit içeriğine sahip zeolitler varlığında biyo-yağ içerisindeki oksijenin H_2O, CO ve CO_2 gibi bileşikler halinde yapıdan uzaklaştırılması esasına dayanmaktadır. Katalitik parçalanma düşük basınçta gerçekleştiği

için, hidrodeoksijenasyon yöntemiyle kıyaslandığında daha güvenli ve ekonomik bir süreç olarak öne çıkmaktadır [3].

Yüksek lisans tez çalışmaları kapsamında, biyo-yağdan değerli hidrokarbonların üretimi de düşük basınçta gerçekleştirilen katalitik parçalanma reaksiyonu ile sağlanmış ve bu yaklaşım güvenlik ile maliyet açısından avantajlı bir seçenek olarak değerlendirilmiştir.

Bu çalışmanın temel amacı, biyo-yağın özelliklerinin iyileştirilmesi doğrultusunda, katalitik parçalanma reaksiyonlarında kullanılmak üzere düşük seviyede kok oluşumuna neden olan katalizörlerin sentezlenmesidir. Bu kapsamda, su ve asit içeriğinin azaltılması, üst ısıl değerin arttırılması gibi hedeflere ulaşılmaya çalışılmıştır. Literatür incelemeleri sonucunda, hidrokarbon üretiminde en yaygın kullanılan katalizörlerin HZSM-5 ve Al_2O_3 olduğu belirlenmiştir.

Ticari katalizörler olan HZSM-5 ve Al_2O_3 (alümina) asitlerle muamele edilmiş olup katalizörlerin asiditelerinin değiştirilmesinin reaktan dönüşümü ve ürün seçiciliğine etkileri gözlemlenmiştir. Mevcut katalizörler 1 molar borik asit (H_3BO_3) ve fosforik asit (H_3PO_4) ile muamele edilmiş olup, asitli ve asitsiz katalizörlerin reaksiyonda yer almasıyla farkları tespit edilmiştir.

Elde edilen sonuçlar, literatürde rapor edilen veriler ile karşılaştırılarak kapsamlı bir şekilde analiz edilmiştir. Biyo-yağı modelleyecek karışımın içeriği ve oranları belirlenmiştir. Biyo-yağ içeriğindeki asiti formik asit, ketonu hidroksipropanon aldehiti ise furfural temsil etmektedir. Bu model bileşik hacmen sırasıyla, 13 ml, 8 ml, 10 ml olacak şekilde ayarlanmıştır. Ayrıca literatürden elde edilen bilgiler doğrultusunda alkollerin eş reaktan olarak kullanımı görülmüş olup, etanol eş reaktan olarak belirlenmiştir. Elde edilen verilerin analizi sonucunda, en yüksek seçiciliğin 400°C reaksiyon sıcaklığında ve 70/30 etanol/reaktan oranında sağlandığı belirlenmiştir. Bu bulgular doğrultusunda, tez kapsamında ticari katalizörler kullanılarak deneyler aynı koşullarda gerçekleştirilmiştir. Tez çalışması kapsamında, katalizörlerin asitle muamele edilmesi sonucu değişen yüzey asitliklerinin seçicilik ve dönüşüm üzerindeki olumlu etkileri incelenmiştir.

Sentezlenen katalizörlerin reaksiyon öncesi ve sonrası fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla çeşitli analiz yöntemlerinden yararlanılmıştır. Uygulanan analiz

yöntemleri, yüzey morfolojisinin tespiti için Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM), X-ışını kırınım desenlerinin incelenmesi ve kristal yapılarının belirlenebilmesi için X-ışını kırınımı (XRD), reaksiyon sonrası katalizörlerin karbon birikiminin belirlenebilmesi için Termogravimetrik Analiz (TGA), katalizörlerin asit bölgelerinin tespiti için piridin adsorpsiyonuna dayalı FTIR (DRIFTS), katalizörlerin metal içeriklerinin ve oranlarının belirlenebilmesi için Endüktif Plazma Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES) ve katalizörlerin gözenek çap ve dağılımı, yüzey alanının hesaplanabilmesi için ise N_2 Adsorpsiyon-Desorpsiyon Analizleri kullanılmıştır.

2. LİTERATÜRDEKİ ÇALIŞMALAR

Değerli hidrokarbonların üretimi günümüzde araştırmacıların ilgisini çeken konuların başında gelmektedir. Gelecekte ham petrolün yerini alacağı düşünülen bu değerli hidrokarbonlar için literatürde çok sayıda çalışma bulunmaktadır. Literatür incelemesi sürecinde öncelikli olarak biyokütle, biyo-yağ ve hidrokarbonların özellikleri, üretim süreçleri ile bu süreçlerde kullanılan katalizörler ve reaktanların nitelikleri hakkında detaylı bilgi sunulmuştur. Aynı zamanda karakterizasyon sonuçlarıyla birlikte değerlendirilen asitle muamele edilmiş katalizörlerin sentez yöntemleri üzerine yapılan çalışmalara da yer verilmiştir. Bu bölümde tez çalışması kapsamında yapılması planlanan araştırmanın aşamalarını içeren konular alt başlıklarda verilmiştir.

2.1. Biyo-yağdan Elde Edilen Değerli Bileşikler Olan Hidrokarbonlar

Hidrokarbonlar, yalnızca karbon ve hidrojen atomlarından oluşan organik bileşiklerdir ve enerji ile kimya endüstrilerinde merkezi bir role sahiptir. Yapısal özelliklerine bağlı olarak iki ana grupta sınıflandırılır: doymuş hidrokarbonlar (parafinler) ve doymamış hidrokarbonlar (olefinler). Parafinler, karbon atomlarının yalnızca tekli bağlarla hidrojen atomlarına bağlandığı doymuş hidrokarbonlardır. Moleküler yapılarına bağlı olarak genelleştirilmiş formülleri C_nH_{2n+2} olarak ifade edilir. Parafinler kimyasal olarak oldukça kararlı ve reaktiflikleri düşük olan bileşiklerdir. Genellikle yanma reaksiyonları sırasında enerji üretiminde kullanılırlar. Gaz formunda olan metan ve etan, düşük moleküler ağırlıklarından dolayı yaygın olarak enerji taşıyıcısı olarak değerlendirilir. Daha yüksek moleküler ağırlığa sahip parafinler ise sıvı ya da katı fazda bulunabilir. Metan (CH_4), Etan (C_2H_6) ve Propan (C_3H_8) parafinlere örnek olarak verilebilir. Parafinler, doğal gaz ve sıvılaştırılmış petrol gazı (LPG) gibi enerji kaynaklarında yaygın olarak kullanılır. Ayrıca kimya endüstrisinde çözücüler ve yağlama maddesi olarak işlev görürler [4].

Olefinler ise, karbon atomları arasında bir veya daha fazla çift bağ içeren doymamış hidrokarbonlardır. Çift bağların varlığı, olefinlerin kimyasal reaktivitesini artırır. Genelleştirilmiş formülleri C_nH_{2n} olarak ifade edilir. Çift bağ içermeleri nedeniyle reaktiflikleri oldukça yüksektir ve polimerleşme reaksiyonlarında kilit rol oynarlar. Genelde gaz fazında bulunurlar ve endüstriyel uygulamalarda kimyasal ara ürünler olarak yaygın şekilde kullanılırlar. Etilen (C_2H_4), Propilen (C_3H_6) ve Büten (C_4H_8) olefinlere örnek olarak

verilebilir. Olefinler, polimer üretiminde (örneğin, polietilen ve polipropilen) kritik öneme sahiptir. Ayrıca çözücüler, yakıt katkı maddeleri ve kimyasal ara ürünler olarak işlev görürler [5].

Parafinler ve olefinler arasında belirgin farklılıklar vardır. Parafinler yalnızca tek bağlara sahipken, olefinler çift bağ içerir ve bu nedenle kimyasal reaktivitesi daha yüksektir. Parafinler, genellikle enerji taşıyıcısı ve yağlama maddesi olarak kullanılırken, olefinler plastik ve kimyasal ara ürünlerin üretiminde önemli bir rol oynamaktadır. Hidrokarbonlar, endüstriyel kimya ve enerji uygulamalarında hem ekonomik hem de çevresel etkileri açısından farklılık göstermekte olup, sürdürülebilirlik ve verimlilik hedeflerine uygun olarak optimize edilmektedir [6].

2.2. Biyo-yağdan Değerli Hidrokarbonların Üretimi

Biyokütle, yenilenebilir ve sürdürülebilir bir enerji kaynağı olup, güneş ışığının kimyasal enerjiye dönüştürülmesiyle oluşur. Bu organik enerji kaynağı, doğrudan yakıt olarak kullanılabileceği gibi sıvılaştırma ve gazlaştırma gibi yöntemlerle dolaylı olarak da enerji üretiminde değerlendirilebilir [7]. Ancak biyokütlenin doğrudan enerji kaynağı olarak kullanımı, içerdiği enerjinin yalnızca %20'sinden faydalanılmasını sağlamaktadır. Biyo-yağ üretimi, biyokütle kaynaklarının fermantasyon ve anaerobik sindirim gibi biyolojik dönüşüm yöntemleriyle veya yanma, gazlaştırma ve piroliz gibi termokimyasal süreçler aracılığıyla gerçekleştirilmektedir. Piroliz işlemi, oksijensiz veya sınırlı oksijen koşullarında materyallerin termal olarak ayrışmasıyla gerçekleşir. Bu süreç, diğer enerji dönüşüm yöntemlerine kıyasla daha yüksek enerji verimi sağlamakla birlikte, atık oluşumunu minimum seviyeye indirir. Piroliz sonucu elde edilen pirolitik yakıtlar, yüksek enerji yoğunluğuna sahip olup depolama ve taşıma açısından büyük avantaj sağlar [8].

Piroliz işlemi sırasında elde edilen biyo-yağ, yüksek kalorifik değer taşıyan sürdürülebilir bir enerji kaynağıdır. İşlenme kolaylığı nedeniyle biyokütleden türetilen diğer enerji kaynaklarına kıyasla daha avantajlıdır. Doğrudan yakılabilmesinin yanı sıra diğer yakıtların enerji verimliliğini artıran bir katkı maddesi olarak da kullanılabilir. Ayrıca biyo-yağın içeriği, motorlu taşıtlar için yakıt olarak kullanılmak üzere değiştirilebilir [9]. Bileşiminde yer alan 300'den fazla organik bileşik ile biyo-yağ, enerji sektöründe önemli bir potansiyele sahiptir. Bu özellikleri hem ekonomik hem de çevresel sürdürülebilirlik açısından biyo-yağı

stratejik bir enerji kaynağı haline getirmektedir. Biyo-yağların bileşiminde, ketonlar, aldehitler, asitler ve alkoller gibi organik gruplar bulunmaktadır [10].

Biyo-yağlar, ham petrole kıyasla düşük kaliteye sahip sıvı yakıtlar olup, çeşitli olumsuz özellikler sergilemektedir. Bu özellikler arasında yüksek su ve oksijen içeriği, düşük pH seviyesi, kimyasal dengesizlik, termal kararsızlık, düşük kalorifik değerler ve yüksek katı madde ile kül içeriği bulunmaktadır [11]. Ayrıca, zayıf tutuşma ve yanma performansı bu yakıtların verimli şekilde kullanımını sınırlayan diğer önemli etkenlerdir. Biyo-yağ ve ham petrol arasındaki en belirgin farklılıklar, biyo-yağın su ve oksijen içeriğinin fazlalığı ile düşük pH değeridir. Organik asitlerin yoğun varlığı nedeniyle, biyo-yağın pH seviyesi 2 ile 4 arasında değişmekte ve bu durum, depolama, taşıma ve işleme süreçlerini zorlaştırmaktadır [12].

Biyo-yağların su içeriği, biyokütlenin başlangıç nem oranı ve piroliz sırasında uygulanan işlem koşullarına bağlı olarak %15 ila %30 arasında değişiklik göstermektedir. Yüksek su oranı, yakıtın ısıtma kapasitesini düşürmekte, yanma hızını azaltmakta ve tutuşmayı zorlaştırmaktadır. Ayrıca ön ısıtma sırasında buharlaşmaya ve enjeksiyonla ilgili sorunlara yol açabilir. Biyo-yağların oksijen içeriği de önemli bir farklılık oluşturmakta, bu bileşiklerin varlığı yakıtın polar yapısını artırarak petrol bazlı yakıtlarla karışımını güçleştirmektedir. Oksijen içeriği, aynı zamanda düşük enerji yoğunluğu, kararsızlık ve aşındırıcı etkiler gibi dezavantajların temel nedenidir. Tüm bu zayıf özelliklere rağmen, biyo-yağlar çevre dostu özellikleri ile öne çıkmaktadır; daha az toksik olup, biyolojik olarak kolayca parçalanabilirler [13].

Biyo-yağın yakıt özelliklerinin geliştirilmesi için, içerdiği oksijenin azaltılması ve pH seviyesinin yükseltilmesi gereklidir. Literatürde bu hedefe yönelik iki temel yöntem bulunmaktadır. Bunlar hidrodeoksijenasyon (HDO) ve katalitik parçalanmadır. HDO, biyo-yağın oksijen oranını düşürerek hidrojen oranını artırmayı amaçlayan bir yöntemdir. Bu süreçte, aromatik halkaların ve çift bağların hidrojenasyonu sağlanarak oksijenli fonksiyonel gruplar yapıdan uzaklaştırılır. Reaksiyonlar genellikle yüksek basınç (örneğin 20 MPa) altında hidrojen kullanılarak gerçekleştirilir ve bu süreç sonucunda su ile doymuş karbon-karbon bağları oluşur. Ancak, HDO süreçleri yüksek maliyetli katalizörlerin kullanımı, katalizörlerin deaktivasyonu ve hidrojen tedariği gibi lojistik zorluklarla karşılaşmaktadır.

Buna ek olarak, aromatiklerin hidrojenasyonu sırasında artan hidrojen tüketimi, ürünün oktan değerini düşürme potansiyeline sahiptir [14].

Alternatif bir yaklaşım olarak, katalitik parçalanma süreçleri atmosferik basınç altında ve 300°C ila 650°C sıcaklık aralığında gerçekleştirilir. Bu süreç, zeolit gibi katı katalizörlerin varlığında, biyo-yağın oksijen içeriğini uzaklaştırarak yüksek kaliteli hidrokarbonlar elde etmeyi hedefler. Reaksiyonlar sırasında oksijenli bileşikler, su, karbon monoksit ve karbondioksit formunda yapıdan ayrılır. Katalitik parçalanma sonucunda üç fazda ürünler elde edilmektedir: hidrokarbonlar içeren yağ fazı, su ve reaksiyona girmeyen organik bileşikleri içeren su fazı ve gaz fazı (örneğin CH_4, CO, CO_2). Bu süreç, biyo-yağın yakıt özelliklerini iyileştirme açısından umut vaat eden bir yöntemdir [15].

Her iki yöntem de biyo-yağın daha verimli bir yakıt haline getirilmesi için büyük potansiyele sahiptir. Ancak, süreçlerin etkinliği, kullanılan katalizörlerin özelliklerine ve proses koşullarının doğru bir şekilde optimize edilmesine bağlıdır. Bu nedenle, biyo-yağın enerji sektörü için daha uygun hale getirilmesi adına yapılan çalışmalar önemlidir.

Zeolitlerin yapısal ve kimyasal özellikleri, katalitik parçalanma reaksiyonlarında geniş bir uygulama alanı bulmalarını sağlamaktadır. Yüksek yüzey alanına ve gözenek hacmine sahip olmalarının yanı sıra, adsorpsiyon kapasiteleri, özel kanal ve kafes boyutları ile hidrofobik yapıları zeolitlerin etkin katalizörler olarak kullanılmalarına olanak tanımaktadır. Biyo-yağın yakıt özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla gerçekleştirilen katalitik parçalanma reaksiyonlarında zeolitlerin kullanımı, atmosferik koşullarda gerçekleşmesi nedeniyle hidrodeoksijenasyon (HDO) proseslerine kıyasla önemli avantajlar sunmaktadır. Bu reaksiyonların gerçekleştirilebilmesi için yüksek basınca ve hidrojene ihtiyaç duyulmamakta, hidrojenin tedarik ve depolanmasına ilişkin maliyetler ortadan kalkmaktadır [15].

Katalitik parçalanma süreçleri, ağır hidrokarbonların değerli hafif ürünlere dönüştürülmesine olanak sağlayarak, ham petrol işleme teknolojilerine benzerlik göstermektedir. Bu bağlamda, mevcut rafineri tesislerinin bazı teknik düzenlemelerle biyo-yağın yakıt kalitesini artırmaya yönelik süreçlerde kullanılabilir hale gelmesi mümkündür. Bu avantajlar doğrultusunda, biyo-yağdan değerli bileşiklerin üretimi hedefiyle yüksek lisans tez çalışması kapsamında katalitik parçalanma prosesinin uygulanması tercih

edilmiştir. Bu süreç, biyo-yağın yenilenebilir enerji kaynaklarına entegrasyonu ve sürdürülebilir enerji dönüşümü açısından kritik bir öneme sahiptir.

Naqvi ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, biyokütle kaynaklı piroliz yağının yüksek oksijen içeriği nedeniyle taşımacılık yakıtı olarak doğrudan kullanımının sınırlı olduğunu göz önünde bulundurarak, katalitik deoksijenasyon sürecinde mikrogözenekli zeolitlerin rolünü incelemektedir. Biyokütle pirolizi, sürdürülebilir enerji üretiminde kritik bir yöntem olup, elde edilen biyoyağın oksijen içeriğinin azaltılması için Pt, Ni, Co ve Mo gibi metallerin katalitik etkileri araştırılmıştır. Özellikle, zeolit bazlı katalizörlerin gözenek yapıları ve asidik özellikleri, deoksijenasyon mekanizmalarını doğrudan etkileyerek hidrojenasyon, dehidratasyon, dekarbonilasyon ve dekarboksilasyon gibi reaksiyon yolları aracılığıyla biyoyağın yakıt özelliklerini iyileştirmiştir. Çalışmada, farklı zeolit türleri karşılaştırmalı olarak analiz edilmiş ve katalizörlerin fizikokimyasal karakterizasyonları detaylandırılmıştır. Bu kapsamda, teknolojik hazırlık seviyesi değerlendirilmiş ve gelecekteki uygulamalar için çeşitli öneriler sunulmuştur. Sonuçlar, mikrogözenekli zeolitlerin biyokütle piroliz yağının deoksijenasyonunda etkili katalizörler olduğunu ve gözenek yapılarına bağlı olarak biyoyağın taşımacılık yakıtı olarak kullanımını iyileştirdiğini göstermektedir [16].

2.3. Biyo-yağı Modelleyecek Bileşenlerin Seçimi ve Reaksiyonun İyileştirme Çalışmaları

Biyo-yağlar, yapısında 300’den fazla organik bileşiği barındıran karmaşık bir yapıya sahiptir. Bu bileşikler arasında asitler, aldehitler, ketonlar, alkoller, fenoller, esterler ve eterler gibi farklı kimyasal gruplar bulunmaktadır. Bu çeşitlilik nedeniyle biyo-yağlarla ilgili çalışmalarda, bu kompleks yapıyı temsil edebilecek model bileşenlerin kullanılması tercih edilmektedir. Model bileşenlerin seçimi sırasında, biyo-yağın kararsızlık oluşturma eğilimi ve alt yapı malzemelerine aşındırıcı etkisi dikkate alınmakta; özellikle asitler, aldehitler ve ketonlar bu çalışmalarda öne çıkan gruplar arasında yer almaktadır. Biyokütle kaynaklarının çeşitliliği, model bileşenlerin belirlenmesinde önemli bir faktördür [17].

Türkiye'de biyokütleden enerji üretimi, orman atıklarına, belediye katı atıklarına ve tarımsal atıklara dayanmaktadır. Biyokütle, farklı tarımsal ve endüstriyel kaynaklardan, örneğin buğday, mısır, arpa, şeker kamışı, pamuk ve zeytin işleme atığı olan pirinadan sağlanabilir

[18]. Özellikle zeytinyağı üretimi sırasında ortaya çıkan pirinanın, kükürt içermemesi ve ekonomik olması nedeniyle temiz bir enerji kaynağı olarak değerlendirilmesi mümkündür. Üretim sırasında 100 kg zeytinin yaklaşık %30'u kuru pirinadır. Bu kurutulmuş pirina, yüksek oranda organik madde, suda çözünebilen yağlar, proteinler, karbonhidratlar ve fenolik bileşikler içermesiyle öne çıkan bir biyokütle kaynağıdır. Biyo-yağ üretiminde kullanılan bu tarz yan ürünlerin hem çevresel sürdürülebilirliğe katkı sağlaması hem de enerji potansiyeli açısından değerlendirilmesi büyük önem arz etmektedir [19].

Biyo-yağı temsil etmek amacıyla kullanılan model bileşenlerin ürün dağılımı, Stuart ve El-Halwagi tarafından yazılan "Integrated Biorefineries: Design, Analysis, and Optimization" adlı eserde tanımlanan referanslar doğrultusunda belirlenmiştir. Yüksek lisans tez çalışması çerçevesinde bu bileşenlerin kütlesel oranları, Aldehit/Keton/Asit grupları için sırasıyla 3/2/4 olarak düzenlenmiştir. Bu yaklaşım, biyo-yağın kompleks kimyasal yapısını temsil etmek ve reaksiyon süreçlerini optimize etmek için tercih edilmiştir [20].

Model bileşenlerin yanında kok oluşumunu minimize etmek amacıyla eş reaktanların kullanımı yaygın bir uygulamadır. Bu eş reaktanlar genellikle alkoller grubundan seçilmekle birlikte, ketonlar gibi alternatif kimyasal bileşikler de tercih edilebilmektedir [21].

Gayubo ve arkadaşları, metanolün eş reaktan olarak kullanıldığı biyo-yağın parçalanma reaksiyonlarını inceleyerek dönüşüm oranının %90 seviyelerine çıktığını ve hidrokarbon seçiciliğinin %40 civarında olduğunu bildirmişlerdir [22].

Ning ve arkadaşları, furfural ve Furan-2-akrolein bileşiğinin etanol ile seçici dönüşümünü incelemiş ve oksijen varlığında furfuralın %84,1 dönüşüm oranı ile %90,1 seçicilikte Furan-2-akroleine başarıyla dönüştürüldüğünü gözlemlemişlerdir [23].

Wang ve arkadaşları, biyo-yağın yapısında yer alan hidroksipropanon, siklopentanon, asetik asit, guaiakol, fenol ve furfural gibi model bileşenlerle eş reaktan olarak etanolün etkisini araştırmışlardır. Çalışma, 400°C üzerindeki sıcaklık koşullarında asetik asit ve etanol dönüşüm oranlarının %99'u aştığını ortaya koymuştur [24]. Ayrıca, Wang ve arkadaşları etanol ve metanolün eş reaktan olarak kullanılmasındaki farklılıkları değerlendirebilmek için siklopentanon, hidroksipropanon ve metanol içeren deneyler gerçekleştirmiştir [25]. Bu

araştırmalara ek olarak, hidroksipropanon, siklopentanon ve asetik asitin etanol varlığında kullanıldığı başka bir çalışmada da sonuçlarını detaylı şekilde incelemişlerdir [26].

Mentzel ve Holm, yaptıkları çalışmada biyo-yağın yanına metanol ekleyerek katalizörün deaktivasyon süresini büyük ölçüde azalttıklarını vurgulamışlardır [27].

Ma ve arkadaşları, biyo-yağ ile etanolün yardımcı reaktan olarak kullanımını inceledikleri deneylerinde, etanol katkısının yağ fazının kalitesini belirgin şekilde artırdığını ve artan reaksiyon basıncının yağ fazının verimliliği ile kalitesine olumlu etkiler sağladığını bulmuşlardır. Çalışmada reaktif dönüşüm oranı %100'e, yağ fazının seçiciliği ise kütlece %31,9'a ulaşmıştır [28].

HZSM-5 katalizörünün kullanıldığı çalışmalarda, metanol ve etanolün reaksiyonlardaki performansları karşılaştırılmış ve etanolün biyo-yakıt üretiminde daha yüksek aktivite gösteren bir eş reaktan olduğu görülmüştür. Metanol varlığında yapılan reaksiyonlar, hafif hidrokarbon bileşikleri üretirken, etanol kullanımı ham petrol özelliklerine daha yakın olan C7-C10 hidrokarbonların oluşumunu sağlamıştır. Ayrıca, etanolün eş reaktan olarak kullanıldığı işlemlerde, kok oluşumunun belirgin şekilde azaldığı tespit edilmiştir. Bu bulgular, etanolün katalitik parçalanma reaksiyonlarında metanole göre daha avantajlı bir seçenek olduğunu ortaya koymuştur [29]. Yüksek lisans tez çalışması kapsamında da eş reaktan olarak etanol tercih edilmiştir ve bu seçim, sürecin verimliliğini artırmada önemli bir rol oynamıştır. Bu bağlamda, yürütülen araştırmalar ve elde edilen bulgular Çizelge 2.1’de özetlenerek sunulmuştur. Çizelge, biyo-yağlarla ilgili yapılan çalışmaların ve bunlardan elde edilen sonuçların toplu bir değerlendirmesini içermektedir. Böylelikle, konuyla ilişkili veriler sistematik bir şekilde sunulmakta ve karşılaştırma yapılmasına olanak tanınmaktadır.

Çizelge 2.1. Literatür çalışmalarının özeti

Referans	Katalizör	Çalışma Şartları	Reaktan	Sonuçlar
Wang ve diğerleri (2016)	HZSM-5	400 °C	HPO, CPO, Furfural	%99 dönüşüm (etanol eş reaktan desteğiyle)
Ning ve diğerleri (2017)	MOF-5	500 °C	Furfural, Etanol	Yüksek furfural dönüşümü, yüksek ürün seçiciliği
Gayubo ve diğerleri (2009)	HZSM-5	550 °C	Biyoyağ, Metanol	Yüksek reaktan dönüşümü
Chaihad ve diğerleri (2022)	HZSM-5	450 °C 1 atm	Biyoyağ	Yüksek asitliği, ısıya dayanıklı, küçük gözenekler, olumsuz katalitik performans
Gong ve diğerleri (2011)	HZSM-5	500-750 °C	Etanol, Bütanol, Aseton, Asetik Asit	Yüksek sıcaklıklarda kararlı çalışma ve yüksek reaktan dönüşümü
Wang ve diğerleri (2013)	HZSM-5	340–430 °C	HPO	Tüm basınçlarda tam dönüşüme ulaşılmıştır ve yağ fazı en iyi 400 °C 2 MPa'da %31,9 olarak bulunmuştur.

Literatürde yapılan çalışmalar, biyo-yağın kimyasal yapısında en belirgin grupların asitler, aldehitler ve ketonlar olduğunu ortaya koymaktadır. Bu temel grupları temsil etmek için model bileşen seçimi yapılırken, araştırmacılar bu reaktanlara dayalı çalışmaları tercih etmişlerdir. Biyo-yağların içeriğinde ağırlıkça %7 ila %12 arasında organik asit bulunmakta olup, bu asitler biyo-yağın kararsızlığını artırmakta ve düşük pH seviyelerine neden olarak altyapı malzemelerinde aşındırıcı bir etki göstermektedir [30, 31]. Biyo-yağ içerisinde en yaygın görülen asitler arasında kütlece %12 ila %17 oranında bulunan asetik asit ve formik asit dikkat çekmektedir [32].

Aldehit gruplarının temsilinde furfural öne çıkmaktadır. Furfural, furan halkasına bağlı aldehit yapısı ile biyo-yağın oksijen içeriğini artırırken, reaktif karbonil ve furan halkaları sayesinde yüksek elektron yoğunluğuna sahiptir. Bu yapı, polimerizasyon reaksiyonlarına eğilimi kolaylaştırmaktadır [32]. Keton grupları açısından ise, hidroksipropanon en önemli temsilci olarak görülmektedir ve biyo-yağ içeriğinde kütlece %32 ila %37 oranında bulunmaktadır [32].

Bu nedenlerden dolayı, yüksek lisans tez çalışması kapsamında seçilen model bileşenler, asit grupları için formik asit, aldehit grupları için furfural ve keton grupları için

hidroksipropanon olarak belirlenmiştir. Bu seçim, biyo-yağın temel kimyasal özelliklerini yansıtarak çalışma sürecinde temsil edici bir model oluşturmayı sağlamıştır.

Gayubo ve arkadaşları, biyo-yağların kimyasal yapısını modellemek amacıyla asetaldehit, aseton, bütanon ve asetik asitin karışımından oluşan bir model bileşen kullanmışlardır. Deneyler, HZSM-5 katalizörü varlığında gerçekleştirilmiş ve yüksek sıcaklık koşullarında asit ve keton gruplarının reaksiyona girerek yüksek reaktan dönüşümü ile olefinler ve aromatik hidrokarbonlar oluşturduğu gözlemlenmiştir [33].

Wang ve arkadaşları, metanolün eş reaktan olarak kullanıldığı deneylerde, siklopentanon (CPO) ve hidroksipropanon (HPO) model bileşenlerini incelemişlerdir. Bu deneylerde hacimsel olarak eş reaktan/model bileşen oranı %70 metanol ve %30 CPO olarak belirlenmiştir. Deneyler 370°C ile 400°C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiş ve elde edilen ürünler aromatik hidrokarbonlar, alifatik hidrokarbonlar, ketonlar, eterler ve fenoller olmak üzere beş gruba ayrılmıştır. Metanolün bulunmadığı saf CPO reaksiyonlarında hidrokarbon içeriği %20,4 aromatik ve %17,3 alifatik hidrokarbonlar ile sınırlı kalmış, ancak metanol ilavesi hidrokarbon seçiciliğini önemli ölçüde artırmıştır. CPO/metanol oranı 30/70 alındığında, 370°C'de hidrokarbon seçiciliği %11,5 alifatik ve %79,4 aromatik olarak tespit edilmiş, ancak reaksiyon sıcaklığının 400°C'ye çıkarılması yağ fazı seçiciliğinde artış sağlamıştır. HPO ve metanol varlığında yapılan reaksiyonlarda hidrokarbon seçiciliği %99 alifatik oranına ulaşmış ve bu süreç yakıt içeriğinde istenen organik yapıları elde etmek için etkin bir yöntem sunmuştur [34].

Wang ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen bir başka çalışmada asetik asit ve etanol eş reaktan olarak kullanılmıştır. Hacimsel olarak %30 asetik asit ve %70 etanol oranında hazırlanan karışım, HZSM-5 katalizörü varlığında 2 MPa basınç ve 400°C sıcaklık altında reaksiyona sokulmuştur. Bu koşullar altında %99'un üzerinde dönüşüm elde edilmiştir. Yüksek lisans tez çalışması kapsamında, farklı etanol/reaktan hacimsel oranları ile gerçekleştirilen reaksiyonlar sonucunda optimum dönüşüm ve seçicilikler belirlenmiştir [35].

2.4. Biyo-yağdan Değerli Bileşiklerin Eldesinde Kullanılan Katalizörler

Literatürde biyo-yağdan değerli bileşiklerin eldesi için kullanılan katalitik parçalanma reaksiyonları üzerine yapılan araştırmalar, ticari HZSM-5 katalizörünün bu süreçte en yaygın kullanılan katalizör olduğunu göstermektedir. Ancak, HZSM-5 katalizörünün belirli dezavantajlara sahip olduğu bilinmektedir. Yüksek lisans tez çalışması çerçevesinde gerçekleştirilen çalışmada, deney sisteminin kurulması, test edilmesi ve model bileşen/eş reaktan oranlarının belirlenmesi için öncelikli olarak HZSM-5 katalizörü kullanılmıştır. Literatür araştırmaları sırasında alternatif katalizör arayışları sonucunda ticari alümina katalizörünün bu uygulama için uygun bir seçenek olabileceği belirlenmiştir. Ayrıca, bu katalizörlerin asiditelerinde yapılacak modifikasyonların katalizör aktivasyonunu ve reaksiyon seçiciliğini iyileştireceği öngörülmektedir [36].

Katalizör yapısında bulunan güçlü Brønsted asit bölgeleri, katalitik parçalanma reaksiyonlarında oksijenli bileşiklerin parçalanmasından ve dehidrasyon süreçlerinden sorumludur. Buna karşılık, Lewis asit bölgeleri olefinlerin aromatik hidrokarbonlara dönüşümünü kolaylaştırırken, oksijenli bileşiklerin dehidrojenasyonu ve hidrojen transferi işlemlerini gerçekleştirmektedir. Güçlü Lewis asit bölgeleri dekarboksilasyonu teşvik ederken, daha zayıf Lewis asit bölgeleri ketonizasyon reaksiyonlarını desteklemektedir [37].

Yüksek lisans tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen deneylerde, katalizörlerin performansını artırmak amacıyla asitle muamele işlemi uygulanmış ve katalizör yapısına fosforik ve borik asit yüklemeleri yapılarak Brønsted ve Lewis asit bölgelerinin yoğunluğu artırılmıştır. Bu yöntemle, biyo-yağ içeriğinde yüksek oranda bulunan oksijenli bileşiklerin etkili bir şekilde parçalanması hedeflenmiştir.

Katı malzemelerin bir özelliği olan gözeneklilik, depolama, ayırma ve kataliz gibi farklı uygulamalarda kullanılabilir ve bu malzemelere yüksek yüzey alanı kazandırır (200–1000 m^2/g). Gözenekler, makro, mezo ve mikro olmak üzere üç kategoriye ayrılmaktadır. “The International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)” tarafından yapılan sınıflandırmaya göre, 77 K ve 1 atm’de gerçekleştirilen N_2 adsorpsiyon deneylerine dayanarak gözenek çapları sınıflandırılmıştır. Bu sınıflamaya göre, çapı 2 nm'ye kadar olan gözenekler mikro gözenekli, 2–50 nm arasında olanlar mezo gözenekli, 50 nm ve üzerindekiler ise makro gözenekli olarak tanımlanmıştır [38]. Mezogözenekli malzemeler

hem mikro hem de makro gözenekleri barındıran ve çapları 2–50 nm aralığında olan malzemeler olarak öne çıkmaktadır. Bu malzemeler, düzenli gözenek çap dağılımları sayesinde yüksek yüzey alanına ve düşük difüzyon direncine sahiptir. Bu özellikleri, onları katalizör destek malzemesi olarak kullanıma uygun hale getirmektedir [39].

Crespo ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, HZSM-5 zeolitinin γ-Al_2O_3/α-Al_2O_3 matrisine gömülerek biyoyağın katalitik kraking sürecindeki etkinliğini artırmaya yönelik yüzey mühendisliği stratejilerini ele almaktadır. Alümina matrisine gömülü HZSM-5 (Cat-Z30), biyoyağ dönüşümünü %88'in üzerinde stabil tutarken, mikrogözenekli HZSM-5 (Zeo-Z30) ise hızlı deaktivasyon sürecine girerek dönüşüm oranını %95'ten %40'a düşürmüştür. Mezogözenekli alümina matrisi, kok oluşumunu kontrol altına alarak hidrokarbon difüzyonunu iyileştirmiş ve hidrokarbon verimini %18'den %26'ya yükseltmiştir. Sonuç olarak, mezogözenekli alümina desteğinin zeolit katalizörlerin ömrünü uzatarak biyoyakıt üretiminde önemli avantajlar sunduğu ortaya konmuştur [40].

Wang ve arkadaşlarının yaptığı çalışma, zeolitik nano türlerin alüminaya eklenerek ZSM-5/Al_2O_3-b katalizörünün kraking süreçlerinde etkinliğini artırmaya yönelik olarak geliştirilmesini ele almaktadır. Si-O-Al bağları aracılığıyla alümina matrisiyle birleşen ZSM-5, yüksek sıcaklıkta stabilitesini koruyarak yüksek etkinlik göstermiştir. Karakterizasyon analizleri, modifiye edilmiş yüzeyin güçlü Brønsted asidik bölgeleri ve gözenek yapısının difüzyon kısıtlarını azalttığını, yüksek seçicilik sağladığını ortaya koymaktadır. Daha büyük gözenek yapısı, reaktanların aktif bölgelere erişimini kolaylaştırırken, alümina desteği kok birikimini azaltarak katalizör ömrünü uzatmıştır. Sonuç olarak, zeolit bazlı katalizörlerin alümina ile stabilize edilmesi, endüstriyel kraking süreçlerinde daha uzun süreli etkinlik sağlayarak verimliliği artıran önemli bir strateji sunmaktadır [41].

2.4.1. HZSM-5 katalizörü

ZSM-5 tipi katalizörler, oksijen içeriği yüksek olan biyo-yağı C1-C10 karbon atomu içeren hafif hidrokarbonlara dönüştürme kapasitesine sahip, yüksek aktivite ve güçlü asitlik özellikleri ile dikkat çeken katalizörlerdir. Bu katalizörler arasında mezogözenekli HZSM-5, asidik ZSM-5 yapılı zeolitler içinde biyo-yağ dönüşümünde diğer katalizörlere kıyasla daha üstün performans sergilemektedir [42]. Bu katalizör, yapısında hem Lewis hem de

Brønsted asit bölgelerini barındırmakta olup, bu özellikleri sayesinde biyo-yağ dönüşüm süreçlerinde etkili bir şekilde kullanılmaktadır. HZSM-5 katalizörü, asidik yapısının yanı sıra ısıya dayanıklılığı ve izomerizasyon yeteneği ile öne çıkmaktadır. Bu özelliklerinden dolayı, biyo-yağların deoksijenasyon süreçlerinde yüksek aromatik seçicilik sağlamasıyla katalitik parçalanma reaksiyonlarında yaygın olarak tercih edilen bir katalizör olmaktadır [43]. Özellikle biyo-yağda bulunan fenoller, furanlar, ketonlar ve karboksilik asitler, HZSM-5'in güçlü Brønsted asit bölgelerinde deoksijenasyon reaksiyonlarına girerek aromatik hidrokarbonlara dönüştürülmektedir [44].

HZSM-5 katalizörleri, biyo-yağın yakıt içeriğini iyileştirme süreçlerinde önemli bir rol oynasa da aromatik ve olefin gruplarının polimerizasyonu nedeniyle yüksek miktarda kok oluşumuna neden olmaktadır. Bu polimerizasyon süreçleri, karbon birikimine yol açarak gözeneklerin tıkanmasına ve katalizörün hızlı bir şekilde deaktivasyonuna neden olur. Katalizör deaktivasyonu sırasında meydana gelen reaksiyonlar, HZSM-5 yüzeyinde bulunan asit bölgelerini etkiler ve Brønsted asiditesinin azalmasına sebep olur. Bu asidite kaybı yalnızca katalitik aktiviteyi düşürmekle kalmaz, aynı zamanda kok birikimini daha da artırarak katalizörün kullanım ömrünü kısaltır [45]. HZSM-5 katalizörünün sahip olduğu bu dezavantajlar göz önüne alındığında, biyo-yağdan biyo-yakıt üretiminde ticari alümina katalizörü (Al_2O_3) daha uygun bir alternatif olarak öne çıkmıştır. Alümina katalizörleri, biyo-yağ dönüşüm süreçlerinde daha kararlı bir yapı sunmakta ve kok oluşumu ile katalizör deaktivasyonuna yönelik daha düşük risk profiliyle tercih edilmektedir.

Değirmencioğlu ve arkadaşlarının yaptığı çalışma, metanolden olefinlere (MTO) dönüşüm reaksiyonunda toplam hafif olefin seçiciliğini artırmak amacıyla farklı asit işlemlerinin mikrogözenekli HZSM-5 katalizörü üzerindeki etkisini detaylı şekilde incelemektedir. H_3PO_4, H_2SO_4 ve HCl ile gerçekleştirilen yüzey modifikasyonları, Si/Al oranını artırarak belirli pozisyonlardaki Al atomlarının uzaklaştırılmasını sağlamış ve böylece katalizörün asidik özelliklerini ve gözenek yapısını değiştirmiştir. Özellikle fosforik asit (H_3PO_4) işlemi, silikoalüminofosfat benzeri yapıların oluşumunu teşvik ederek toplam hafif olefin seçiciliğinde önemli bir iyileşme sağlamıştır. Asit işlemi gören katalizörler, ham HZSM-5'e kıyasla daha yüksek metanol dönüşüm verimi sunmuş, H_3PO_4 ile işlem görmüş katalizör, %53 toplam hafif olefin seçiciliği ile en iyi performansı sergilemiştir, etilen ve propilen verimi açısından en etkili katalizör olarak öne çıkmıştır. Bu iyileşmeler, artırılmış mezogözeneklilik, dengelenmiş asidik bölgeler ve yüzeyde oluşan silikoalüminofosfat

benzeri yapıların varlığı ile ilişkilendirilmiştir. Ayrıca, kok oluşumu göz önünde bulundurulduğunda, asit işlemi sayesinde katalizör yüzeyinde karbon birikimi önemli ölçüde azaltılmıştır (%9,5'ten %1,3'e kadar düşmüştür) ve özellikle H_3PO_4 ile işlem görmüş katalizör düşük kok oluşumu sayesinde uzun süreli kullanım avantajı sağlamıştır. Genel olarak, toplam hafif olefin seçiciliği, ham HZSM-5'e kıyasla %33 oranında artırılmış olup, fosforik asit ile işlem görmüş katalizör hem dönüşüm verimi hem de ürün seçiciliği açısından en başarılı seçenek olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlar, HZSM-5 katalizörlerinin yüzey mühendisliği yoluyla optimize edilerek MTO reaksiyonlarında daha verimli hale getirilebileceğini göstermektedir [46].

Jong ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, hidrotermal olarak sentezlenen SAPO-18 ve Ni ile modifiye edilmiş SAPO-18 katalizörlerinin DTO (dimetil eterden olefinlere) reaksiyonundaki performansını artırmak için hidroklorik asit (HCl) ile gerçekleştirilen son işlemin etkisini incelemektedir. Post-HCl işlemi, SAPO-18'in mikrogözenek yüzey alanını genişleterek gözenek kanal girişlerini optimize etmiş, böylece reaktanların difüzyon verimliliğini artırmıştır. Belirlenen optimal işlem koşulları doğrultusunda 0.1 M HCl çözeltisiyle 3 saat süren işlem sonrası SAPO-18'in yüzey alanı 645 m^2/g, NiS-0.1-3 katalizörünün yüzey alanı ise 642 m^2/g olarak saptanmıştır, bu değişimler katalitik performansa doğrudan yansımıştır. Asidik özellikler açısından değerlendirildiğinde, Brønsted/Lewis asit oranları sırasıyla 0.96 ve 0.98 olup dengeli bir asidik yapı oluşturulmuş, daha düşük Brønsted asiditesi sayesinde kok oluşumu azaltılmış ve katalizörlerin aktivite ömrü uzamıştır. DTO performansında ise reaksiyon süresi 1,5-1,7 kat uzatılmış, bu da katalizör deaktivasyonunun geciktirildiğini göstermektedir. Hafif olefin seçiciliği %11 oranında artırılmış olup, özellikle etilen (%34,3) ve propilen (%42,6) verimi yükselmiştir, bu durum özellikle Ni içeren katalizörlerin reaksiyon verimliliğini artırmasına bağlanmıştır. NiS-0.1-3 katalizörü en yüksek etilen seçiciliğiyle öne çıkarken, azalan kok birikimi sayesinde katalizörün uzun süreli kullanım potansiyeli artırılmıştır. Sonuç olarak, SAPO-18'in hidroklorik asit ile işlem görmesi yüzey mühendisliği açısından katalitik performansı önemli ölçüde iyileştirmiş ve hem reaksiyon süresi hem de hafif olefin verimi açısından olumlu sonuçlar ortaya koymuştur. Bu çalışma, DTO reaksiyonlarında katalizörlerin yüzey özelliklerini optimize ederek reaksiyon kinetiğini iyileştirme yönünde önemli bir katkı sağlamaktadır [47].

Jia ve arkadaşlarının yaptığı çalışma, NaOH ile sentezlenen HZSM-5 zeolitlerinin, biyokütleden elde edilen biyo-yağın katalitik olarak yükseltilmesindeki etkinliğini ele almaktadır. Yapının oksijen içeriğini azaltarak aromatik hidrokarbon üretimini artırdığı ve NaOH konsantrasyonuyla asidik aktif bölgelerin optimize edildiği belirlenmiştir. NaOH@HZSM-5 katalizörü, %75 aromatik seçicilik sağlayarak geleneksel HZSM-5'e kıyasla üstün performans göstermiş, kok oluşumu azalmış ve katalizör ömrü uzamıştır [48].

Yao ve arkadaşlarının yaptığı çalışma, HZSM-5 katalizörü kullanılarak biyokütleden katalitik pirolizi analiz ederek oksijen içeriğini düşürmeyi ve enerji yoğun yakıt üretimini optimize etmeyi hedeflemektedir. HZSM-5'in eklenmesiyle kütle kaybı azalmış, maksimum piroliz sıcaklığı düşmüş ve aktivasyon enerjisi gerileyerek daha verimli bir dönüşüm sağlanmıştır. HZSM-5'in güçlü Brønsted asidik bölgeleri kok oluşumunu azaltmıştır. Sonuç olarak, HZSM-5 katalizörü biyokütle pirolizinde oksijen içeriğini düşürerek daha kararlı ve seçici ürünler elde edilmesini sağlamış ve biyoyakıt üretimi için önemli mühendislik stratejileri sunmuştur [49].

Almalki ve arkadaşlarının yaptığı çalışma, biyo-yağın nikel modifiye edilmiş HZSM-5 katalizörleri üzerinde katalitik performansını inceleyerek yenilenebilir kimyasalların üretimini teşvik etmektedir. Nikel içeren HZSM-5 katalizörleriyle gerçekleştirilen reaksiyonlarda, oksijenli ve alifatik bileşenlerin verimli dönüşümünü sağlayarak, maksimum seçicilik elde edilmesine katkı sağlamıştır [50].

2.4.2. Ticari alümina katalizörü

Mezogözenekli malzemelerden alümina, endüstriyel uygulamalarda geniş kullanım alanlarına sahiptir. Petrol, arıtma ve emisyon kontrol gibi proseslerde yaygın olarak kullanılan alümina, aynı zamanda biyo-yağdan değerli bileşiklerin elde edilmesinde büyük bir potansiyele sahiptir [51].

Alümina, biyo-yağın içerdiği yüksek miktardaki su, aldehit, keton ve asidik bileşiklere karşı gösterdiği dayanıklılığı ile dikkat çekmektedir. Bu özelliği, alüminayı katalizör olarak kullanıma uygun bir seçenek haline getirmektedir. Ayrıca yüksek Lewis asiditesinin bulunması da hidrokarbonların üretimi için gerekli bir özellik olup, seçiciliğe etki yaratması beklenmektedir.

Araştırmacılar çalışmalarında farklı katalizörleri, farklı reaksiyon koşullarında deneyerek değerli hidrokarbon üretimi üzerine çalışmalar gerçekleştirmişlerdir. Bu tez çalışmasında literatürdeki bu çalışmalara ek olarak katalizörlerin asiditeleri üzerinde değişiklikler yapılarak ile yüksek seçicilikte hidrokarbon üretimi hedeflenmiştir.

Güvenç ve arkadaşlarının yaptığı çalışma biyo-yağın biyoyakıta dönüşümünde kullanılan mikrogözenekli HZSM-5 ve mezogözenekli y-Al_2O_3 destekli Ni, Ta ve Zr katalizörlerinin performansını değerlendirerek, biyo-yağ model karışımlarının katalitik iyileştirilmesine odaklanmaktadır. Hidroksipropanol, furfural ve formik asit içeren model bileşik, etanol ile atmosferik basınç altında 400°C'de katalitik reaksiyonlara tabi tutulmuş ve katalizörlerin yüzey asiditesi, gözeneklilik özellikleri ile metal içeriği arasındaki etkileşimler detaylı bir şekilde analiz edilmiştir. Çalışmada, 10Zr@MA katalizörünün en yüksek yağ fazı seçiciliği (%17,22) ve izoparafin oranı (%80,96) ile en başarılı katalizör olduğu belirlenmiştir, bu durum Zr'nin yüzey asiditesi üzerindeki olumlu etkileri ile açıklanmıştır. 10Ta@MA katalizörü, yüksek Brønsted asiditesi sayesinde aktiflik göstermiş ancak yüksek oksijenli bileşen oranı (%80,24) nedeniyle deoksijenasyon etkinliği düşük bulunmuştur. 10Ni@MA katalizörü ise yüksek Lewis asiditesi sayesinde önemli ölçüde dönüşüm sağlamış fakat yüksek kok oluşumu (%30,5) nedeniyle hızlı deaktivasyon sergilemiştir. Gaz fazındaki CO ve CO_2 oluşumu özellikle 10Zr@MA katalizöründe en yüksek seviyede gerçekleşmiş (CO: %31,45, CO_2: %0,17), bu da katalizörün yüksek dekarbonilasyon ve dekarboksilasyon verimine sahip olduğunu göstermektedir. Sonuç olarak, mezogözenekli y-Al_2O_3 destekli çift metal içeren katalizörler, biyoyakıt üretiminde dönüşüm ve seçicilik açısından önemli avantajlar sunmaktadır ve özellikle 10Zr@MA katalizörü, yüksek izoparafin üretimi, düşük kok oluşumu ve uzun süreli aktivite koruması ile biyoyakıt üretimi için en etkili seçenek olarak belirlenmiştir. Bu bulgular, biyoyakıt üretim süreçlerinin katalitik verimliliğini artırmaya yönelik stratejilerin geliştirilmesine ışık tutmaktadır [52].

Özcan ve arkadaşlarının yaptığı çalışma, biyokütle kaynaklı biyo-yağın biyoyakıta dönüştürülmesine yönelik kullanılan aktif metallerin türü, miktarı ve uygulanma sırasının biyoyakıt seçiciliğine olan etkisini kapsamlı bir şekilde incelemektedir. Yüksek oksijen içeriği nedeniyle doğrudan yakıt olarak kullanımı sınırlı olan biyo-yağın, katalitik dönüşüm yöntemleriyle daha kararlı ve yüksek kalorifik değerli yakıtlara dönüştürülmesi hedeflenmiştir. Bu doğrultuda, mezogözenekli alümina destekli katalizörler geliştirilmiş ve Zr, Co ve W gibi metallerle modifiye edilerek biyoyakıt üretim verimliliği optimize

edilmiştir. Katalizörlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri XRD, BET, SEM/EDS, ICP-MS, TGA-DTA ve DRIFTS teknikleriyle detaylı olarak karakterize edilmiş, özellikle $CoAl_2O_4$ fazının varlığı alümina ile kobalt arasındaki etkileşimin katalitik aktiviteyi artırdığı gösterilmiştir. Aktivite testleri sonucunda, birlikte emdirme yöntemiyle sentezlenen 5Co-10Zr@MA katalizörü, %95 biyo-yağ dönüşümü ve %93 izo-parafin seçiciliği ile en yüksek verimi sağlamıştır. Deney sonucuna göre gaz fazında CO ve CO_2 gibi deoksijenasyon ürünleri, sıvı fazda yüksek oranlarda izo-parafinler ve katı fazda ise katalizör yüzeyinde belirli seviyelerde karbon birikimi gözlemlenmiştir. TG ve DTA analizleri, en düşük karbon birikiminin 5Co-10Zr@MA katalizöründe (%2,8) meydana geldiğini ortaya koyarken, tungsten içeren katalizörlerde daha yüksek kok oluşumu gözlemlenmiştir. Katalizörün yeniden kullanım testleri, aktivitesini 3 saat boyunca koruyabildiğini, ancak uzun süreli verimlilik için karbon birikiminin kontrol altına alınması gerektiğini göstermektedir. Sonuç olarak, mezogözenekli alümina destekli çift metal içeren katalizörlerin biyoyakıt üretiminde yüksek dönüşüm ve seçicilik sağladığı belirlenmiş, bu çalışma biyoyakıt üretim süreçlerinin verimliliğini artırmaya yönelik önemli yüzey modifikasyonu stratejileri sunmaktadır [53].

Peng ve arkadaşlarının yaptıkları çalışma, C5 hidrokarbonlarının katalitik pirolizinde hafif olefin üretimini artırırken metan oluşumunu en aza indirmek için zeolit türleri ve destek malzemelerinin etkisini incelemektedir. HZSM-5 kullanılarak hafif olefin seçiciliği yükseltilmiştir. Çalışma ayrıca, Al_2O_3 destekli zeolitlerin hidrokarbon difüzyonunu iyileştirerek katalitik performansı artırdığını ve gözenek yapısının kok oluşumunu azalttığını ortaya koymaktadır. Sonuçlar, hafif olefin üretimini maksimize etmek ve hidrokarbon dönüşüm süreçlerinde seçiciliği artırmak için önemli bir yüzey mühendisliği yaklaşımı sunmaktadır [54].

Park ve arkadaşlarının yaptığı çalışma, atık plastiklerden elde edilen piroliz yağının katalitik kraking yöntemiyle yükseltilmesini ve ağır klorlu fraksiyonların alümina destekli tungsten oksit katalizörleriyle giderilmesini ele almaktadır. %12,5 WO_x/Al_2O_3 katalizörü, en iyi performansı sergilemiş, ayarlanabilir asidik özellikleri sayesinde ağır hidrokarbonların kontrollü dönüşümünü sağlamıştır. 550°C'de kalsine edilen katalizör, kok giderimi sonrası stabilitesini koruyarak tekrar kullanılabilirliğini kanıtlamış ve yüzey modifikasyonu ile katalitik performansın artırılabileceğini ortaya koymuştur [55].

3. DENEYSEL METOT

Yüksek lisans tez çalışması kapsamında, biyo-yağdan değerli bileşiklerin eldesini sağlamak amacıyla seçilen ticari katalizörler olan HZSM-5 ve Al_2O_3 üzerinde asitle muamele işlemi gerçekleştirilmiştir. Reaktan dönüşümünün artırılması ve yüksek ürün seçiciliği elde edilmesi için H_3BO_3 (borik asit) ve H_3PO_4 (fosforik asit) tercih edilmiştir. Her iki asitin molariteleri 1 molar olarak belirlenmiş ve katalizörlere muamele edilmiştir.

Deneysel çalışmaların başlangıç aşamasında, kullanılacak eş reaktanın belirlenmesi için kapsamlı bir araştırma yapılmıştır. Bu süreçte, HZSM-5 katalizörü ile etanol ve metanolün eş reaktan olarak kullanıldığı deneyler gerçekleştirilmiştir.

Hazırlanan katalizörlerin fiziksel ve yapısal özelliklerinin analiz edilmesi amacıyla çeşitli karakterizasyon yöntemleri uygulanmıştır. Bu yöntemler arasında, N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon analizi, X-ışını Kırınım Deseni (XRD) analizi, Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) görüntüleme, Piridin adsorplanmış FTIR (DRIFTS) ve Endüktif Plazma Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES) analizleri yer almıştır. Bu çalışmalarda, katalizörlerin özelliklerinin optimize edilmesi ve biyo-yağ dönüşüm süreçlerinde verimliliğin artırılması amaçlanmıştır.

3.1. Katalizörlerin Asitle Muamele Edilmesi

Fosforik asit (H_3PO_4) ve borik asit (H_3BO_3), her biri 1 molar konsantrasyonda hazırlanarak ticari HZSM-5 ve Al_2O_3 katalizörleri üzerinde asitleme işlemi uygulanmıştır. Bu işlem, katalizörlerin Brønsted ve Lewis asit bölgelerinin yoğunluğunun artırılması suretiyle reaktan dönüşümü ve ürün seçiciliğinin iyileştirilmesine yönelik optimize edilmiş asidik özellikler elde etmeyi hedeflemiştir.

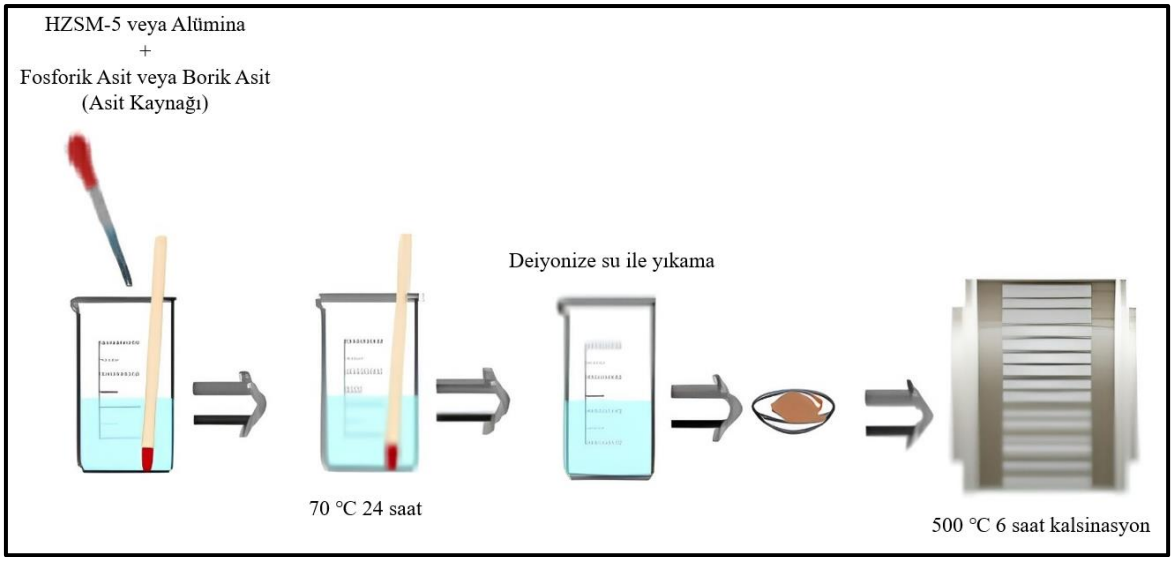
Sentez aşamaları ve bu süreçte kullanılan kimyasallar, yüksek lisans tez çalışmasının temel teknik detaylarını oluşturmuş olup, katalizörlerin optimizasyonunu ve biyo-yağ dönüşüm süreçlerindeki performansını geliştirmek için uygulanmıştır.

Sentez aşamalarından kullanılan kimyasallar;

- Ticari HZSM-5 (SiO_2/Al_2O_3: 11,5, Zeolyst, CAS Numarası: 1318-02-1)
- Ticari Alümina (Al_2O_3, Merck, CAS Numarası: 1344-28-1)
- Borik Asit (H_3BO_3, Eti Maden, CAS Numarası: 10043-35-3)
- Fosforik Asit (H_3PO_4, Merck, CAS Numarası: 7664-38-2)
- Deiyonize Su

Sentez basamakları;

1. Gram malzeme başına 25 mL asit çözeltisi hazırlanır.
2. Bir beherde asit miktarı, istenen molarite oranlarına (1 M) ayarlanır.
3. Asit çözeltisi, HZSM-5 veya Al_2O_3 'e damla damla ilave edilir.
4. Elde edilen çözelti 24 saat boyunca 70°C'de yağ banyosunda karıştırılır.
5. 24 saat sonunda elde edilen ürün saf su ile yıkanır.
6. Son olarak elde edilen çamurumsu ürün, etüvde 100 °C'de 24 saat kurutulur ve 500 °C'de kuru hava altında 10 °C/dk'lık bir hızda 6 saat boyunca kalsine edilir.



Şekil 3.1. Asitleme işleminin örnek gösterimi

3.2. Karakterizasyon Çalışmaları

Yüksek lisans tez çalışması kapsamında, borik asit ve fosforik asit ile muamele edilmiş HZSM-5 ve alümina katalizörleri başarıyla sentezlenmiştir. Bu katalizörlerin fiziksel ve

kimyasal özelliklerini değerlendirmek amacıyla kapsamlı karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Reaksiyon öncesinde, katalizörlerin yapısal ve yüzey özelliklerini analiz etmek için çeşitli teknikler uygulanmıştır. Bu süreçte X-ışınları kırınım desenlerinin ve kristal yapılarının belirlenebilmesi için, X-ışını kırınım deseni (XRD), yüzey alanı, gözeneklilik ve gözenek boyut dağılımının belirlenebilmesi için N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon analizi (BET), katalizör yüzeylerinin morfolojik yapılarının tespiti için Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM), katalizörlerin asidite türlerinin belirlenebilmesi için Piridin adsorplanmış FTIR (DRIFTS) analizleri ve katalizörlerin metal içeriklerinin belirlenebilmesi için ise Endüktif Plazma Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES) kullanılarak katalizörlerin detaylı yapısal özellikleri ortaya konulmuştur. Reaksiyon sonrasında ise katalizörlerde meydana gelen karbon birikimlerinin belirlenebilmesi adına termogravimetrik analiz (TGA) gerçekleştirilmiştir. Yapılan karakterizasyon çalışmalarının bir özeti çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Katalizörlere uygulanan karakterizasyon çalışmaları

Analiz Adı	Kullanım Gerekçesi	Reaksiyon Öncesi	Reaksiyon Sonrası
N_2 Adsorbsiyon/Desorpsiyon Analizi (BET Analizi)	Katalizörün yüzey alanının, gözenek çap dağılımının ve gözenek hacminin belirlenmesi	+	
X- Işını Kırınım Difraktometresi (XRD)	Katalizörün kristal yapısının belirlenmesi	+	
Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	Katalizörün yüzey morfolojisinin belirlenmesi	+	
Piridin Adsorplanmış FTIR Analizi	Katalizörün yüzey asidi çeşitlerinin belirlenmesi	+	
Endüktif Plazma Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES)	Katalizörün metal türlerini ve bunların ağırlık yüzdesinin belirlenmesi	+	
Termogravimetrik Analiz (TGA)	Reaksiyon sonrası katalizör yüzeyinde biriken karbon miktarının belirlenmesi		+

Karakterizasyon çalışmaları sonucunda elde edilen bütün veriler ve sonuçlar "Sonuçlar ve Değerlendirmeler" bölümünde yorumlanmıştır.

3.2.1. X-ışını kırınım deseni (XRD)

X-ışını kırınım analizi, sentezlenen malzemenin kristal yapısı ve kristal boyutları hakkında kapsamlı bilgi sağlayan temel bir karakterizasyon yöntemidir. Bu yöntemde, numuneye belirli dalga boyuna sahip X-ışınları gönderilmekte ve numunenin özgü kristal örgü düzlemleri ile belirli bir θ açısı oluşturarak geri yansımaları ölçülmektedir. Yansıma açısı (θ) ile kristal örgü düzlemleri arasındaki mesafe (d) arasındaki ilişki, Bragg yasası Eşitlik 3.1 ile ifade edilir:

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (3.1)$$

Burada;

- n: Kullanılan cihazların ve numunenin yapısına bağlı sabit; XRD desenlerinin yorumlanması sırasında genellikle 1 olarak kabul edilmiştir,
- λ: X-ışınının dalga boyu (metre cinsinden),
- d: Kristal örgü düzlemleri arasındaki mesafe (metre cinsinden),
- θ: Yansıma açısı (derece cinsinden) olarak tanımlanır.

Elde edilen XRD verilerinde, her kristaldeki d değeri, 2θ açısında görülen piklerin konumları üzerinden belirlenmektedir. Tez çalışması kapsamında sentezlenen numunelerin XRD analizleri, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarı'nda bulunan Rigaku Ultima-IV difraktometre kullanılarak, 5° ile 90° aralığında ve dakikada 5° tarama hızıyla gerçekleştirilmiştir.

3.2.2. N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon analizi

Katalizörlerin gözenek yapısı, hacmi, boyutu ve çap dağılımını değerlendirmek için N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon analizi uygulanmıştır. Numuneler, vakum altında 77 K'de azot akışına tabi tutulmuş ve gözenekli yapıdaki malzemeler yüksek basınçlarda azotu adsorbe edip basınç düşürüldüğünde desorbe etmiştir. Yapılan hesaplamaların kullanıldığı teorem olan Brunauer, Emmett ve Teller'ın baş harfleri olan BET, yönteme adını vermektedir. Bu analiz, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarı'ndaki Quantochrome Autosorp

6 Fiziksel Adsorpsiyon Cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Analizden önce, numuneler 2 saat boyunca 120°C sıcaklıkta degaz işlemi ile hazırlanmıştır.

3.2.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

SEM analizi, katalizör yüzeyinin topografyasını incelemek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Görüntü alınmadan önce, numunelerin iletkenlik kazanması ve elektronlarla etkileşim sağlaması amacıyla Au/Pd kaplama uygulanmıştır. Görüntüleme, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarı'nda bulunan QUANTA 400F Field Emission Yüksek Çözünürlüklü Taramalı Elektron Mikroskobu kullanılarak 5000, 20000 ve 25000 büyütme oranlarında yapılmıştır.

3.2.4. Piridin adsorplanmış FTIR (DRIFTS) analizleri

Hazırlanan katalizörlerin yüzey asit özelliklerini detaylı biçimde değerlendirebilmek amacıyla piridin adsorpsiyonu uygulanmış numunelerin Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopi (FTIR) analizi gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda, aynı malzeme kullanılarak, piridin içeren ve içermeyen olmak üzere iki ayrı örnek hazırlanmış; her iki örnek de ayrı etüvlerde, 40°C sıcaklıkta 2 saat kurutulmuştur. Ölçüm aşamasında, öncelikle piridin içermeyen numunenin spektrumu temel (background) sinyal olarak elde edilmiş, ardından piridin ilave edilmiş numunenin spektrumu ile bu temel spektrum arasındaki fark analiz edilerek, katalizör yüzeyinde bulunan Lewis ve Brønsted asit bölgelerine ait karakteristik pikler tespit edilmiştir. FTIR ölçümleri, Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde yer alan JASCO FT/IR-4700 model cihaz kullanılarak yapılmıştır.

3.2.5. Termogravimetrik analiz (TGA)

Termogravimetrik analiz, reaksiyon sonrası katalizörde meydana gelen kok oluşumunu ve kütle kaybını tespit etmek amacıyla uygulanmıştır. Bu analiz, 10°C/dakika ısıtma hızında ve 25-900°C sıcaklık aralığında kuru hava atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Yıldırım Beyazıt Üniversitesi'ndeki HITACHI STA 7300 cihazı bu analiz için kullanılmıştır.

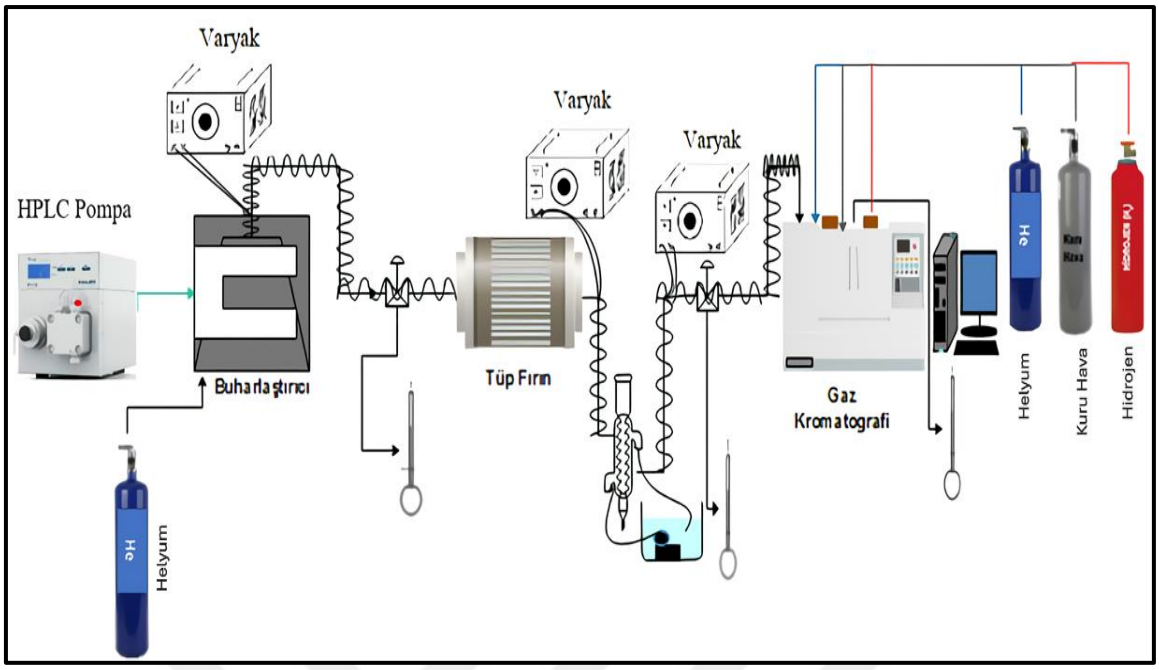
3.2.6. Endüktif plazma optik emisyon spektrometresi (ICP-OES)

Bu analiz, numunedeki metal türlerini ve bunların ağırlık yüzdesini belirlemeye yönelik gerçekleştirilmektedir. Elementel bileşimin hassas bir şekilde belirlenmesi amacıyla, analizler Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarı'nda bulunan Perkin Elmer Optima 4300DV cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Cihaz, indüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektrometresi (ICP-OES) yöntemiyle elementlerin nicel analizi yapılmasına olanak tanımaktadır. Yüksek çözünürlüklü dedektörleri sayesinde metallerin türlerini ve konsantrasyonlarını güvenilir şekilde belirleyerek katalizör bileşiminin detaylı karakterizasyonunu sağlamaktadır.

3.3. Biyo-yağdan Değerli Bileşiklerin Katalitik Eldesi

Yüksek lisans tez çalışması kapsamında, kullanılan HZSM-5 ve alümina katalizörlerinin katalitik aktivite testleri, sürekli akış dolgulu kolon reaktör sisteminde gerçekleştirilmiştir. Bu reaksiyon sistemi, Gazi Üniversitesi Mühendislik Fakültesi'nin Kimyasal Reaksiyon Mühendisliği Laboratuvarlarında yer almakta olup, biyo-yağdan değerli hidrokarbon üretimine yönelik katalitik parçalanma deneylerini kapsamaktadır. Prosesin şematik gösterimi Şekil 3.2'de sunulmuştur.

Deney düzeneğinde, sıvı model bileşenin sisteme girişini sağlamak için HPLC pompası kullanılmıştır. Pompa tarafından gönderilen sıvı reaktanların gaz fazına geçişi buharlaştırıcı ile gerçekleştirilmiştir. Buharlaştırılmış reaktanların sistem boyunca taşınabilmesi için helyum gazı kullanılmış ve yoğuşmayı önlemek amacıyla tüm hatlar varyaklara bağlı ısıtıcı bantlar ile ısıtılmıştır. Sistemdeki basınç takibi basınç göstergesi ile sağlanmış, reaksiyon sıcaklığı ise tüp fırın yardımıyla kontrol edilmiştir. Reaksiyondan çıkan sıvı ürünlerin toplanması için geri soğutucu kullanılmış ve gaz ile sıvı ürünlerin analizleri gaz kromatografi cihazı (GC) ile yapılmıştır. Gaz kromatografi analizleri için helyum, kuru hava ve hidrojen gazları kullanılmıştır. Hidrokarbonların analizinde Agilent 6890A marka gaz kromatografi cihazı tercih edilmiştir. Cihaz, alev iyonlaşmalı (GC-FID) ve termal iletkenlik (GC-TCD) dedektörleri ile donatılmıştır. Ayrıca, Agilent marka kapiler HP PIONA ve Propack-Q dolgulu kolonlar gaz kromatografi sisteminin bir parçası olarak kullanılmıştır.



Şekil 3.2. Deney sisteminin şematik gösterimi

Deney öncesinde, reaksiyon sonucu elde edilen ürünlerin kromatogramda yer alan piklerinin doğru bir şekilde belirlenmesi amacıyla kapsamlı bir kalibrasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Biyo-yağdan hidrokarbon üretimi sürecinde ortaya çıkan gaz fazı ürünleri (karbon monoksit-CO, karbon dioksit-CO_2, metan-CH_4, etilen-C_2H_4, etan-C_2H_6, propen-C_3H_6, propan-C_3H_8, büten-C_4H_8, bütan-C_4H_{10}) ve su fazındaki reaktantlar (etanol, furfural, formik asit, hidroksipropanon) için kalibrasyon işlemi yapılmıştır. Bu işlemler sırasında, Propack-Q dolgulu kolon ve TCD dedektörü kullanılmış olup, tüm bileşenler yüksek saflıkta seçilmiştir.

Buna ek olarak, yağ fazı ürünlerinin parafin, izoparafin, olefin, nafta ve aromatik gruplarını içeren bileşenlerinin kalibrasyonu, FID dedektörü ve özel olarak hazırlanmış PIONA kolon kalibrasyon sıvısı ile gerçekleştirilmiştir. Her bir bileşen için reaktantın kalibrasyon faktörü (β) hesaplanmıştır. Kalibrasyon faktörü (β), reaksiyonda ana ürün olan etilenin (C_2H_4) alanı temel alınarak diğer ürünlerin akış hızlarını hesaplamada kullanılan bir düzeltme faktörünü temsil etmektedir. Hesaplamalarda, βC_2H_4=1,0 olarak kabul edilmiştir. Ürünlerin ve reaktantların kalibrasyon sabiti değerleri ile alıkonma sürelerine ilişkin veriler, Çizelge 3.2'de sunulmuştur.

Çizelge 3.2. Kalibrasyon (β) faktörünün gaz fazı ürünlerdeki dağılımı

Gaz Fazı Ürünleri	Alıkonma Süreleri (dk)	Kalibrasyon Faktörü (β)
CO	1,2	1,20
CO_2	2,9	0,93
CH_4	1,5	0,21
C_2H_4	5,4	1,00
C_2H_6	6,9	0,93
C_3H_6	8,7	0,73
C_3H_8	12,8	0,60
C_4H_8	21,3	0,62
C_4H_{10}	17,2	0,66

Gaz kromatografisi (GC) analizlerinde, fırın sıcaklık programı dikkatlice ayarlanmıştır. İlk olarak, fırın sıcaklığı 38°C'den başlayarak, 15°C/dakika sıcaklık artış hızıyla 110°C'ye kadar çıkarılmıştır. Bu sıcaklıkta program, 38°C'de 5 dakika bekledikten sonra, 110°C'ye ulaştığında 12 dakika süreyle sabit kalacak şekilde düzenlenmiştir. Toplam analiz süresi 22,8 dakika olarak belirlenmiştir.

Reaksiyona girmeyen reaktantların analizi yapılırken benzer bir sıcaklık prosedürü uygulanmış ve fırın sıcaklığı 110°C'ye 15°C/dakika hızında yükseltilmiştir. Daha sonra, 110°C'den 25°C/dakika sıcaklık artış hızıyla 250°C'ye ulaşılmıştır. Bu düzenleme, reaktantların detaylı analizi için gerekli olan hassasiyetin sağlanmasını amaçlamaktadır.

Reaktanların GC'deki alıkonma süreleri ve kalibrasyon faktörlerine ilişkin veriler, Çizelge 3.3'te sunulmaktadır.

Çizelge 3.3. Reaktanların alıkonma süreleri ve kalibrasyon faktörleri

Reaktanlar	Alıkonma Süresi (dk)	Kalibrasyon Faktörü (β)
Etanol, C_2H_6O	20,7	0,89
Formik Asit, CH_2O_2	23,2	0,76
Hidroksipropanon, $C_3H_6O_2$	25,5	1,19
Furfural, $C_5H_4O_2$	30,6	1,00

Biyo-yağdan değerli bileşiklerin eldesi sırasında kullanılan katalizörün ve reaksiyon deneyleri sisteminin hazırlanması aşağıdaki gibidir.

1. Katalizörlerin toz formu 5 dakika boyunca 100 bar basınç altında pellet haline gelmesi için sıkıştırma işlemine tabii tutulur.
2. Pellet formuna getirilen katalizörden 0,5 g alınır ve cam reaktörün ortasına yerleştirilir. Bu yerleştirme işlemi için, reaktörün ortasında katalizörü sabitlemek amacıyla giriş ve çıkış kısmına olmak üzere cam pamuğu eklenir ve sabitlenir. Ardından hazırlanan reaktör tüp fırına alınır.
3. Çizelge 3.4'te verilen oranlarda hazırlanan biyo-yağı temsil eden model bileşikte aldehit olarak furfural, keton olarak hidroksipropanon, asit olarak formik asit eş reaktan olarak etanol seçilip sistemde reaksiyona girmesi için HPLC pompayla sisteme basılabilmesi amacıyla mezüre hazırlanır.

Çizelge 3.4. Model bileşiğin besleme içerik oranları

	Etanol	Formik Asit	HPO	Furfural
Besleme İçeriği (Hacimce, ml)	70	13	7	10
Besleme İçeriği (Molce)	68	19	6	7

4. Deneysel süreçte, HPLC pompası 0,25 ml/dk akış hızına ayarlanarak sıvı reaktanların kontrollü şekilde sisteme beslenmesi sağlanmıştır. Taşıyıcı gaz olarak helyum (He) kullanılmış ve akış hızı 60 ml/dk olarak belirlenmiştir.
5. Sisteme verilen sıvı reaktanların gaz fazına geçişini kolaylaştırmak amacıyla buharlaştırıcının sıcaklığı 200°C'ye ayarlanmıştır. Gaz fazındaki reaktanların yoğuşmasını önlemek ve sistem boyunca stabil taşınımını sağlamak için tüm reaktör hatları varyaklar ve ısıtıcı bantlar yardımıyla 200°C'ye kadar ısıtılmıştır.
6. Katalitik parçalanma reaksiyonunun gerçekleşeceği tüp reaktör, hedeflenen reaksiyon sıcaklığına uygun şekilde ayarlanmıştır. Reaksiyon sonrasında elde edilen sıvı biyo-yağın toplanabilmesi için reaktör çıkışına bir geri soğutucu yerleştirilmiş ve bu soğutucu, dalgıç pompa ile buz banyosundaki soğuk su sirkülasyonu sağlanarak etkinleştirilmiştir.

Ürünler su ve yağ fazlarında toplandığı için geri soğutucunun alt kısmına bir ayırma hunisi konumlandırılarak fazların ayrıştırılması sağlanmıştır.

7. Gaz kromatografi cihazının analize hazırlanması kapsamında fırın sıcaklığı başlangıçta 38°C'ye ayarlanmış ve 5°C/dakika sıcaklık artışıyla 110°C'ye çıkarılmıştır. Termal iletkenlik dedektörünün sıcaklığı ise 250°C olarak belirlenmiştir. Deney boyunca (3 saat) reaksiyondan çıkan gaz ürünler, gaz kromatografi cihazı kullanılarak analiz edilmiştir.
8. Deney tamamlandıktan sonra toplanan sıvı ürünler (yağ ve su fazı), gaz kromatografi cihazına enjekte edilerek PIONA ve Propack-Q kolonları üzerinden geçirilmiş ve detaylı bileşen analizi gerçekleştirilmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Yüksek lisans tez çalışması, biyo-yağdan katalitik parçalanma reaksiyonları yoluyla değerli hidrokarbonların eldesini sağlamak üzere katalizörlerin geliştirilmesini ve bu katalizörlerin performans değerlendirmesini amaçlamaktadır. Çalışma kapsamında, katalitik aktivitenin iyileştirilmesi için H_3BO_3 (borik asit) ve H_3PO_4 (fosforik asit) ile modifiye edilmiş HZSM-5 ve Al_2O_3 katalizörleri sentezlenmiştir.

Deneysel sistemin güvenilirliğini test etmek ve elde edilen verileri literatürdeki çalışmalarla karşılaştırmak amacıyla, başlangıçta ticari HZSM-5 katalizörü kullanılarak ön testler gerçekleştirilmiştir. Bu süreç, sistemin doğruluğunu sağlamak ve parametrelerin uygunluğunu değerlendirmek için kritik bir adım olmuştur. Ardından, tez kapsamında geliştirilen katalizörlerin aktivite testleri yapılmış ve performansları detaylı şekilde incelenmiştir.

Çalışma sonucunda sentezlenen katalizörlerin fizikokimyasal özellikleri, karakterizasyon analizleri ile belirlenmiş ve katalitik parçalanma reaksiyonlarında gösterdikleri etkinlik değerlendirilmiştir. Bu bölümde, geliştirilen katalizörlerin yapısal analizleri ve reaksiyon süreçlerindeki dönüşüm verileri sunularak, katalizörlerin biyo-yağ dönüşümünde sağladıkları avantajlar tartışılmaktadır.

4.1. Katalizörlerin Reaksiyon Öncesi Karakterizasyon Sonuçları

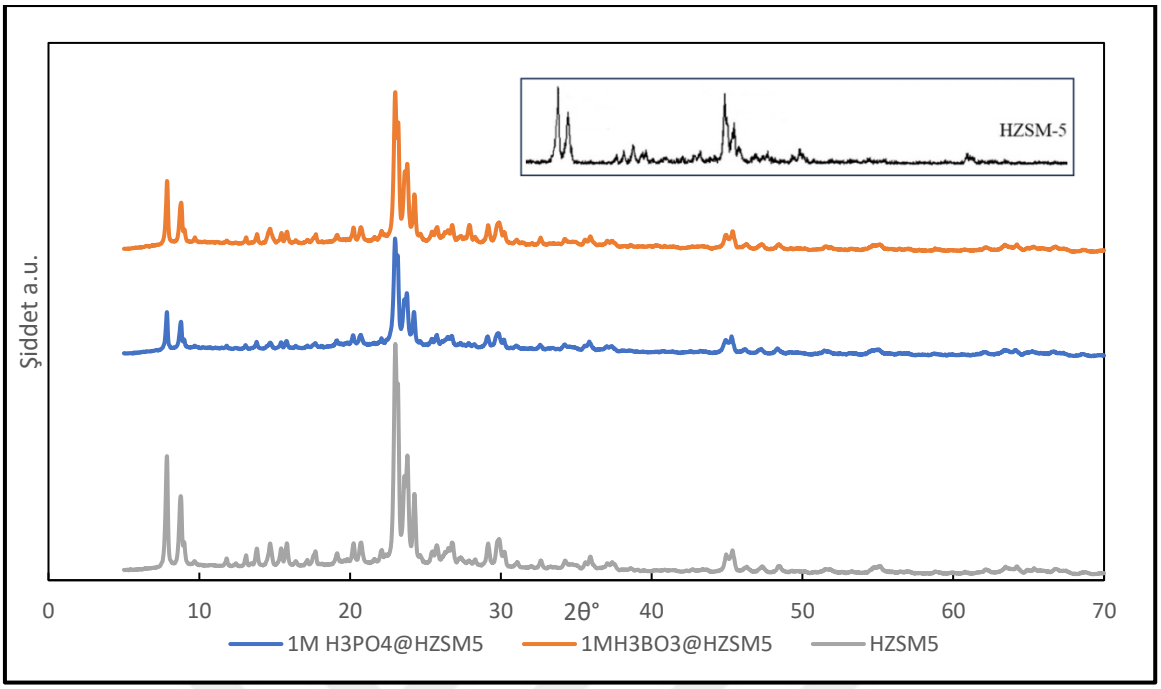
Yüksek lisans tezi kapsamında, borik asit (H_3BO_3) ve fosforik asit (H_3PO_4) ile modifikasyonu neticesinde HZSM-5 ve Al_2O_3 katalizörlerinin biyo-yağ dönüşüm reaksiyonları incelenmiştir. Modifiye edilen katalizörlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirlemek amacıyla kapsamlı karakterizasyon analizleri uygulanmıştır.

Karakterizasyon süreçleri, katalizörlerin gözenek yapıları, yüzey alanları, asidik bölgeleri ve kristal yapılarını değerlendirmek üzere çeşitli teknikler kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar, katalizörlerin biyo-yağ dönüşümünde gösterdiği performansın yorumlanmasına katkı sağlamaktadır. Bu bölümde, her karakterizasyon yöntemi ayrı başlıklar altında detaylı şekilde ele alınarak katalizörlerin reaksiyon öncesi yapısal özellikleri açıklanmıştır.

4.1.1. HZSM-5 katalizörüne ait reaksiyon öncesi karakterizasyon sonuçları

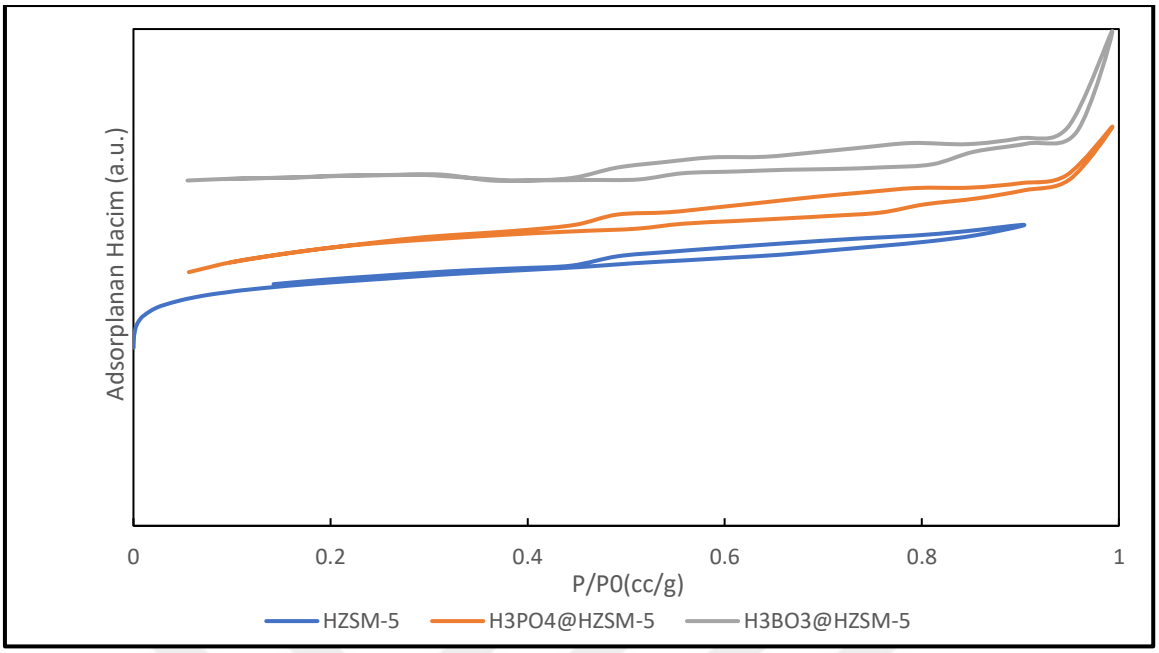
Bu bölümde, ticari HZSM-5 katalizörünün fosforik ve borik asitle muamele edilmesiyle elde edilen yapısal değişimler ve katalizörlere ait reaksiyon öncesi karakterizasyon sonuçları detaylı olarak sunulmaktadır. Gerçekleştirilen karakterizasyon analizleri kapsamında X-ışını Kırınım Deseni (XRD) ile kristal yapılar belirlenmiş, N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon analizi (BET) ile yüzey alanı ve gözenek dağılımı incelenmiş, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile morfolojik yapılar değerlendirilmiş, ICP- OES analizi ile içeriğinin Si ve Al oranları tespit edilmiş, Piridin adsorplanmış FTIR (DRIFTS) analizi ile Lewis ve Brønsted asidite bölgeleri belirlenmiştir. Bu karakterizasyon teknikleri kullanılarak, asitle muamele edilen katalizörlerin yüzey asiditesi, gözenek yapıları ve kimyasal bileşimlerindeki değişimler detaylı olarak incelenmiş ve katalizörlerin hidrokarbon üretim süreçlerindeki etkileri değerlendirilmiştir.

Şekil 4.1'de HZSM-5 katalizörünün asitle muamele edilen çeşitlerine ait X-ışını kırınım desenleri şekilde sunulmuş olup literatürdeki PDF#44-0003 kodlu saf HZSM-5 eğrisindeki piklerle eşleşmektedir. HZSM-5 katalizörünün asitle muamele işlemlerinin pik şiddetlerinde belirgin bir azalmaya neden olduğu gözlemlenmiştir. XRD pik şiddetindeki azalma, kristal yapıda meydana gelen değişimleri ve asitleme işleminin etkilerini doğrudan yansıtmaktadır. Asidik muamele, dealüminasyon mekanizmasını tetikleyerek yapısal bozulmalara neden olmuş ve bu süreç kristallik derecesinde azalmaya yol açmıştır. Bunun sonucunda, özellikle karakteristik Si(Al)-O yapılarına ait kırınım piklerinin şiddeti düşerek kristalin düzenliliğinin zayıfladığı gözlemlenmiştir. Bu durum ICP-OES ve DRIFTS analizleri ile de desteklenmektedir. Ayrıca, tüm HZSM-5 katalizörleri literatüre uygun karakteristik pikler sergilemiş olup, kristal yapılarının ticari HZSM-5 katalizörü ile büyük ölçüde benzerlik gösterdiği tespit edilmiştir.

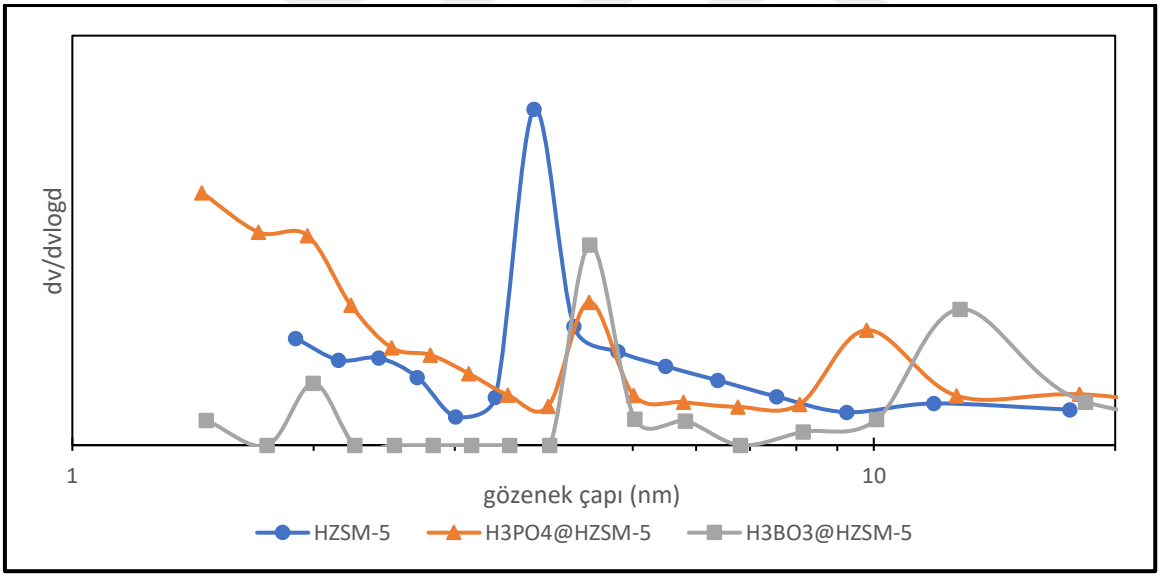


Şekil 4.1. HZSM-5 katalizörünün XRD grafiği [56]

Fosforik ve borik asit ile muamele edilen HZSM-5 katalizörlerinin N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve ortalama gözenek çap dağılımı Şekil 4.2'de ve Şekil 4.3'te sunulmaktadır. IUPAC sınıflandırmasına göre, bu katalizörler mezogözenekli yapıdadır. N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izoterminde gözlemlenen histerisis oluşum tipinin H4 olarak tespit edildiği, katalizörlerin Tip-IV izotermleri ile uyumlu olduğunu ve mezogözenekli yapı sergilediğini doğrulamaktadır. Histeresis olgusu, sentezlenen katalizörlerin heterojen bir gözenek yapısına sahip olduğunu göstermektedir. Ayrıca, katalizörlerin fiziksel özellikleri Çizelge 4.1'de detaylandırılmış olup, HZSM-5'in 56 m^2/g yüzey alanına, 0,14 cm^3/g ortalama gözenek hacmine ve 3,7 nm ortalama gözenek çapına sahip olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.2. HZSM-5 katalizörlerinin izotermi

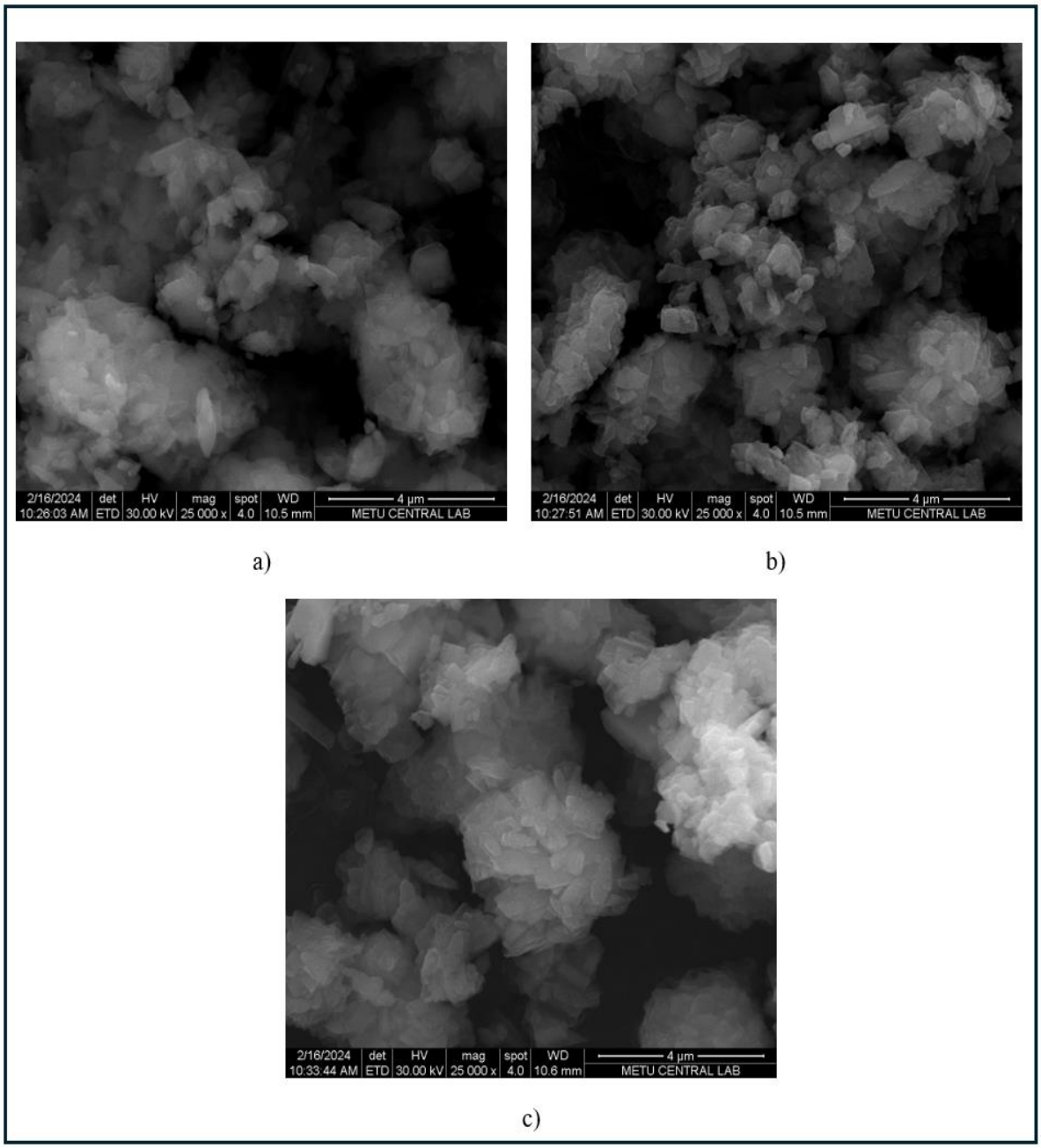


Şekil 4.3. HZSM-5 katalizörlerinin gözenek çap dağılımı

Çizelge 4.1. HZSM-5 katalizörlerinin ortalama gözenek hacmi ve çap dağılımları

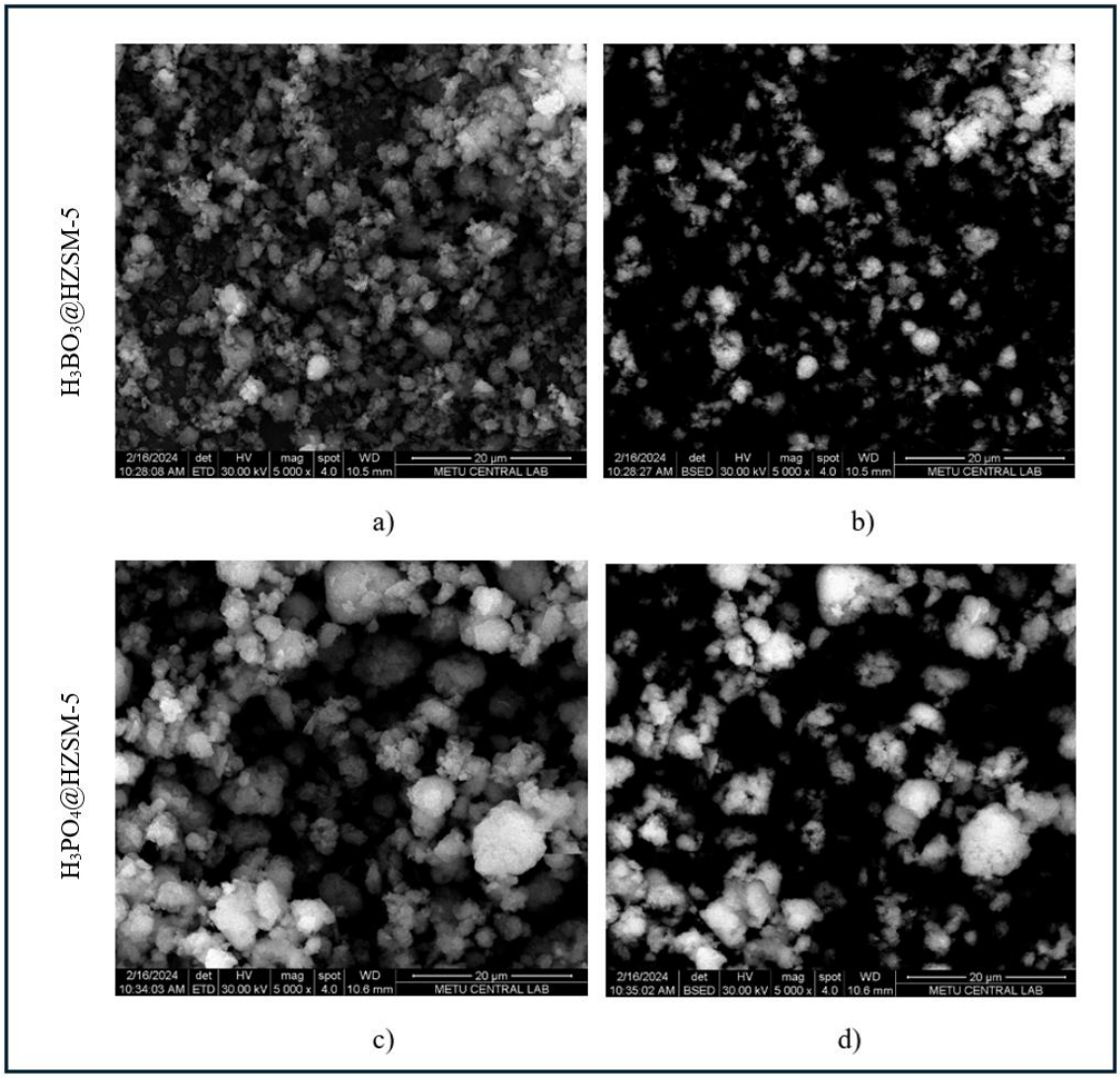
Katalizör	Yüzey Alanı (m^2/g)	Ortalama Gözenek Hacmi (cm^3/g)	Ortalama Gözenek Çapı (nm)
HZSM-5	56	0,14	3,70
H_3BO_3@HZSM-5	169	0,10	3,40
H_3PO_4@HZSM-5	380	0,12	1,45

HZSM-5 katalizörlerine ait 25000 büyütmedeki SEM görüntüleri Şekil 4.4'te incelendiğinde, saf ve asit muamelesi uygulanmış HZSM-5 katalizörlerinin yüzey morfolojisini detaylandırmaktadır. Saf HZSM-5'in kristal yapısında düzenli dikdörtgen şekillerin varlığı gözlemlenmiş, bu yapı yüksek kristal bütünlüğe sahip olduğunu göstermektedir. Fosforik asitle muamele sonrası, öbekleşmeler gözlemlenmiş olup fosforik asitin HZSM-5 yapısını değiştirdiği anlaşılmıştır.



Şekil 4.4. a) HZSM-5'e ait SEM görüntüsü b) H_3BO_3@HZSM-5'e ait SEM görüntüsü c) H_3PO_4@HZSM-5'e ait SEM görüntüsü

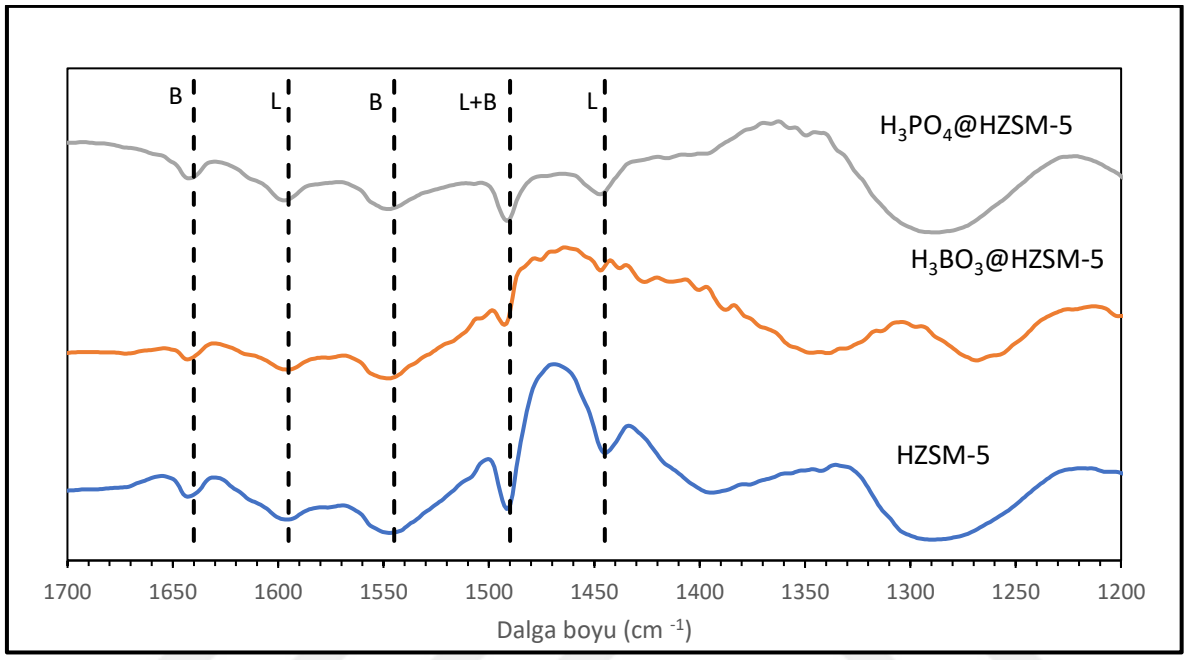
Katalizörlerin 5000 büyütmede SEM ve backscattering görüntüleri incelendiğinde Şekil 4.5'te görüleceği üzere parlamalar yapılarında borik ve fosforik asitlerin varlığına işaret etmektedir.



Şekil 4.5. 5000 büyütmede H_3BO_3@HZSM-5 malzemesinin a) SEM b) backscattering, H_3PO_4@HZSM-5 malzemesinin c) SEM d) backscattering görüntüleri

Piridin adsorplanmış FTIR analizi, HZSM-5, H_3PO_4 ile muamele edilmiş HZSM-5 ve H_3BO_3 ile muamele edilmiş HZSM-5 katalizörlerinin asidik özelliklerini belirlemek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Bu analiz, katalizörlerin Brønsted ve Lewis asidite bölgelerini tanımlayarak aktif yüzey özelliklerinin değerlendirilmesine olanak sağlamaktadır. Şekil 4.6'da sunulan FTIR spektrumları incelendiğinde, katalizörlerin literatür ile uyumlu asidite sergilediği tespit edilmiştir. Brønsted asiditesi karakteristik olarak 1540 ve 1640 cm^{-1}, Lewis asiditesi ise 1440 ve 1590 dalga boylarında pik vermektedir. Ayrıca, 1490 cm^{-1} dalga

boyunda hem Lewis hem de Brønsted asiditesi gözlemlenmektedir. Asidik muamelelerin etkileri ayrı ayrı incelendiğinde, asit eklenmesiyle birlikte pik şiddetinde belirgin bir azalma olduğu gözlemlenmiş ve bu durum dealüminasyon mekanizması ile açıklanıp ICP-OES sonuçlarıyla da desteklenmektedir.



Şekil 4.6. HZSM-5 katalizörlerine ait piridin adsorplanmış FTIR analizine ait asidite pikleri

Çizelge 4.2'de görülen piridin adsorplanmış FTIR analiz sonuçlarına göre, borik asit muamelesi hem Brønsted asidite sitelerini (BAS) hem de Lewis asidite sitelerini (LAS) azaltmış olup, oranlandığında katalizör üzerindeki baskın asiditenin Brønsted asiditesi haline geldiği tespit edilmiştir. Fosforik asit muamelesi ise dealüminasyona bağlı olarak Lewis asidite bölgelerinin baskınlığını azaltarak Brønsted asidite sitelerinin daha belirgin hale gelmesini sağlamıştır. Sentezlenen katalizörlerin asidik özelliklerinin literatür ile uyumlu olduğu doğrulanmış olup, asitleme işleminin Brønsted/Lewis oranını artırarak Lewis asidite sitelerinin yoğunluğunu azalttığı görülmüştür.

Çizelge 4.2. HZSM-5 katalizörlerinin asidite dağılımları

Katalizör	BAS	LAS	TAS	BAS (%)	LAS (%)	B/L
HZSM-5	663,65	784,53	1 448,18	45,83	54,17	0,85
H_3BO_3@HZSM-5	371,85	258,73	630,58	58,97	41,03	1,44
H_3PO_4@HZSM-5	669,51	523,61	1193,12	56,11	43,89	1,28

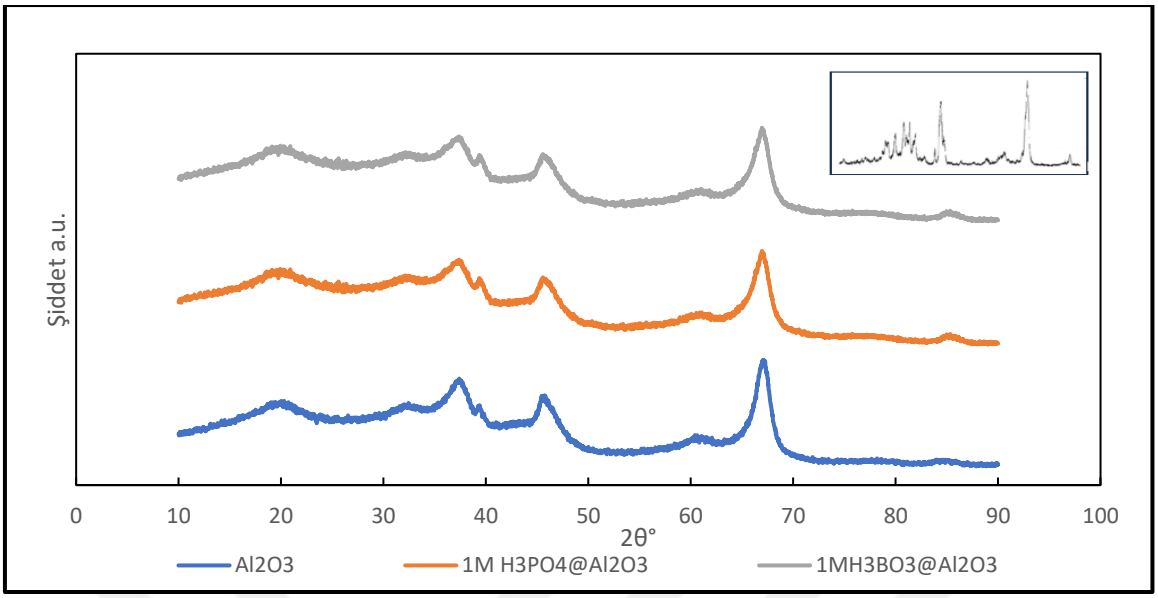
Çizelge 4.3. HZSM-5 katalizörlerinin ICP-OES analizine göre Si ve Al yüzdeleri

Katalizörler	Si (%)	Al (%)	Si/Al
HZSM-5	38	3,5	10,8
H_3BO_3@HZSM-5	33	2,9	11,4
H_3PO_4@HZSM-5	36	2,7	13,3

ICP-OES analiz sonuçlarına göre Çizelge 4.3'te sunulan verilere dayanarak HZSM-5 katalizörünün silisyum ve alüminyum içeriği belirlenmiş olup, Si/Al oranının katalizör aktivitesine doğrudan etki ettiği tespit edilmiştir. Yapılan incelemeler, Si/Al oranındaki artışın dealüminasyon mekanizması ile ilişkili olduğunu, asitleme işleminin alüminyum miktarını azalttığını ve böylece Brønsted asiditesini baskın hale getirdiğini doğrulamakta olup DRIFTS sonuçlarıyla desteklenmektedir.

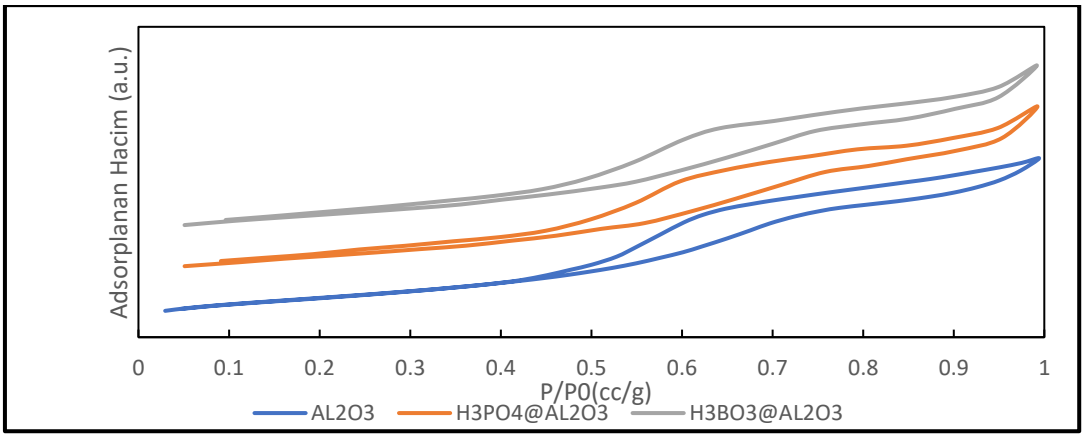
4.1.2. Al_2O_3 katalizörüne ait reaksiyon öncesi karakterizasyon sonuçları

Al_2O_3 ve Al_2O_3 katalizörünün asitle muamele edilen numunelerine ait X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.8'de sunulmuş olup, gerçekleştirilen asitleme işleminin pik şiddetinde belirgin bir azalmaya neden olduğu tespit edilmiştir. Bu değişim, katalizörün kristal yapısında oluşan modifikasyonları yansıtmakta ve yüzey özelliklerinde meydana gelen farklılıkları ortaya koymaktadır. Yapılan analizler sonucunda, tüm Al_2O_3 katalizörlerinin literatürde belirtilen JCPDS-79-1558 ile benzer karakteristik kırınım desenlerini sergilediği ve yapısal olarak ticari Al_2O_3 katalizörü ile büyük ölçüde benzerlik gösterdiği anlaşılmıştır.

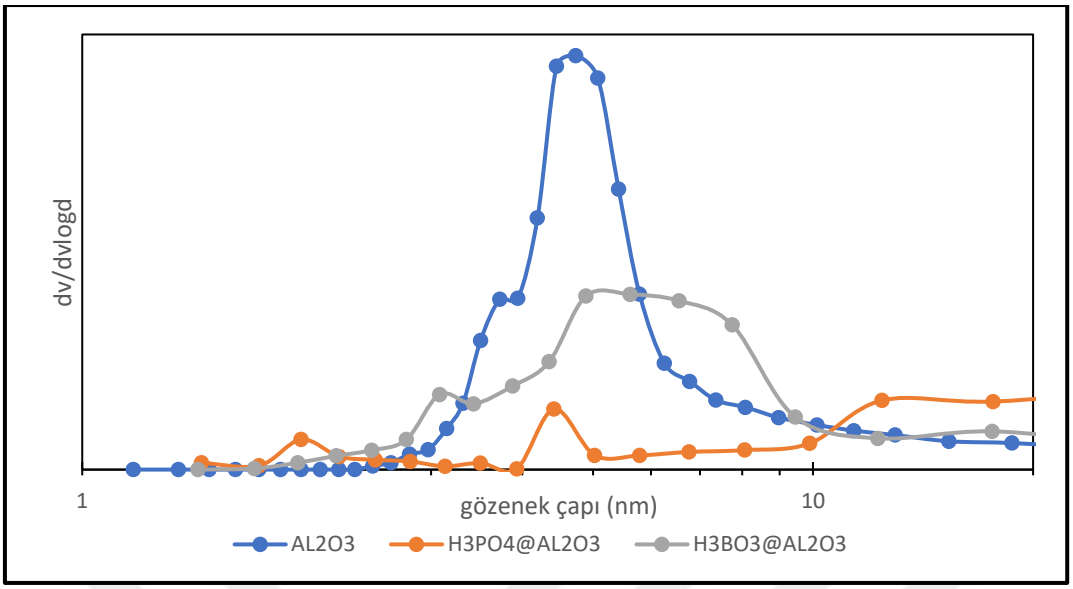


Şekil 4.7. Al_2O_3 katalizörlerinin XRD analizi pikleri [57]

Al_2O_3 ve fosforik ve borik asit ile muamele edilen Al_2O_3 katalizörlerinin N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 4.8'de ve ortalama gözenek çap dağılımı Şekil 4.9'da ve Çizelge 4.4'te sunulmaktadır. IUPAC sınıflandırmasına göre, bu katalizörler mezogözenekli yapıdadır. N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izoterminde gözlemlenen histerezis oluşumu, katalizörlerin Tip-IV izotermleri ile uyumlu olduğunu doğrulamakta ve mezogözenekli yapı sergilediklerini göstermektedir. Histerisis olgusu H2 tipinde olup, sentezlenen katalizörlerin düzenli olmayan bir gözenek yapısına sahip olduğunu ortaya koymaktadır. Ayrıca, katalizörlerin fiziksel özellikleri Çizelge 4.4'te detaylandırılmış olup, Al_2O_3'ün 205m^2/g yüzey alanına, 0,29 cm^3/g ortalama gözenek hacmine ve 4,4 nm ortalama gözenek çapına sahip olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.8. Al_2O_3 katalizörünün izotermi

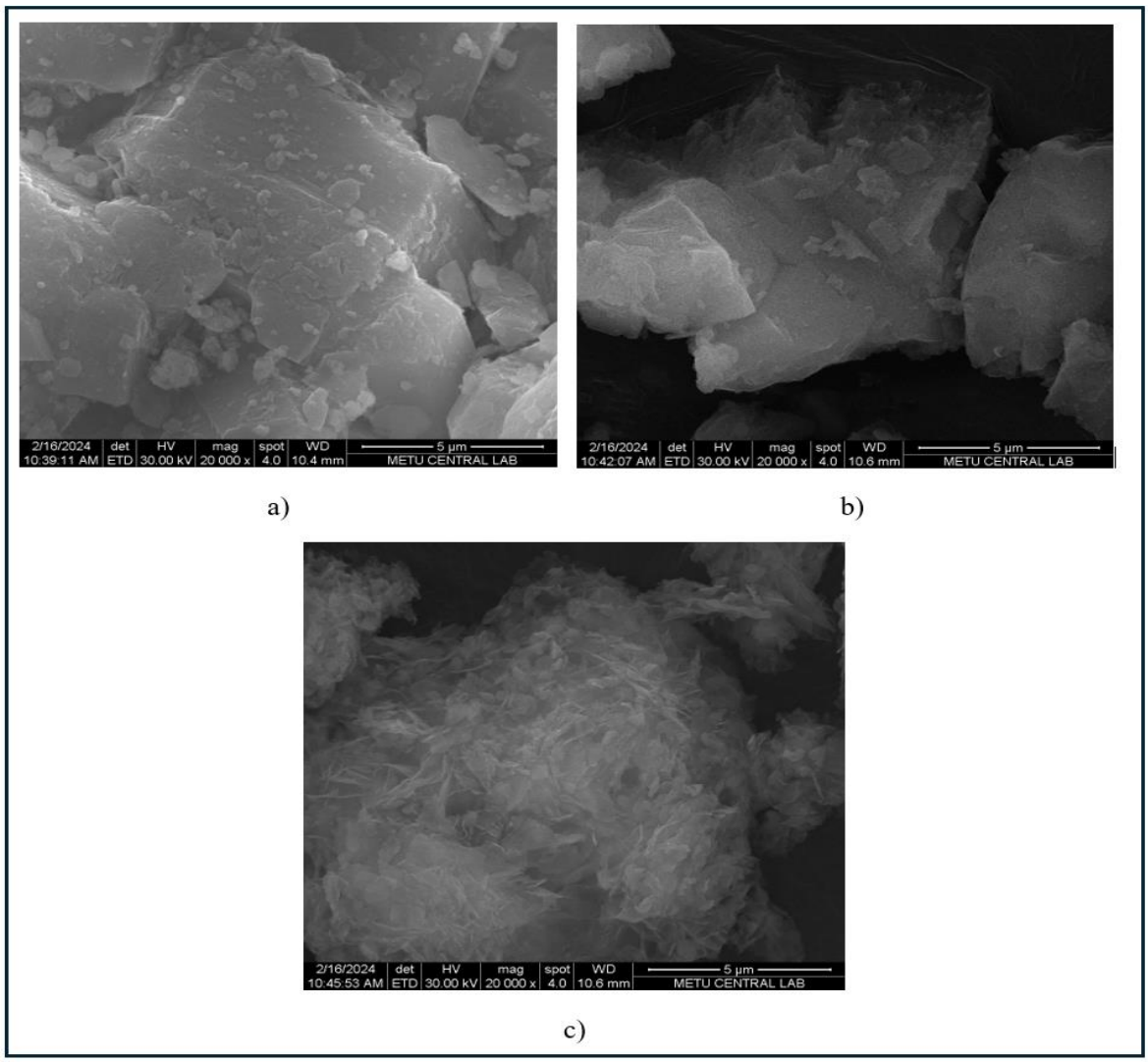


Şekil 4.9. Al_2O_3 katalizörünün gözenek çap dağılımı

Çizelge 4.4. Al_2O_3 katalizörlerinin ortalama gözenek hacmi ve çap dağılımları

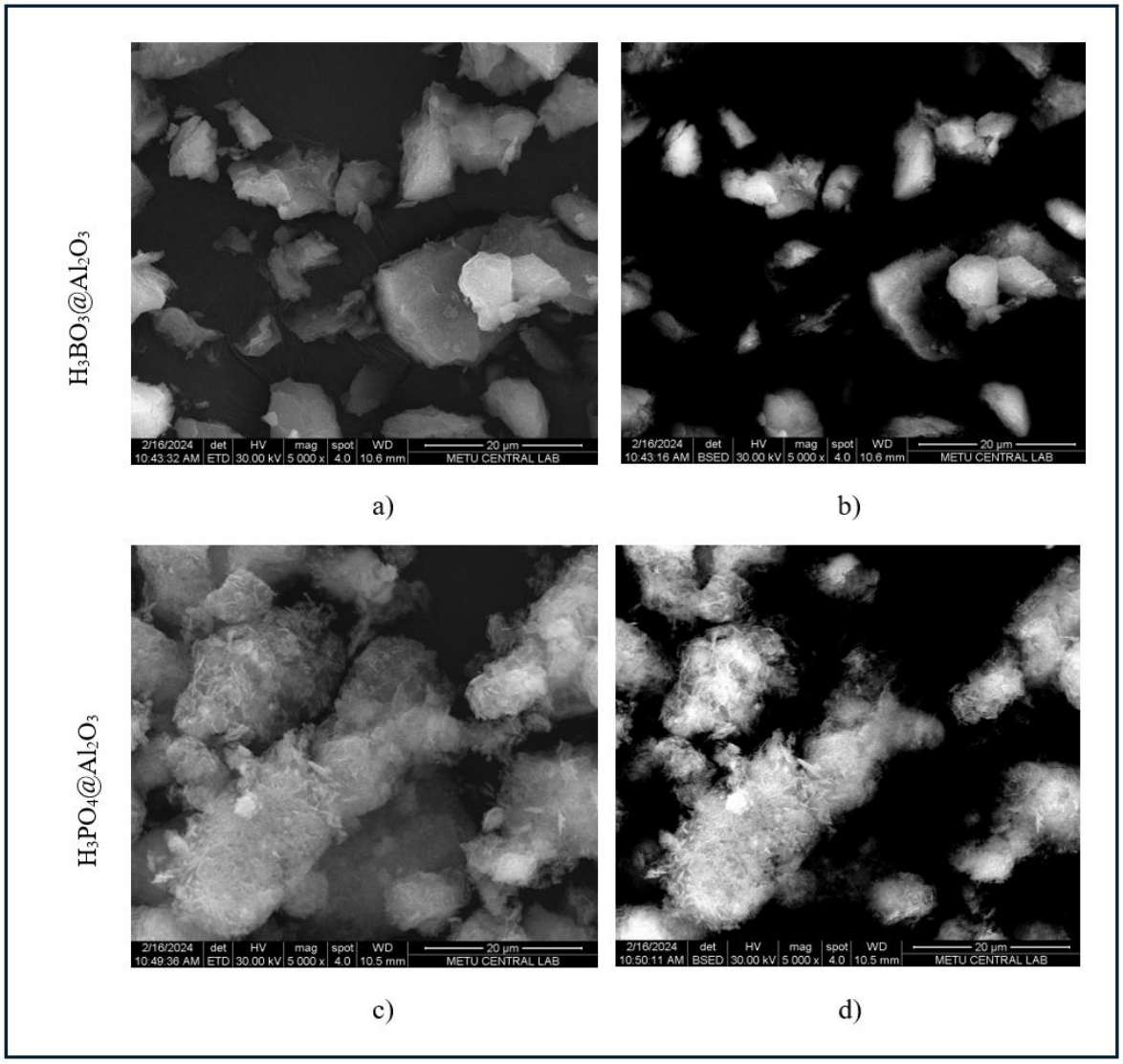
Katalizör	Yüzey Alanı (m^2/g)	Ortalama Gözenek Hacmi (cm^3/g)	Ortalama Gözenek Çapı (nm)
Al_2O_3	205	0,29	4,4
1M H_3BO_3@Al_2O_3	138	0,28	4,3
1M H_3PO_4@Al_2O_3	145	0,27	3,5

Al_2O_3 katalizörlerine ait Şekil 4.10'da verilen SEM görüntüleri, saf ve asit muamelesi uygulanmış Al_2O_3 katalizörlerinin yüzey morfolojisini ayrıntılı şekilde incelemektedir. Saf Al_2O_3'ün kristal yapısında düzensiz, heterojen ve katmanlı bir yüzey yapısı gözlemlenmiştir. Borik asitle muamele sonrası yapısında bir değişim gözlemlenmemiş olup, fosforik asitle muamele sonrasında ise yapısında bozunmalar meydana gelmiştir.



Şekil 4.10. a) Al_2O_3'e ait SEM görüntüsü b) H_3BO_3@Al_2O_3'e ait SEM görüntüsü c) H_3PO_4@Al_2O_3'e ait SEM görüntüsü

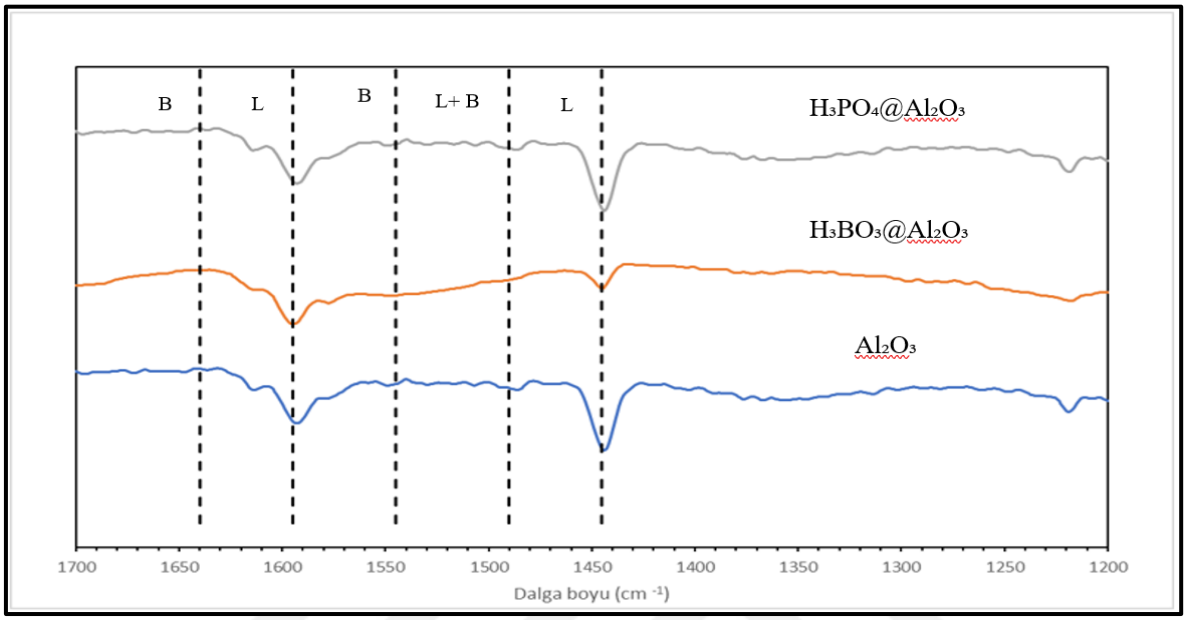
Katalizörlerin 5000 büyütmede SEM ve backscattering görüntüleri incelendiğinde Şekil 4.11'de görüleceği üzere parlamalar yapılarında borik ve fosforik asitlerin varlığına işaret etmektedir.



Şekil 4.11. 5000 büyütmede $H_3BO_3@Al_2O_3$ malzemesinin a) SEM b) backscattering, $H_3PO_4@Al_2O_3$ malzemesinin c) SEM d) backscattering görüntüleri

Piridin adsorplanmış FTIR analizi, Al_2O_3, H_3PO_4 ile muamele edilmiş Al_2O_3 ve H_3BO_3 ile modifiye edilmiş Al_2O_3 katalizörlerinin asidik özelliklerini detaylı şekilde değerlendirmek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Bu analiz, katalizörlerin Brønsted ve Lewis asidite bölgelerini belirleyerek aktif yüzey etkileşimlerinin anlaşılmasına katkı sağlamıştır. Şekil 4.12'de sunulan FTIR spektrumları incelendiğinde, katalizörlerin literatürde belirtilen karakteristik asidite pikleri ile uyumlu olduğu görülmüştür. Brønsted asiditesi karakteristik olarak 1540 ve 1640 cm^{-1}, Lewis asiditesi ise 1440 ve 1590 cm^{-1} dalga boylarında pik vermektedir. Ayrıca, 1490 cm^{-1} dalga boyunda hem Lewis hem de Brønsted asiditesine karşılık gelen absorpsiyon bantları tespit edilmiştir. Asidik muamelelerin katalizör yüzeyi üzerindeki etkileri ayrı ayrı değerlendirildiğinde, asit eklenmesiyle birlikte pik şiddetinde belirgin bir

azalma olduğu gözlemlenmiştir. Bu durum, katalizörlerin asidik bölgelerinde yeniden yapılanma meydana geldiğini ve yüzey aktifliği üzerinde doğrudan bir etki yarattığını göstermekte olup dealüminasyon mekanizması ile açıklanmaktadır.



Şekil 4.12. Al_2O_3 katalizörlerinin DRIFTS analizine ait asidite pikleri

Çizelge 4.5. Al_2O_3 katalizörlerinin asidite dağılımları

Katalizör	BAS	LAS	TAS	BAS (%)	LAS (%)	B/L
Al_2O_3	64,43	542,24	606,67	10,62	89,38	0,12
$H_3BO_3@Al_2O_3$	26,83	247,96	274,79	9,76	90,24	0,11
$H_3PO_4@Al_2O_3$	86,12	114,65	200,77	42,89	57,11	0,75

Piridin adsorplanmış FTIR analiz sonuçları verilen Çizelge 4.5 incelendiğinde, Al_2O_3'e borik asit muamelesinin hem Brønsted asidite sitelerini (BAS) hem de Lewis asidite sitelerini (LAS) azalttığı görülmüştür. Oranlandığında, katalizör yüzeyindeki baskın asidite türünün Lewis asiditesinin arttığı ve Brønsted asiditesinin daha az görünür hale geldiği tespit edilmiştir. Fosforik asit muamelesi ise Lewis asidite bölgelerinin yoğunluğunu düşürerek Brønsted asidite sitelerinin daha baskın hale gelmesine neden olmuştur. Sentezlenen katalizörlerin asidik özellikleri, literatürde belirtilen verilerle uyumlu olup, fosforik asit ile

muamele işleminin Brønsted/Lewis asidite oranını artırdığı ve Lewis asidite sitelerinin şiddetini azalttığı görülmüştür.

4.2. Katalizörlerin Aktivite Test Çalışmaları

Bu tez çalışmasında, ticari katalizörler olan HZSM-5 ve alüminanın borik asit (H_3BO_3) ve fosforik asit (H_3PO_4) ile muamele edilerek asidite yapılarının modifiye edilmesi sağlanmıştır. Bu modifikasyonun reaktan dönüşümüne etkileri ve hidrokarbon seçiciliği üzerindeki sonuçları değerlendirilmek amacıyla kapsamlı deneyler gerçekleştirilmiştir.

Deneysel çalışmalar kapsamında, katalizörlerin yüzey asiditesinin değişimiyle biyo-yağdan elde edilen hidrokarbon ürünlerin türleri analiz edilmiştir. Elde edilen sonuçlar, katalizörlerin asidik yapısının katalitik parçalanma mekanizmasına olan etkilerini ortaya koyarak, hidrokarbon üretim süreçlerinin optimizasyonuna yönelik bilgiler sunmaktadır. Bu bölümde, uygulanan deneyler ve elde edilen sonuçlar detaylı bir şekilde ele alınarak incelenmiştir.

Katalizörlerin aktivite test sonuçları biyo-yağın modellenmesinde kullanılan furfural, hidroksipropanon (HPO), formik asit (FA) ve etanol (EtOH) dönüşüm oranları dikkate alınarak detaylı şekilde değerlendirilmiştir. Ayrıca, elde edilen ürünlerin yağ fazı seçicilikleri analiz edilmiştir.

Bu değerlendirme sürecinde, toplam dönüşüm etanol dönüşümü, formik asit dönüşümü, hidroksipropanon dönüşümü ve furfural dönüşümü oranları sırasıyla Eşitlik 4.1, 4.2, 4.3, 4.4 ve 4.5 kullanılarak hesaplanmıştır. Ürün seçiciliğinin belirlenmesi amacıyla ise yağ fazı için Eşitlik 4.6 temel alınarak hesaplamalar yapılmıştır.

$$Toplam\ Dönüşüm: X_{Toplam} = \frac{Toplam_{Giren} - Toplam_{Çıkan}}{Toplam_{Giren}} \quad (4.1)$$

$$Etanol\ Dönüşümü: X_{Etanol} = \frac{Etanol_{\ Giren} - Etanol_{\ Çıkan}}{Etanol_{\ Giren}} \quad (4.2)$$

$$Formik\ Asit\ Dönüşümü: X_{Formik\ Asit} = \frac{Formik\ Asit_{\ Giren} - Formik\ Asit_{\ Çıkan}}{Formik\ Asit_{\ Giren}} \quad (4.3)$$

$$Hidroksipropanon\ Dönüşümü: X_{HPO} = \frac{HPO_{Giren} - HPO_{Çıkan}}{HPO_{Giren}} \quad (4.4)$$

$$Furfural\ Dönüşümü: X_{Furfural} = \frac{Furfural_{Giren} - Furfural_{Çıkan}}{Furfural_{Giren}} \quad (4.5)$$

$$Yağ\ Fazı\ Seçiciliği: S_{Yağ\ Fazı} = \frac{Yağ\ fazı\ miktarı}{(Reaktan_{Giren} - Reaktan_{Çıkan})} \quad (4.6)$$

4.2.1. HZSM-5 katalizörüne ait aktivite test çalışmaları

Bu bölümde, yüksek lisans tez çalışması kapsamında kullanılan ve asit muamelesine tabi tutulan HZSM-5 katalizörlerinin aktivite test sonuçları sunulmaktadır. Deneysel çalışmalarda reaktan olarak furfural, hidroksipropanon ve formik asit model bileşiği kullanılarak, 400°C sıcaklıkta ve etanol/reaktan hacimsel oranı 70/30 olacak şekilde belirlenen reaksiyon koşullarında gerçekleştirilmiştir.

Katalizörlerin yüzey asiditesini artırmak ve reaktan dönüşümünü iyileştirmek amacıyla borik asit (H_3BO_3) ve fosforik asit (H_3PO_4) ile muamele edilmiştir. Her iki asit, 1 molar konsantrasyonla katalizöre muamele edilerek aktif bölgeler modifiye edilmiştir. Yapılan testler sonucunda elde edilen dönüşüm verileri detaylı olarak analiz edilmiş ve Çizelge 4.6'da raporlanmıştır.

Çizelge 4.6. HZSM-5 katalizörünün reaktan dönüşüm yüzdeleri

Eş Reaktan	Katalizör	Eş Reaktan %	Formik A. %	HPO %	Furfural %	Toplam %
Metanol	HZSM-5	75,50	82,92	86,78	90,03	79,49
Etanol	HZSM-5	75,29	85,21	85,68	91,52	79,86
	1M H_3BO_3@HZSM-5	81,53	88,74	90,44	92,91	84,93
	1M H_3PO_4@HZSM-5	83,28	88,04	94,83	91,11	85,51

Çizelge 4.6'daki veriler incelendiğinde, öncelikle eş reaktan seçiminin doğrulanması için deneyler gerçekleştirilmiş ve etanol ile metanol arasındaki performans farklarını gözlemlemek amacıyla eş reaktan değiştirilmiştir.

Dönüşüm oranları karşılaştırıldığında, etanolün metanole kıyasla biraz daha yüksek bir dönüşüm sağladığı tespit edilmiştir. Bu durum literatürde de belirtildiği üzere, alkollerin eş reaktan olarak kullanımının kok oluşumunu azaltması ile açıklanmıştır. Metanol yüzde 79,49

dönüşüm verirken, etanol ise yüzde 79,86 reaktan dönüşümü vermiştir. Bu sonuç, etanolün katalitik parçalanma reaksiyonlarında daha uygun bir reaktan olabileceğini göstermektedir.

Etanolün eş reaktan olarak kullanıldığı deneyler sonucunda, borik ve fosforik asit ile modifiye edilen katalizörlerin, asitlenmemiş katalizörlere kıyasla daha yüksek dönüşüm yüzdeleri sağladığı gözlemlenmiştir. Asitlenmemiş HZSM-5 katalizörünün yüzde 79,86 dönüşüm verdiği, borik asitli HZSM-5'in yüzde 84,93, fosforik asitli HZSM-5'in ise yüzde 85,51 reaktan dönüşümü verdiği gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar, katalizörlerin asidik yapılarını değiştiren muamelelerin, reaktan dönüşümünü önemli ölçüde artırdığını ve aktif bölgelerin katalitik performans üzerindeki etkisini belirgin hale getirdiğini göstermektedir. Detaylı olarak incelendiğinde ortalama artış oranları eş reaktan için %6-7 iken, formik asit için %3, HPO için %7-8, furfural için %1 olarak görülmektedir. Toplam dönüşüm ise ortalama olarak %5-6 oranında artış göstermiştir.

Tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen katalitik hidrokarbon üretim reaksiyonları sonucunda elde edilen gaz fazı ve yağ fazı ürünlerinin dağılımı detaylı olarak analiz edilmiştir. Reaksiyon sonucu gaz fazında oluşan bileşenlerin türleri ve oranları Çizelge 7'de, yağ fazında oluşan bileşenlerin türleri, oranları ve reaksiyon koşullarına bağlı değişimleri incelenerek sonuçlar Çizelge 4.8'de sunulmuştur.

Çizelge 4.7. HZSM-5 katalizörünün gaz fazı seçicilikleri

Eş Reaktan	Katalizör	CO %	CO_2 %	CH_4 %	C_2H_4 %	C_2H_6 %	C_3H_6 %	C_3H_8 %	C_4H_8 %	C_4H_{10} %
Metanol	HZSM-5	41,97	1,26	0,06	13,51	0,02	13,65	0,75	18,46	10,32
Etanol	HZSM-5	45,12	1,04	0,02	38,04	0,15	1,84	1,59	2,79	9,41
	H_3BO_3@HZSM-5	49,00	1,67	0,02	18,19	0,11	5,21	4,48	1,71	19,61
	H_3PO_4@HZSM-5	35,64	0,43	0,01	52,86	0,11	0,77	2,41	2,47	5,30

Gaz fazı seçicilikleri incelendiğinde alkol seçimi yapılırken etanolün metanole kıyasla oksijenin uzaklaştırılmasında daha iyi bir seçim olduğu görülmektedir. Borik asitle muamele işleminin de oksijenli bileşiklerin gaz fazında uzaklaştırılmasında önemli bir rol oynadığı görülmektedir.

Çizelge 4.8. HZSM-5 katalizörlerinin yağ fazı seçicilikleri

		HACİMCE %						
Eş Reaktan	Katalizör	n-Parafin	İzoparafin	Olefin	Naften	Aromatik	Oksijenat	Seçicilik (%)
Metanol	HZSM-5	1,63	34,73	55,33	3,56	4,42	0,33	72,06
Etanol	HZSM-5	0,57	13,75	83,37	0,41	0,76	1,14	72,56
	H_3BO_3@HZSM-5	0,40	9,54	83,67	4,69	1,46	0,25	77,42
	H_3PO_4@HZSM-5	0,65	5,15	88,65	1,99	2,87	0,68	60,51

Yağ fazı ürün dağılımı Çizelge 4.8'de incelendiğinde, öncelikle eş reaktan seçiminin reaksiyon üzerindeki etkileri değerlendirilmiştir. Metanol eş reaktan olarak kullanıldığında, ürün dağılımında izoparafin ve olefinlerin belirgin bir şekilde yer aldığı gözlemlenmiştir. Buna karşılık, etanol tercih edildiğinde, olefin oluşumunun daha baskın olduğu tespit edilmiştir. Eş reaktanın metanol olarak kullanıldığı deneyde yüzde 34,73 izoparafin seçiciliği varken, yüzde 55,33 olefin seçiciliği bulunmaktadır. Eş reaktan olarak etanol kullanıldığında ise baskın seçiciliğin olefin olduğu görülmüştür ve yüzde 83,37 olarak belirlenmiştir.

Eş reaktan olarak etanol kullanıldığında ve farklı katalizörler varlığında, asitle muamele edilmiş katalizörlerin olefin seçiciliğini doğrudan etkilediği açıkça görülmüştür. Borik ve fosforik asit ile modifiye edilen katalizörler, olefin oluşumunu artırarak hidrokarbon üretim süreçlerinde önemli bir rol oynadıklarını göstermiştir. Borik asitle muamele edilen HZSM-5 katalizörü saf HZSM-5 katalizörle benzer sonuçlar verirken fosforik asitle muamele edilen katalizörde bu seçicilik yüzdesi 88,65 olarak belirlenmiştir. Bu bulgular, katalizör yüzey asiditesinin ve aktif bölgelerin ürün dağılımı üzerindeki etkisini ortaya koyarak biyo-yağ dönüşüm mekanizmasını optimize etmek için değerli veriler sağlamaktadır. Brønsted asit bölgelerinin baskınlığı olefin seçiciliğine doğrudan bir etki göstermiştir.

4.2.2. Alümina katalizörüne ait aktivite test çalışmaları

Bu bölümde, yüksek lisans tez çalışması kapsamında kullanılan ve asitle muamele edilen alümina katalizörlerinin aktivite test sonuçları detaylı olarak sunulmaktadır. Deneysel çalışmalar, 400°C sıcaklıkta ve etanol/reaktan hacimsel oranı 70/30 olarak belirlenen reaksiyon koşullarında gerçekleştirilmiştir.

Katalizörlerin yüzey asiditesinin artırılması, reaktan dönüşümünün iyileştirilmesi ve ürün seçiciliğinin artırılması amacıyla, borik asit (H_3BO_3) ve fosforik asit (H_3PO_4) ile muamele işlemi uygulanmıştır. Her iki asit, 1 molar konsantrasyonda hazırlanarak katalizörlere muamele edilmiş ve aktif bölgelerin kimyasal yapısının değişimi sağlanmıştır.

Yapılan aktivite testleri sonucunda elde edilen dönüşüm oranları detaylı bir şekilde analiz edilmiş olup, bu veriler katalizörün reaktan dönüşüm mekanizması üzerindeki etkilerini değerlendirmek açısından önemli bilgiler sunmaktadır. Reaktan dönüşüm verileri Çizelge 4.9'da verilerek, hidrokarbon üretim sürecindeki katalitik performansın anlaşılmasına katkı sağlayacak veriler elde edilmiştir.

Çizelge 4.9. Al_2O_3 katalizörlerinin reaktan dönüşüm verileri

Eş Reaktan	Katalizör	Etanol %	Formik A. %	HPO %	Furfural %	Toplam %
Etanol	Al_2O_3	85,72	93,76	95,75	95,19	88,74
	1M H_3BO_3@ Al_2O_3	69,14	85,47	93,20	90,82	76,36
	1M H_3PO_4@ Al_2O_3	61,78	77,60	89,79	86,91	69,38

Yapılan deneyler doğrultusunda, borik ve fosforik asit ile muamele edilen katalizörlerin, asitlenmemiş saf katalizörlere göre daha düşük dönüşüm yüzdeleri sağladığı tespit edilmiştir. Saf ticari alüminanın reaktan dönüşümü yüzde 88,74 iken asitlenmiş alüminalar sırasıyla borik asit yüzde 76,36 iken fosforik asit ise yüzde 69,38 reaktan dönüşümüne sahiptir. Bu durum, katalizörlerin modifikasyon sonrası yüzey asiditesi ve aktif bölgelerindeki değişimlerin reaktan dönüşümü üzerindeki etkisini daha kapsamlı bir şekilde değerlendirmek gerektiğini göstermektedir. Karakterizasyon sonuçları ile aktivite verilerinin birlikte ele alınması, modifikasyonun katalitik performansı nasıl etkilediğinin anlaşılması açısından kritik bir adımdır. Katalizörlerin modifikasyon sonrası yüzey alanlarındaki ve toplam asiditelerindeki değişim, SEM sonucunda göründüğü üzere yüzeydeki bozunmalar ile bu sonuçlar desteklenmektedir.

Ayrıca, tez kapsamında gerçekleştirilen katalitik hidrokarbon üretim reaksiyonları sonucunda elde edilen gaz fazı ve yağ fazı ürünleri detaylı olarak analiz edilmiştir. Ürün bileşenlerinin türleri, oluşum oranları ve reaksiyon koşullarına bağlı olarak değişimleri

değerlendirilerek sonuçlar Çizelge 4.10 ve Çizelge 4.11'de sunulmuştur. Bu analizler, katalizörlerin yüzey özelliklerinin ve aktif bölgelerinin ürün seçiciliğine etkisini belirlemek açısından önemli veriler sağlamaktadır.

Çizelge 4.10. Al_2O_3 katalizörlerinin gaz fazı ürün dağılımı

Eş Reaktan	Katalizör	CO %	CO_2 %	CH_4 %	C_2H_4 %	C_2H_6 %	C_3H_6 %	C_3H_8 %	C_4H_8 %	C_4H_{10} %
Etanol	Al_2O_3	57,98	3,99	0,02	1,20	0,15	3,43	4,21	4,34	24,68
	H_3BO_3@Al_2O_3	69,46	3,39	0,02	2,75	0,14	0,05	6,44	2,84	14,92
	H_3PO_4@Al_2O_3	69,55	1,46	0,02	13,64	0,21	1,29	4,59	0,88	8,35

Çizelge 4.10'da görüldüğü üzere katalizörlerin asitle muamele işleminin katalizörün deoksijenasyon performansını artırdığı görülmektedir. Böylece oksijenli bileşikler gaz fazında uzaklaşmakta olup, yağ fazının oksijen içeriğinin azalmasını sağlamaktadır. Ayrıca yüksek karbonlu bileşiklerin gaz fazında uzaklaşmasını engelleyerek yağ fazı seçiciliğini de olumlu yönde etkilemektedir.

Çizelge 4.11. Al_2O_3 katalizörlerinin yağ fazı ürün dağılımı

		HACİMCE %						
Eş Reaktan	Katalizör	n-Parafin	İzoparafin	Olefin	Naften	Aromatik	Oksijenat	Seçicilik (%)
Etanol	Al_2O_3	2,64	7,02	85,44	1,30	3,49	0,10	75,85
	H_3BO_3@ Al_2O_3	1,79	1,59	90,94	4,37	1,22	0,10	72,99
	H_3PO_4@ Al_2O_3	4,32	9,36	75,48	3,36	7,20	0,28	76,31

Borik asitle muamele edilen alümina katalizörünün olefin seçiciliğini doğrudan artırdığı Çizelge 4.11'de görülmektedir. Saf alüminanın olefin seçiciliği yüzde 85,44 olarak belirlenmiştir. Borik asitle muamele edilmiş alümina ise yüzde 90,94 seviyesinde olefin seçiciliğine sahiptir. Bu modifikasyon, katalizörün aktif bölgelerini değiştirerek Brønsted asit bölgelerini baskın hale getirip olefin oluşumunu teşvik etmiş ve hidrokarbon üretim sürecinde belirgin bir etki yaratmıştır. Reaktan dönüşüm oranının düşük olduğu gözlemlense de olefin seçiciliğinin yüksek olması, katalizörün hedeflenen reaktiviteye sahip olduğunu göstermektedir.

Bununla birlikte, fosforik asit ile muamele edilen alümina katalizörünün performansına bakıldığında, saf ticari alümina ile kıyaslandığında hem reaktan dönüşümü hem de ürün seçiciliği açısından daha düşük sonuçlar verdiği belirlenmiştir. Olefin seçiciliği saf alüminada yüzde 85,44 iken, fosforik asitli alüminada ise yüzde 75,48 seviyelerine gerilemiştir. Bu durum, fosforik asit ile gerçekleştirilen modifikasyonun katalitik aktivite üzerindeki etkisini sınırladığını ve katalizörün yüzey kimyasındaki değişimlerin reaksiyon verimliliği açısından dikkatle değerlendirilmesi gerektiğini ortaya koymaktadır. Bu durum göz önüne alındığında karakterizasyon sonuçlarına bakılarak, gözenek çapındaki küçülme, yüzey alanının düşüşü ve toplam asidite azalması ve SEM görüntülerinde de tespit edilen bozunmalar ile katalizörün performansı bağlantılı bir şekilde açıklanabilir.

Elde edilen bulgular, katalizörlerin yüzey asiditesindeki değişimlerin ürün dağılımına etkisini net bir şekilde göstererek, biyo-yağ dönüşüm mekanizmasının optimizasyonuna yönelik önemli veriler sağlamaktadır.

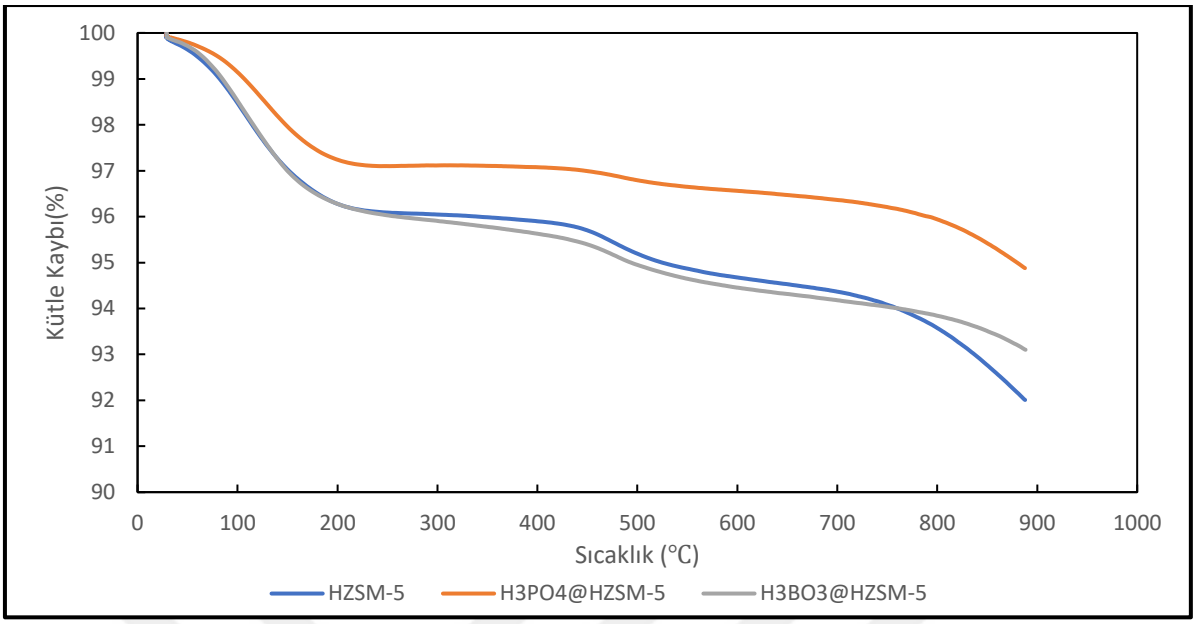
4.3. Katalizörlerin Reaksiyon Sonrası Karakterizasyon Sonuçları

Bu bölümde reaksiyon sonrası katalizör üzerindeki karbon birimini belirlemek amacıyla katalizörlere Termogravimetrik Analiz (TGA) uygulanmıştır.

4.3.1. HZSM-5 katalizörlerine ait reaksiyon sonrası karakterizasyon sonuçları

Reaksiyon sonrası katalizörlerde biriken kok miktarını belirlemek amacıyla, ticari HZSM-5, H_3BO_3@HZSM-5 ve H_3PO_4@HZSM-5 katalizörlerinin 180 dakika boyunca aktivite testine tabi tutulmasının ardından termogravimetrik analiz (TGA) gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Şekil 4.13'te sunulmuştur. Katalizörün deaktivasyonu, asidik bölgelerde kok oluşumu dolayısıyla gözeneklerin tıkanmasıyla açıklanabilir.

Katalizörlerde reaksiyon sonrası biriken karbon miktarının belirlenmesi için TG analizi, 30-900°C sıcaklık aralığında, 10°C/dakika ısıtma hızında kuru hava akışı altında uygulanmıştır. Analiz sonuçlarına göre, 200°C'ye kadar olan kütle kaybı fiziksel adsorplanmış suyun uzaklaşmasından kaynaklanırken, 400°C sonrası gerçekleşen kütle kaybı katalizörde biriken karbon birikimi ile ilişkilendirilmiştir.



Şekil 4.13. HZSM-5 katalizörlerinin TGA analizine göre kütle kayıpları

Reaksiyon sonrası HZSM-5 H_3BO_3@HZSM-5 ve H_3PO_4@HZSM-5 katalizörlerindeki kütle kayıpları Şekil 4.13 incelendiğinde sırasıyla %4,21, %3,20 ve %2,31 olarak belirlenmiştir. 200°C sonrası gözlenen bu kütle kaybı da katalizör yüzeyindeki kok birikimini olduğuna işaret etmektedir. Kok miktarının katalizörlerin yüzey asiditesi ile doğrudan ilişkili olduğu görülmektedir; literatürde toplam asidite sitelerinin (TAS) miktarı arttıkça kok birikiminin de yükseldiği belirtilmektedir. Çizelge 4.2'de verilen TAS değerleri incelendiğinde, ticari HZSM-5 katalizörünün, asitle muamele edilmiş diğer katalizörlere kıyasla daha yüksek TAS miktarına sahip olduğu doğrulanmıştır.

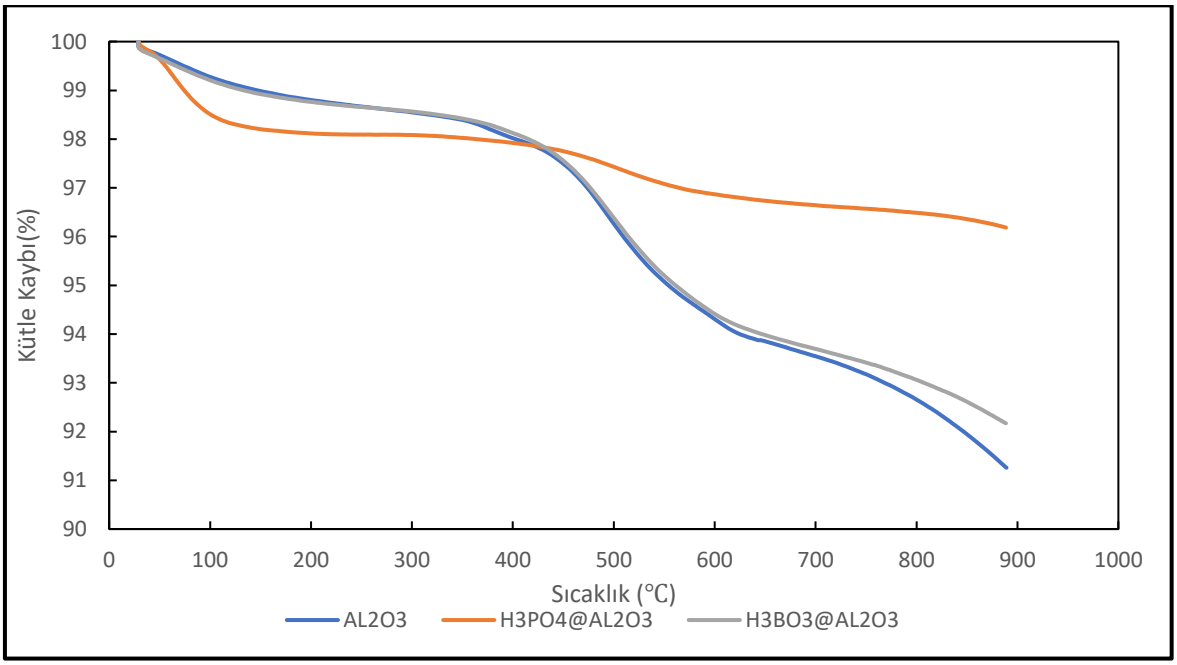
Bu bağlamda TGA sonuçları, katalizörlerin asidite düzeyleri ile uyumlu olup, daha güçlü asidik yapıya sahip katalizörlerde daha yüksek kok oluşumu gözlenmiştir. Bununla birlikte, literatürde asit muamelesinin güçlü Lewis asit sitelerinin şiddetini azalttığı, dolayısıyla kok oluşumunu düşürdüğü ve bu mekanizmanın katalizör ömrünü uzattığı belirtilmektedir. Elde edilen veriler, katalizörlerin uzun süreli kullanımda performans kaybını önlemek için yüzey asiditesinin dikkatle optimize edilmesi gerektiğini göstermektedir.

4.3.2. Al_2O_3 katalizörlerine ait reaksiyon sonrası karakterizasyon sonuçları

Reaksiyon sonrası katalizörlerde biriken kok miktarını belirlemek amacıyla, ticari Al_2O_3, H_3BO_3@Al_2O_3 ve H_3PO_4@Al_2O_3 katalizörleri üzerinde termogravimetrik analiz (TGA)

gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Şekil 4.14'te sunulmuştur. Katalizör deaktivasyonu, asidik bölgelerde kok birikimi, gözeneklerin tıkanması gibi mekanizmalarla açıklanmaktadır.

TGA analizinde, 30-900°C sıcaklık aralığında, 10°C/dakika ısıtma hızında kuru hava akışı altında kütle değişimleri izlenmiştir. Sonuçlara göre, 200°C'ye kadar olan kütle kaybı suyun uzaklaştırılmasından, 400°C sonrasında görülen kütle kaybı ise katalizörde biriken karbon birikimiyle ilişkilendirilmiştir.



Şekil 4.14. Al_2O_3 katalizörlerinin TGA analizine göre kütle kayıpları

Reaksiyon sonrası Al_2O_3, H_3BO_3@Al_2O_3 ve H_3PO_4@Al_2O_3 katalizörlerindeki kütle kayıpları Şekil 4.14 incelendiğinde sırasıyla %7,39, %6,74 ve %2,67 olarak ölçülmüştür. Bu veriler, katalizörlerin yüzey asiditesi ile doğrudan ilişkilidir; literatürde toplam asit sitelerinin (TAS) miktarı arttıkça kok birikiminin de yükseldiği belirtilmektedir. Çizelge 4.5'te verilen TAS değerleri incelendiğinde, saf Al_2O_3 katalizörünün diğer tüm katalizörlere kıyasla daha yüksek asiditeye sahip olduğu doğrulanmıştır.

TGA analizinden elde edilen veriler, daha güçlü asidik yapıya sahip katalizörlerde daha fazla kok oluşumu gözlendiğini göstermektedir. Bununla birlikte, literatürde asit modifikasyonunun güçlü Lewis asit bölgelerini azaltarak kok birikimini düşürdüğü ve katalizör ömrünü uzattığı bildirilmiştir. Bu değişimler, katalizörün uzun süreli kullanımda

performans kaybını önlemek için yüzey asiditesinin dikkatle optimize edilmesi gerektiğini ortaya koymaktadır.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Yüksek lisans tez çalışması kapsamında, katalitik kraking reaksiyonları kullanılarak yüksek hidrokarbon seçiciliğine sahip ve kok oluşumuna dayanıklı katalizör geliştirmek amaçlanmıştır. Bu doğrultuda ticari HZSM-5 ve Al_2O_3 katalizörleri üzerinde çalışmalar yürütülmüş, fosforik ve borik asit muamelesi uygulanarak katalizörün asit özelliklerinde modifikasyonlar gerçekleştirilmiştir.

Hazırlanan katalizörlerin yapısal ve fiziksel özelliklerinin belirlenmesi için reaksiyon öncesinde N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon, XRD, SEM ve piridin adsorplanmış FTIR analizleri, reaksiyon sonrasında ise TG analizi uygulanmıştır. Çalışmanın başlangıç aşamasında, en uygun eş reaktanı belirlemek amacıyla ticari HZSM-5 varlığında 400°C sıcaklıkta metanol ve etanol ile deneyler yapılmış, elde edilen reaktan dönüşümü ve olefin seçiciliği kıyaslanarak etanol en iyi eş reaktan olarak seçilmiştir.

Asit muamelesinin etkileri değerlendirildiğinde, fosforik asitle muamele edilmiş HZSM-5 ve Al_2O_3 katalizörlerinin kok birikimi açısından avantaj sağladığı, reaktan dönüşümü bakımından ise HZSM-5 katalizörüne hem fosforik asit hem de borik asit muamelesi uygulanmasının en iyi sonuçları verdiği görülmüştür. Hidrokarbon seçiciliği dikkate alındığında, %90,94 olefin seçiciliği ile borik asitle muamele edilmiş Al_2O_3 katalizörü en öne çıkan seçenek olarak belirlenmiştir.

5.1. Sonuçlar

Katalizörlerin performanslarını detaylıca sonuçlandıracak olursak:

- XRD sonuçları, H_3BO_3@HZSM-5, H_3PO_4@HZSM-5, H_3BO_3@Al_2O_3 ve H_3PO_4@Al_2O_3 katalizörlerinin kristal yapılarının korunduğunu göstermektedir. Asit muamelesine rağmen X-ışını kırınım ve dereceleri ticari HZSM-5 ve Al_2O_3 katalizörleriyle benzer olduğu belirlenmiştir. Literatürdeki XRD sonuçlarıyla da benzerlik göstermektedir.
- N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri, katalizörlerin Tip-IV izotermleri ile uyumlu olduğunu doğrulamış olup, gözenek çap dağılımları incelendiğinde mezogözenekli yapı sergiledikleri gözlemlenmiştir.

- Piridin adsorplanmış FTIR (DRIFTS) analizine göre, asitleme işlemi Lewis asiditesini azaltmış, Brønsted asiditesini baskın hale getirmiş, ancak toplam asidite seviyesinde düşüşe neden olmuştur. Toplam asidite düşüşü, dealüminasyon mekanizmasıyla açıklanmaktadır.
- Aktivite testleri sonucunda en yüksek olefin seçiciliği %90,94 ile H_3BO_3@Al_2O_3 katalizörü tarafından sağlanmıştır, bu da borik asit muamelesinin Brønsted asit bölgelerinin baskınlığını artırarak hidrokarbon üretim sürecinde belirgin bir rol oynadığını göstermektedir.
- TG analizleri incelendiğinde, kok miktarı en düşük seviyede %2,31 kütle kaybıyla H_3PO_4@HZSM-5 ve %2,67 kütle kaybıyla H_3PO_4@Al_2O_3 katalizörlerinde gözlenmiştir. Fosforik asit muamelesinin katalizörde karbon birikimini azalttığı sonucuna ulaşılmıştır.

Bu sonuçlar, borik asit muamelesinin olefin seçiciliğini artırdığı, fosforik asit muamelesinin ise katalizörde biriken kok oluşumunu azalttığını ortaya koymaktadır.

5.2. Öneriler

- Asit muamelesiyle katalizör optimizasyonu: Tez çalışmasında elde edilen bulgular doğrultusunda, farklı molaritede asitle muamele edilmiş katalizörler ile daha yüksek Brønsted asitliği gösteren ve böylece reaktan dönüşümünü ve olefin seçiciliğini artıran katalizörler elde edilebilir.
- Basınç etkisinin değerlendirilmesi: Katalitik aktivasyon deneyleri atmosferik basınç koşullarında gerçekleştirilmiş olup, yüksek basınçlı ortamda katalizör performansının iyileşebileceği öngörülmektedir. Daha yüksek basınçlarda yapılan ek çalışmalar, katalitik verimliliğin belirlenmesi açısından önemli bilgiler sağlayabilir.
- Alternatif katalizörlerin incelenmesi: Ticari katalizörlerin yaygın kullanımı göz önünde bulundurularak, silika-alümina içerikli farklı katalizörlerin asitle muamele edilerek performanslarının değerlendirilmesi faydalı olabilir. Farklı gözenek yapıları ve asidite seviyeleri, katalitik aktivitenin yönlendirilmesine katkı sağlayabilir.
- Metal emdirilme etkisi: Katalizörlerin yalnızca asidite değişimleriyle değil, metal emdirilme işlemiyle de modifiye edilmesi, katalitik performansın artırılmasına katkı sağlayabilir. Metal katkılı katalizörlerin reaktan dönüşümünü ve olefin seçiciliğini nasıl etkilediği incelenerek, optimizasyon stratejileri geliştirilebilir.

KAYNAKLAR

1. Kapluhan, E. (2014). Enerji coğrafyası açısından bir inceleme: biyokütle enerjisinin dünyadaki ve Türkiye'deki kullanım durumu. *Marmara Coğrafya Dergisi,* 14, 30.

2. Mortensen, P. M., Grunwaldt, J. D., Jensen, P. A., Knudsen, K. G. ve Jensen, A. D. (2011). A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels. *Applied Catalysis A: General,* 407(1-2), 1-19.

3. Wang, S., Chen, J., Cai, Q., Zhang, F., Wang, Y., Ru, B. ve Wang, Q. (2016). The effect of mild hydrogenation on the catalytic cracking of bio-oil for aromatic hydrocarbon production. *International Journal of Hydrogen Energy, 41*(37), 16385-16393.

4. Pollard, R. T. (1977). *Hydrocarbons: Comprehensive chemical kinetics.* Cambridge: Elsevier, 249-367.

5. Torres Galvis, H. M. ve de Jong, K. P. (2013). Catalysts for production of lower olefins from synthesis gas: a review. *ACS catalysis*, 3(9), 2130-2149.

6. McMurry, J. (2021). *Organic chemistry* (9th ed.). Boston, MA: Cengage Learning, 6-67.

7. Sun, T., Lei, T., Li, Z., Yang, Y., Yang, S., Liu, P. ve Zhang, M. (2023). Effects of reaction temperature and molecular sieve catalyst on the distribution of pyrolysis products of biomass components. *Industrial Crops and Products*, 191, 116012.

8. Angın, D. (2013). Effect of pyrolysis temperature and heating rate on biochar obtained from pyrolysis of safflower seed press cake. *Bioresource Technology,* 128, 593-597.

9. Nachenius, R. W., Ronsse, F., Venderbosch, R. H. ve Prins, W. (2013). *Biomass pyrolysis: Advances in chemical engineering.* Massachusetts: Academic Press, 75-139.

10. Kim, K. H., Kim, T. S., Lee, S. M., Choi, D., Yeo, H., Choi, I. G. ve Choi, J. W. (2013). Comparison of physicochemical features of biooils and biochars produced from various woody biomasses by fast pyrolysis. *Renewable Energy,* 50, 188-195.

11. Lu, Q., Li, W. Z. ve Zhu, X. F. (2009). Overview of fuel properties of biomass fast pyrolysis oils. *Energy Conversion and Management,* 50(5), 1376-1383.

12. Ma, Y., Wang, C., Diao, R. ve Zhu, X. (2022). Coupling effect of pyrolysis temperature and condensing temperature on the enrichment of high value-added phenolic compounds in bio-oil from pyrolysis of crop straw. *Fuel Processing Technology,* 238, 107532.

13. Lu, Q., Li, W. Z. ve Zhu, X. F. (2009). Overview of fuel properties of biomass fast pyrolysis oils. *Energy Conversion and Management,* 50(5), 1376-1383.

14. Kong, X., Liu, C., Wang, X., Fan, Y., Xu, W. ve Xiao, R. (2022). Production of oxygen-containing fuels via supercritical methanol hydrodeoxygenation of lignin bio-oil over Cu/CuZnAlOx catalyst. *Applied Energy,* 316, 119129.

15. Gollakota, A. R., Reddy, M., Subramanyam, M. D. ve Kishore, N. (2016). A review on the upgradation techniques of pyrolysis oil. *Renewable and Sustainable Energy Reviews,* 58, 1543-1568.

16. Naqvi, S. R., Khoja, A. H., Ali, I., Naqvi, M., Noor, T., Ahmad, A. ve. Amin, N. A. S. (2023). Recent progress in catalytic deoxygenation of biomass pyrolysis oil using microporous zeolites for green fuels production. *Fuel,* 333, 126268.

17. Wang, S., Cai, Q., Wang, X., Guo, Z. ve Luo, Z. (2013). Bio-gasoline production from co-cracking of hydroxypropanone and ethanol. *Fuel Processing Technology,* 111, 86-93.

18. Özay, Y., Ateş, H. ve Taner, F. (2016). *Biyokütle dönüşüm süreçleri.* Mersin: Mersin Üniversitesi, 1042-1051.

19. Akbay, K. C. (2014). *Çekirdeksiz kuru zeytin posasinin yem değerinin klasik sindirim denemesi yöntemi (In Vıvo) ile belirlenmesi.* Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa, 1-2.

20. Stuart, P. R. ve El-Halwagi, M. M. (2012). *Integrated biorefineries: Design, analysis, and optimization*. Boca Raton: CRC Press, 213-241

21. Mentzel, U. V. ve Holm, M. S. (2011). Utilization of biomass: Conversion of model compounds to hydrocarbons over zeolite H-ZSM-5. *Applied Catalysis A: General,* 396(1-2), 59-67.

22. Gayubo, A. G., Valle, B., Aguayo, A. T., Olazar, M. ve Bilbao, J. (2009). Attenuation of catalyst deactivation by cofeeding methanol for enhancing the valorisation of crude bio-oil. *Energy Fuels,* 23(8), 4129–4136.

23. Ning, L., Liao, S., Cui, H., Yu, L. ve Tong, X. (2017). Selective conversion of renewable furfural with ethanol to produce furan-2-acrolein mediated by Pt@MOF-5. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering,* 6(1),135-142.

24. Wang, S., Chen, J., Cai, Q., Zhang, F., Wang, Y., Ru, B. ve Wang, Q. (2016). The effect of mild hydrogenation on the catalytic cracking of bio-oil for aromatic hydrocarbon production. *International Journal of Hydrogen Energy, 41*(37), 16385-16393.

25. Wang, S., Cai, Q., Guo, Z., Wang, Z. ve Wang, X. (2012). Renewable gasoline produced by co-cracking of methanol and ketones in bio-oil. *BioResources,* 7(4), 5019-5031.

26. Wang, S., Cai, Q., Wang, X., Guo, Z. ve Luo, Z. (2013). Bio-gasoline production from co-cracking of hydroxypropanone and ethanol. *Fuel Processing Technology,* 111, 86-93.

27. Mentzel, U. V. ve Holm, M. S. (2011). Utilization of biomass: Conversion of model compounds to hydrocarbons over zeolite H-ZSM-5. *Applied Catalysis A: General,* 396(1-2), 59-67.

28. Ma, W., Lİu, B., Ji, X., Yan, B., Cheng, Z. ve Chen, G. (2017). Catalytic co-cracking of distilled bio-oil and ethanol over Ni-ZSM-5/MCM-41 in a fixed-bed. *Biomass and Bioenergy,* 102, 31-36.

29. Wang, S., Wang, Y., Cai, Q. ve Guo, Z. (2014). Production of Bio-gasoline by Co-cracking of Acetic Acid in Bio-oil and Ethanol. *Chinese Journal of Chemical Engineering,* 22(1), 98–103.

30. Qiang, L., Wen-Zhi, L. ve Xi-Feng, Z. (2009). Overview of fuel properties of biomass fast pyrolysis oils. *Energy Conversion and Management,* 50(5), 1376-1383.

31. Ma, Y., Wang, C., Diao, R. ve Zhu, X. (2022). Coupling effect of pyrolysis temperature and condensing temperature on the enrichment of high value-added phenolic compounds in bio-oil from pyrolysis of crop straw. *Fuel Processing Technology,* 238, 107532.

32. Stuart, P. R. ve El-Halwagi, M. M. (2012). *Integrated biorefineries: Design, analysis, and optimization.* Boca Raton: CRC Press, 213-241

33. Gayubo, A. G., Aguayo, A. T., Atutxa, A., Aguado, R. ve Bilbao, J. (2004). Transformation of oxygenate components of biomass pyrolysis oil on a HZSM-5 zeolite. I. Alcohols and phenols. *Industrial and Engineering Chemistry Research,* 43(11), 2610-2618.

34. Wang, S., Cai, Q., Guo, Z., Wang, Z. ve Wang, X. (2012). Renewable gasoline produced by co-cracking of methanol and ketones in bio-oil. *BioResources,* 7(4), 5019-5031.

35. Wang, S., Wang, Y., Cai, Q. ve Guo, Z. (2014). Production of Bio-gasoline by Co-cracking of Acetic Acid in Bio-oil and Ethanol. *Chinese Journal of Chemical Engineering,* 22(1), 98–103.

36. Giannakopoulou, K., Lukas, M., Vasiliev, A., Brunner, C. ve Schnitzer, H. (201). Conversion of rapeseed cake into bio-fuel in a batch reactor: Effect of catalytic vapor upgrading. *Microporous and Mesoporous Materials,* 128(1-3), 126-135.

37. Zhao, C., Hong, C., Hu, J., Xing, Y., Ling, W., Zhang, B., Wang, Y. ve Feng, L. (2023). Upgrading technologies and catalytic mechanisms for heteroatomic compounds from bio-oil.– A review. *Fuel,* 333, 126388.

38. Zdravkov, B., Čermák, J., Šefara, M. ve Janků, J. (2007). Pore classification in the characterization of porous materials: A perspective. *Open Chemistry,* 5(2), 385-395.

39. Rouquerol, J., Avnir, D., Fairbridge, C. W., Everett, D. H., Haynes, J. M., Pernicone, N., Ramsay, J. D. F., Sing, K. S. W. ve Unger, K. K. (1994). Recommendations for the characterization of porous solids (Technical report). *Pure and Applied Chemistry,* 66(8), 1739-1758.

40. Crespo, I., Hertzog, J., Carré, V., Aubriet, F. ve Valle, B. (2023). Alumina-embedded HZSM-5 with enhanced behavior for the catalytic cracking of biomass pyrolysis bio-oil: Insights into the role of mesoporous matrix in the deactivation by coke. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis,* 172, 106009.

41. Wang, F., Wang, X., Li, Z., Ma, J., Dai, W., Zheng, J. ve Li, R. (2024). Zeolite-modified alumina-bead catalyst for hierarchical cracking of bulky molecules. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects,* 703, 135316.

42. Giannakopoulou, K., Lukas, M., Vasiliev, A., Brunner, C. ve Schnitzer, H. (201). Conversion of rapeseed cake into bio-fuel in a batch reactor: Effect of catalytic vapor upgrading. *Microporous and Mesoporous Materials,* 128(1-3), 126-135.

43. Chaihad, N., Karnjanakom, S., Abudula, A. ve Guan, G. (2022). Zeolite-based cracking catalysts for bio-oil upgrading: A critical review. *Resources Chemicals and Materials,* 1(2),167-183.

44. Zhao, C., Hong, C., Hu, J., Xing, Y., Ling, W., Zhang, B., Wang, Y. ve Feng, L. (2023). Upgrading technologies and catalytic mechanisms for heteroatomic compounds from bio-oil – A review. *Fuel,* 333, 126388.

45. Chaihad, N., Karnjanakom, S., Abudula, A. ve Guan, G. (2022). Zeolite-based cracking catalysts for bio-oil upgrading: A critical review. *Resources Chemicals and Materials,* 1(2),167-183.

46. Degirmencioglu, P. ve Arbag, H. (2023). Acid treatment to improve total light olefins selectivity of HZSM-5 catalyst in methanol to olefins (MTO) reaction. *Arabian Journal for Science and Engineering,* 48(12), 16123-16136.

47. Jong, S. C., Kim, G. H., Ko, K. H., Pae, K. H. ve Song, C. I. (2024). Efficient post-HCl treatment for promoting DTO performance of SAPO-18 and Ni-substituted SAPO-18. *Journal of Saudi Chemical Society,* 28(2), 101816.

48. Jia, P., Yang, R., Chaerusani, V., Panpian, P., Zhu, L., Alahakoon, Y. ve Guan, G. (2025). Catalytic upgrading of bio-oils derived from Giant Miscanthus with hollow HZSM-5 zeolites. *Bioresource Technology,* 17, 132712.

49. Yao, Z., Tong, J., Jiang, J., Yu, Q., Tursunov, O., Wang, X. ve Qi, W. (2025). Catalytic pyrolysis of Alhagi sparsifolia Shap biomass over HZSM-5: Thermal behavior, kinetics, thermodynamics and evolved products. *Industrial Crops and Products,* 229, 120985.

50. Almalki, A. S., Alhadhrami, A., Alsanie, W. F., Kamarudin, S. K. ve Pugazhendhi, A. (2024). Catalytic co-pyrolysis of plastic pyrolyzed and biooil over Ni-modified ZSM-5 hierarchical structures. *Environmental Research,* 240, 117518.

51. Rouquerol, J., Avnir, D., Fairbridge, C. W., Everett, D. H., Haynes, J. M., Pernicone, N., Ramsay, J. D. F., Sing, K. S. W. ve Unger, K. K. (1994). Recommendations for the characterization of porous solids (Technical report). *Pure and Applied Chemistry,* 66(8), 1739-1758.

52. Guvenc, C., Alan, E., Degirmencioglu, P., Ozcan, M. C., Karaman, B. P. ve Oktar, N. (2023). Catalytic upgrading of bio-oil model mixtures in the presence of microporous HZSM-5 and γ-Al2O3 based Ni, Ta and Zr catalysts. *Fuel,* 350, 128870.

53. Ozcan, M. C., Degirmencioglu, P., Ekinci, E., Karaman, B. P., Murtezaoglu, K. ve Oktar, N. (2024). Effect of the amount and type of active metal and its impregnation sequence on bio-fuel production. *Applied Catalysis A: General,* 683, 119850.

54. Peng, Q., Jiang, X., Cao, G., Xie, T., Jin, Z., Xie, L. ve Peng, M. (2024). Selective production of high-value fuel via catalytic upgrading of bio-oil over nitrogen-doped carbon-alumina hybrid supported cobalt catalysts. *Bioresource Technology,* 406, 131059.

55. Park, S. J., Kang, S. H., Hwang, J. G., Kim, H. S., Seok, J., Choi, M. ve Lee, J. W. (2025). Upgrading of actual pyrolysis oil derived from waste plastics through catalytic cracking of chlorinated heavy fractions using alumina-supported tungsten oxide. *Molecular Catalysis,* 572, 114755.

56. Wu, Q., Li, J., Jia, S., Zhang, Y., Shi, D., Chen, K. ve Li, H. (2025). Synergetic modulation of bifunctional Ni-loaded micro-mesoporous HZSM-5/MCM-41 for catalytic cracking of n-butane. *Chemical Engineering Science,* 4(3), 121796.

57. Ansari, S. A. ve Husain, Q. (2011). Immobilization of Kluyveromyces lactis β galactosidase on concanavalin A layered aluminium oxide nanoparticles—its future aspects in biosensor applications. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic,* 70(3-4), 119-126.

EKLER

EK-1. Kalibrasyon (Beta Faktörü) Hesabı

Gaz kromatografisi analizlerinde kalibrasyon hesaplamalarının doğruluğunu sağlamak amacıyla, etilen (C_2H_4) referans gazı için kalibrasyon değeri 1 olarak kabul edilmiş ve tüm hesaplamalar bu referans üzerinden gerçekleştirilmiştir. Kalibrasyon faktörü, aşağıda verilen eşitlik doğrultusunda hesaplanmış olup, kalibrasyon gazı karışımının analizi sonucu elde edilen pik çıkış süreleri, alan değerleri ve hesaplanan kalibrasyon faktörleri Çizelge 1.1'de sunulmuştur.

Çizelge 1.1. Gaz kromatografi cihazından alınan pik çıkış süresi ve alan değerleri

Gaz Ürünler	Pik Çıkış Süresi (dk)	Gaz Kromatografi Alanı
CO	1,2	29 404
CO_2	2,9	377
CH_4	1,5	1631
C_2H_4	5,4	354
C_2H_6	6,9	377
C_3H_6	8,7	47 630
C_3H_8	12,8	588
C_4H_8	21,3	8 519
C_4H_{10}	17,2	7 972

Gaz kromatografisi analizlerinde kantitatif doğruluğu sağlamak amacıyla, etilen (C_2H_4) kalibrasyon değeri 1 olarak kabul edilerek tüm hesaplamalar bu referans üzerinden gerçekleştirilmiştir. Kalibrasyon faktörü (β), Eşitlik 1.1'e göre hesaplanmış olup, karbon dioksit (CO_2) için örnek hesaplama aşağıda sunulmuştur.

$$\frac{n_x}{n_{C_2H_4}} = \frac{(Alan_x)(\beta_x)}{(Alan_{C_2H_4})(\beta_{C_2H_4})} \tag{1.1}$$

$$\frac{1}{1} = \frac{(377)(\beta_{CO_2})}{(354)(1)} \qquad \beta_{CO_2} = 0{,}93$$

EK-1. (devam) Kalibrasyon (Beta Faktörü) Hesabı

Gaz ürünleri için Eşitlik 1.1 temel alınarak pik alan değerlerine göre hesaplanan kalibrasyon faktörleri, Çizelge 1.2'de detaylandırılmıştır.

Çizelge 1.2. Hesaplanan kalibrasyon faktörleri

Gaz Ürünler	Kalibrasyon Faktörü (β)
CO	1,20
CO_2	0,93
CH_4	0,21
C_2H_4	1
C_2H_6	0,93
C_3H_6	0,73
C_3H_8	0,60
C_4H_8	0,62
C_4H_{10}	0,66

EK-2. Asitleme İşlemi İçin 1 M Fosforik Asit Hazırlama İşlemi Örnek Hesabı

$1\ Molar \times 0{,}1\ L = M \times V$

$$1{,}70\ \frac{g}{cm^3} \times \frac{1\ cm^3}{0{,}001\ L} \times \frac{mol}{97{,}9\ g} \times 0{,}85 = 14{,}75 \frac{mol}{L}$$

$1\ Molar \times 0{,}1\ L = 14{,}75 \times V$

$V = 6{,}77\ mL\ fosforik\ asit$ alınarak 1 molar fosforik asit hazırlanır ve asitle muamele işleminde kullanılır.

EK-3. Reaksiyon Sonucu Seçicilik Örnek Hesabı

$$Yağ\ Fazı\ Seçiciliği: S_{Yağ\ Fazı} = \frac{Yağ\ fazı\ miktarı}{\left(Reaktan_{Giren} - Reaktan_{Çıkan}\right)}$$

HZSM-5'in Metanol eş reaktanı kullanılarak yapılan seçicilik hesabı aşağıdaki gibidir.

$$Yağ\ Fazı\ Seçiciliği: S_{Yağ\ Fazı} = \frac{33,5}{(85,2 - 39,1)} = 0,73 \times 100 = \%73$$

$S_{HZSM\text{-}5(MetOH)} = \%73$ olarak bulunmuştur.

Bütün deneylerde yağ fazı seçicilikleri örnekteki gibi hesaplanmıştır.



Gazili olmak ayrıcalıktır