



ANADOLU ÜNİVERSİTESİ



**BİLECİK ŞEYH EDEBALI
ÜNİVERSİTESİ**

**Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

**PEROVSKİT VE PEROVSKİT/SBA-15 TİPİ
KATALİZÖRLERİN FARKLI YÖNTEMLERLE SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE KATALİTİK PİROLİZDE
KULLANILMASI**

**Rahmiye Zerrin YARBAY ŞAHİN
Doktora Tezi**

**Tez Danışmanı
Prof. Dr. Nurgül ÖZBAY**

**BİLECİK, 2017
Ref. No.:10160334**



ANADOLU ÜNİVERSİTESİ



**BİLECİK ŞEYH EDEBALI
ÜNİVERSİTESİ**

**Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

**PEROVSKİT VE PEROVSKİT/SBA-15 TİPİ
KATALİZÖRLERİN FARKLI YÖNTEMLERLE SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE KATALİTİK PİROLİZDE
KULLANILMASI**

**Rahmiye Zerrin YARBAY ŞAHİN
Doktora Tezi**

**Tez Danışmanı
Prof. Dr. Nurgül ÖZBAY**

BİLECİK, 2017



ANADOLU UNIVERSITY



**BILECIK ŞEYH EDEBALI
UNIVERSITY**

**Graduate School of Sciences
Department of Chemical Engineering**

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF
PEROVSKITE AND PEROVSKITE/SBA-15 TYPE
CATALYSTS WITH DIFFERENT METHODS AND THEIR
CATALYTIC ACTIVITY IN PYROLYSIS**

**Rahmiye Zerrin YARBAY ŞAHİN
Doctoral Thesis**

**Thesis Advisor
Prof. Dr. Nurgül ÖZBAY**

BILECIK, 2017



BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA JÜRİ ONAY FORMU

Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun 28.06.2017 tarih ve 33 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 25.07.2017 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Rahmiye Zerrin YARBAY ŞAHİN'in, "Perovskit ve Perovskit/SBA-15 Tipi Katalizörlerin Farklı Yöntemlerle Sentezi, Karakterizasyonu ve Katalitik Pirolizde Kullanılması" başlıklı tez çalışması Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak oy birliği ile kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Nurgül ÖZBAY

ÜYE

: Prof. Dr. Hayrettin TÜRK

ÜYE

: Doç. Dr. Hande ÇELEBİ

ÜYE

: Doç. Dr. Aysel KANTÜRK FİGEN

ÜYE

: Doç. Dr. İlknur DEMİRAL

ONAY

Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun
..... tarih ve sayılı kararı.

İMZA/ MÜHÜR

TEŞEKKÜR

Öncelikle tez çalışmamı hazırlarken her türlü olanağı sağlayan, bilgi birikimi ve tecrübesi ile beni yönlendiren, çalışmalarım konusunda beni sürekli cesaretlendiren değerli hocam Sayın Prof. Dr. Nurgül ÖZBAY'a sonsuz teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Doktora tez aşamasındaki önerilerinden, desteklerinden ve yardımlarından dolayı Prof. Dr. Hayrettin TÜRK'e, ve Doç. Dr. Esin APAYDIN VAROL'a teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Tezimin Nükleer Manyetik Rezonans analizlerinin gerçekleştirilmesinde yardımcı olan Anadolu Üniversitesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Sayın Yrd. Doç. Dr. Halil BERBER'e çok teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarım başta olmak üzere bütün doktora süresince fikirlerini benimle paylaşan ve manevi desteğini esirgemeyen Araştırma Görevlisi ve daha da ötesi değerli arkadaşım Adife Şeyda YARGIÇ'a çok teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında bana destek ve yardımcı olan Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Kimya ve Süreç Mühendisliği Araştırma Görevlilerine, Uzmanlarına ve MARAL çalışanlarına teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca karşılaştığım her zorlukta manevi ve maddi açıdan destekleriyle her an yanımda bulunan, güvenlerini hiç eksik etmeyen, bu günlere gelmemde en büyük pay sahibi olan bütün doğrularımın ve başarılarımın kaynağı sevgili dedem Hasan PELİN, annem Berrin YARBAY, babam Hüseyin YARBAY ve kardeşim Umut YARBAY'a minnet duygularımı ve sevgilerimi sunarım.

Tanıştığımız günden beri bana destek olan, hayata bakışıyla beni etkileyen ve doktora boyunca tüm aşamalarında desteğini gördüğüm sevgili eşim Mehmet ŞAHİN'e ve dünyaya gelmesiyle hayatıma anlam kazandıran canım kızım Elif Nil ŞAHİN'e teşekkürlerimi ve sevgilerimi sunarım.

ÖZET

Bu çalışmada katalitik ve katalitik olmayan piroliz ile hurma çekirdeği ve mandalina kabuğundan sıvı ürün elde edilmiştir. Çalışmanın ilk bölümünde, pirolizde kullanılmak üzere Perovskit ve Perovskit/SBA-15 tipi katalizörlerin sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Perovskit tipi katalizör sentezinde hazırlama yöntemi (sol-jel, hidrotermal, mikrodalga ve termal bozundurma), B metali (Co, Mn ve Ni) etkisi ve B metallerinin birbirlerine sinerjik etkileri; Perovskit/SBA-15 tipi katalizörlerde ise farklı perovskit yükleme oranı (%10, 30 ve 50) etkisi ve B metallerinin birbirlerine sinerjik etkileri araştırılmıştır. İkinci bölümde ise biyokütlelerin katalitik ve katalitik olmayan piroliz ile sıvı ürün elde edilerek bu ürünlerin karakterizasyonu için elementel analiz, FT-IR, ¹H-NMR ve GC-MS analizi gibi yöntemler kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, biyokütleden sıvı ürün eldesi için en uygun olan katalizörün %30 LaMn_{0,5}Ni_{0,5}O₃/SBA-15 olduğu belirlenmiş olup hurma çekirdeği ve mandalina kabuğu için sırasıyla %30,17 ve 27,49 verimle sıvı ürün elde edilmiştir. Hurma çekirdeklerinden ve mandalina kabuklarından fenolik bileşikler gibi değerli endüstriyel hammaddeler elde edilebileceği görülmüştür. Bu sonuçlara göre, ticari katalizörlere göre ekonomik üstünlüğe sahip yeni katalizörlerin sentezlenmesi ve biyokütleden yararlı sıvı ürünlerin üretiminde kullanılması önerilmektedir.

Anahtar Kelimeler: Biyokütle; Katalizör; Piroliz; Mezogözenekli Perovskit; Perovskit/SBA-15.

ABSTRACT

In this study, liquid product from date stone and mandarin shell was obtained by catalytic and non-catalytic pyrolysis. In the first part of the work, the synthesis and characterization of Perovskite and Perovskite/SBA-15 type catalysts for pyrolysis was carried out. The preparation method (sol-gel, hydrothermal, microwave and thermal decomposition), the effect of B metal (Co, Mn and Ni) and the synergistic effects of B metals on each other in perovskite type catalyst synthesis; In perovskite/SBA-15 type catalysts, different perovskite loading rates (10, 30 and 50%) and synergistic effects of B metals were investigated. In the second part, catalytic and non-catalytic pyrolysis of biomass was applied to obtain liquid product, and elemental analysis, FT-IR, $^1\text{H-NMR}$ and GC-MS analysis were used for the characterization of these products. According to the results, 30% $\text{LaMn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3/\text{SBA-15}$ was the most suitable catalyst for the liquid production, and the liquid product was obtained for the date stone and mandarin shells in the yield of 30,17% and 27,49 %, respectively. It has been observed that valuable industrial raw materials such as phenolic compounds can be obtained from date stone and mandarin shells. According to these results, it is proposed to synthesize new catalysts having economical advantages over commercial catalysts and to use them in the production of useful biomass liquid products.

Keywords: Biomass, Catalyst; Pyrolysis; Mesoporous Perovskite; Perovskite/SBA-15.

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

JÜRİ ONAY SAYFASI	
TEŞEKKÜR	
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ÇİZELGELER DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xvi
1. GİRİŞ	1
2. KATALİZÖR	3
2.1. Katalizör Hazırlama Yöntemleri	6
2.1.1. Birlikte çöktürme yöntemi	6
2.1.2. Sol-jel yöntemi	7
2.1.3. Hidrotermal yöntem	9
2.1.4. Mikrodalga yöntemi	9
2.2. Destekli Katalizörler.....	10
3. PEROVSKİT TİPİ KATALİZÖRLER	11
4. SBA-15 VE SENTEZİ	14
5. BİYOKÜTLE	17
5.1. Biyokütlenin Yapısı ve Özellikleri	18
5.2. Biyokütle Kaynakları	21
5.2.1. Hurma Çekirdeği	21
5.2.2. Mandalina Kabuğu	23
5.3. Biyokütleyle Uygulanan Dönüşüm Süreçleri	25
6. PİROLİZ	28
6.1. Pirolizden Elde Edilen Ürünler	29
6.1.1. Katı ürün (Char)	29
6.1.2. Gaz ürün	29
6.1.3. Sıvı ürün	30
6.2. Piroliz Yöntemleri	31

6.2.1.	Katalitik piroliz	32
7.	LİTERATÜR ÖZETİ.....	36
8.	MATERYAL VE METOTLAR.....	52
8.1.	Katalizörlerin Hazırlanması.....	52
8.1.1.	Perovskit tipi katalizör sentezi	52
8.1.1.1.	Sol-jel sentezi	53
8.1.1.2.	Hidrotermal sentez	54
8.1.1.3.	Mikrodalga sentezi	55
8.1.1.4.	Isıl bozundurma	55
8.1.2.	SBA-15 sentezi	56
8.1.3.	Perovskit/SBA-15 katalizörlerinin sentezi.....	57
8.1.4.	Katalizörlerin karakterizasyonu	57
8.1.4.1.	X-Işını kırınımı (XRD).....	57
8.1.4.2.	Yüzey alanı analizleri	58
8.1.4.3.	Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	58
8.1.4.4.	Difüz Reflektans Infrared Fourier Dönüşümlü Spektroskopisi (DRIFTS)	58
8.2.	Hammaddeye uygulanan analizler	58
8.3.	Piroliz Deneyleri.....	60
8.3.1.	Piroliz Sıvı Ürünlerinin Karakterizasyonu.....	61
9.	DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA	63
9.1.	Katalizörlerin karakterizasyonu.....	63
9.1.1.	XRD analizleri	63
9.1.2.	BET analizleri	69
9.1.3.	SEM görüntüleri.....	79
9.1.4.	DRIFTS analizleri	87
9.2.	Hammaddenin özellikleri	90
9.2.1.	Elementel analizi	90
9.2.2.	FT-IR analizi	91
9.2.3.	TGA analizi.....	93
9.2.4.	SEM analizi.....	96
9.3.	Piroliz sonuçları.....	97

9.3.1.	Piroliz ürün verimleri	97
9.3.2.	Katalizör performansı.....	103
9.3.3.	Katalizörün Yeniden Kullanılabilirliği	108
9.3.4.	Piroliz sıvı ürünlerin karakterizasyonu	111
9.3.4.1.	Sıvı ürünün elementel analiz sonuçları	111
9.3.4.2.	Sıvı ürünün FT-IR sonuçları.....	122
9.3.4.3.	Sıvı ürün ¹ H-NMR spektroskopisi	134
9.3.4.4.	Sıvı ürünün GC-MS sonuçları	145
9.3.4.5.	Sıvı ürünün sütun kromatografisi ile fraksiyonlanması	156
10.	SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	167
	KAYNAKLAR	173
Ek-1:	Hurma çekirdeği ve mandalina kabuğunun katalitik olmayan pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin içerisindeki bileşiklerin GC/MS ile bulunan alan yüzdeleri.....	183
Ek-2:	Hurma çekirdeği ve mandalina kabuğunun perovskit tipi katalizör kullanıldığı katalitik pirolizlerinden elde edilen sıvı ürünlerin içerisindeki bileşiklerin GC/MS ile bulunan alan yüzdeleri.	185
Ek-3:	Hurma çekirdeği ve mandalina kabuğunun Perovskit/SBA-15 tipi katalizör kullanıldığı katalitik pirolizlerinden elde edilen sıvı ürünlerin içerisindeki bileşiklerin GC/MS ile bulunan alan yüzdeleri.....	189
	ÖZGEÇMİŞ	194

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 3.1. Doğal perovskit tipi bileşikler, yapıları ve buldukları yerler (Moure ve Peña, 2015).....	12
Çizelge 3.2. Perovskitlerin özellikleri ve uygulama alanları(Moure ve Peña, 2015).....	13
Çizelge 8.1 Farklı yöntemlerle sentezlenen katalizörlerde kullanılan kimyasallar ve özellikleri.....	53
Çizelge 8.2. Hammaddeye uygulanan analizler ve analiz standartları.	59
Çizelge 8.3. Hammaddeye uygulanan analizler ve kullanılan cihazlar.	59
Çizelge 9.1 Perovskit tipi katalizörlerin BET yüzey alanları, mikrogözenek alanları, gözenek hacimleri, mikrogözenek hacimleri ve ortalama gözenek çapı değerleri.	72
Çizelge 9.2. SBA-15 ve Perovskit/SBA-15 katalizörlerinin azot adsorpsiyon analiz sonuçları.	76
Çizelge 9.3. Kısa ve bileşen analiz sonuçları.....	90
Çizelge 9.4. Hammaddelerin elementel analizi, molar gösterimleri, H/C ve O/C oranları ve üst ısıl değerleri.	91
Çizelge 9.5. Hurma çekirdeği ve mandalina kabuğunun FT-IR sonuçları.	93
Çizelge 9.6. Sentezlenen katalizörlerin hurma çekirdeğinin pirolizinden sıvı ürün eldesi üzerine etkinliği.....	104
Çizelge 9.7. Yeniden kullanılabilirlik deneylerinden kullanılan katalizörler ve yeniden kullanımlarında elde edilen ürün dağılımları.	109
Çizelge 9.8. Hurma çekirdeğinin katalizör kullanılmadan elde edilen ve farklı yöntemlerle hazırlanmış LaMnO ₃ , farklı perovskit yüklemeleri yapılmış LaMnO ₃ /SBA-15 tipi katalizörleri kullanılarak elde edilen sıvı ürünlerin elementel analiz sonuçları, üst ısıl değerleri, molar gösterimleri.	112
Çizelge 9.9. Hurma çekirdeğinin katalizör kullanılmadan elde edilen ve farklı yöntemlerle hazırlanmış LaCoO ₃ , farklı perovskit yüklemeleri yapılmış LaCoO ₃ /SBA-15 tipi katalizörleri kullanılarak elde edilen sıvı ürünlerin elementel analiz sonuçları, üst ısıl değerleri, molar gösterimleri.	113
Çizelge 9.10. Hurma çekirdeğinin katalizör kullanılmadan elde edilen ve farklı yöntemlerle hazırlanmış LaNiO ₃ , farklı perovskit yüklemeleri yapılmış LaNiO ₃ /SBA-15	

tipi katalizörleri kullanılarak elde edilen sıvı ürünlerin elementel analiz sonuçları, üst ısıl değerleri, molar gösterimleri.	114
Çizelge 9.11. Hurma çekirdeğinin katalizör kullanılmadan elde edilen ve farklı bileşimlerde hazırlanmış sinerjik etki araştırılan Perovskit ve Perovskit/SBA-15 tipi katalizörleri kullanılarak elde edilen sıvı ürünlerin elementel analiz sonuçları, üst ısıl değerleri, molar gösterimleri.	115
Çizelge 9.12. Mandalina kabuğunun katalizör kullanılmadan elde edilen ve farklı yöntemlerle hazırlanmış LaMnO_3 , farklı perovskit yüklemeleri yapılmış $\text{LaMnO}_3/\text{SBA}-15$ tipi katalizörleri kullanılarak elde edilen sıvı ürünlerin elementel analiz sonuçları, üst ısıl değerleri, molar gösterimleri.	117
Çizelge 9.13. Mandalina kabuğunun katalizör kullanılmadan elde edilen ve farklı yöntemlerle hazırlanmış LaCoO_3 , farklı perovskit yüklemeleri yapılmış $\text{LaCoO}_3/\text{SBA}-15$ tipi katalizörleri kullanılarak elde edilen sıvı ürünlerin elementel analiz sonuçları, üst ısıl değerleri, molar gösterimleri.	118
Çizelge 9.14. Mandalina kabuğunun katalizör kullanılmadan elde edilen ve farklı yöntemlerle hazırlanmış LaNiO_3 , farklı perovskit yüklemeleri yapılmış $\text{LaNiO}_3/\text{SBA}-15$ tipi katalizörleri kullanılarak elde edilen sıvı ürünlerin elementel analiz sonuçları, üst ısıl değerleri, molar gösterimleri.	119
Çizelge 9.15. Mandalina kabuğunun katalizör kullanılmadan elde edilen ve farklı bileşimlerde hazırlanmış sinerjik etki araştırılan Perovskit ve Perovskit/SBA-15 tipi katalizörleri kullanılarak elde edilen sıvı ürünlerin elementel analiz sonuçları, üst ısıl değerleri, molar gösterimleri.	120
Çizelge 9.16. Hurma çekirdeği katalitik ve katalitik olmayan piroliz sıvı ürünleri ^1H -NMR sonuçları.	139
Çizelge 9.17. Mandalina kabuğu katalitik ve katalitik olmayan piroliz sıvı ürünleri ^1H -NMR sonuçları.	144
Çizelge 9.18. Sıvı ürünlerin sütun kromatografisi sonuçları (% ağırlıkça).	157
Çizelge 9.19. Hurma çekirdeği piroliz sıvı ürünleri alt fraksiyonlarının elementel analiz sonuçları.	159
Çizelge 9.20. Mandalina kabuğu piroliz sıvı ürünleri alt fraksiyonlarının elementel analiz sonuçları.	160

Çizelge 9.21. Hurma çekirdeği katalitik ve katalitik olmayan piroliz sıvı ürün alt fraksiyonlarının $^1\text{H-NMR}$ spektrumundaki değişik hidrojen türlerinin yüzde miktarları.	165
Çizelge 9.22. Mandalina kabuğu katalitik ve katalitik olmayan piroliz sıvı ürünlerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumundaki değişik hidrojen türlerinin yüzde miktarları.	166

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 2.1. Bir reaksiyonun katalizörlü ve katalizörsüz aktivasyon enerjisi (Davis, vd., 2012).	4
Şekil 2.2. Polimer jellerin (a) az dallanma ve (b) çapraz bağlanma gösterimi (Kung, vd., 1996).	8
Şekil 3.1. İdeal (kübik) perovskit yapısı (Moure ve Peña, 2015).	11
Şekil 4.1. (a) SBA-15'in karakteristik XRD pikleri ve (b) SBA-15 malzemesinin şematik gösterimi (Xi ve Tang'dan, 2005; Bhattacharya vd., 2007).	15
Şekil 5.1. Lignoselülozik biyokütlenin bileşenleri (a) selüloz, (b) hemiselüloz monomerleri ve (c) lignin (Dhyani ve Bhaskar, 2017).	20
Şekil 5.2. Hurma çekirdeği.	23
Şekil 5.3. Mandalina kabuğu.	25
Şekil 5.4. Biyokütlenin termokimyasal dönüşüm yöntemleri ve ürünler (McKendry, 2002b).	26
Şekil 5.5. Çeşitli katı yakıtlar için van Krevelen diyagramı (McKendry, 2002b).	27
Şekil 6.1. Pirolizden elde edilen ürünler (McKendry, 2002b).	28
Şekil 6.2. Sıvı ürünün asidik katalizörler üzerinde gerçekleşen reaksiyonları (Adyaje ve Bakshi, 1995).	34
Şekil 6.3. Sıvı ürünün asidik olmayan katalizörler üzerinde gerçekleşen reaksiyonları (Adyaje ve Bakshi, 1995).	34
Şekil 6.4. Sıvı ürünün amorf katalizörler üzerinde gerçekleşen reaksiyonları (Adyaje ve Bakshi, 1995).	35
Şekil 8.1. Piroliz deney sistemi.	60
Şekil 9.1. LaCoO ₃ katalizörleri XRD desenleri.	63
Şekil 9.2. LaMnO ₃ katalizörleri XRD desenleri.	64
Şekil 9.3. LaNiO ₃ katalizörleri XRD desenleri.	65
Şekil 9.4. Sinerjik etki araştırılan perovskit tipi katalizörlerin XRD desenleri.	66
Şekil 9.5. SBA-15 katalizörü kırınım desenleri.	66
Şekil 9.6. LaCoO ₃ /SBA-15 katalizörü XRD desenleri.	67
Şekil 9.7. LaMnO ₃ /SBA-15 katalizörü XRD desenleri.	68
Şekil 9.8. LaNiO ₃ /SBA-15 katalizörü XRD desenleri.	68

Şekil 9.9. Sinerjik etki katalizörleri XRD desenleri.	69
Şekil 9.10. Azot adsorpsiyon/desorpsiyon analizinde elde edilen izoterm çeşitleri (Sing, vd., 1985; Sarıkaya, 2011).	70
Şekil 9.11. (a) Sol-jel, (b) hidrotermal, (c) mikrodalga ve (d) ısı bozundurma yöntemleriyle sentezlenen LaCoO_3 katalizörleri azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi.	73
Şekil 9.12. (a) Sol-jel, (b) hidrotermal, (c) mikrodalga ve (d) ısı bozundurma yöntemleriyle sentezlenen LaMnO_3 katalizörleri azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi.	73
Şekil 9.13. (a) Sol-jel, (b) hidrotermal, (c) mikrodalga ve (d) ısı bozundurma yöntemleriyle sentezlenen LaNiO_3 katalizörleri azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi.	74
Şekil 9.14. (a) $\text{LaCo}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{NiO}_3$, (b) $\text{LaCo}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3$, ve (c) $\text{LaMn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3$ katalizörleri azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi.	74
Şekil 9.15. SBA-15 katalizörü azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi.	75
Şekil 9.16. a) %10 $\text{LaCoO}_3/\text{SBA-15}$ b) %30 $\text{LaCoO}_3/\text{SBA-15}$ c) %50 $\text{LaCoO}_3/\text{SBA-15}$ katalizörleri azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi.	77
Şekil 9.17. a) %10 $\text{LaMnO}_3/\text{SBA-15}$ b) %30 $\text{LaMnO}_3/\text{SBA-15}$ c) %30 $\text{LaMnO}_3/\text{SBA-15}$ katalizörleri azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi.	78
Şekil 9.18. a) %10 $\text{LaNiO}_3/\text{SBA-15}$ b) %30 $\text{LaNiO}_3/\text{SBA-15}$ c) %50 $\text{LaNiO}_3/\text{SBA-15}$ katalizörleri azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi.	78
Şekil 9.19. a) %30 $\text{LaCo}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{NiO}_3/\text{SBA-15}$ b) %30 $\text{LaCo}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3/\text{SBA-15}$ c) %30 $\text{LaMn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3/\text{SBA-15}$ katalizörleri azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi.....	79
Şekil 9.20. a)Sol-jel, b)Hidrotermal, c)Mikrodalga ve d)Isıl bozundurma yöntemiyle hazırlanmış LaCoO_3 katalizörleri SEM görüntüleri.....	80
Şekil 9.21. a)Sol-jel, b)Hidrotermal, c)Mikrodalga ve d)Isıl bozundurma yöntemiyle hazırlanmış LaMnO_3 katalizörleri SEM görüntüleri.....	81
Şekil 9.22. a)Sol-jel, b)Hidrotermal, c)Mikrodalga ve d)Termal bozundurma yöntemiyle hazırlanmış LaNiO_3 katalizörleri SEM görüntüleri.	82
Şekil 9.23. a) $\text{LaMn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3$, b) $\text{LaCo}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3$ ve c) $\text{LaCo}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ katalizörleri SEM görüntüleri.....	83
Şekil 9.24. SBA-15 katalizörün SEM görüntüsü.	83

Şekil 9.25. Ağırlıkça a) %10, b) %30 ve c) %50 LaCoO ₃ /SBA-15 katalizörleri SEM görüntüleri.....	84
Şekil 9.26. Ağırlıkça a) %10, b) %30 ve c) %50 LaMnO ₃ /SBA-15 katalizörleri SEM görüntüleri.....	85
Şekil 9.27. Ağırlıkça a) %10, b) %30 ve c) %50 LaNiO ₃ /SBA-15 katalizörleri SEM görüntüleri.....	86
Şekil 9.28. Ağırlıkça a) %30 LaCo _{0,5} Mn _{0,5} O ₃ /SBA-15, b) %30 LaCo _{0,5} Ni _{0,5} O ₃ /SBA-15 ve c) %30 LaNi _{0,5} Mn _{0,5} O ₃ /SBA-15 katalizörleri SEM görüntüleri.....	87
Şekil 9.29. Piridin adsorplanmış perovskit tipi katalizörlerin FTIR spektrumları.....	88
Şekil 9.30. Piridin adsorplanmış perovskit tipi katalizörlerin FTIR spektrumları.....	89
Şekil 9.31. Hurma çekirdeği FT-IR spektrumu.....	92
Şekil 9.32. Mandalina kabuğu FT-IR spektrumu.....	92
Şekil 9.33. Hurma çekirdeğinin termogravimetrik analizi.....	95
Şekil 9.34. Mandalina kabuğunun termogravimetrik analizi.....	95
Şekil 9.35. Hurma çekirdeğinin SEM görüntüsü.....	96
Şekil 9.36. Mandalina kabuğunun SEM görüntüsü.....	96
Şekil 9.37. Hurma çekirdeğinin katalitik olmayan ve katalitik piroliz ürün dağılımı. ...	99
Şekil 9.38. Mandalina kabuğunun katalitik olmayan ve katalitik piroliz ürün dağılımı.....	100
Şekil 9.39. Hurma çekirdeği katalitik piroliz ürün dağılımları (Katalizör: Perovskit/SBA-15).....	101
Şekil 9.40. Mandalina kabuğu katalitik piroliz ürün dağılımları (Katalizör: Perovskit/SBA-15).....	102
Şekil 9.41. Hurma çekirdeği için perovskit tipi katalizörlerin etkinliklerinin karşılaştırılması.....	105
Şekil 9.42. Hurma çekirdeği için Perovskit/SBA-15 katalizörlerin etkinliklerinin karşılaştırılması.....	105
Şekil 9.43. Mandalina kabuğu için perovskit tipi katalizörlerin etkinliklerinin karşılaştırılması.....	106
Şekil 9.44. Mandalina kabuğu için Perovskit/SBA-15 katalizörlerin etkinliklerinin karşılaştırılması.....	106

Şekil 9.45. Perovskit tipi katalizörlerin hurma çekirdeği ve mandalina kabuğunun pirolizindeki etkinliklerinin grafiksel gösterimi.	107
Şekil 9.46. Sol-jel yöntemiyle hazırlanmış LaMnO_3 katalizörünün hurma çekirdeğinin pirolizinde tekrar kullanılmasıyla elde edilen ürün dağılımı.	109
Şekil 9.47. %30 $\text{LaMnO}_3/\text{SBA-15}$ katalizörünün hurma çekirdeğinin pirolizinde tekrar kullanılmasıyla elde edilen ürün dağılımı.	110
Şekil 9.48. Hurma çekirdeği piroliz sıvı ürünü FT-IR spektrumu.	122
Şekil 9.49. Mandalina kabuğu piroliz sıvı ürünü FT-IR spektrumu.	123
Şekil 9.50. LaMnO_3 katalizörü kullanılarak yapılan hurma çekirdeği piroliz sıvı ürünleri FT-IR spektrumları.	124
Şekil 9.51. LaNiO_3 katalizörü kullanılarak yapılan hurma çekirdeği piroliz sıvı ürünleri FT-IR spektrumları.	124
Şekil 9.52. LaCoO_3 katalizörü kullanılarak yapılan hurma çekirdeği piroliz sıvı ürünleri FT-IR spektrumları.	125
Şekil 9.53. Perovskit sinerjik etki katalizörleri kullanılarak yapılan hurma çekirdeği piroliz sıvı ürünleri FT-IR spektrumları.	125
Şekil 9.54. LaMnO_3 katalizörü kullanılarak yapılan mandalina kabuğu piroliz sıvı ürünleri FT-IR spektrumları.	127
Şekil 9.55. LaNiO_3 katalizörü kullanılarak yapılan mandalina kabuğu piroliz sıvı ürünleri FT-IR spektrumları.	127
Şekil 9.56. LaCoO_3 katalizörü kullanılarak yapılan mandalina kabuğu piroliz sıvı ürünleri FT-IR spektrumları.	128
Şekil 9.57. Perovskit sinerjik etki katalizörleri kullanılarak yapılan mandalina kabuğu piroliz sıvı ürünleri FT-IR spektrumları.	128
Şekil 9.58. $\text{LaMnO}_3/\text{SBA-15}$ kullanılarak yapılan hurma çekirdeği piroliz sıvı ürünleri FT-IR spektrumları.	129
Şekil 9.59. $\text{LaCoO}_3/\text{SBA-15}$ kullanılarak yapılan hurma çekirdeği piroliz sıvı ürünleri FT-IR spektrumları.	130
Şekil 9.60. $\text{LaNiO}_3/\text{SBA-15}$ kullanılarak yapılan hurma çekirdeği piroliz sıvı ürünleri FT-IR spektrumları.	130
Şekil 9.61. Sinerjik etki katalizörleri kullanılarak yapılan hurma çekirdeği piroliz sıvı ürünleri FT-IR spektrumları.	131

Şekil 9.62. LaMnO ₃ /SBA-15 kullanılarak yapılan mandalina kabuğu piroliz sıvı ürünleri FT-IR spektrumları.....	132
Şekil 9.63. LaCoO ₃ /SBA-15 kullanılarak yapılan mandalina kabuğu piroliz sıvı ürünleri FT-IR spektrumları.....	132
Şekil 9.64. LaNiO ₃ /SBA-15 kullanılarak yapılan mandalina kabuğu piroliz sıvı ürünleri FT-IR spektrumları.....	133
Şekil 9.65. Sinerjik etki katalizörleri kullanılarak yapılan mandalina kabuğu piroliz sıvı ürünleri FT-IR spektrumları.....	133
Şekil 9.66. Hurma çekirdeğinin katalitik olmayan pirolizinden elde edilen sıvı ürünün ¹ H-NMR spektrumu	135
Şekil 9.67. Hurma çekirdeğinin a) katalitik olmayan, b) LaMnO ₃ , c) LaMn _{0,5} Ni _{0,5} O ₃ , d) %30 LaMnO ₃ /SBA-15, e) %30 LaMn _{0,5} Ni _{0,5} O ₃ /SBA-15 katalizörleri kullanılarak yapılan pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin ¹ H-NMR spektrumları.....	136
Şekil 9.68. Hurma çekirdeğinin a)LaNiO ₃ , b)LaMn _{0,5} Ni _{0,5} O ₃ , c) %30 LaNiO ₃ /SBA-15 ve d) %30 LaMn _{0,5} Ni _{0,5} O ₃ /SBA-15 katalizörleri kullanılarak yapılan piroliz deneylerinden elde edilen sıvı ürünlerin ¹ H-NMR spektrumları.....	137
Şekil 9.69. Hurma çekirdeğinin a) LaCoO ₃ ve b) %30 LaCoO ₃ /SBA-15 katalizörleri kullanılarak yapılan piroliz deneylerinden elde edilen sıvı ürünlerin ¹ H-NMR spektrumları.....	138
Şekil 9.70. Mandalina kabuğunun katalitik olmayan pirolizinden elde edilen sıvı ürünün ¹ H-NMR spektrumu	140
Şekil 9.71. Mandalina kabuğunun a) katalitik olmayan, b) LaMnO ₃ , c) LaMn _{0,5} Ni _{0,5} O ₃ , d) %30 LaMnO ₃ /SBA-15, e) %30 LaMn _{0,5} Ni _{0,5} O ₃ /SBA-15 katalizörleri kullanılarak yapılan pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin ¹ H-NMR spektrumu.....	141
Şekil 9.72. Mandalina kabuğunun a)LaNiO ₃ , b)LaMn _{0,5} Ni _{0,5} O ₃ , c) %30 LaNiO ₃ /SBA-15 ve d) %30 LaMn _{0,5} Ni _{0,5} O ₃ /SBA-15 katalizörleri kullanılarak yapılan piroliz deneylerinden elde edilen sıvı ürünlerin ¹ H-NMR spektrumları.....	142
Şekil 9.73. Mandalina kabuğunun a) LaCoO ₃ ve b) %30 LaCoO ₃ /SBA-15 katalizörleri kullanılarak yapılan piroliz deneylerinden elde edilen sıvı ürünlerin ¹ H-NMR spektrumları.....	143
Şekil 9.74. Hurma çekirdeğinin katalitik olmayan pirolizinden elde edilen sıvı ürünün GC/MS kromatogramları.....	147

Şekil 9.75. Mandalina kabuğunun katalitik olmayan pirolizinden elde edilen sıvı ürünün GC/MS kromatogramları.	147
Şekil 9.76. Hurma çekirdeğinin a) LaMnO_3 , b) LaNiO_3 ve c) LaCoO_3 kullanılarak yapılan katalitik pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin GC/MS kromatogramları.	148
Şekil 9.77. Mandalina kabuğunun a) LaMnO_3 , b) LaNiO_3 ve c) LaCoO_3 kullanılarak yapılan katalitik pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin GC/MS kromatogramları.	149
Şekil 9.78. Hurma çekirdeğinin a) $\text{LaMn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3$, b) $\text{LaCo}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3$ ve c) $\text{LaCo}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ kullanılarak yapılan katalitik pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin GC/MS kromatogramları.	150
Şekil 9.79. Mandalina kabuğunun a) $\text{LaMn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3$, b) $\text{LaCo}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3$ ve c) $\text{LaCo}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ kullanılarak yapılan katalitik pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin GC/MS kromatogramları.	151
Şekil 9.80. Hurma çekirdeğinin a) %30 LaCoO_3 /SBA-15, b) %30 LaMnO_3 /SBA-15 ve c) %30 LaNiO_3 /SBA-15 kullanılarak yapılan katalitik pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin GC/MS kromatogramları.	152
Şekil 9.81. Mandalina kabuğunun a) %30 LaCoO_3 /SBA-15, b) %30 LaMnO_3 /SBA-15 ve c) %30 LaNiO_3 /SBA-15 kullanılarak yapılan katalitik pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin GC/MS kromatogramları.	153
Şekil 9.82. Hurma çekirdeğinin a) $\text{LaMn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3$ /SBA-15, b) $\text{LaCo}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3$ /SBA-15 ve c) $\text{LaCo}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ /SBA-15 kullanılarak yapılan katalitik pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin GC/MS kromatogramları.	154
Şekil 9.83. Mandalina kabuğunun a) $\text{LaMn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3$ /SBA-15, b) $\text{LaCo}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3$ /SBA-15 ve c) $\text{LaCo}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ /SBA-15 kullanılarak yapılan katalitik pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin GC/MS kromatogramları.	155
Şekil 9.84. Hurma çekirdeğinin katalitik olmayan alt fraksiyonlarının FT-IR spektrumları.	161
Şekil 9.85. Hurma çekirdeğinin Perovskit kullanılarak elde edilen sıvı ürün alt fraksiyonlarının FT-IR spektrumları.	162
Şekil 9.86. Hurma çekirdeğinin Perovskit/SBA-15 kullanılarak elde edilen sıvı ürün alt fraksiyonlarının FT-IR spektrumları.	162
Şekil 9.87. Mandalina kabuğunun katalitik olmayan alt fraksiyonlarının FT-IR spektrumları.	163

- Şekil 9.88.** Mandalina kabuğunun Perovskit kullanılarak elde edilen sıvı ürün alt fraksiyonlarının FT-IR spektrumları..... 163
- Şekil 9.89.** Mandalina kabuğunun Perovskit/SBA-15 kullanılarak elde edilen sıvı ürün alt fraksiyonlarının FT-IR spektrumları..... 163

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

2θ	:X ışını demetinin yansıma açısı
D_p	:Partikül boyutu
H/C	:Hidrojen/karbon oranı
$K_{etkinlik}$:Katalizör etkinliği
O/C	:Oksijen/karbon oranı
P/P_o	:Bağıl basınç değeri
R_A	:A katyonunun kristal çapı
R_B	:B katyonunun kristal çapı
R_O	:Oksijen anyonunun kristal çapı
S_i	:İstenen ürün seçiciliği
T	:Tolerans faktörü
$\dot{U}ID$:Üst ısıl değer
Y_i	:İstenen ürün verimi

Kısaltmalar

1H -NMR	:Proton nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
ASTM	:Uluslararası Amerikan Test ve Materyalleri Topluluğu
BET	:Brunauer–Emmett–Teller
BJH	:Barett-Joyner-Halendar
DRIFTS	:Difüz reflektans infrared fourier dönüşümlü spektroskopisi
DTA	:Diferansiyel termal analiz
DTG	:Diferansiyel termogravimetrik analiz
FCC	:Sıvı katalitik parçalama
FTIR	:Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi
GC-MS	:Gaz kromatografisi/kütle spektroskopisi
GPC	:Jel yayılma kromatografisi
HMS	:Hekzagonal mezogözenekli silika
HPLC	:Yüksek performanslı sıvı kromatografi
ICP-MS	:İndüktif olarak eşleştirilmiş plazma - kütle spektrometresi

IR	:Kızılötesi
IUPAC	:Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
MBMS	:Moleküler Işın Kütle Spektrometre
MCM-22	:Mobil Composition of Matter No:22
MCM-41	:Mobil Composition of Matter No:41
MCM-48	:Mobil Composition of Matter No:48
MCM-50	:Mobil Composition of Matter No:50
MSU	:Michigan State University
NH ₃ -TPD	:Azot adsorpsiyonu ve sıcaklık programlı desorpsiyon
PID	:Oransal-integral-türevsel denetleyici
ppm	:Milyondaki parçacık sayısı
Py-GC/MS	:Pirroliz gaz kromatografisi/kütle spektroskopisi
SBA-15	:Santa Barbara Amorf No:15
SEM	:Taramalı elektron mikroskobu
TEM	:Geçirimli elektron mikroskobu
TEOS	:Tetraetil ortosilikat
TGA	:Termogravimetrik analiz
TMOS	:Tetrametil ortosilikat
TPOS	:Tetrapropil orhosilkat
WFPP	:Waterloo hızlı piroliz prosesi
XRD	:X ışını kırınımı deseni

1. GİRİŞ

İnsanoğlunun enerji tüketimi her geçen yıl hızla artmaktadır. Birleşik Devletler Enerji Bölümü'nün hazırladığı bir rapora göre, ulaşımdaki enerji ihtiyacının 2010 ile 2035 yılları arasında yıllık % 0,2 hızla artacağı öngörülmektedir. Toplam elektrik tüketiminin de 2010 yılında 3879 milyar kilowatt saat iken yıllık % 0,8 artışla 2035'te 4775 milyar kilowatt saat olması beklenmektedir. Fosil yakıtlar dünya enerji ihtiyacının %80'ini sağlamakta olup bu enerji kaynaklarının rezervleri giderek azalmaktadır. Biyokütle günümüzde gelişmekte olan ülkelerdeki enerji ihtiyacının %50-90'ını karşılayan suretiyle önemli bir enerji kaynağı olup bu enerji kaynağı ile dünya enerji ihtiyacının %10-15'inin karşılanabilmesi mümkündür (Lerkkasemsan, vd., 2014).

Biyokütlenin ısıl dönüşüm süreçleri ile biyoyakıt ve faydalı kimyasallara dönüştürülmesine yönelik yapılan çalışmalar gittikçe önem kazanmaktadır. Biyokütlenin değerlendirilme süreçleri arasından termokimyasal dönüşüm birçok enerji uygulamasında ümit verici bir alternatif olarak kabul edilmektedir. Piroliz bütün biyokütle dönüşüm proseslerin ilk adımı olduğu gibi, biyokütlenin termokimyasal dönüşümünün de önemli bir adımıdır. Piroliz, biyokütlenin ısı varlığında inert bir atmosferde katı, gaz ve yüzlerce oksijenlenmiş organik bileşiklerin bir karışımından meydana gelen bir sıvıya dönüşümüne dayanır. Çalışma koşullarına bağlı olarak farklı ürünler ve verimler elde edilebilir (Collard, vd., 2014).

Biyoyakıt üretiminde en etkin yöntemlerden biri katalitik piroliz çalışmalarıdır. Katalizör kullanarak pirolizden elde edilen sıvı ürünün yakıt özelliklerinin geliştirilmesi veya sıvı ürün veriminin artırılmasına yönelik çalışmalar son yıllarda oldukça yaygındır.

Perovskit tipi katalizör yüksek katalitik aktivite ve ısıl dayanımı gibi avantajlara sahip olmasına rağmen sentez için yüksek sıcaklık gerekmektedir. Yüksek sıcaklıkta sentezlenen perovskitin yüzey alanları ise oldukça düşüktür ($<10 \text{ m}^2/\text{g}$). Geçtiğimiz yirmi yılda birçok mezogözenekli malzemenin araştırılması sonucunda mezogözenekli silikanın bulunması ve geliştirilmesi ile karbonlar, metal oksitler, karbitler gibi birçok silika bazlı olmayan bileşimde oldukça yüksek spesifik yüzey alanına sahip malzemenin sentezlenmesi mümkün olmuştur. Yüksek spesifik yüzey alanına sahip bu malzemelerin sentezinin ardından endüstride başarıyla kullanımı gerçekleştirilmiştir (Nair, vd., 2016).

Katalitik aktivite yüzey alanı ile doğrudan ilişkili olduğundan, yüksek yüzey alanlı perovskit katalizör sentezi için mezogözenekli malzemelerin destek olarak kullanılması son yıllarda yapılan çalışmalarda gündeme gelmiştir (Yi, vd., 2005; Rivas, vd., 2010; Nguyen, vd., 2002; Wang, vd., 2013).

Biyokütlenin katalitik pirolizi üzerine birçok araştırma yapılmaktadır. Yapılan literatür araştırmasına göre, biyokütle pirolizinin genellikle zeolit katalizörler kullanılarak yapıldığı saptanmıştır. Perovskit tipi katalizör sadece piroliz sıvı ürününü iyileştirmek amacıyla az sayıda çalışmada yer almış ve perovskit/SBA-15 katalizörler ise pirolizde hiç kullanılmamıştır. Zeolit katalizörler kullanıldığında karşılaşılan sorunlar, pirolizde oluşan büyük moleküllü oksijenli bileşiklerin zeolitın porlarına girememesi ve katalizör yüzeyinde kok oluşmasıdır. Bunun sonucu olarak, sıvı ürün verimi azalırken katalizör de hızlı bir şekilde deaktive olmaktadır. Bu açıdan Perovskit ve Perovskit-SBA-15 tipi katalizörler geliştirilip piroliz reaksiyonundaki katalitik aktivitesinin belirlenmesi ve tartışılması literatürdeki eksiği kapatmıştır.

Bu çalışmada katalizör hazırlama yönteminin ve varlığının farklı biyokütlelerin pirolizlerinden elde edilen ürün oluşumuna ve özelliklerine etkisi incelenmiştir. Bu amaçla, biyokütlenin pirolizinde kullanılmak üzere, Perovskit ve Perovskit/SBA-15 tipi katalizörlerin farklı yöntem ve farklı perovskit aktif faz yükleme oranlarında hazırlanması araştırılmıştır. Perovskit tipi ve perovskit/SAB-15 tipi katalizörler belirlenen metal içeriklerine göre sentezlenmiş ve analitiksel yöntemler kullanılarak karakterize edilmiştir. Seçilen hammaddelerin katalitik olmayan ve katalitik piroliz deneyleri yüksek ısıtma hızlı, borusal reaktörde gerçekleştirilmiştir. Piroliz deneylerinden elde edilen sıvı ürünlerin FT-IR spektrumları alınmış ve elementel, GC/MS ve ¹H-NMR analizleri yapılmıştır. Ayrıca seçilen sıvı ürünlerin sütun kromatografisiyle alt fraksiyonları alınarak karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

2. KATALİZÖR

Kataliz, kimyasal reaksiyonların katalizör adı verilen az miktardaki yabancı maddelerle hızlandırıldığı bir olaydır (Deutschmann, vd., 2009).

Kataliz olayı ilk defa Berzelius tarafından 1835'te tanımlanmasına rağmen, alkolik içkilerin fermentasyon ile üretimi veya etanolün oksidasyonu ile sirke üretimi gibi katalitik reaksiyonlar çok önceleri uygulanmaya başlanmıştır. Sabunun yağ hidrolizi ile üretimi ve etanolün dehidrasyonu ile dietil eter üretimi 16. ve 17. yüzyılda gerçekleştirilen katalitik reaksiyonlara örnek verilebilir. Berzelius'un yanı sıra, Mitscherlich de aynı zamanlarda katılar tarafından hızlandırılmış katalitik reaksiyon çalışmaları gerçekleştirmiştir. Mitscherlich, heterojen katalizde yüz yılı aşkın süredir kullanılmakta olan "katalizör ile temas" terimini bilime kazandırmıştır.

1895'de Ostwald, katalizi kimyasal reaksiyonların yabancı maddeler kullanılarak hızlandırılması olarak tanımlamıştır (Davis, 1997). Bu önemli çalışma ile 1909 yılında Nobel ödülüne layık görülmüştür. 1830 ve 1900 yılları arasında CO'nin sıcak platin tel üzerinde alevsiz yanması, SO₂'in SO₃'e ve NH₃'in NO'e Pt katalizörler üzerinde oksidasyonu gibi bazı pratik prosesler keşfedilmiştir. Sabatier 1912'de etilen ve CO'nin Ni ve Co katalizörleri üzerinde hidrojenasyonu ile Nobel Ödülü almıştır.

Katalizörün klasik tanımında "katalizör bir kimyasal olayın hızını değiştiren fakat termodinamiğini değiştirmeyen madde" olarak tanımlanır ve Ostwald tarafından formüle edilmiştir. Dolayısıyla kataliz dinamik bir olaydır (Deutschmann, vd., 2009).

Uygun bir katalizör termodinamik olarak mümkün bir reaksiyonun hızını arttırabilir fakat termodinamik denge yönünü değiştiremez (Deutschmann, vd., 2009). Katalizörler kullanıldığı reaksiyonun aktivasyon enerjisini düşürerek alternatif bir yol sağlar (Şekil 2.1.) (Davis, vd., 2012). Çoğu katalizör katı veya sıvıdır, fakat gaz katalizörler de bulunmaktadır.



Şekil 2.1. Bir reaksiyonun katalizörlü ve katalizörsüz aktivasyon enerjisi (Davis, vd.'den, 2012).

Katalitik reaksiyon dögüsel bir prosestir. Basitleştirilmiş bir yaklaşıma göre; öncelikle, reaktant veya reaktantlar katalizör ile birlikte bir kompleks meydana getirir; böylece ürün veya ürünlere dönüşümleri için yeni bir yol açar. Sonrasında katalizör salınır ve bir sonraki dögü devam edebilir. Ancak, katalizörlerin sonsuz ömrü yoktur. Yan reaksiyonların ürünleri veya katalizör yapısındaki değişim katalizörü etkisizleştirir ve bu duruma deaktivasyon adı verilir. Bu durumda kullanılmış katalizör genelde ısı işlemlerle rejenere (tekrar aktive) edilir veya değiştirilir.

Katalizör ve çözücüdeki reaktantların ortak fiziksel faz meydana getirmesi durumunda, reaksiyon homojen olarak katalizlenmiş olur. Organik asitlerin metal tuzları, organometalik komplekslerin ve Co, Fe ve Rh'un karbonilleri tipik homojen katalizörlerdir. Toluenin Co ve Mn varlığında benzoik aside oksidasyonu homojen olarak katalizlenen reaksiyona örnek olarak verilebilir.

Heterojen kataliz ise katalizör ile reaktantların ayrı fiziksel fazlar oluşturduğu sistemleri kapsar. Tipik heterojen katalizörler metaller, oksitler, sülfidler ve metal tuzları gibi inorganik katılar olup organik hidroperoksitler, iyon değiştiriciler ve enzimler gibi organik maddeler de bu sınıfa girer. Heterojen kataliz reaksiyonuna örnek olarak demir katalizörler varlığında gaz fazında amonyak sentezi verilebilir.

Katalizör (özellikle heterojen katalizör) bir kompozit malzeme olup şu kriterlerle karakterize edilir:

- Farklı bileşenlerin (aktif türler, fiziksel ve/veya kimyasal öncüler ve destekler) bağıl oranları,
- Şekil,
- Boyut,
- Gözenek hacmi ve dağılımı,
- Yüzey alanı.

Optimum katalizör ise aktivite, seçicilik, ömür, rejenere kolaylığı ve zehirlilik gibi özelliklerin uygun kombinasyonlarını kabul edilebilir maliyette sağlayan katalizördür.

Elektrokataliz heterojen katalizin oksidasyon veya elektronların transferleri ile indirgenmesini içeren özel bir kısmıdır. Elektrolizde katalitik olarak aktif elektrotların kullanımına örnek olarak klor-alkali elektrolizi ve yakıt pilleri verilebilir.

Fotokatalizde ise, ışık reaksiyon boyunca katalizör veya bir reaktant tarafından absorblanır. Bu durumda homojen veya heterojen sistem meydana gelir. Fotokatalize örnek olarak kendini temizleyen yüzeyler gibi organik maddeleri fotokimyasal bozundurmasında yarı iletken katalizörlerin (titanium, çinko ve demir oksitler) kullanımı gösterilebilir.

Biyokatalizde enzimler veya mikroorganizmalar çeşitli biyokimyasal reaksiyonları kataliz eder. Katalizörler gözenekli cam, SiO₂ ve organik polimerler gibi çeşitli taşıyıcılar üzerinde hareketsiz hale getirilir. Biyokimyasal reaksiyonlar içinde öne çıkan örneklere glukozun früktoza glukoamilazın SiO₂ üzerinde sabitlenmesiyle elde edilen enzim varlığında izomerizasyonu verilebilir.

Katalizin temel kimyasal prensibi reaktant moleküllerinin merkez atomlarla koordinasyon meydana getirmesidir. Merkez atomlar ligand olarak bilinmekte olup homojen veya biyokatalizde moleküler türler veya heterojen katalizde katı matriks yüzeyine bitişik atomlardır (Deutschmann, vd., 2009).

Katalizörler genel olarak hazırlama yöntemine göre;

- Yığın katalizörler veya destekler,
 - Emdirilmiş katalizörler
- olmak üzere ikiye ayrılır. Bu sınıflandırmaya göre, hazırlama yöntemleri:
- Katalitik olarak aktif faz yeni bir katı faz olarak üretilmesi veya
 - Aktif faz destek yüzeyine eklenme veya var olan katıya bir prosesle sabitleme şeklindedir (Campanati, vd., 2003; Kung, vd., 1996).

En yaygın kullanılan hazırlama yöntemleri birlikte çöktürme, sol-jel, kompleksleştirme, seramik, mikrodalga, yanma, alev hidrolizi, hidrotermal ve dondurarak kurutmadır (Nair ,vd., 2015).

2.1. Katalizör Hazırlama Yöntemleri

2.1.1. Birlikte çöktürme yöntemi

Kristalin bir katının çöktürülmesi üç adımda gerçekleşir: aşırı doyma, çekirdekleşme ve büyüme. Aşırı doyma bölgesinde sistem kararsızdır ve en ufak bir karışıklıkta çökme gerçekleşir. Aşırı doyma sıcaklık değişimi, çözücü buharlaşması gibi fiziksel dönüşümler ya da asit-baz eklenmesi, kompleks oluşturucu ajan kullanımı gibi kimyasal prosesler ile elde edilir. Katı fazın oluşumu ise iki aşamalı olarak gerçekleşir. Öncelikle, çökeltme koşullarında kararlı olan yeni fazın en küçük temel parçacıkları çekirdekleşme ile oluşur. İkinci aşamada ise parçacıkların büyümesi veya aglomerasyonu olur. Aşırı doyma hızının çekirdek oluşumundan daha hızlı olduğu durumlarda, çok sayıda küçük parçacık oluşmasına rağmen elde edilen parçacıklar amorf çökeltilerdir.

Çöktürme en yaygın kullanılan hazırlama yöntemlerinden biri olup tek bileşenli katalizörler ve destekler ile karışık katalizörlerin hazırlanmasında kullanılabilir. Birlikte çöktürme sırasında pH ayarlanmalı ve sabit tutulmalıdır. Hidroksitler ve karbonatlar düşük çözünürlük, kolay bozunma, minimum zehirlilik ve çevresel problemler gibi nedenlerle tercih edilir (Campanati, vd., 2003).

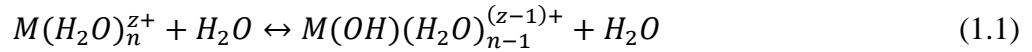
2.1.2. Sol-jel yöntemi

Sol-jel yöntemi günümüzde çok sayıda araştırmacı tarafından incelenmektedir. Metal alkoksit kullanıldığında, organik ortamdaki alkoksit suyun eklenmesiyle önce hidroliz olur, sonra hidroksil ve/veya alkoksi grupların yoğunlaşması ile hidroliz olmuş alkoksitlerin polimerleşmesi gerçekleşir. Polimerleşmenin ve polimerik moleküllerin çapraz bağlanması yaygın olduğunda, kalan çözelti sertleşir ve katı bir jel oluşur. İnorganik polimerin dallanmasının boyutu ve derecesi ile çapraz bağlanmanın fazlası bu jelin ilk etapta gözenekliliğini, ardından kalsinasyondan sonra elde edilen oksit ürünün ise termal dayanıklılığını, yüzey alanını, gözenek hacmini ve dağılımını kuvvetli şekilde etkiler. Eğer jel dallanma ve çapraz bağlı polimerik zincirleri içerirse, yapısal olarak oldukça serttir ve kalsinasyon sonrası nihai oksit çoğunlukla makro ve mezo gözeneklerden oluşur. Jel küçük dallanma ve çapraz bağlı polimerik zincirler içermesi durumunda ise, yapısal olarak zayıftır ve kalsinasyona kadar rahatça çöker. Elde edilen oksit çoğunlukla mikro gözeneklerden oluşur ve düşük yüzey alanlıdır. Jeller ayrıca kararlı kolloid çözeltilerden hazırlanabilir (Kung, vd., 1996).

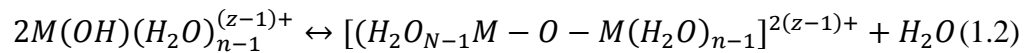
Hidroliz ve yoğunlaşma reaksiyonları aşağıdaki gibidir:

Sulu fazda:

- Hidroliz:

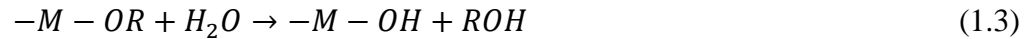


- Yoğunlaşma:

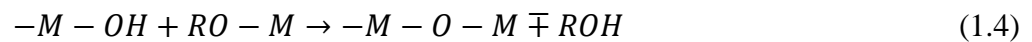


Organik fazda:

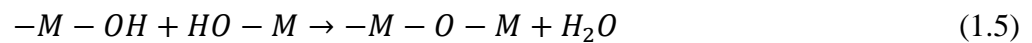
- Hidroliz:



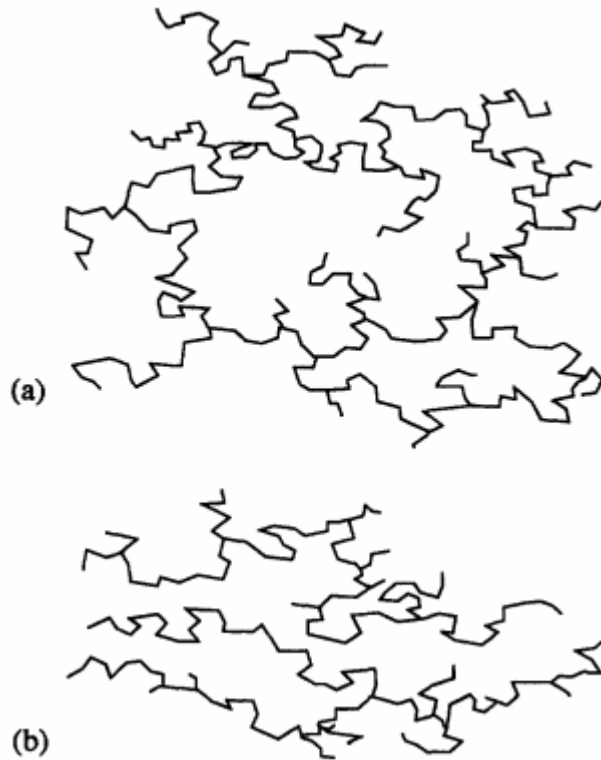
- Yoğunlaşma:



veya;



(1.1)'den (1.5)'e kadar olan reaksiyonlar, sol-jel kimyasının bir gösterimidir. Hidroliz ve yoğunlaşmanın bağıl hızları inorganik polimerin dallanmanın ve jelleşen karışımındaki koloidal agregasyonun derecesini belirler. Yüksek konsantrasyondaki metal katyon monomeri varlığında hidrolizin yoğunlaşmaya göre yavaş olması durumunda oldukça dallanmış ve çapraz bağlanmış polimerik zincirler oluşur (Şekil 2.2) ve oksit ürün makro gözenek içermektedir. Eğer yoğunlaşma ve hidroliz yarışan hızlarda meydana geliyorsa, az dallanmış ve çapraz bağ oluşmuş kısa polimerik zincir oluşur ve yapıda mikrogözenekler oluşur. Yoğunlaşmanın hidrolizden daha hızlı olması durumunda, metal katyonlar birbirlerine sıkıca bağlanır ve oksihidroksi çökelti oluşur. Hidroliz ve yoğunlaşma hızı, pH, sıcaklık, yapı ve metal iyon öncüsünün konsantrasyonu gibi birçok parametrenin fonksiyonudur. Ayrıca oluşan jelin görünümü bir katıyı andırırsa da, gözenekler hala jelleşme ortamındadır ve katı tamamen kuruyana kadar hidroliz ve yoğunlaşma devam eder. Böylece yaşlandırma, kurutma ve kalsinasyon koşulları (süre, sıcaklık, atmosfer) da dallanma ve çapraz bağlanma derecesini ve nihai oksitin özelliklerini etkiler (Kung, vd., 1996).



Şekil 2.2. Polimer jellerin (a) az dallanma ve (b) çapraz bağlanma gösterimi (Kung, vd.'den, 1996).

2.1.3. Hidrotermal yöntem

Hidrotermal yöntem, çökelti, pıhtı veya jellerin düşük sıcaklıkta (<300 °C) ana likör varlığında yaşlandırma veya olgunlaştırmaya tabii tutulmasıdır. Bu yöntem için pH, sıcaklık, basınç, süre ve konsantrasyon değişken parametrelerdir. Yaşlandırma ve hidrotermal muamele arasındaki temel fark; reaksiyon sıcaklığı, basıncı ve süresidir. Yaşlandırma oda sıcaklığında ve basıncında uzun süre boyunca gerçekleşir. Literatürde gözenekli silikanın oluşumuna yaşlandırmanın etkisi üzerine detaylı çalışmalar bulunmaktadır (Beelen, vd., 1995). Bütün hidrotermal dönüşümler termodinamik kurallara uyar; böylece sistemin serbest enerjisini düşürmek üzere ilerler (Campanati, vd., 2003).

2.1.4. Mikrodalga yöntemi

Mikrodalga enerjisi ile malzeme üretimi fikri yeni bir fikir olmayıp ilk defa Sutton tarafından 1975 yılında seramik malzemelerin ısıtılmasında kullanılmıştır. 80'lerin sonunda Mingos ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışma bu sentez yönteminde öncü olmuştur. Mingos vd. mikrodalga kullanarak ileri seramik malzeme üretiminin mümkün olduğunu göstermiştir. Bu çalışmaya benzer bir şekilde, Rao ve arkadaşları da çok kapsamlı bir çalışmaya imza atmıştır (Rao, vd., 1999). Günümüzde inorganik bileşiklerin bu yöntemle sentezi ilgi çekici bir araştırma alanı haline gelmiştir (Kulkarni ,vd., 2003; Cho, vd., 2008). Bu yöntemle seramiklerin oluşum hızları birkaç kademe artmıştır; böylece bu yöntem “Hızlı Kimya” yöntemlerinden biri olmuştur.

Mikrodalgalar 300 GHz ile 300 MHz frekans aralığındaki elektromanyetik ışımadır ve polarizasyon veya iletim süreçleriyle absorbe edilebilir. Polarizasyon şarjın kısa süreli yer değiştirmesini ve elektrik dipollerinin rotasyonunu içerir. İletim ise şarjın uzun vadeli taşınmasını gerektirir. Mikrodalga ışınımına uygun olan maddeler için, mikrodalga sentez geleneksel süreçlerden daha hızlıdır. Elektromanyetik alan moleküldeki dipolün indirgenmesi ile dipolar maddelerin polarizasyonunu sağlar. Sonuç olarak artan dönme hareketiyle maddenin içten ısınması sağlanır. Maddenin absorblanan ortalama mikrodalga gücü maddenin dielektrik sabitinden faydalanılarak elektrik kayıpları ve manyetik kayıplarının toplamından W/m^3 olarak hesaplanabilir (Prado-Gonjal, vd., 2011).

Mikrodalga mekanizmaları ile üretilen ısı lokal olarak yüksek sıcaklıklar ($\sim 1000^{\circ}\text{C}$) verebilir; böylece bazı reaktantların bozunması ve beklenen bazı reaksiyonların desteklenmesi mümkün olur. Bu anlamda, hidratlı metal nitratlar uygun öncülerdir; oldukça yüksek bağıl dielektrik sabitleri (18 ile 25 arasında) ile iç ısınma ve bozunma ile sonuçlanan mikrodalga ışımasını etkili bir şekilde absorblamaya yardımcı olurlar. Gerçekleşen reaksiyon etkili ve hızlıdır. Fakat bazen öncülerin mikrodalgaya bağlanmasına yardımcı olmada ve ışımanın bütün yönlere dağılmasında karbon siyahı, grafit, SiC ve benzeri ikincil ısıtıcı kullanılmasına ihtiyaç duyulur (Prado-Gonjal, vd., 2009; Prado-Gonjal, vd., 2011; Parada, vd., 2006).

2.2. Destekli Katalizörler

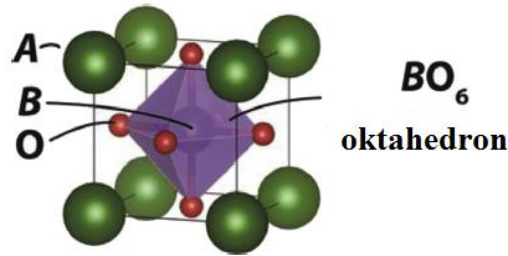
Destekli katalizörler bir taşıyıcı üzerine dağılmış olan aktif faz içerir. Katalitik reaksiyon katalizörün iç yüzeyinde (özellikle gözeneklerin içinde) gerçekleşir. Ayrıca, destek malzemesi, destek bileşeninden ayrıldığı anda birleşmesini önleyebilecek küçük, kolay sinterleşen aktif faz kristallerinden oluşan büyük boyutlu parçalar oluşumuna olanak vermelidir. Bu konuda literatürde Gunter ve arkadaşlarının önemli çalışmaları bulunmaktadır (Gunter, vd., 1997).

Önceden şekillendirilmiş destekler oldukça ilgi çekici olmasına rağmen, uygulamada katalitik malzemenin dağılımına çok dikkat edilmelidir. Toz halindeki desteklerin kullanımı durumunda, katalitik bileşenlerin homojen karışması kolayca meydana gelebilir. Fakat taneciklerin istenilen boyuta ve gözenekliliğe dönüştürülmesi gibi işlemler daha zordur ve dağılım uniform olmayabilir. Desteği bir çözelti veya aktif fazın bulamacı ile ıslatarak bu sorun giderilebilir. En yaygın hazırlama yöntemleri emdirme, iyon değiştirme, adsorpsiyon ve bırakma-çökelmedir (Campanati, vd., 2003).

3. PEROVSKİT TİPİ KATALİZÖRLER

Araştırmacılar tarafından mükemmel bir yapı olarak tanımlanan perovskit, ABX_3 yapısına sahip olup kristalin yapıda üç atomlu bir aileye aittir (Moure ve Peña, 2015). X anyonlarının (tercihen oksijen) iki tarafından biri altı koordinasyon yaparken diğer tarafı sekiz veya oniki koordinasyon yapmaktadır. Oktahedral kısımlar sekiz veya on iki koordinasyon kısmında mono-, di- veya üç değerlikli büyük katyonların yer alabildiği gibi bir, iki, üç, dört, beş veya altı değerlikli oksidasyon hallerine sahip küçük katyonlara da ev sahipliği yapabilir (Mitchell, 2002).

Şekil 3.1’de verilen ideal perovskit yapısında B katyonu oktahedral konfigürasyonda altı oksijen anyonu tarafından çevrilirken, A katyonu oniki oksijen anyonu tarafından çevrilmiştir. A katyonu B katyonundan daha büyüktür; oksijen anyonları iki B katyonu ve dört A katyonu arasında konumlandırılmıştır. Bu durumda A, B ve O iyonları arasında temas söz konusudur. R_A , R_B ve R_O sırasıyla A ve B katyonlarının ve O anyonunun kristal çaplarına karşılık geldiği durumda, (R_A+R_O) değerinin $\sqrt{2} (R_B+R_O)$ değerine eşit olması beklenir.



Şekil 3.1. İdeal (kübik) perovskit yapısı (Moure ve Peña’dan, 2015).

Perovskit tipi fazın kararlılığı “tolerans faktörü (t)” terimiyle tanımlanmıştır. Bu parametre sistem simetrisini tanımlamakta olup, dielektrik özelliğini önemli ölçüde etkilemektedir. Tolerans faktörü katyonun boyutları ile ilgili değişken bir faktördür ve perovskit tipi fazın oluşumuna imkan sağlar. $t = (R_A + R_O)/\sqrt{2}(R_B + R_O)$ ifadesi ile hesaplanan tolerans faktörünün 1’e yakın olması durumunda perovskit faz oluşmuştur (Tanaka ve Misono, 2001; Moure ve Peña, 2015). Bu durum, tolerans faktörünün 0,9 ile 1,10 arasında değiştiği $BaZrO_3$ ($t = 1,01$, kübik) ve $CaTiO_3$ ($t = 0,97$, psödo-ortorombik monoklinik) gibi örnekler de mevcuttur. Tolerans faktörünün 1’den az olması durumunda, sistem düşük simetridedir; t’nin 1’den büyük olması durumunda büyük A

katyonları ve küçük B katyonları mevcuttur ve B katyonlarının hareket etmesi için büyük bir boşluk söz konusudur. $A(B_{0,5}B'_{0,5})O_3$ gibi yapıya ikinci bir B elementinin eklenmesi durumunda, tolerans faktörü için $t = (R_A + R_O)\sqrt{2}(R_B + R_{B'})/2R_O$ ifadesi kullanılır.

Perovskit minerali 1839'da Ural Dağları (Rusya)'da Alman mineralog ve kimyacı Gustav Rose tarafından bulunmuştur. Bu mineral, Rusya'nın ileri gelen askeri subaylarından ve aynı zamanda mineralog olan Lev Alexeievitch Perovsky'nin şerefine isimlendirilmiştir.

Doğada sadece birkaç perovskit tipi bileşik mevcuttur. Bu bileşiklerden bazıları, orjinal isimleri ve keşfedildikleri yerler Çizelge 3.1.'de verilmiştir (Moure ve Peña, 2015).

Çizelge 3.1. Doğal perovskit tipi bileşikler, yapıları ve buldukları yerler (Moure ve Peña'dan, 2015).

Mineral	Yapısı	Keşfedildiği Yer
Latrappit	$Ca(Fe,Nb)O_3$	Oka, Quebec, Kanada
Loparit	$(Na,Ce)TiO_3$	Khibiny, Kola Peninsula, Rusya
Lueshit	$NaNbO_3$	Lueshe, Kongo Demokratik Cumhuriyeti
Makedonit	$PbTiO_3$	Crni Kamen, Makedonya
Perovskit	$CaTiO_3$	Zlatoust bölgesi, Ural Dağları, Rusya
Tausonit	$SrTiO_3$	Murun sitesi, Yakutya, Rusya

Bileşimleri, kristal yapısı ve simetrilerinin bir fonksiyonu olan perovskit benzeri bileşiklerin özelliklerinin oldukça geniş olduğu bilinmektedir (Çizelge 3.2). Birçok perovskit tip bileşik iyonik bileşikler olarak değerlendirilir. Bağ tipi yaygın olarak iyonik ve kovalent bağın karışımıdır. Elektrik ve manyetik özelliklerine dayanarak, yalıtkan, ferroelektrik bileşikler, yarı iletkenler, süperiletkenler, metalik iletkenler, iyonik iletkenler, antiferro-, ferro- veya ferrimanyetik bileşikler, multiferroiks olabilirler (Moure ve Peña, 2015).

Perovskit tipi oksitleri sentezlemek için ilk geliştirilen yöntem sözde seramik yöntemidir. Bu yöntemde oksitlerin ve/veya karbonatların homojen çözeltisi yüksek sıcaklıklarda ısıtılma tabi tutulmuştur. Elde edilen bileşik, geleneksel seramik toz teknikleri ile işlenmiştir.

Çizelge 3.2.Perovskitlerin özellikleri ve uygulama alanları(Moure ve Peña'dan, 2015).

Özellik	Uygulama	Mineral
Proton iletkenliği	Katı oksit yakıt pili elektroliti	BaCeO ₃ , SrCeO ₃ , BaZrO ₃
İyonik iletkenlik	Katı elektrolit, Hidrojen sensörü, H ₂ üretimi/ekstraksiyonu	(La,Sr)(Ga,Mg)O _{3-δ}
Karışık iletkenlik	Katı oksit yakıt pili elektrotu, Piezoelektrik transdüser	La(Sr, Ca)MnO _{3-δ} , LaCoO ₃ , (La,Sr)(Co, Fe)O _{3-δ} , BaTiO ₃ , Pb (Zr, Ti)O ₃ , Pb(Mg,Nb)O ₃
Katalitik	Katalizör	LaFeO ₃ , La(Ce,Co)O ₃
Elektriksel/Dielektrik	Çok tabakalı kapasitör, Dielektrik rezonator, İnce film resistör	BaTiO ₃ , BaZrO ₃
Ferroelektrik/Piezoelektrik	Termistör, aktüatör, İnce film resistör	
Manyetik	Manyetik hafıza, Ferromanyetizm	GdFeO ₃ , LaMnO ₃
Optik	Elektrooptik modülatör, Lazer	(Pb,La)(Zr,Ti)O ₃ , YAlO ₃ , KNbO ₃
Süperiletkenlik	Süperiletken	Ba(Pb,Bi)O ₃ ,BaKBiO ₃ , YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ}

Seramik malzemenin katı hal reaksiyonu ile sentez üzerine çok sayıda çalışma yapılmış olup, perovskit tipi yapıların bütün olası simetrisi elde edilmiştir. Fakat sentezlenen malzemeler birbirleriyle karşılaştırıldığında, katı hal ile sentezlenen tozların oldukça kötü özelliklerinin olduğu görülmüştür. Bunun üzerine BaTiO₃ gibi teknolojik açıdan ilgi çeken perovskitleri hazırlamak için sol-jel, dondurarak kurutma, püskürtmeli kurutma gibi daha karmaşık yöntemler geliştirilmiştir (Moure ve Peña, 2015).

4. SBA-15 VE SENTEZİ

IUPAC sınıflandırılmasına göre, gözenek çapı 2-50 nm aralığında değişen malzemeler mezogözenekli malzemeler olarak sınıflandırılmaktadır (Sarıkaya, 1993). Bu malzemeler, gerek yüksek spesifik yüzey alanları gerekse düzenli mezo yapıları sayesinde büyük moleküllerin difüzyonuna ve adsorpsiyonuna imkan vermektedir.

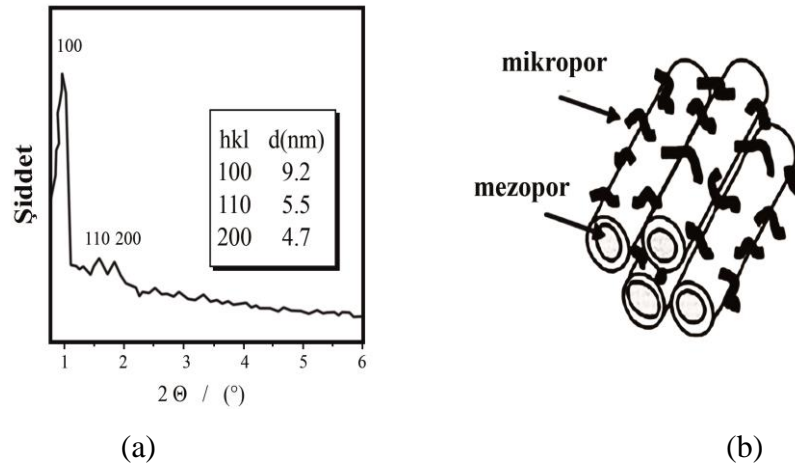
Mezogözenekli malzemeler geniş bir yelpazede uygulama alanı bularak katalizde, kontrollü ilaç salınımında, sorpsiyonda, biyosensörlerde, biyoyakıt sorpsiyonunda ve membran ayırmada kullanılmaktadır (Abdalla, vd., 2009; Ooi ve Bhatia, 2007; Pasqua, vd., 2009; Xu, vd., 2009; Chang, vd., 2008; Zornoza, vd., 2009).

Mezogözenekli malzemenin tipik bileşenleri silika, alümina, karbon ve geçiş metali oksitleridir. Silika ucuz, termal olarak kararlı, kimyasal olarak inert, zararsız olması ve dünya üzerinde fazlasıyla bulunması gibi avantajlarıyla mezogözenekli malzemelerde yaygın bir şekilde yapısal kalıp olarak kullanılır.

Mezogözenekli silika ilk olarak 1990'da Japonya'da araştırmacılar tarafından bulunmuş ve sonrasında Mobil Corporation Laboratuvarları tarafından üretilip M41S olarak isimlendirilmiştir (Yanagisawa, vd., 1990; Chen, vd., 2009). M41S ailesindeki en yaygın bilinen mezogözenekli silikalar MCM-41, MCM-48 ve MCM-50 bileşikleridir. Bu mezogözenekli silikalar oldukça düzenli, yüksek spesifik yüzey alanlı, hegzagonal düzende ve uniform mezogözenek kanallarına sahiptir. Özellikle kontrol edilebilir gözenek boyutuna sahip olan MCM-41 ve MCM-48 sıklıkla adsorban, katalizör ve destek olarak kullanılmaktadır. MCM-41 hegzagonal paketlenmiş çubuk şekilli misel yapıda iken; MCM-48 kübik, MCM-50 katmanlı tabakalar formundadır. 1995'den sonra araştırmalar HMS ve MSU gibi mezogözenekli moleküler kafesler üzerine yoğunlaşmıştır. 1998'de öne çıkan bir araştırmada 4,6-30 nm arasında değişen hegzagonal gözenek içeren Santa Barbara Amorf No:15 (SBA-15) sentezlenmiş ve bu çalışma mezogözenekli malzemelerin üretiminde önemli bir milad kabul edilmiştir (Zhao, vd., 1998). SBA-15, büyük gözenekleri sayesinde sahip olduğu termal, mekanik ve kimyasal dayanım gibi özellikleri nedeniyle diğer katalizör tiplerine göre oldukça avantajlı bir seçenektir.

SBA-15'in sentezinde yapı yönlendirici ajan olarak, özellikle iyonik olmayan triblok kopolimer ve silika kaynağı olarak Tetrametil Ortosilikat (TMOS), Tetraetil Ortosilikat (TEOS) veya Tetrapropil Orhosilikat (TPOS) kullanılır. Zhao ve arkadaşlarının yaptıkları bir çalışmada 30 nm'ye kadar olan uniform gözeneklere sahip düzenli hegzagonal SBA-15 oluşumu amfilik triblok kopolimeri kullanılarak kuvvetli asidik ortamda (örneğin pH 1'de) gerçekleştirilmiştir. Ortamın pH değerinin silikanın izoelektrik noktası olan 2-6 arasında olması durumunda, silika jel oluşumunun ya da çökmenin gerçekleştiği görülmüştür. Yapılan araştırmalar sonucu düzensiz veya amorf silikanın pH 7'de elde edildiği ortaya konmuştur (Zhao, vd., 1998). Son yıllarda Cui ve arkadaşları yaptıkları çalışmada sentez sırasında silikanın izoelektrik noktasının üzerine çıkarak SBA-15'in sentezini pH 2-5 arasında gerçekleştirebilmişlerdir (Cui, vd., 2005).

SBA-15'in karakteristik XRD pikleri ve yapının şematik gösterimi Şekil 4.1'de verilmektedir (Xive Tang, 2005; Bhattacharya, vd. 2007) .



Şekil 4.1. (a) SBA-15'in karakteristik XRD pikleri ve (b) SBA-15 malzemesinin şematik gösterimi (Xi ve Tang, 2005; Bhattacharya, vd., 2007).

SBA-15 kontrol edilebilir gözenek boyutu, gözenek hacmi ve yüksek yüzey alanıyla modifiye etmeye ve fonksiyonelleştirilmeye en uygun adaylardan biridir. SBA-15'e titanyum yükleme ile üstün mekaniksel ve kimyasal dayanım sağlanması mümkün iken SBA-15'i farklı metal tipleri ile aktive ederek yüksek difüzyon hızlarına imkan veren büyük gözenekli katalizörler tasarlanabilir ve geliştirilebilir.

Günümüzde, silika yüzeyine hidrofilik-hidrofobik karakter kazandırılması ile spesifik moleküller veya iyonlara karşı kimyasal seçici sorbente dönüşümü oldukça ilgi çekmektedir.

SBA-15'ten, yapının sülfonik, aminopropil, imidazol, triazol grubuyla fonksiyonelleştirilmesi, SBA-15 üzerine enzim immobilizasyonu, Co, Pd-Zn gibi metallere destek malzemesi olarak kullanımı, yapı içine Al, Ce, La, Ti, Mg, Ca gibi farklı metal türlerinin katılması gibi farklı kullanım alanlarında yararlanılmaktadır (Rahmat, vd., 2010).

5. BİYOKÜTLE

Çevre ile ilgili konularda fosil yakıtlara göre daha temiz olmasından dolayı yenilenebilir enerjinin önemi gittikçe artmaktadır. Biyokütle gelişmiş ve gelişen dünya ekonomilerinin enerji ihtiyacına katkıda bulunacak en yüksek potansiyelli yenilenebilir enerji kaynağı olarak kabul edilmektedir. Biyokütle enerjisi ormanların kısa süreli rotasyonuna dayanır. Sera gazı emisyonları ve buna bağlı iklim değişikliği problemlerini azaltma konusunda Kyoto Protokolü(1997), Kopenhag Görüşmeleri (2009), Durban Görüşmeleri (2011) ve Paris Görüşmeleri (2015) gerçekleştirilmiş olup bu problemlerle ilgili önlemler alınmış ve hedefler belirlenmiştir (Amrutha, vd., 2017). Özellikle enerji bitkileri, sera gazı emisyonları azaltma konusundaki hedeflere önemli ölçüde katkı sağlayacağı düşünülmektedir (Bridgwater, 2003).

Biyokütle alg, ağaç ve orman ürünlerini de içeren, bitkilerden elde edilen organik malzeme için kullanılan bir terimdir. Biyokütle, yeşil bitkilerin güneş ışığını bitki içinde fotosentez ile dönüştürmesi ile üretilir ve bütün organik atıkları içerdiği gibi tüm kara ve deniz esaslı bitki örtüsünü de kapsar. Biyokütlerde güneş enerjisinin %1'inden daha azı kimyasal bağlarda depolanır (McKendry, 2002a). Karbon, hidrojen ve oksijen molekülleri arasındaki bağ sindirim, yanma veya bozunma ile kırıldığında, biyokütlenin depolağı kimyasal enerji salınır; böylece “enerji”, CO₂ ve su elde edilir. Söz konusu süreç çevrimsel olup CO₂ yeni biyokütle üretimi için elde edilmiş olur. Biyokütle her zaman insanoğlu için temel bir enerji kaynağı olmuştur ve günümüzde toplam enerji ihtiyacının %10-14'ünün biyokütle tarafından karşılandığı tahmin edilmektedir (Bridgwater, 2003).

Hem odunsu hem de bitkisel türleri toprağın türüne, nemine, besin maddesine ve güneş ışığına göre farklılık gösterir. Bu faktörler biyokütlenin jeolojik bölgeler için uygunluğunu ve büyüme hızını belirler. Şeker kamışı, buğday ve mısır gibi tahıllar ile çeşitli çok yıllık bitkiler yetişme koşullarına bağlı olarak farklı verimlerde elde edilir. Örneğin, buğday hem sıcak, hem de yağışlı iklim koşullarında yetişebilirken, şeker kamışı sadece sıcak ve nemli iklim koşullarında üretilebilir.

Biyokütle kaynağının kendine özgü özellikleri dönüşüm prosesi seçimini ve proste meydana gelebilecek işleme zorlukluklarını belirlemektedir. Ayrıca, biyokütle türü hangi formda enerji istendiğine göre değişmektedir. Bazı bitki türleri hemen hemen

bütün potansiyel dönüşüm teknolojilerine uygundur. Örneğin; kolza yanma, gazlaştırma, piroliz veya mekanik ekstraksiyon ile işlenmeye uygunken; ağaç veya tahıllar yanma, gazlaştırma, piroliz ve fermentasyonda değerlendirilebilir. Seçilen enerji dönüşüm teknolojisine bağlı olarak malzemenin özellikleri ön plana çıkmaktadır. Biyokütlenin önemli özellikleri aşağıda sıralanmıştır:

- Nem içeriği (içten ve dıştan),
- Kalorifik değer,
- Sabit karbon ve uçucuların oranları,
- Kül/atık içeriği,
- Alkali metal içeriği,
- Selüloz/lignin oranı (McKendry, 2002a).

5.1. Biyokütlenin Yapısı ve Özellikleri

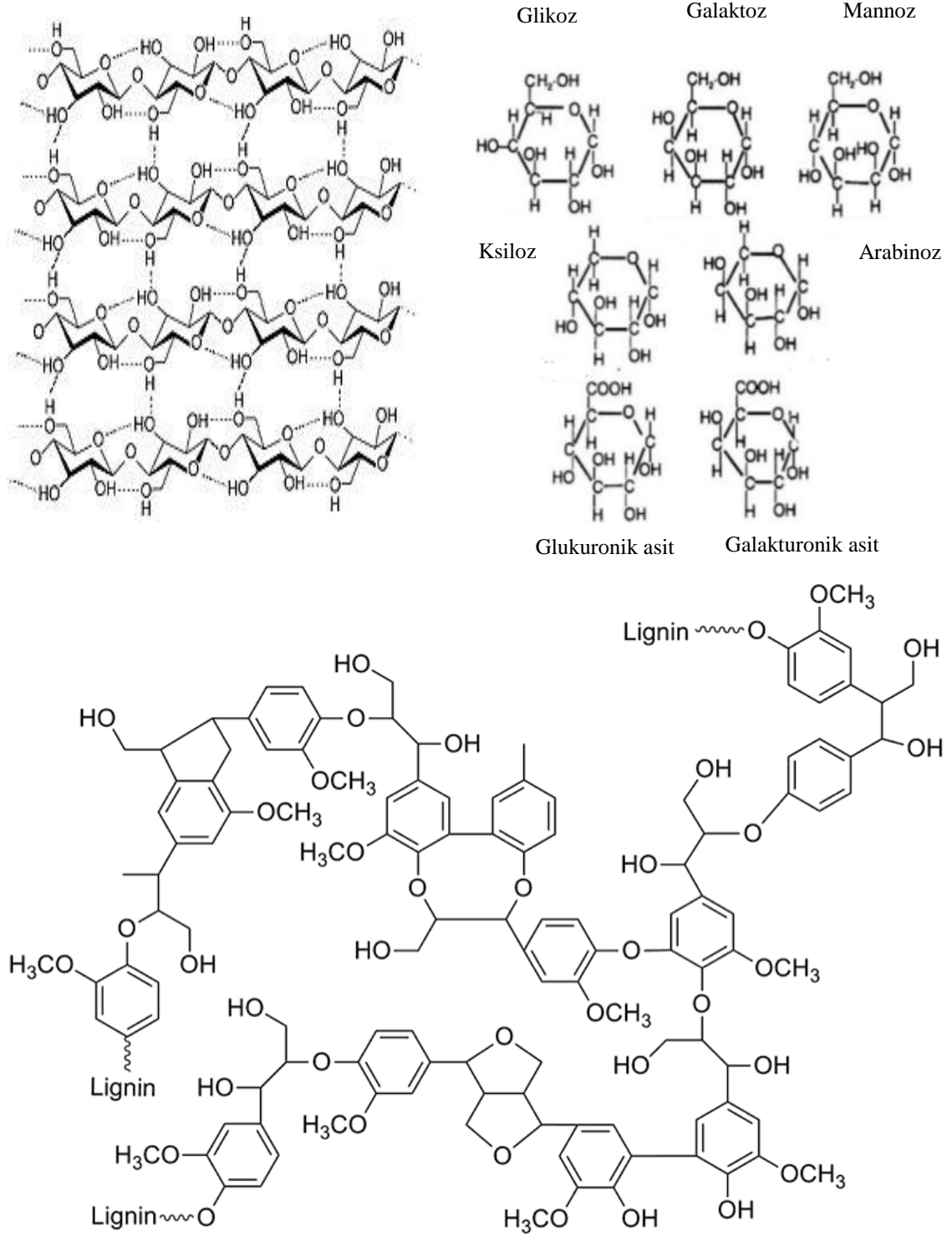
Biyokütle karbon, hidrojen, oksijen ile az miktarda kükürt ve azot içeren hidrokarbon karışımıdır. Biyokütle genel olarak üç temel doğal polimerik bileşenden meydana gelmiştir: selüloz (kuru temelde yaklaşık %40-50), hemiselüloz (kuru temelde, odunsu biyoküttele %10-30 ve bitkisel biyoküttele %20-40) ve lignin (kuru temelde, odunsu biyoküttele %20-40 ve bitkisel biyoküttele %10-40). Diğer karakteristik bileşenler ekstraktifler (protein, asitler, tuzlar gibi genelde küçük organik moleküller veya polimerler) ve minerallerdir (inorganik bileşikler olmak üzere potasyum, kalsiyum, sodyum, silikon, fosfor ve magnezyum ve klor). İnorganik bileşikler odunsu kaynaklarda ağırlıkça %1'den az, bitkisel kaynaklarda %15'e kadar görülebilirken; tarımsal ve odunsu atıklarda %25'i bulabilmektedir (McKendry, 2002a; Dhyani ve Bhaskar, 2017).

Lignoselülozik biyokütlenin bileşenleri Şekil 5.1.'de verilmiştir (Dhyani ve Bhaskar, 2017). Alfa selüloz ortalama molekül ağırlığı 300.000–500.000 arasında değişen bir polisakkarittir. Selüloz, (1,4)-D-glucopyranose düz zincirler içeren ve genel formülü $(C_6H_{10}O_5)_n$ olan glikoz polimeridir; birimler b konfigürasyonunda bağlanmıştır ve molekül ağırlığı yaklaşık 100000'dir (McKendry, 2002a; Yaman, 2014). Selüloz suda çözünmez, çoğu karasal biyokütlenin iskelet yapısını oluşturur ve hücre duvar malzemesinin yaklaşık %50'sini meydana getirir. Bazı biyokütle türlerinde karbonhidrat

kaynağıdır (Yaman, 2014). Hemiselüloz neredeyse tamamen glukoz, mannoz, ksiloz ve arabinoz gibi şekerlerden ve metilglukuronik ve galaturonik asitlerden meydana gelen bir polisakkarit karışımı olup ortalama molekül ağırlığı 30.000'den düşüktür (McKendry, 2002a). Hemiselülozlar selüloz ile birlikte hücre duvarında yer alan kompleks polisakkaritlerdir. Selülozun tersine, hemiselülozlar seyreltilmiş alkalide çözünür ve farklı biyokütlerde oldukça farklı dallanmış yapıdan meydana gelir. Birçoğunun genel formülü $(C_5H_8O_4)_n$ şeklindedir. Hemiselüloz genelde 50–200 monomerik birim ve birkaç basit şeker atığı içerir. En yaygın olanı “xylan”dır. Xylanlar yumuşak ve sert ağaçlarda türün kuru ağırlığının sırasıyla yaklaşık %10 ve %30'unu oluşturmaktadır. (Yaman, 2014). Hem selüloz hem de hemiselüloz hidroksil, eter ve karbonil gibi oksijenli fonksiyonel gruplar içerir (Al-Saidi, 2016).

Lignin kimyasal olarak benzer olan, yüksek molekül ağırlıklı, amorf grup olarak tanımlanabilir. Lignini meydana getiren yapıların üç karbon zincirinin fenil-propanlar adı verilen altı karbon atomlu halkaya bağlanarak meydana geldiği düşünülmektedir. Bunların sıfır, bir veya iki metil gruplarının halkaya bağlanarak sırasıyla I, II ve III adı verilen yapıları meydana getirmesi mümkündür. Her yapının boyutları polimer kaynağına bağlıdır; örneğin I no'lu yapı çimende, II no'lu yapı kozalaklı ağaçlarda, III no'lu yapı ise kışın yapraklarını döken bitki/ağaçlarda görülür (McKendry, 2002a). Ligninler özellikle de odun türlerinin, hücre duvarlarındaki oldukça dallanmış, tek çekirdekli aromatik polimerlerdir ve genelde selüloz elyaflara bağlanarak lignoselülozik kompleksleri meydana getirirler. Selüloz ve hemiselüloz birimleri arasında yapıstırıcı matriks olarak görev yapan lignin aynı zamanda en karmaşık doğal polimerdir (Briones et al., 2011).

Lignin güçlü sülfürik asit ile muamele edildiğinde, kompleks kırılabilir ve lignin fraksiyonu ayrılabilir. Yumuşak ve sert ağaçların kuru bazdaki lignin içeriği ağırlıkça sırasıyla %20 ile %40 arasında değişmekte olup, şeker kamışı posası, mısır koçanı, yer fıstığı kabuğu, pirinç kabuğu ve saman gibi çeşitli bitkisel türlerde %10 ile %40 arasında görülmektedir (Yaman, 2014).



Şekil 5.1. Lignoselülozik biyokütlenin bileşenleri (a) selüloz, (b) hemiselüloz monomerleri ve (c) lignin (Dhyani ve Bhaskar, 2017).

Biyokütle türleri dört temel gruba ayrılır;

- Odunsu bitkiler,
- Otsu bitkiler/çimenler,

- Su bitkileri,
- Hayvansal atıklar.

Bu sınıflandırmada otsu bitkiler için yüksek ve düşük nem içerikli olmak üzere kendi içinde iki alt gruba ayrılır. Kullanım ve uygulama kolaylığı nedeniyle birçok ticari uygulamada düşük nem içerikli odunsu ve otsu bitkiler tercih edilmektedir. Şeker kamışı gibi yüksek nem içeriğine sahip biyoküteller fermentasyon ile değerlendirilirken, talaş gibi kuru biyoküteller daha çok gazlaştırma, piroliz veya yanmada kullanılabilir. Fermentasyon gibi prosesler, biyokütlenin nem içeriğinin giderilmesi için gereken enerji miktarının oluşacak ürünün enerji içeriğinden aşırı fazla olması durumunda tercih edilir. Özellikle kuru ve yaş arasındaki orta nemli biyoküteller için dönüşüm prosesi seçilirken nem dışında biyokütlenin kül, alkali ve selüloz içeriği gibi diğer faktörler de göz önüne alınır (McKendry, 2002a).

5.2. Biyokütle Kaynakları

Son yıllarda, özellikle hurma çekirdeği ve mandalina kabuğu biyokütellerinin değerlendirilmesi ile ilgili çalışmalara ilgi artmıştır (Yamina, vd., 2003; Al-Omari, 2009; Abbas ve Ahmed, 2016; Shahad, vd., 1998; Ruggiero, vd., 2016; Choi, vd. 2013; Taghizadeh-Alisaraei, 2017; Kim, vd., 2013; Sánchez, vd., 2016; Pavan, vd., 2006). Yapılan literatür taraması sonucunda tez çalışması kapsamında biyokütle olarak hurma çekirdeği ve mandalina kabukları kullanılmıştır.

5.2.1. Hurma Çekirdeği

Hurma (*Phoenix dactylifera* L.) dünyadaki en eski meyve olarak kabul edilmektedir (Ruggiero, vd., 2016; Hameed, vd., 2009). Palmiye familyasından olan hurma ağacının gövdesi 15-20 m uzunluğundadır ve yaprakları 3-5 m uzunluğunda kuş tüyünü andırır. Hurma ağacının her bir yaprağında 30 cm uzunluğunda ve 2 cm genişliğinde 150 küçük yaprak yer alır. Hurma meyvesinin yenebilen meyveli kısmı yaklaşık 2-2,5 cm uzunluğunda, 6-8 mm inceliğindedir (Ahmed, 2016; Khelaifia, vd., 2016). Ortalama bir hurma ağacı dikilmesinden 5-8 yıl sonra meyve vermeye başlamakta ve yaklaşık 100 yaşından sonra meyve üretimi azalmaktadır (Danish, vd., 2017).

Dünyada hurma ağacına Irak, Suudi Arabistan, İran gibi Asya'nın Orta Doğusunda ve Mısır, Cezayir ve diğer Kuzey Afrika-Akdeniz ülkelerinde sıkça rastlanmaktadır (Hameed, vd., 2009; Al-Omari, 2009; Bouchelta, vd., 2008; Taallah ve Guettala, 2016). 2004 yılı itibariyle dünyadaki yıllık hurma üretimi 6,7 milyon tondur (Sekirifa, vd., 2013; Bouchelta, vd., 2008). Artan talepler sonucunda 2010 yılında bu rakam 7,2 milyon tona ulaşmıştır. Bu üretime göre yıllık olarak yaklaşık 720000 ton çekirdek üretildiği kabul edilmektedir (Ahmed, 2016; Khelaifia, vd., 2016). Cezayir'de 400 farklı çeşit hurmadan yıllık yaklaşık 400.000-450.000 ton üretilmektedir (Belhamdi, vd., 2016; Bouchelta, vd., 2008). Suudi Arabistan'da yıllık olarak 830.000 ton hurma ve minimum 83.000 metrik ton hurma çekirdeği üretilmektedir (Alhamed, 2009). Tunus'ta ise yıllık 90.000 ton hurma üretilmektedir; bu üretimden minimum 9.000 metrik ton hurma çekirdeği elde edilmektedir (Bouhamed, vd., 2012).

Birleşmiş Milletler Beslenme ve Tarım Örgütü (FAO)'ne göre hurma çekirdeğinin kimyasal yapısında en önemli bileşen karbonhidrat olup, %55-65 oranındadır. Hurma çekirdeği karbonhidratın yanı sıra selüloz (%42), hemiselüloz (%18), şeker (%25), lignin (%11), kül (%4) ve diğer bileşikler içermektedir. Lignoselülozik bileşimi hurma çekirdeğinden aktif karbon üretimi için ümit vermektedir. Önemli miktarda K, P, Mg, Ca ve düşük miktarda Na içeren hurma çekirdeği mineral içeriği açısından zengindir. Eser miktarlardaki elementler arasında Fe, Mn, Zn ve Cu en önemlileridir. Orta Doğu'da hurma çekirdeği yol yapımında toz haline getirilerek taban çakılı olarak kullanılmaktadır (Bouchelta, vd., 2008; Abbas ve Ahmed, 2016; Danish, vd., 2014, 2016; Sekirifa, vd., 2013).

Hurmadan geleneksel olarak doğrudan tüketimin yanı sıra pasta, şurup, bal, reçel ve sirke yapımında yararlanılır (Ahmed, 2016; Khelaifia, vd., 2016). Hurma meyvesi endüstriyel olarak kullanılan tek kısmı değildir. Hurma ağacından yapı malzemesi, hurma yapraklarından selüloz ve hurmada bulunan liften polimerik malzemeler ile birlikte kompozit sistemler ve fiber takviye üretimi gibi alanlarda yararlanılmaktadır.

Şekil 5.2.'de verilen hurma çekirdeği, çekirdeksiz hurma, hurma tozu, hurma şurubu, hurma suyu, çikolata kaplı hurma gibi birçok gıda işleme tesisinden elde edilen atık üründür. Hurma çekirdeklerinden yemek hazırlığında ve hurma yağı eldesinde yararlanılmaktadır (Taallah ve Guettala, 2016).Günümüzde hurma çekirdeği esas olarak

özellikle deve, koyun ve kümes hayvanlarına hayvan yemi olarak kullanılmaktadır (Hurma çekirdeği, 2017; Khelaifia, vd., 2016).



Şekil 5.2. Hurma çekirdeği.

Hurma çekirdeği hurmanın ağırlığının yaklaşık olarak %10'unu oluşturduğundan yıllık olarak dikkate değer miktarda biyokütle üretilmektedir (Hameed, vd., 2009; Abbas ve Ahmed, 2016; Danish, vd., 2014; Bouchelta, vd., 2008). Hurma çekirdeğinin ayrıca doğrudan yakılması ile yenilenebilir enerji kaynağı olarak yararlanılmaktadır. Hurma çekirdeğinden elde edilen aktif kömürden otomobil egzoz gazları için filtre ve zehirli organik ve inorganik bileşikler için adsorban olarak yararlanılmaktadır. Bu tarımsal atıktan kimyasal prosesle aktif karbon üretimi konusunda yapılmış birçok çalışma mevcuttur. Yapılan çalışmalara göre, hurma çekirdeğinin düşük kül içeriğine sahip kimyasal yapısı aktif karbon üretimi için oldukça uygundur. Bu nedenle hurma çekirdeğini aktif karbona dönüştürme, atık olarak değerlendirilmesi açısından en ümit verici ve yararlı yollardan biridir (Belhamdi, vd., 2016, Bouchelta, vd., 2008; Danish, vd., 2017; Abbas ve Ahmed, 2016). Ucuz, erişimi kolay ve yenilenebilir hurma çekirdeğinden sentetik boyaların, fenolün ve ağır metallerin giderimi için sorbent olarak yararlanılmıştır. Fakat hurma çekirdeğinin pirolizi sınırlı sayıda çalışma ile literatürde yer almaktadır (Al-Badri, vd., 1989).

5.2.2. Mandalina Kabuğu

Ülkemizde birçok meyvenin üretimi gerçekleştirilebilmektedir. Özellikle ılıman iklimde yetiştirilen mandalina, Rutaceae familyasındandır ve Latince ismi *Citrus reticulata* olarak geçmektedir. Mandalina, 12 ay boyunca yaprak dökmeyerek yeşil olan ve uçucu yağ taşıyan küçük bir ağaç olup sürekli bakım gerektirmektedir. Mandalina

portakalla birlikte yaş meyve pazarında baskın durumdadır. Mandalina en çok sevilen narenciyelerden biri olup, diğer narenciyelere göre daha kolay soyulması; lezzetli, kokulu ve vitamince zengin yapısı ile ülkemizde ilgi görmektedir. Ticari olarak yetiştirilen narenciyeler arasında düşük sıcaklıklara dayanıklı olması ile avantajlı durumdadır (Megep, 2017).

Anayurdunun Çin olduğu kabul edilen mandalina ağacı, Türkiye’de yaygın olarak Akdeniz ve Ege Bölgeleri’nde yetiştirilmektedir. Dünyadaki en önemli mandalina üreticileri Çin, Avrupa ülkeleri, Japonya, Türkiye ve Güney Kore olup Çin’de yılda 13 milyon ton mandalina üretilmektedir (Tarımsal Ekonomi ve Politika Geliştirme Enstitüsü, 2014). Dünya genelinde 2016/2017 yılları arası için global mandalina üretiminin 28,4 milyon metrik ton olacağı ve bir önceki yıla göre %1 düşüş görüleceği öngörülmektedir (USDA, 2017). Türkiye dünyada 4. sırada yer almakta olup dünya üretiminin %4’ünü karşılamaktadır (Tarımsal Ekonomi ve Politika Geliştirme Enstitüsü, 2014). 2016 yılı itibariyle ülkemizde 13.305 meyve veren ağaçta toplam 1.337.037 ton mandalina üretimi gerçekleşmiştir (TÜİK, 2017). Ülkemizde kişi başına tüketim 2014 yılı itibariyle 5,2 kg olarak gerçekleşmiştir. Bölgeler bazında bakıldığında, Ege ve Akdeniz Bölgeleri ile Doğu Karadeniz’in Rize kıyı şeridi boyunca bütün turunçgiller üretilmekte olup, bu bölgelerin üretimi toplam üretimin %25’ini oluşturmaktadır. Mandalina ayrıca ülkemiz narenciye pazarının %25 gibi büyük bir bölümünü kaplamaktadır. Mandalina pazarı Türkiye ekonomisinde iç ve dış piyasada etkin olmasıyla önemli bir yere sahip olup hasat zamanı mevsimlik işçi göçleriyle iş imkanı yaratmakta ve ekonomiye katkı sağlamaktadır.

Tanaka’ya göre mandalina 30’dan fazla türe ayrılmaktadır (Lota, vd.,2001). Yetiştirilen mandalina türleri Ponkan, Satsuma (Owari), Klemantine, Nova, Robinson, Okitsu Wase, Clausellina, Ankor (Enchor), Marisol, Gold Nugget, Fremont, Willowleaf, Lee, Fairchild, Minneola, Fortune, Planellina, Nour, Kinnow, Ortanik, Kara, Dancy, Pixie, Daisy, Changsha ve yerli mandalınadır (MEGEP, 2017).

Şekil 5.3.’te verilen mandalina kabuğu çözünebilir şeker ve yüksek karbonhidrat içeriğinden dolayı önemli bir biyoetanol kaynağı olarak kabul edilmektedir (Mandalina kabuğu, 2017; Choi, vd., 2013). Mandalina kabuğu meyve suyu endüstrisinin en büyük yan ürünüdür. Flavonidler içeren bu kabuk ilgi çekici bir fenolik bileşikler kaynağıdır.

Turunçgillerde flavonid konsantrasyonunun en fazla olduğu bileşen kabuklarıdır. Flavonidlerin antikanser, enfeksiyon giderici, kalp koruyucu ve antioksidan etkiler gibi sağlıkla ilgili özelliklerinin olduğu bulunmuştur (Ko, vd.,2016).



Şekil 5.3.Mandalina kabuğu.

Odunsu biyokütlerle karşılaştırıldığında, turunçgil kabuğu büyük miktarlarda pektin içermektedir. pektinin hızlı pirolizinde ağırlıklı olarak metanol elde edilmektedir. Ayrıca, turunçgil kabukları az miktarda lignin içermesi nedeniyle piroliz ürünlerinde daha az miktarda aromatikler bulunmaktadır (Kim, vd.,2015).

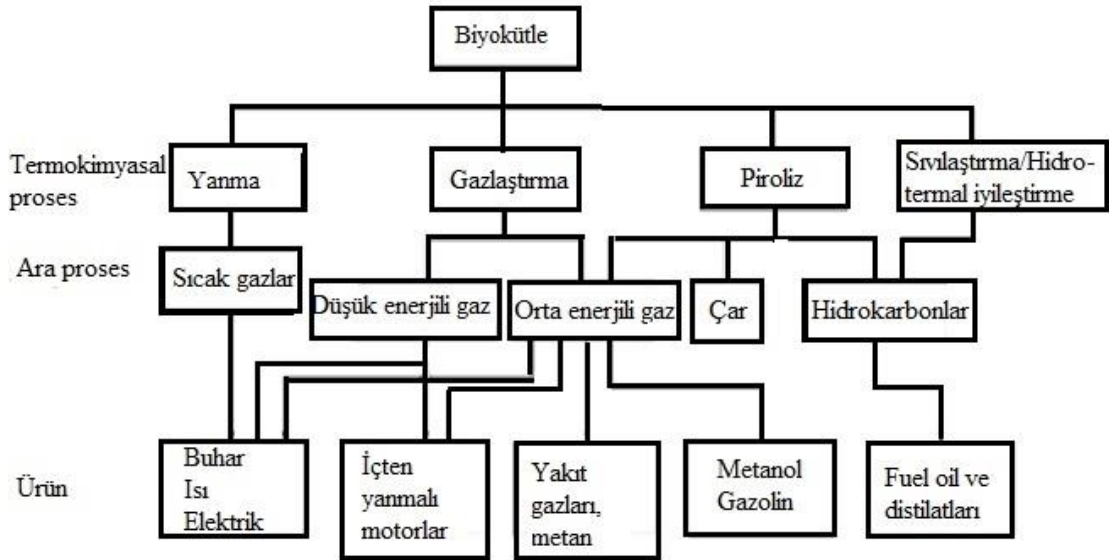
5.3. Biyokütle Uygulanan Dönüşüm Süreçleri

Biyokütleyle farklı dönüşüm süreçleri uygulanarak enerji ve değerli kimyasallar üretilebilir. Proses seçimini etkileyen faktörler, biyokütlenin türü ve yapısı, enerjinin istenilen formu, çevresel standartlar, ekonomik koşullar olarak sıralanabilir. Birçok durumda en önemli faktör enerjinin istenen formu olmaktadır bu parametreyi biyokütle türü ve özellikleri izlemektedir.

Biyokütleyle uygulanan işlem sonucunda güç/ısı, yakıt ve kimyasal hammadde olmak üzere üç temel ürüne dönüşür.

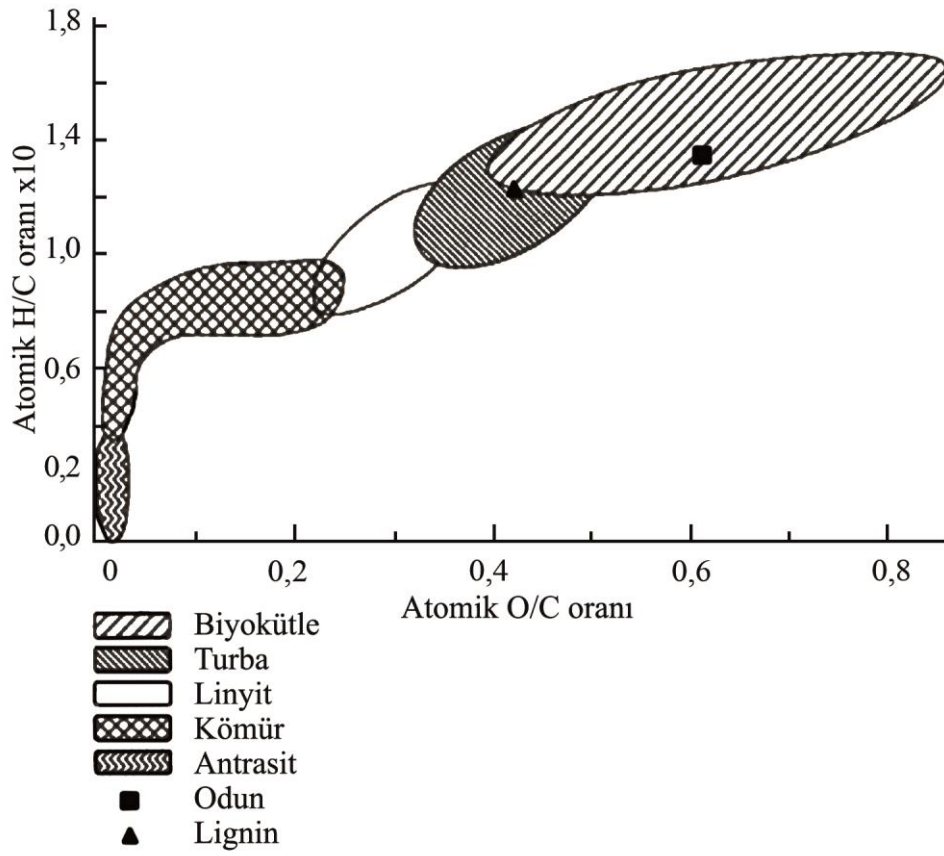
Biyokütle dönüşüm yöntemleri üzerine çok sayıda araştırma bulunmaktadır. Bunlar termokimyasal ve biyokimyasal olmak üzere iki ana başlıkta incelenebilir (Küçük ve Demirbaş, 1997).

Termokimyasal dönüşüm yöntemleri yanma, gazlaştırma, piroliz ve sıvılaştırma olmak üzere dört grupta incelenir (Şekil 5.4.). Biyokimyasal dönüşüm ise çürüme (esas olarak metan ve karbon dioksit karışımı olan biyogaz üretimi) ve fermentasyon (etanol üretimi) olmak üzere iki proses seçeneğine sahiptir.



Şekil 5.4. Biyokütlenin termokimyasal dönüşüm yöntemleri ve ürünler (McKendry'den, 2002b).

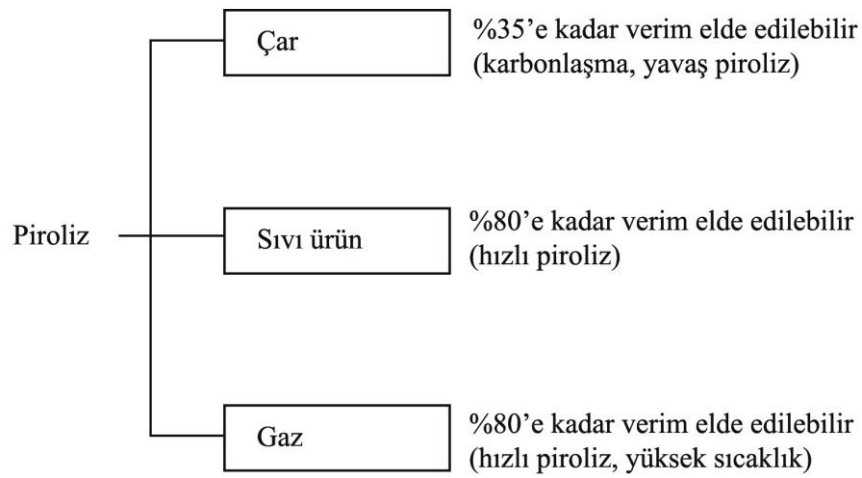
Biyokütleden ısı, elektrik ve motor yakıtı eldesi önemlidir. Biyokütle ve fosil kaynaklar için sahip oldukları O/C ve H/C oranları geleneksel fosil kaynaklar ile kıyaslama olanağı verdiği için önemli parametreler olup, bu oranların karşılaştırılmasını sağlayan van Krevelen diyagramı Şekil 5.5.'de verilmiştir. Diyagramdan düşük oranların malzemenin enerji içeriğinde artış sağladığı görülmektedir (McKendry, 2002b).



Şekil 5.5. Çeşitli katı yakıtlar için van Krevelen diyagramı (McKendry, 2002b).

6. PİROLİZ

Termokimyasal prosesler arasında, yüksek enerji yoğunluklu sıvı ürünler elde edilirken, katı ve gaz üretiminin optimize edilebileceği proses koşullarına sahip olan piroliz gittikçe ilgi çekmektedir (Küçük ve Demirbaş, 1997). Piroliz, biyokütlenin havasız ortamda yaklaşık 500°C'ye ısıtılarak sıvı (bio-oil), katı (char) ve gaz ürünlere dönüştürülmesidir. Şekil 6.1.'de piroliz ürünlerinin çeşitliliği ve olası verimleri verilmiştir. Ani piroliz uygulanması durumunda, pirolizden ağırlıklı olarak sıvı ürün elde edilebilir (McKendry, 2002b).



Şekil 6.1. Pirolizden elde edilen ürünler (McKendry, 2002b).

Biyokütlenin bileşenlerinden selüloz ısıtma işlem sürecinde iki tip reaksiyon ile bozunur: aşamalı ayrışma/bozunma ve düşük sıcaklıklarda çarlaşma; yüksek sıcaklıklarda levoglukosan oluşumu eşliğinde hızlı bir buharlaşma gerçekleşir. Bu reaksiyonların hızları ve bozunma davranışı ortam koşullarına bağlıdır. İlk ayrışma reaksiyonları depolimerizasyon, hidroliz, oksidasyon, dehidrasyon ve dekarboksilasyon reaksiyonlarını içerir. Bu süreçte yer alan birçok ayrı reaksiyonun doğası ve uzunluğu henüz bilinmemekte veya yeterince tanımlanamamaktadır (Küçük ve Demirbaş, 1997).

Geçtiğimiz 20 yıl boyunca biyokütlenin parçacık boyutu, sıcaklık, ısıtma hızı, alıkonma süresi, farklı atmosferler, biyokütle türü ve katalizör gibi birçok piroliz parametresinin ürün verimlerini ve özelliklerini etkiledikleri yaygın bir şekilde araştırılmıştır (Isahak, vd., 2012).

Pirolizde en önemli parametreler ısıtma hızı ve sıcaklıktır. Yapılan çalışmalara göre, piroliz sıcaklığının ürün dağılımı üzerinde önemli bir rol oynadığı bulunmuştur. Yüksek ısıtma hızlarında yaklaşık 500 °C’de sıvı ürün miktarı artarken, düşük ısıtma hızları katı ürün oluşumuna yardımcı olmuştur.

500 °C’nin üzerindeki sıcaklıklarda sıvı ürün verimi, organik ve spesifik ürünlerin azalması ve uçucuların ikincil bozunması ile azalması ile açıklanmaktadır (Di Blasi, 2008). Bu bozunma daha fazla hacimde gaz ürünleri ile sonuçlanmaktadır (Isahak, vd., 2012).

6.1. Pirolizden Elde Edilen Ürünler

6.1.1. Katı ürün (Char)

Biyοçar, çar veya odun kömürü (charcoal) karbonlu malzemenin pirolizinden sonra kalan karbonca zengin katı maddedir. Düşük kalitede yakıt ve ayrıca karbon ayrıştırma için zenginleştirici olarak kullanılabilir. Pirinç kabuğu biyoçarının pirinç tarlasında gübre olarak kullanımı yüzlerce yıldır Asya’da yaygın olarak kullanılmaktadır. Toprağa biyoçar eklenmesi çoklu hasat zamanı karbon, azot ve yıpranmış halde olan bitkinin minerallerinin yer değiştirmesini sağlar. Biyoçardaki karbon toprak ortamında oldukça karardır ve binlerce yılda ayrıştırılabilir. Biyoçarın bir diğer önemli uygulaması da atık sulardan metal iyonu adsorplamasıdır. Biyoçarların metal iyonu adsorplama özelliği geniş spesifik yüzey alanından çok yüzey özellikleriyle ilişkilidir. Biyoçar ayrıca pirolizin ısınma gereksinimlerini karşılama amacıyla da kullanılır veya ısı amaçlı ayrı olarak yakılabilir (Dhyani ve Bhaskar, 2017).

6.1.2. Gaz ürün

Piroliz reaksiyonunun yoğunlaşmayan ürünleri esasen CO, CO₂, H₂, CH₄, ve az miktarda C₂H₄, C₂H₆ gibi gazları ve diğer düşük molekül ağırlıklı hidrokarbonları içerir. Gaz ürünlerin analiz edildiği çok sayıda çalışma bulunmaktadır. Park ve arkadaşlarının çalışmasında yabani sazın 520 °C’de gerçekleşen pirolizinde CO₂ (%56,08) ve CO (%28,56) gazları yüksek miktarda elde edilmiş olup, biyogazın üst ısıl değeri 10,85 MJ/kg olarak bulunmuştur.

Literatürde gaz ürünlerin kimyasal bileşiminin biyokütle bileşenlerinin farklı yapılarına bağlı olduğu yer almaktadır (Yang, vd., 2007). Yang ve arkadaşlarının

yaptıkları çalışmada yüksek karbonil içeriğine sahip hemiselüloz daha yüksek miktarda CO₂ oluşumuna sebep olurken, selüloz karbonil ve karboksilin ısı bozunmasından dolayı yüksek miktarda CO oluşturduğu tespit edilmiştir (Dhyani ve Bhaskar, 2017).

6.1.3. Sıvı ürün

Sıvı ürün biyokütlenin pirolizinden elde edilen koyu kahverengi bir sıvıdır. Bu sıvı termodinamik denge sonucunda değil; gaz ürünlerin çabuk soğurulması ile elde edilir.

Nemli hammaddeye ve sıvı ürünün depolanması sırasında meydana gelen ikincil reaksiyonların sonucu üretilen suya bağlı olarak, biyokütle piroliz sıvı ürünü sulu faz ve organik faz olmak üzere iki ayrı faza sahiptir. Organik faz doğrudan yakıt olarak kullanılabilir ya da oldukça değerli yakıtlar veya kimyasallar elde etmek üzere iyileştirilebilir. Asetik asit, hidroksil aseton ve fenol gibi oldukça fazla miktarda suda çözünebilen bileşikler içeren sulu faz doğrudan yakıt olarak kullanılamaz (Zhang, vd., 2005).

Sıvı ürünün fizikokimyasal özellikleri geleneksel mineral yağlardan oldukça farklıdır. Sıvı ürünün özellikleri beslenen biyokütle, biyokütledeki nem içeriği, buhar fazı kalış zamanı, sıcaklık ve basınç gibi proses parametrelerine, reaktör tipine, geri kazanım ünitesinin tasarımına ve işlemin ölçeğine bağlıdır. Sıvı ürünün viskozitesi 40°C'de 35 ile 100 cP arasında değişmekte olup hammaddenin doğasına, işleme ve ön işleme koşullarına ve ayrıca düşük kaynama noktalı bileşikleri toplama etkinliğine bağlıdır (Heo, vd., 2010). Sıvı ürünün bileşenleri arasında meydana gelen kimyasal reaksiyonlar sonucu sıvı ürünün viskozitesi kalış süresi ile artmaktadır. Sıvı üründeki asetik asit ve formik asit gibi karboksilik asitler pH 2-3'e kadar düşürerek taşıma ve depolama için korozif hale getirir.

Sıvı ürün oldukça fazla nem, askıda katı, çar, oksijen ve asidik bileşikler içerir. Bu bileşenler düşük ısı değerine sahiptir. Mineral yağlar ppm seviyesinde oksijen içerirken, sıvı üründe bazı organik fonksiyonel gruplar %35-40 oranında oksijen içerir. Bu fonksiyonel gruplar ayrıca sıvı ürünün yüksek polar yapısından sorumludur. Sıvı üründe bulunan diğer bileşen ise sudur. Hammadde kaynağına bağlı olarak, sıvı ürün %15-30 nem içeriğine sahiptir.

Oksijen varlığı sıvı ürün ile hidrokarbon yakıtlar arasındaki en önemli fark olup düşük enerji yoğunluğu ve geleneksel yakıtlarla karışamama gibi sorunlara yol açar. Literatürde %35-40 oksijen içeriğinin 300'den fazla bileşiğe dağıldığına yer verilmiştir. Bu bileşiklerin en ağırlıklı olanları karboksilik asit, hidroksialdehitler, hidroksiketonlar, şekerler ve fenolikler olmak üzere sınıflandırılmıştır.

Pirolizde maksimum sıvı ürün verimi amaçlandığında, düşük sıcaklık, yüksek ısıtma hızı ve düşük gaz kalış süresi gerekir. Fazla miktardaki çar oluşumu için, düşük sıcaklık, düşük ısıtma hızlı bir proses seçilmelidir. Gaz ürün verimini arttırmak için ise yüksek sıcaklık ve uzun gaz kalış süreli bir proses tercih edilmelidir (Demirbaş, 2001).

6.2. Piroliz Yöntemleri

Biyokütlenin bozunması için ele alınan piroliz prosesi çalışma koşullarına bağlı olarak iki ana kategoriye ayrılır. "Hızlı piroliz" yüksek ısıtma hızını ve kısa buhar kalış süresini temsil eder. Bu proses genelde küçük parçacıklardan oluşan hammadde gerektirir; böylelikle buharların çabucak uzaklaştırılarak sıcak katı parçacıkları ile teması önlenir. Hızlı piroliz için kendini soğutabilen sistemler, akışkan yatak, karıştırıcı veya hareketli yataklar ve vakum piroliz sistemleri gibi çok çeşitli reaktör konfigürasyonu mevcuttur.

"Yavaş piroliz" ise, daha büyük katı parçacıklarının yavaş ısıtılarak daha uzun buhar kalış süresinde ve genelde hızlı pirolizden daha düşük sıcaklıkta (tipik olarak 400 °C'de) gerçekleşen bir proses olarak tanımlanır. Endüstriyel ölçekte kesikli veya sürekli büyük potalar, çalkalanan davul fırınlar, döner fırınlar ve vidalı piroliz reaktörleri kullanılır (Sharma, vd., 2015).

Pirolizde, çalışma koşulları gaz, sıvı ve katı ürün verimleri üzerinde önemli değişiklikler meydana getirir. Farklı çalışma koşullarında ürün verimlerinin karşılaştırılması Çizelge 6.1.'de verilmiştir (Brown, 2009; Sharma, vd., 2015).

Çizelge 6.1. Farklı ısı bozundurma proseslerine göre ürün verimleri (Brown, 2009; Sharma, vd., 2015).

	Koşullar	Sıvı (%)	Katı (%)	Gaz (%)
Hızlı	Sıcaklık~500°C,~1 s buhar kısa kalış süresi	75	12	13
Orta	Sıcaklık~500°C,~10-20 s buhar kalış süresi	50	20	30
Yavaş	Sıcaklık~500°C,~5-30 dak çok uzun buhar kalış süresi	30	35	35
Gazlaştırma	Sıcaklık>750°C,~10-20 s buhar kalış süresi	5	10	85

6.2.1. Katalitik piroliz

Pirolizde katalizör üzerinde parçalanma reaksiyonları gerçekleşir ve biyokütlenin piroliz ürünlerinin iyileştirilmesi sağlanır. Piroliz için katalizör türü ve reaktör geometrisi birincil ürünlerin eldesinde önemlidir. Birincil piroliz buharları farklı katalizörler üzerinde sıvı ve gaz ürünler vermek üzere parçalanır. Zeolit tipi katalizörler kullanılarak, özellikle piroliz sıvı ürününün ısı değerini azaltan oksijenli bileşikler azaltılabilir (Bridgwater, 1996; Sharma, vd., 2015).

Katalizörler pirolizi birçok farklı şekilde etkiler:

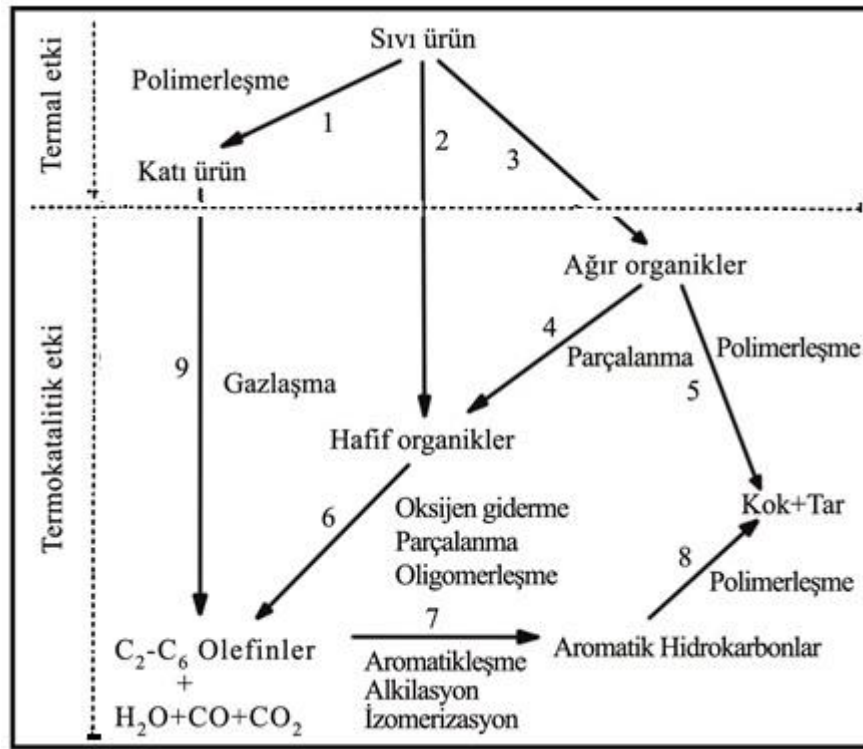
- Biyokütle bileşenlerinin bozunma sıcaklığı uygun bir katalizörle önemli ölçüde azaltılabilir.
- Katalizör reaksiyon ağını etkiler; örneğin deoksijenasyon ile sıvı ürün yerinde iyileştirilerek oksijenli organik bileşikler azaltılabilir. Katalizör varlığı ayrıca sıvı ürünü kararlı yapmak için polimerizasyon öncülerini (multifonksiyonel fenoller gibi) azaltılabilir.
- Katalizör kullanıldığında dekarboksilasyon, dekarbonizasyon ve dehidrasyon reaksiyonları daha fazla CO, CO₂ ve H₂O açığa çıkarabilir (Adyaje ve Bakshi, 1995).

Katalitik pirolizde katalizörler üzerinde gerçekleşen karmaşık reaksiyonların aydınlatılması amacıyla katalizörler sınıflandırılmış ve katalizör kullanımı ile oluşan ürünler için basit reaksiyon adımları geliştirilmiştir. Katalizörler, asitlikleri ve kristal yapılarına göre değerlendirilir. Yapılan araştırmalara göre, pirolizde kullanılan katalizörlerin önce termal etkileri, sonrasında da termokatalitik etkileri mevcuttur.

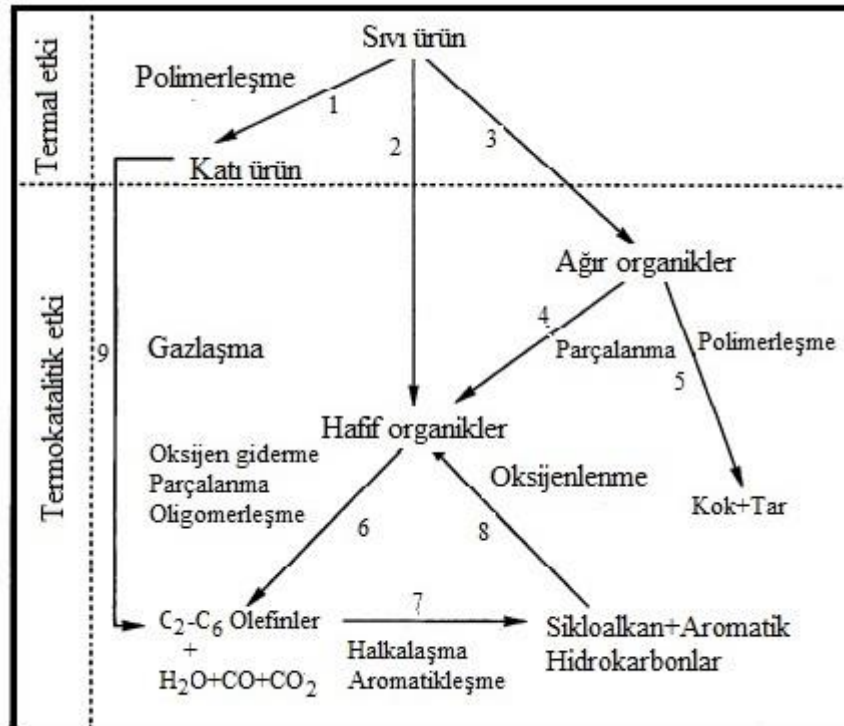
Katalizörün sıvı ürün üzerindeki termal etkisi her katalizör için aynıdır; böylelikle benzerlik kaçınılmazdır. Fakat termokatalitik etki katalizöre göre değişmekle beraber ürün dağılımını da etkiler.

Termal etki esas olarak ayırma ve polimerizasyon olmak üzere iki süreç içermektedir. Sıvı ürünün ayırma prosesi ile ara ürünler olarak kabul edilen hafif organikler ve ağır organikler elde edilir. Bu iki fraksiyon atmosferik ve vakum şartlarında ayrılabilir. Dolayısıyla, katalizör ile temasından önce sıvı ürünün bu iki fraksiyona sahip olduğu kabul edilir. Sıvı ürünün kararsız yapısından dolayı bazı bileşenleri polimerizasyona uğramaktadır. Katalizör yokluğunda sıvı ürünün termal dönüşümünde katı ürün ana ürün olarak elde edilir. Katı ürünün sıvı üründeki polimerizasyon reaksiyonlarından kaynaklanır. Dolayısıyla, termal etki ile gerçekleşen ayırma ve polimerleşme proseslerinde katı ürün, hafif organikler ve ağır organikler elde edilir.

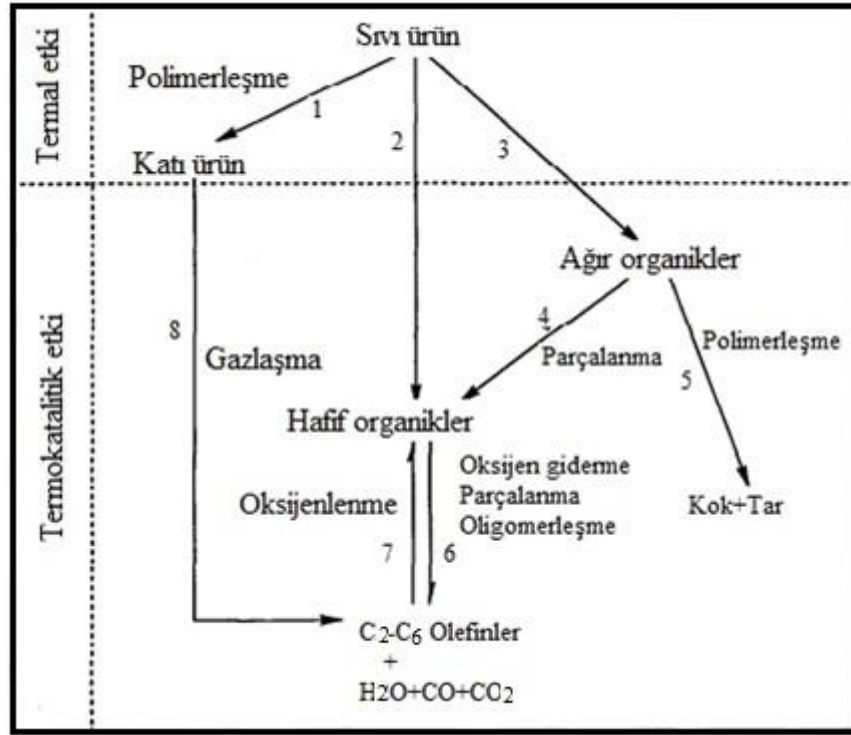
Sıcaklık ve katalizörün termokatalitik etkide önemli rol oynar. Sıcaklık ve katalizörün etkisiyle hafif ve ağır organikler gibi ara ürünler katalizör yatağında bozunur. Asidik zeolit katalizör varlığında, makromoleküler oksijenli bileşikler hafif organiklere parçalanır (Şekil 6.2.). Diğer yandan, bu ağır organiklerden bazıları katalizör yüzeyinde birikir ve tar ve kok oluşturmak üzere polimerleşir. Hafif organikler ise, oksijenin giderilmesi ve parçalanma gibi bir takım reaksiyona maruz kalır. Oksijenin giderilmesi ile su ve karbon oksitler oluşur. Hafif organikler çeşitli asitler, esterler, ketonlar, alkoller, eterler ve fenoller içerir. Dehidrasyon da temel oksijen giderme yollarından biridir. Parçalanma ile çeşitli karbon fragmentleri elde edilir. Karbon fragmentlerinin oligomerizasyon reaksiyonları ile C₂-C₆ olefin karışımları üretilir. Bu olefin karışımı bir dizi aromatisasyon reaksiyonu ile benzen üretilir; alkilasyon ve izomerizasyon sonrasında çeşitli aromatik hidrokarbonlar elde edilir. Asidik zeolit katalizörler ile katı ürünün bir kısmı gazlaşır ve karbon oksitler ve olefinler içeren hidrokarbon gazlar üretilir. Literatürde silikat gibi asidik olmayan katalizörler (Şekil 6.3.) ve alümina-silika gibi amorf katalizörler (Şekil 6.4.) için de reaksiyon adımları geliştirilmiştir (Adyaje ve Bakshi, 1995).



Şekil 6.2. Sıvı ürünün asidik katalizörler üzerinde gerçekleşen reaksiyonları (Adyaje ve Bakshi, 1995).



Şekil 6.3. Sıvı ürünün asidik olmayan katalizörler üzerinde gerçekleşen reaksiyonları (Adyaje ve Bakshi, 1995).



Şekil 6.4. Sıvı ürünün amorf katalizörler üzerinde gerçekleşen reaksiyonları (Adyaje ve Bakshi, 1995).

7. LİTERATÜR ÖZETİ

Bu bölümde Katalitik piroliz konusunda yapılan çalışmalar özetlenmiştir.

Özbay ve arkadaşları (2017) domates küspesinin pirolizini 500 °C'de katalizörsüz ve Cu/Al₂O₃ katalizörü ile birlikte sabit yataklı reaktörde gerçekleştirmiştir. Isıtma hızı, katalizör hazırlama yöntemi ve katalizör yükleme oranının sıvı ürün verimi ve özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. Piroliz sonuçlarına göre, en yüksek sıvı ürün verimi 100 °C/dk ısıtma hızında, %5 Cu/Al₂O₃ katalizör yükleme oranında, birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanmış katalizör varlığında %30,31 olarak elde edilmiştir. Katalizörün sıvı ürün verimi üzerinde önemli bir etkisi olduğu görülmüştür. Katalitik pirolizin hızlı ısıtma hızında elde edilen sıvı ürün kalitesinin katalitik olmayan ve yavaş pirolizden daha iyi olduğu sonucuna varılmıştır (Özbay, vd., 2017).

Naqvi ve arkadaşları (2015) pirinç kabuğunun katalitik ve katalitik olmayan pirolizini MCM-22 ve ITQ-2 katalizörleri kullanılarak sabit yataklı reaktörde gerçekleştirmiştir. Katalizörün fiziksel yapısının gaz, sıvı ve katı ürünlerin verimi ve gaz kompozisyonun üzerindeki etkisi araştırılmıştır. En yüksek sıvı ürün verimi 450°C'de %34,8 (%15,1 su ve %19,7 organikler) olarak elde edilmiştir. Katalitik piroliz aynı sıcaklıkta 10 g pirinç kabuğu ve 0,5, 1 veya 5 g katalizör kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Katalizör kullanımı ile sıvı ürün verimi azalmıştır. Bu düşüş piroliz buharlarının katalizör üzerinde katalitik parçalanmasına bağlanmıştır. Bu parçalanmada dekarbonilasyon ve dekarboksilasyon ana reaksiyonlardır. Kullanılan katalizörler karşılaştırıldığında, ITQ-2 ile daha fazla sıvı ürün elde edilmiştir. Bu durumun ITQ-2 katalizörünün ince tabakalı yapısı ile ilgili olduğu düşünülmüştür. Katalizörün ince yapısı sayesinde reaktantlar (piroliz sıvı ürünü molekülleri) katalitik kısımlar daha iyi erişilebilir ve ürünler (piroliz sıvı ürününden iyileştirilerek ayrılan) katalitik kısımlardan daha hızlı şekilde yağın kısımlara ayrılabilir. ITQ-2 daha yüksek aktif asit kısımları ve geniş dış yüzey alanı ile oksijenlenmiş türlerin yüksek deoksijenasyonu ve aromatik hidrokarbonların üretiminden sorumludur (Naqvi, vd., 2015).

Cardoso ve Ataide (2013) tarafından yapılan çalışmada sıcaklık ve katalizörlerin tütün atıklarının pirolizi sonucunda elde edilen ürünlerin kimyasal bileşimi üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Tütün atıklarının %10 ZnCl₂ ve %10 MgCl₂ varlığında ve katalizörsüz olmak üzere 400, 500, 600 and 700°C'de üretilen buharları, 20°C/s ısıtma

hızında ve helyum atmosferinde gerçekleştirilen piroliz reaksiyonu sonucu elde edilmiştir. %10 MgCl₂ kullanılan tütün atıklarından yüksek miktarda asetik asit ve furfural içeren buharlar elde edilmiştir. En yüksek nikotin ve 4-penten-1-ol verimlerine saf atıklarının ürünlerinde ulaşılmıştır. %10 MgCl₂ eklenen tütün atıklarının pirolizi ile yüksek yüzdelerde oksijenlenmiş bileşikler, ketonlar ve aldehitler içeren buharlar açığa çıkmıştır. %10 ZnCl₂ içeren atıkların pirolizinden elde edilen buharların en yüksek heksadekan içeriğine sahip olduğu görülmüştür. Elde edilen sonuçlara göre, tütün atıklarının saf hali veya %10 MgCl₂ eklenmiş hali ile piroliz edilmesi sonucu elde edilen sıvı ürün değerli maddelerin kaynağı olarak düşünülebilir ve %10 ZnCl₂ içeren atığın pirolizi sonucu iyi ateşleme kalitesine sahip yakıt eldesi mümkündür (Cardoso ve Ataide, 2013).

Yapılan bir başka çalışmada, sabit yataklı hızlı piroliz deneylerinde biyokütle olarak devedikeni kullanılmıştır. Deneyler sürükleyici gaz akış hızı (50, 100, 200 ve 400 cm³/dak) ve katalizör tipinin piroliz ürünleri verimi üzerine etkisini incelemek için sabit yataklı borsal piroliz reaktöründe azot atmosferinde, 300 °C/dk ısıtma hızıyla, 550°C sıcaklığında ve 0,6–0,85 mm ortalama parçacık boyutunda gerçekleştirilmiştir. Sıvı ürün verimini arttırmak amacıyla, piroliz deneylerinde sepiolit ve klinoptilolit katalizörü ile çalışılmıştır. Katalizörler %5, %10, %20 ve %30 olmak üzere çeşitli oranlarda biyokütle ile karıştırılmış ve katalizörlerin verimleri ve elde edilen sıvı ürünlerin kimyasal kompozisyonları araştırılmıştır. Optimum sürükleyici gaz akış hızı 100 cm³/dak olarak bulunmuştur. Sıvı ürünün kimyasal olarak incelenmesi sonucu tamamen oksijenlenmiş bileşiklere sahip olduğu görülmüştür ve çok az miktarda hidrokarbonlara rastlanmıştır. Devedikeninin kalorifik değeri 15,64 iken, sıvı ürünlerin kalorifik değerleri ise 27,69-30,62 MJ/kg aralığında bulunmuştur. Ayrıca sıvı ürünlerin kalorifik değerlerinin ham petrol fraksiyonlarına yakın değerlerde olduğu görülmüştür. Sıvı ürün verimi katalizör kullanılmadan %18,9 iken, sepiolit ve klinoptilolit kullanılarak sırasıyla %29,5 ve %32,1'ye yükselmiştir. Kromatografik ve spektroskopik çalışmalarına göre, devedikeninden elde edilen sıvı ürün yenilenebilir yakıt ve kimyasal hammadde olarak kullanılabilir (Gerçel, 2013).

Jeon ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada (2013) büyük gözenekli mezogözenekli malzemeler olan SBA-15 katalizörleri (SBA-15, Pt/SBA-15, AlSBA-15, ve Pt/AlSBA-

15), selüloz, hemiselüloz ve lignin olmak üzere üç biyokütle bileşeninin katalitik pirolizinde kullanılmıştır. Katalizörler geçirimli elektron mikroskobu (TEM), X-ışını kırınımı (XRD), azot adsorpsiyonu, ve NH₃ sıcaklık programlı desorpsiyon (NH₃-TPD) ile karakterize edilmiştir. SBA-15'in bazı asit kısımlarının var olduğu, AISBA-15'in ise dehidrasyon, parçalanma ve dekarbonilasyonda avantaj sağlayan çok miktarda asit kısımları mevcut olduğu görülmüştür. AISBA-15 ve Pt/AISBA-15'un katalitik performanslarının SBA-15 and Pt/SBA-15'den daha iyi olduğu görülmüştür. En fazla furan ve aromatikler gibi değerli maddeler özellikle, Pt/AISBA-15 ile katalitik iyileştirme işleminde elde edilmiştir. Selülozun pirolizi ile, katalitik olmayan pirolizin temel ürünü olan levoglukosan, furan ve aromatikler gibi değerli maddelere dönüşmüştür. Hemiselülozun piroliz ürünlerinin katalitik iyileştirmesi ile furan, etanol ve aromatiklerin verimleri artmış ve sıvı ürün kalitesi iyileştirilmiştir. Katalitik iyileştirmenin sorunlarından biri, selüloz ve hemiselüloz için asetik asit dahil asit üretimini arttırmış olmasıdır. Ligninin katalitik pirolizi ile, özellikle fenoliklerde ve karbonil grubunda az miktarda artış gözlenmiştir (Jeon ve ark., 2013).

Grieco ve arkadaşları tarafından yapılan (2013) çalışmada, biyokütle ve atıklardan piroliz ve gazlaştırma ile üretilen katranın parçalanması için iki perovskit katalizör ($\text{LaCr}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}\text{O}_3$ and $\text{LaCr}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3$) kullanılmıştır. Katranın bileşikleri arasından naftalen ve n-hekzadekan seçilmiştir. Elde edilen sonuçlar, daha önce literatürde yer alan $\text{LaFe}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}\text{O}_3$ katalizörünün sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Krom içeren katalizörlerin $\text{LaFe}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}\text{O}_3$ katalizöründen daha kararlı fakat daha az aktif olduğu görülmüştür; bütün deneylerde neredeyse sabit hidrokarbon dönüşümü elde edilmiştir. Deneyler 400 saat boyunca sürdürülmüştür. XRD analizi sonuçlarına göre, kullanılan katalizörlerdeki perovskit yapının değişmediği görülmüştür (Grieco ve ark., 2013).

Zhang ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada (2013) saman biyokütlesinin hızlı pirolizi için içten birbirine bağlanmış akışkan yatak (IIFB) adı verilen bir reaktör özel olarak tasarlanmıştır. Aromatikler ve olefinler üretmek için dört tip katalizörün (ZSM-5, LOSA-1, Gama-Al₂O₃ ve atık FCC katalizörler) katalitik özellikleri araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, ZSM-5 ile aromatiklerin (%12,8) ve C₂-C₄ olefinlerin (%10,5) maksimum karbon verimleri elde edilmiştir. ZSM-5 katalizörü naftalen için en yüksek

seçiciliği (%12,1) gösterirken, atık FCC (sıvı katalitik parçalama) katalizörleri benzen için en yüksek seçiciliği (%45,5) göstermiştir. Etilen ve propilen seçiciliği ZSM-5 ve LOSA-1 katalizörlerinde eşit olarak görülmüştür. Gama-Al₂O₃ ve atık FCC katalizörleri propilene karşı etilenden daha yüksek seçicilik göstermişlerdir. Bu çalışmanın sonucunda, hızlı katalitik piroliz için geliştirilen yeni reaktör başarılı bulunmuş ve seçilecek katalizörler hakkında fikir edinilmiştir (Zhang ve ark., 2013a).

Biyokütlenin hızlı pirolizinde ana ara ürün olan furanın dönüşümünde kullanılan zeolit katalizörlerdeki kok birikimi katalizör deaktivasyonu ve ürün dağılımı için önemli bir sorun teşkil etmektedir. Yapılan başka bir çalışmada furanın kimyasallara katalitik dönüşümünde kullanılmış olan atık ZSM-5 katalizörleri karakterize edilmiştir. Atık katalizörler öncelikle hidroflorik asitle muamele edilmiştir ve sonrasında organikler CH₂Cl₂ ile ekstrakte edilmiştir. Başlangıçtaki kokun ve işlenmiş çözünmeyen kokun karakterizasyonu FT-IR, HPLC, SEM, TEM ve TGA ile karakterize edilmiştir. Ekstrakte edilen organiklerin kimyasal kompozisyonu ise HPLC ile tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre kok oluşumu, esasen düşük reaksiyon sıcaklıklarında (<200°C) yoğunlaşma ve tekrar düzenlenme basamaklarını içermektedir. Kok bileşikleri, yüksek sıcaklıklarda (>200°C) yoğunlaşma ve tekrar düzenlenme basamaklarına ilaveten hidrojen transferi sırasında oluşan poliaromatiklerdir. FTIR analizine göre, sıcaklık arttıkça kok türlerinde yüksek aromatiklik elde edilmiştir ve bu durum piroliz sıcaklığının kok oluşumunda baskın bir rol oynadığını göstermiştir ve yüksek sıcaklıklar sert kok oluşumunda etkili olmuştur (Zhang ve ark. 2013b).

Ben ve Ragauskas'ın yaptıkları çalışmada (2013) ambalaj kağıdı lignininin pirolizi farklı SiO₂/Al₂O₃ (23/1–280/1) mol oranlarına sahip çeşitli H-ZSM-5 zeolitleriyle 600°C'de gerçekleştirilmiştir. Sıvı ürünler, nicel olarak ¹³C içeren Nükleer Manyetik Rezonans (NMR), ³¹P NMR, heteronükleer tek-kuantum korelasyonu (HSQC)-NMR ve jel yayılma kromatografisi (GPC) ile karakterize edilmiştir. ¹³C ve ³¹P NMR ile elde edilen sonuçlara göre, piroliz reaksiyonu boyunca H-ZSM-5 katalizörünü kullanılması ile alifatik hidroksil ve karboksil gruplarının neredeyse tamamen dönüşmeleri sağlanmıştır. Oldukça yüksek SiO₂/Al₂O₃ oranına sahip H-ZSM-5 zeoliti piroliz boyunca metoksil grupların, eter bağlarının ve alifatik C-C bağlarının yok edilmesinde ve alifatik hidroksil grupların dehidrasyonunda daha etkili olmuştur. Fakat 280 gibi çok

büyük $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ mol oranlı H-ZSM-5 zeolit, iyileştirilmiş sıvı ürünün özellikleri üzerinde sadece sınırlı etkiler meydana getirmiştir. Zeolitin kullanılmasından sonra sıvı ürünü bazı poliaromatik hidrokarbonlar içermiştir ve poliaromatik hidrokarbon içeriği zeolitin artan $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ içeriği ile azalmıştır. GPC sonuçlarına göre H-ZSM-5 zeoliti kullanımından sonra moleküler ağırlık %8-16 azalmıştır (Ben ve Ragauskas, 2013).

Zhang ve arkadaşlarının yaptıkları bir başka çalışmada (2013), biyokütlenin katalitik pirolizinde mikrogözenekli katalizöre (LOSA-1) bazı mezogözenekli ve makrogözenekli katalizörlerin (Gama- Al_2O_3 , CaO and MCM-41) eklenmesi araştırılmıştır. Eklenen katalizörler büyük molekülü oksijenli bileşiklere küçük molekülü oksijenli bileşiklere parçalamak için kullanılırken, LOSA-1 bu küçük molekülü oksijenli bileşiklere olefinlere ve aromatlara dönüştürmüştür. Elde edilen sonuçlara göre LOSA-1'e eklenen katkılar hidrokarbon verimini oldukça arttırmıştır. Maksimum aromatik ve olefin verimi, %10 Gama- Al_2O_3 / $\%90$ LOSA-1 katalizör ile %25,3 olarak elde edilirken LOSA-1'e eklenen bütün katkılar olefinler ve aromatiklerdeki düşük karbonlu bileşiklere karşı seçiciliği önemli derecede geliştirmiştir (Zhang ve ark., 2013c).

Titiloye ve Abu Bakar'ın yaptıkları çalışmada (2012) Brunei pirinç kabuğundan (BRH) sıvı ürün elde etmek üzere sabit yataklı piroliz reaktöründe katalitik piroliz deneyleri gerçekleştirilmiştir. ZSM-5, Al-MCM-41, Al-MSU-F ve Brunei pirinç kabuğu külü (BRHA) deneylerde katalizör olarak kullanılmış ve sıvı ürün özellikleri ve verimine etkileri araştırılmıştır. Katalitik ve katalitik olmayan sıvı ürünün özellikleri su içeriği, pH, asit sayısı, viskozite, yoğunluk ve kalorifik değer cinsinden analiz edilmiştir. Sıvı ürünün kimyasal bileşimine göre, ZSM-5 katalizörü aromatik hidrokarbonların ve hafif fenollerin üretimini arttırırken, Al-MCM-41 katalizörü asetik asit üretimini azaltmıştır. Katalitik pirolizden elde edilen sıvı ürünlerin kalorifik değerinde ve su içeriğinde artış görülürken, viskozite, yoğunluk ve asit sayısında düşüş gözlenmiştir (Abu Bakar ve Titiloye, 2012).

Ammendola ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada (2012) kükürt içermeyen biyokütlenin yavaş pirolizi ile elde edilmiş sıvı ürüne sabit yatakta 700°C 'de %1Rh/ Al_2O_3 , LaCoO₃/ Al_2O_3 ve %1 Rh-LaCoO₃/ Al_2O_3 katalizörleriyle birlikte 20 veya 200 ppm H₂S eklenmesinin katalitik aktiviteye etkisi araştırılmıştır. Katalizörler ICP-

MS ve BET analizleri ile karakterize edilmiştir. Kükürdün zehirlenme etkisi ayrıca DRIFT ve TPR analizleri ile çalışılmıştır. Katalizörlerin yüksek kükürt içeriğine maruz kalması, dağılmış rodyum kısımlarının zehirlenmesine ve dönüşüm özelliklerinin kısmen engellenmesine neden olmuştur. %1Rh–LaCoO₃/Al₂O₃ katalizöründeki LaCoO₃ tabakası rodyumu kükürt zehirlenmesinden korumuştur ve 200 ppm'e kadar bütün fazları içeren katalizörün katalitik aktivitesinde değişiklik görülmemiştir. LaCoO₃/Al₂O₃ katalizörü perovskit yapının bozulmasıyla indirgenmiş dönüşüm özellikleri göstererek parçalanmada ve toplam oksidasyon reaksiyonlarında artış göstermiştir (Ammendola, ark., 2012).

Zhao ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada (2012) c-valerolakton (GVL) katalitik pirolizle aromatik hidrokarbonlara dönüştürülmüştür. Çalışmada MCM-41, b-zeolit, ZSM-5 and HZSM-5 katalizörleri kullanılmış ve HZSM-5 (Si/Al = 25) katalizörü hem reaktivite hem de seçicilik açısından en etkili katalizör bulunmuştur. Aromatiklerin en yüksek karbon içeriği 500°C'de HZSM-5 (Si/Al = 25) katalizörü ile %56,71 olarak elde edilmiştir. Ayrıca, HZSM-5 katalizörü beş kez kullanılmış ve ürün seçiciliğinde önemli ölçüde düşüş olmamıştır (Zhao, ark., 2012).

Güngör ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada (2012), çam kabuğunun pirolizinde tek basamaklı ve iki basamaklı piroliz sistemleri karşılaştırılmıştır. Tek basamaklı piroliz, sabit yataklı reaktörde katalizörlü ve katalizörsüz olarak gerçekleştirilmiştir. İki basamaklı piroliz ise, ikili (dual) reaktör sisteminde yapılmış; ilk reaktör katalizör içermezken, ikinci reaktörde termal olarak parçalanan ürünleri iyileştirmek için ReUS-Y, kırmızı çamur ve ZSM-5 katalizörleri kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, iki basamaklı termal pirolizden elde edilen sıvı ürün verimleri bir basamaklı termal piroliz verimlerinden daha yüksektir. Tek basamaklı pirolizin katalitik deneylerinde, ReUS-Y katalizörü katı ürün oluşumunu çok az azaltırken, sıvı faz verimini arttırmıştır. Fakat iki basamaklı pirolizde katalizörler sıvı ürün verimini azaltırken, gaz verimini arttırmıştır. İki piroliz sisteminden elde edilen sıvı ürünlerin bileşimleri katalizör kullanılması durumunda değişmiştir. Tek basamaklı pirolizde, ReUS-Y katalizörü ile su ve suda çözünebilen bileşiklerin oluşumu azaltılmıştır. İki basamaklı pirolizde, hem kırmızı çamur hem de ZSM-5 suda çözünebilen bileşiklerin oluşumunu arttırırken, su oluşumunu azaltmışlardır. Tam tersi olarak, ReUS-Y

katalizörü suda çözünebilen bileşikleri azaltırken, sıvı üründeki pirolitik lignin bileşikler miktarını arttırmıştır (Güngör ve ark, 2012).

Wang ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada (2012) hem model olarak seçilen bileşiklerin hem de biyokütlenin hızlı pirolizinden elde edilen sıvı ürünün hidrodeoksijenasyonu karşılaştırılmış ve hızlı piroliz reaksiyonu iki farklı destekli Pt katalizörleri ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, model bileşikler olarak seçilen dibenzofuranın deoksijenasyon derecesi, hem Pt/Al₂O₃ hem de yeni geliştirilen mezogözenekli zeolit (Pt/MZ-5) destekli Pt katalizörü üzerindeki kresol ve gayakoldan daha yüksektir ve kresolün Pt/MZ-5 üzerinden deoksijenasyon derecesi Pt/Al₂O₃ katalizöründen daha yüksektir. Model bileşiklerin çalışmasına benzer olarak, katalitik pirolizden elde edilen sıvı ürünün hidrodeoksijenasyonu Pt katalizörleri üzerinden gerçekleşen hızlı pirolizden daha kolay gerçekleşmiştir ve Pt/MZ-5 katalizörü Pt/Al₂O₃'e göre daha yüksek deoksijenasyon becerisi göstermiştir. Çalışma sonucunda, katalitik piroliz ve sıvı ürünün hidroişlenmesi arasındaki sinerji açıkça görülmüş ve bu sinerjinin gelecekte biyoyakıt üretiminde önemli olacağı tespit edilmiştir (Wang ve ark., 2012).

Foster ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada (2012) glukoz, furan ve akçaağacın farklı türlerde ZSM-5 üzerinde yarı-kesikli ve sabit yataklı reaktörlerde dönüşümü incelenmiştir. Glukoz dönüşümünün aromatik verimi ZSM-5'nin silika-alumina oranı optimum değeri olan 30'da en yüksek değerine (%100) ulaştığı görülmüştür. Mezogözenekli ZSM-5'in daha büyük alkillenmiş monoaromatikler üretiminde yararlı olduğu bulunmuştur (Foster ve ark., 2012).

Ying ve arkadaşları yaptıkları çalışmada (2012) çam talaşından hızlı piroliz ile sıvı ürün elde etmişlerdir. Sıvı ürünü iyileştirmek için hazırlanan rutenyum katalizörleri, asetik asit reaksiyonunda 3 MPa hidrojen basıncı altında gerçekleştirilmiştir. Rutenyum yüklenmesi ve ikinci metal eklenmesinin katalitik aktivite üzerine etkisi araştırılmıştır. %0,5Co eklenmesi ile elde edilen 0,5Ru/ γ -Al₂O₃ katalizörünün %30,98 ile en yüksek asetik asit dönüşümü sergilediği görülmüştür. Bu katalizör üzerinden iyileştirme yapıldığında, sıvı ürünün özellikleri geliştirilmiş ve pH değeri 2,33'den 2,47'ye yükselmiştir. Su içeriğinin ise %35,52'den %38,55'e yükseldiği görülmüştür. Kalorifik değeri 13,96 MJ/kg'dan 14,09 MJ/kg'a yükselmiştir. C ve H içeriği sırasıyla %53,61 ve

%6,25 değerlerinden %53,76 ve %6,56 değerlerine yükselmiştir. İyileştirilmiş sıvı ürünün ester içeriği, iyileştirilmemiş olana göre iki kat artmıştır. GC-MS analizine göre ise, CoRu/ γ -Al₂O₃ katalizörü üzerinde sadece hidrojenasyon gerçekleşmemiş; aynı zamanda esterifikasyon da olmuştur. Elde edilen sonuçlara göre, sıvı ürünün özellikleri hidroişlem ile oldukça gelişme göstermiştir (Ying ve ark., 2012).

Murata ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada (2012) jatrofa atıklarının hızlı pirolizi çalışılmış ve termogravimetrik ve Py-GC/MS analizleri yapılmıştır. Jatrofa atıklarının (kabuk, çekirdek kabuğu ve dal) bozunması ile CO, CO₂, su ve kok gibi istenmeyen inorganik bileşiklerin değil de istenen sıvı organik bileşiklerin elde edilmesi ZSM-5 ve zeolit katalizörleri kullanılarak araştırılmıştır. Jatrofa atıkları adım adım bozunma yolları izlemiştir ve öğütülme öncesi ve sonrası bu yol çok az fark göstermiştir. Jatrofa atıkları öğütülmeden önce 180°C'nin altında dehidrasyon adımı ile birlikte iki tane daha bozunma adımı gösterirken, öğütüldükten sonra bir tane piroliz adımı daha görülmüştür. Dal örneğinin ağırlık kaybı öğütüldükten sonra iki kat artmıştır. Kuvartz reaktör ve H-ZSM-5(30) kullanılarak yapılan ön pirolizde, sıvı ürünlerin seçiciliği kabuk>dal>katalizörsüz çekirdek kabuğu şeklinde gerçekleşmiştir. Katalizör olmadığında jatrofa atıklarının 550°C'de yapılan Py-GC/MS analizi ile bir dizi aromatik hidrokarbonlar, fenoller, alkoller ve ketonlar, asitler ve esterler, eterler ve aldehitler içerdiği görülmüştür. Zeolit katalizör kullanıldığında %90'ın üzerinde aromatikler oluşmuştur ve oluşan aromatik bileşikler olarak esas olarak ksilen, naftalen ve toluenden meydana gelmiştir. Reaksiyon, alkilsikloheksanol gibi alifatik oksijenatların dehidrojenasyonu ve dehidroaromatizasyonunu içermiştir ve hidrodeoksijenasyonla toluen ve ksilene dönüşen fenol türevlerini oluşturan yüksek karboksilik asitler naftalen oluşturmak üzere dehidroaromatizasyon olmuştur (Murata ve ark., 2012).

Ma ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada (2012) alkali ligninin hızlı pirolizi farklı asitliğe ve gözenek boyutuna sahip zeolit katalizörler kullanılarak incelenmiştir. Hızlı piroliz deneyleri platin bobin pirolizör (5150, CDS Analytical) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Pirolizden önce, lignin öğütülmüş ve elenmiştir (<200 mesh). Katalitik pirolizde ise, lignin ve katalizör, ağırlıkça 4:1 ve 1:4 oranlarında (lignin/katalizör) fiziksel olarak karıştırılmıştır. Test edilen katalizörler arasında en iyi

sonucu %75'lik sıvı ürün verimi ile en büyük gözenek boyutuna ve en düşük Si/Al oranına sahip H-USY vermiştir. Elde edilen sıvı esas olarak aromatik hidrokarbonlardan oluşmaktadır. Depolimerize olmuş lignin ürünleri art arda gelen reaksiyonlarla fenol alkoksi, fenoller ve en sonunda aromatik hidrokarbonlar oluşturmuştur. Aromatik hidrokarbonların karbon verimi ağırlıkça %40'tır. Katalizör kullanılmadan %40 verimliliğe sahip olan sıvının, karbon veriminin ağırlıkça %6'sını fenoller ve %19'unu fenol alkoksi türler oluşturmuştur. En yüksek fenol alkoksi türler, oldukça düşük sayıda asit kısımlarına sahip H-ZSM5 ile elde edilmiştir; sıvı verimi ağırlıkça %51 ve karbon verimi de %24 olarak bulunmuştur (Ma ve ark., 2012).

Mihalcik tarafından yapılan çalışmada (2011), meşe, mısır koçanı, mısır sapı ve dallı mısırdan oluşan lignoselülozik biyokütle örneğinin katalitik hızlı pirolizi Py/GC-MS cihazında çalışılmıştır. Zeolitlerin piroliz prosesinde parçalanma reaksiyonlarını destekleyici yönde geliştirdiği ve yüksek miktarda oksijeni azaltılmış ve hidrokarbonca zengin bileşikler ve piroliz sıvı ürünü açığa çıkmasında etkin olduğu görülmüştür. Bütün katalizörler yoğunlaşabilen gazlardaki oksijen içeren ürünleri düşürürken, H-ZSM-5 pirolitik buharlardan aromatik hidrokarbon üretiminde en etkili katalizör olmuştur. Çalışmanın sonucu olarak, katalizördeki Si/Al oranının buharların deoksijenasyonu ve sonrasında aromatik hidrokarbonların üretilmesinde etkili olduğu görülmüştür (Mihalcik ve ark., 2011).

Pütün'ün yaptığı çalışmada (2010) biyokütle kaynağı olarak seçilen pamuk çekirdeği borsal sabit yataklı reaktörde çeşitli sürükleyici gaz (N₂) akış koşullarında farklı piroliz sıcaklıklarında piroliz edilmiştir. Katalitik olmayan çalışmada maksimum sıvı ürün verimi 550°C'de 200 mL/dak sürükleyici gaz akış hızında %48,30 olarak elde edilmiştir. Optimum koşullarda, biyokütlenin katalitik pirolizi çeşitli miktarlarda MgO katalizörü (hammaddenin ağırlıkça %5, 10, 15 ve 20) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Katalizör eklenmesi sıvı ürünün miktarını azaltırken, sıvı ürünün kalitesi (kalorifik değeri, hidrokarbon dağılımı ve oksijenatlanmış grupların uzaklaştırılması) artmıştır. Kullanılan katalizörün miktarı arttıkça, sıvı ürün verimi azalmış ve gaz ve katı ürün miktarı artmıştır. Optimum koşullarda elde edilen sıvı ürünler alifatiklere, aromatiklere ve polar altfraksiyonlarına ayrılmıştır. Kolon kromatografisinden sonra, sıvı ürünlere elementel, FT-IR ve ¹H-NMR analizleri uygulanmıştır. Alifatik altfraksiyonlar GC/MS

ile analiz edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, katalitik pirolizden elde edilen yakıt, esasen dizel aralığında düşük ağırlıklı hidrokarbonlardan oluşmaktadır. Elde edilen sonuçlar petrol fraksiyonları ile karşılaştırılmış ve sıvı yakıtlar için bir potansiyel olarak görülmüştür (Pütün, 2010).

French ve Czernik tarafından yapılan çalışmada (2010) ticari ve laboratuvarında sentezlenen katalizörlerin pirolizi ile hidrokarbon üretimi araştırılmıştır. Kesikli deneylerde biyokütle kaynağı olarak selüloz, lignin ve odun olmak üzere seçilen üç çeşit hammadde, kuvarz reaktörde katalizörler kullanılarak 400-600°C sıcaklık aralığında ve katalizör/biyokütle oranı ağırlıkça %5-10 koşullarında piroliz edilmiştir. Ürün buharını ve gaz kompozisyonunu analiz etmek üzere Moleküler Işın Kütle Spektrometre (MBMS) kullanılmıştır. En yüksek hidrokarbonların verimi yaklaşık olarak ağırlıkça %16'nın %3,5'i toluen olarak nikel, kobalt, demir ve galyum eklenmiş ZSM-5 ile elde edilmiştir. Yarı kesikli reaktörde gerçekleştirilen deneylerde piroliz/katalitik buhar parçalanması reaksiyonları sonucu elde edilen uçucuların bileşimleri gözlemlenebilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, deoksijenasyon aktivitesi, katalizörde oluşan kok birikimi nedeniyle zamanla azalmıştır (French ve Czernik, 2010).

Yapılan bir diğer çalışmada, badem kabuğunun pirolizinde hidrotermal olarak sentezlenen nano kalay oksit parçacıkları içeren alüminyum fabrikası yanürünü kırmızı çamur, HZSM-5 ve K_2CO_3 katalizörlerinin katalitik aktiviteleri karşılaştırılmıştır. Nano SnO_2 parçacıkları X-ışını kırınımı (XRD) ve taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile karakterize edilmiştir. Karakterizasyon sonuçlarına göre 3-4 nm'lik nano SnO_2 parçacıkları hidrotermal yöntem ile başarıyla sentezlenmiştir. Kullanılan bütün katalizörlerin sıvı ürün, gaz ve katı ürün üzerine etkisi tartışılmış ve sıvı ürünler GC/MS ve FTIR teknikleri ile analiz edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, sentetik nano SnO_2 parçacıkları diğer katalizörlerle karşılaştırıldığında daha olumlu bir etki yapmıştır. Sıvı ürünün GC-MS ve FTIR analizi ürün dağılımını geliştirmiş ve sıvı ürünün yapısı katalizör tipi ile değişiklik göstermiştir (Gökdağ ve ark., 2010).

Park ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada (2010) kanalizasyon çamurunun hızlı pirolizi gerçekleştirilmiş ve farklı reaksiyon koşullarının sıvı ürün özelliklerine etkileri araştırılmıştır. Sıvı ürünlerdeki klorun giderilmesinde metal oksit etkisi dört çeşit katalizör (CaO , La_2O_3 , $CaO/alumina$, $La_2O_3/alumina$) kullanılarak incelenmiştir. Sıvı ürün eldesi

için optimum piroliz sıcaklığı 450°C olarak bulunmuştur. Yüksek akış ve besleme oranları etkili olmuştur fakat sıvı ürün verimini fazla etkilememiştir. 0,3 mm'den küçük ve 1 mm'den büyük besleme parçacıklarının üretimi olumsuz yönde etkilediği görülürken, yüksek gaz akışı ve yüksek biyokütle beslemesi buhar kalış süresini azaltmış ve sıvı ürün verimini arttırmıştır. Katalizörler sıvı ürün veriminde çok az düşüşe ve su içeriğinde artışa neden olmuştur fakat sıvı üründen klor gideriminde önemli derecede etkin oldukları görülmüştür. Sabit katalizör yataklı sistemin, alumina destekli metal oksitin akışkan yatak maddesi olarak kullanıldığı sistemden daha yüksek giderim sağladığı tespit edilmiştir. Ürün olarak elde edilen gazın akışkanlaştırıcı ortam olarak kullanılması sıvı ürün miktarını arttırmış fakat pirolize etkisinin anlaşılması için daha fazla araştırma yapılması gerektiği sonucuna ulaşılmıştır (Park ve ark., 2010).

Xu ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada (2010) sarıçam talaşının hızlı pirolizinden elde edilen sıvı ürünün MoNi/ γ -Al₂O₃ katalizörü kullanılarak 100°C sıcaklıkta 3 MPa hidrojen basıncında iyileştirilmesi araştırılmıştır. Mo içeriğinin ve katalizör indirgenme sıcaklığının katalitik aktivite üzerindeki etkisi asetik asit model bileşik olarak alınarak; 200°C ve 3 MPa hidrojen basıncında incelenmiştir. X-ray kırınımı ve sıcaklık programlı indirgenmeye göre, Mo öncüsünün eklenmesi nikel türlerinin homojenliğini sağlamış ve katalizörde NiAl₂O₄ spinelinin oluşmasını önlemiştir. Sıvı ürünlerin GC spektrumu model reaksiyonun mekanizmasına uygunluk göstermiştir. Maksimum asetik asit dönüşümü 600°C'de 0,06MoNi/ γ -Al₂O₃ katalizörü ile %33,20 olarak elde edilmiştir ve bu nedenle bu katalizör sıvı ürünün iyileştirilmesi için seçilmiştir. GC/MS sonuçlarına göre, iyileştirme işlemi sırasında 0,06MoNi/ γ -Al₂O₃ katalizörü üzerinde esterifikasyon da meydana gelmiştir. İyileştirme işleminden sonra, sıvı ürünün pH değeri 2,33'den 2,77'ye çıkmıştır. Su içeriği ağırlıkça %35,52'den %41,55'e ve üst ısıl değeri 13,96 MJ/kg'den 14,17 MJ/kg'e artmıştır. Sıvı üründeki hidrojen içeriği %6,25'den %6,95'e yükselmiştir. İyileştirilmiş sıvı ürünün ürün özellikleri, özellikle hidrojen içeriği ve asiditesi önemli ölçüde geliştirilmiştir (Xu ve ark., 2010).

Lu ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada (2010) kavak ağacının hızlı pirolizi sonrasında piroliz buharlarının katalitik iyileştirmesi ve piroliz-gaz kromatografi-kütle spektrometresi (Py-GC/MS) ile analiz edilmesi amaçlanmıştır.

Çalışmada kullanılan katalizörler mezo- veya makrogözenekli TiO_2 (Rutil), TiO_2 (Anataz) ve $ZrO_2 \& TiO_2$ olmak üzere üç ticari katalizör ve bu ticari katalizörlerin Ce, Ru veya Pd ile modifiye edilmiş halleridir. TiO_2 (Rutil) esaslı katalizörler, özellikle Pd/Ce TiO_2 (Rutil), lignin-türevi oligomerleri monomerik fenolik bileşiklere dönüştürmede etkili olmuştur. Katalitik olmayan ürünlerde fenol içeriği %25,6 iken, Pd/Ce TiO_2 (Rutil) ile katalizlendikten sonra %37,2'ye yükselmiştir. $ZrO_2 \& TiO_2$ esaslı katalizörlerin pirolitik ürünleri dönüştürmede en etkili katalizör olduğu görülmüş ve en yüksek hidrokarbon içeriği %13,1 olarak $ZrO_2 \& TiO_2$ ile elde edilmiştir (Lu ve ark., 2010).

Uzun ve Sarioğlu tarafından yapılan çalışmada (2009), mısır sapının borsal sabit yataklı reaktörde katalitik ve katalitik olmayan pirolizi gerçekleştirilmiştir. En yüksek sıvı verimi optimum çalışma koşulları olan 500°C'da piroliz sıcaklığında, 400 cm³/dak sürükleyici gaz akış hızında ve 500°C/dak ısıtma hızında elde edilmiştir. Katalitik pirolizde, sapların hızlı pirolizi optimum koşullarda ZSM-5, HY ve USY katalizörleri ile çalışılmıştır. Katalitik pirolizin en yüksek sıvı verimi ZSM-5 katalizörü ile %27,55 olarak elde edilirken, katalitik olmayan pirolizden elde edilen yağ %33,30'tür. Çalışmada sıvı ürünlerin karakterizasyonunda çeşitli spektroskopik ve kromatografik yöntemler kullanılmıştır. Katalitik piroliz sıvı ürünleri uzun zincirli alkanlar ve alkenlerini düşük ağırlıklı hidrokarbonlara dönüştürürken, elde edilen sıvı ürün verimleri katalitik olmayan pirolizden daha düşük olmuştur. Kullanılan katalizörler arasında en fazla miktarda aromatikler USY katalizörü ile elde edilmiştir. Ayrıca, hammaddeye TG-DTA analizi uygulanarak mısır sapının ısıl bozunması araştırılmış ve kinetik parametreler hesaplanmıştır (Uzun ve Sarioğlu, 2009).

Wan ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada (2009), çeşitli katalizörlerin mısır koçanı ve kavak ağacının mikrodalga ile desteklenmiş pirolizinde ürün seçimliliğine etkisi araştırılmıştır. Mikrodalga ile ısıtma kullanılan piroliz işleminden önce, $K_2Cr_2O_7$, Al_2O_3 , KAc, H_3BO_3 , Na_2HPO_4 , $MgCl_2$, $AlCl_3$, $CoCl_2$ ve $ZnCl_2$ gibi çeşitli metal oksitler, tuzlar ve asitler mısır koçanı veya kavak ağacı pelletleri ile karıştırılmıştır. Katalizörlerin fraksiyonel verimlere etkisi araştırılmış ve Al_2O_3 , KAc, $MgCl_2$, H_3BO_3 ve Na_2HPO_4 katalizörlerinin sıvı ürün verimini arttırdığı görülmüştür. Bu katalizörler sıvı ürün verimini arttırırken, ya katı ürün verimini, ya gaz verimini ya

da her iki ürün verimini de azaltmıştır. Bu katalizörlerin bir mikrodalga adsorbantı olarak ısınmayı hızlandırdığı veya biyokütlenin mikrodalga destekli pirolizi esnasında pirolitik buharları “yerinde iyileştirme” işlemine katıldıkları düşünülmüştür. Sıvı ürünün GC/MS analizine göre, klor tuzları bazı reaksiyonları geliştirirken, diğer katalizörlerde görülen bazı reaksiyonları önlemiştir. Yapılan çalışmanın sonucuna göre, bazı katalizörler sıvı ürün verimlerini arttırırken, klor tuzları elde edilen sıvı ürünün kimyasal yapısını basitleştirmiş ve böylece piroliz reaksiyonu ürün seçiciliğini geliştirmiştir (Wan ve ark., 2009).

Ammendola ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada (2009) biyokütle pirolizinden elde edilen sıvı ürünün alumina destekli Rh-LaCoO₃ kullanılarak hidrojen zengin gaza dönüşümü çift sabit yataklı reaktör sisteminde 700°C’da incelenmiştir. Biyokütle elementel, kaba ve termal analiz ile karakterize edilmiştir. Katalizörlerin redoks özellikleri H₂ Sıcaklık Programlı İndirgeme (TPR) analizi ile tespit edilmiştir. Bütün katalizörler katranı sentez gazına az miktarda CH₄ ve CO₂ ile dönüştürmüştür (Ammendola ve ark., 2009).

Aho ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada (2008) çam ağacı biyokütlesinin katalitik pirolizi 450 °C’de akışkan yataklı reaktörde incelenmiştir. Reaktörde yatak malzemesi olarak farklı yapılarıdaki asidik zeolit katalizörler kullanılmıştır. Beta, Y, ZSM-5 ve Mordenitin proton formları katalizör olarak kullanılırken, kuvars kumu katalitik olmayan piroliz deneylerinde referans malzeme olarak kullanılmıştır. Piroliz ürünlerinin verimleri katalizörden çok az etkilenirken, sıvı ürünün kimyasal bileşimi asidik zeolit katalizörlerden etkilenmiştir. Sıvı üründeki baskın gruplar ketonlar ve fenollerdir. ZSM-5 kullanıldığında ketonların oluşumu daha fazladır ve asitlerin ve alkollerin miktarı test edilen diğer yatak malzemelerinden daha az elde edilmiştir. Mordenit ve kuvars kumu, kullanılan diğer malzemelere göre daha az miktarlarda poliaromatik hidrokarbonlar açığa çıkarmıştır. Çalışmanın sonunda zeolitin yapısını değiştirmeden, atık (kullanılan) zeolitler başarıyla rejenere edilmiştir (Aho ve ark, 2008).

Li ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada (2008) nano NiO parçacıkları homojen çöktürme metodu ile hazırlanmış ve XRD, BET ve TEM gibi çeşitli yöntemler ile karakterize edilmiştir. Hazırlanan nano-NiO parçacıkları şekilce küreseldir, çok iyi

dağılım göstermiştir ve zayıf aglomerasyon görülmüştür. Sentezlenen parçacıkların genelde yüksek saflıkta, kübik kristal fazda ve $187,98 \text{ m}^2/\text{g}$ spesifik yüzey alanına sahip olduğu bulunmuştur. Geliştirilen nano NiO parçacıkların selülozun pirolizindeki katalitik aktivitesi TGA kullanılarak mikro NiO ile karşılaştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, mikro NiO ve nano NiO varlığındaki aktivasyon enerjisi saf selüloz pirolizi ile karşılaştırıldığında sırasıyla 12,24 and 22,42 kJ/mol azalmıştır. Buna göre selülozun bozunmasının saf selüloza göre 10°C ve 19°C daha az olduğu ve nihai katı ürünün azaldığı görülmüştür. Mikro ve nano NiO parçacıkları karşılaştırıldığında eşit üstünlükte katalitik aktivite göstermiştir (Li ve ark., 2008).

Iliopoulou ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada (2007) iki mezogözenekli aluminasilikat Al-MCM-41 malzemeleri ($\text{Si}/\text{Al} = 30$ veya 50) biyokütle piroliz buharlarının yerinde iyileştirilmesi için kullanılmış ve MCM-41 örneği ve katalitik olmayan biyokütle pirolizi ile karşılaştırılmıştır. Ürün verimleri ve elde edilen sıvı ürünün kalitesi, kullanılan MCM-41 katalizörlerinden etkilenmiştir. Bu durum MCM-41 malzemelerinin büyük yüzey alanından ve borusal mezoporlarından (por çapı $\sim 2\text{--}3 \text{ nm}$) kaynaklanmaktadır; hafif asidik olmaları yüksek molekül ağırlıklı lignoselülozik moleküllerin kontrollü dönüşümü için uygun ortam sağlamaktadır. Al-MCM-41 katalitik malzemeleri kullanıldığında, sıvı ürün kalitesindeki en önemli gelişme, fenollerin konsantrasyonlarındaki artış ve istenmeyen korozif asitlerdeki azalma olmuştur. Al-MCM-41 katalizörlerindeki yüksek Si/Al oranlarında (örneğin düşük Al içeriği ve düşük sayıdaki asit kısmı) sıvı ürünündeki organik faz üretimi artarken, düşük Si/Al oranlarında hidrokarbonların organik fazlarının gazlara ve koka dönüşümü artmıştır (Iliopoulou ve ark., 2007).

Antonakou ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada (2006) katalitik pirolizde farklı MCM-41 katalizörlerinin kullanımı araştırılmıştır. Büyük porlara sahip ve hafif asidik olmalarından dolayı bu malzemelerin biyokütlenin pirolizi ile yüksek molekül ağırlıklı birincil moleküllerin yararlı kimyasallara, özellikle fenolik bileşiklere ve daha ağır molekülü hafif sıvı ürünlere dönüştürülmesi amaçlanmıştır. Farklı Si/Al oranına sahip ve Cu, Fe ve Zn metallerini içeren üç farklı Al-MCM-41 malzemesi sentezlenmiş, karakterize edilmiş ve sabit katalitik reaktörde iki farklı biyokütle kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar katalitik olmayan geleneksel piroliz ile karşılaştırıldığında, MCM-41

varlığı piroliz ürünlerin kalitesini önemli ölçüde değiştirmiştir. Bütün katalizörler, yapışkan endüstrisinde önem taşıyan fenolik bileşiklerin miktarını arttırmıştır. Düşük Si/Al oranının ürün verimlerinde ve bileşiminde olumlu etkisi olduğu görülmüştür. Fe–Al-MCM-41 and Cu–Al-MCM-41 katalizörlerinin fenol üretiminde en iyi katalizörler olduğu bulunmuştur. Al-MCM-41 varlığı ayrıca üretilen sıvı üründeki istenmeyen oksijenlenmiş bileşiklerin fraksiyonunu azaltmış ve bu durum üretilen sıvı ürünün daha kararlı olduğuna bir işaret olarak görülmüştür (Antonakou ve ark., 2006).

Adam ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada (2005), alaçam ağacının piroliz buharlarından daha iyi özellikli sıvı ürün elde etmek amacıyla, Si/Al oranı 20 olan dört Al-MCM-41 tipindeki mezogözenekli katalizör kullanılmıştır. Al-MCM-41 katalizörünün katalitik özellikleri gözenek büyütme ile modifiye edilmiştir; bu şekilde büyük moleküllerin işlebilmesi ve Cu katyonlarının yapıya girebilmesi sağlanmıştır. Alaçam ağacının pirolizi 500°C’de gerçekleştirilmiş ve ürünler online piroliz-gaz kromatografi/kütle spektrometresi (Py-GC/MS) ile analiz edilmiştir. Ayrıca termogravimetre/kütle spektrometre (TG/MS) deneyleri, 50°C’den 800°C’ye yavaş ısıtma koşullarında (20°C/dak) ürün oluşumunu gözlemlemek üzere gerçekleştirilmiştir. Modifiye edilmemiş Al-MCM-41 katalizörü kullanılarak elde edilen selüloz piroliz ürünlerinde, levoglukosan tamamen giderilirken, asetik asit, furfural ve furanlar oldukça önemli olmuştur. Yüksek molekül ağırlıklı fenolik bileşiklerin baskınlığı, lignin ürünleri içinde oldukça azalmıştır. Cu modifiye edilmiş katalizörlerin genişletilmiş gözeneklere sahip katalizörlerle benzer katalitik aktiviteye sahip olduğu görülmüştür (Adam ve ark., 2005).

Garcia ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada (2001) biyokütle katalitik pirolizi 650 ve 700°C’de Waterloo Hızlı Piroliz Prosesi (WFPP) ile Ni:Al birlikte çöktürülmüş katalizörü ile gerçekleştirilmiştir. Katalizörün kalsinasyon sıcaklığının (750–850°C) ve aktivasyon koşullarının (hidrojen akış hızı) etkisi araştırılmıştır. Kalsinasyon sıcaklığı, katalizörün özelliklerini ve performansını önemli ölçüde etkilemiştir. 650 and 700°C reaksiyon sıcaklıkları için, 850°C’nin üzerinde kalsine edilmiş ve indirgenmiş katalizöre ait H₂ ve CO veriminin indirgenmemiş katalizörden daha yüksek olduğu görülmüştür. Fakat 750°C’de kalsine edilen ve indirgenmeyen katalizör, 700°C reaksiyon sıcaklığında iyi bir performans sergilemiştir. 750°C’de kalsine edilen katalizörün

reaksiyon atmosferinde indirgenmesi ile kararlı bir aktif faz oluşurken, 850°C'de kalsine edilen katalizör için daha ağır reaksiyon koşulları gerekmektedir (Garcia ve ark., 2001).

8. MATERYAL VE METOTLAR

Yapılan bu çalışmada perovskit ve mezogözenekli Perovskit/SBA-15 katalizörler geliştirilerek hurma çekirdeği ve mandalina kabuğunun pirolizinde kullanımları araştırılmıştır. Bu amaçla ilk olarak ABO_3 yapısındaki perovskitlerde B metali kısmında kullanılacak metaller seçilmiş, farklı sentez yöntemleriyle perovskit tipi katalizörler sentezlenmiştir. Mezogözenekli bir malzemenin destek olarak kullanılması amacıyla SBA-15 malzemesi hidrotermal yöntemle sentezlenmiş ve sentezlenen SBA-15 toz halde perovskitin başlangıç çözeltilerine ıslak emdirilerek farklı Perovskit yükleme oranları üzerine çalışılmıştır. ABO_3 yapısındaki perovskitlerde B metali kısmının katalitik aktiviteden sorumlu olmasından dolayı ikinci bir B metalinin hem perovskite hem de Perovskit/SBA-15 tipi katalizörlerde yapıya eklenerek sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen perovskit ve Perovskit/SBA-15 tipi katalizörlerin karakterizasyonu için XRD, BET, SEM, DRIFT analizleri yapıp pirolizde kullanılmıştır.

Katalitik ve katalitik olmayan piroliz deneylerinden elde edilen sıvı ürünlerin elementel, FT-IR, 1H -NMR analizleri yapılmış ve GC/MS spektrumları alınmış, optimum ürünlerin sütun kromatografisi ile alifatik, aromatik ve polar fraksiyonlarına ayrılmış, bu fraksiyonlara elementel analiz, FT-IR, GC/MS ve 1H -NMR spektrumları alınarak karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir.

8.1. Katalizörlerin Hazırlanması

Yapılan deneysel çalışmalar $LaBO_3$ ve $LaBB'O_3$ katalizörlerinin sol-jel, hidrotermal, mikrodalga ve ısı bozundurma yöntemleriyle, $LaBO_3/SBA-15$ ve $LaBB'O_3/SBA-15$ (B= Co, Mn ve Ni) katalizörlerinin ise ıslak emdirme yöntemle hazırlanması, hazırlanan katalizörlerin çeşitli spektroskopik yöntemler ile karakterizasyonu adımlarını içerir. B kısımlarındaki Co, Mn ve Ni metalleri, literatürde farklı birçok reaksiyondaki aktiflik durumlarına göre seçilmiştir (Pang, 2016; Ao, 2016; Retuerto, 2017).

8.1.1. Perovskit tipi katalizör sentezi

Perovskit tipi katalizörlerin hazırlanmasında sol-jel, hidrotermal, mikrodalga ve ısı bozundurma olmak üzere dört farklı yöntem uygulanmıştır. Katalizör hazırlama esnasında kullanılan ekipmanlar; terazi (Sartorius, CPA10035), pHmetre

(Thermoscientific Orion 3 star), manyetik karıştırıcı ısıtıcı (IKA C-MAG HS 4 IKAMAG), döner buharlaştırıcı (Heidolph Laborota 4003), etüv (Nüve FN400), vakum etüvü (Binder VD 23) kül fırını (Nüve MF120) ve tüp fırını (Protherm PTF 12/38/250)'ndan oluşmaktadır. Mikrodalga sentez yönteminde ise Milestone Startsynth marka mikrodalga sentez cihazı kullanılmıştır.

Katalizör hazırlanması ve katalizör özelliklerini belirlenmesi amacıyla kullanılan kimyasallar ve özellikleri Çizelge 8.1'de listelenmiştir.

Çizelge 8.1 Farklı yöntemlerle sentezlenen katalizörlerde kullanılan kimyasallar ve özellikleri.

Kimyasal Madde	Formül	Özellik	Kaynak
Lantan nitrat hekza hidrat	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	%99	ABCR
Kobalt nitrat hekza hidrat	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	%98	Acros
Mangan nitrat tetrahidrat	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Analiz için	Acros
Nikel(II) nitrat heksahidrat	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	%99	Panreac
Sitrik asit monohidrat	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Analiz için	ADR
Amonyum karbonat	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	%32 NH_3	VWR
Amonyak	NH_3	%25 NH_3	Carlo Erba
Potasyum hidroksit	KOH	Analiz için pellet formunda	Carlo Erba
Etanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Analiz için saf	Merck

8.1.1.1. Sol-jel sentezi

Perovskit tipi katalizörleri hazırlama yöntemlerinden biri sol-jel yöntemidir. Sol-jel yöntemi ile hazırlanan katalizörlerde başlangıç maddeleri olarak, kobalt nitrat heksahidrat, nikel nitrat heksahidrat ve mangan nitrat tetrahidrat; çözelti içinde kompleksleştirme ajanı olarak da sitrik asit ve jel oluşturarak çözelti içindeki asidik kökleri nötralleştirip metal iyonlarının serbest kalması için amonyum karbonat kullanılmıştır. Yapılan ön denemeler sonucu jel oluşumunun pH'nın 6'ya ayarlandığı durumda olduğu görülmüştür.

Katalizör hazırlama işlemi aşağıdaki basamaklar takip edilerek gerçekleştirilmiştir (Yarbay, vd., 2012):

- Katalizörde hesaplanan miktarlarda başlangıç nitratları tartılarak suda çözülmek suretiyle homojen çözeltiler elde edilir.
- 0,1 M Amonyum karbonat çözeltisi kullanılarak çözeltinin pH'ı 6'ya ayarlanır.
- 75°C'de döner buharlaştırıcıda vakum altında çözücü buharlaştırılarak jel elde edilir.
- Elde edilen jelin önce manyetik ısıtıcıda suyu uzaklaştırılır ve katı bir faz elde edilir. Sonrasında etüvde 120°C'de 1 gece (~16 saat) kurutulur.
- Elde edilen katı, agat havanda öğütülüp etüvde 200°C'de ısıtma işlemi tabii tutularak organiklerin uçurulması esnasındaki gaz çıkışı sağlanır. Oluşan renkli katı camsı bir görünümde olup, organiklerin homojen bir şekilde ortamdan uzaklaştırılması için havanda ezilmiştir. 210°C'de kurutma esnasında organik ve NO_x çıkışının şiddetli olduğu ve homojen olmadığı görülmüştür.
- Elde edilen katı toz numune tekrar öğütülerek kül fırınında porselen kroze kullanılarak 5°C/dak ısıtma hızında statik ortamda 900°C'de 5 saat boyunca kalsine edilerek kalan organiklerin uzaklaştırılması sağlanır.

8.1.1.2. Hidrotermal sentez

Hidrotermal sentez genelde mezogözenekli malzeme sentezinde kullanılan bir yöntem olup son yıllarda perovskit tipi katalizörlerin de bu yöntemle sentezlenmesi gündeme gelmiştir. Katalizörler literatürde incelenen çalışmalar ve yapılan ön denemeler sonucu belirlenen pH'ta (pH=14) gerçekleştirilmiştir (Zhang, vd., 2010).

Hazırlanan katalizörlerin hazırlama basamakları aşağıda belirtilmektedir.

- Hesaplanan miktarlarda La(NO₃)₃.6H₂O, Co(NO₃)₂.6H₂O, Ni(NO₃)₃.6H₂O ve Mn(NO₃)₂.4H₂O çözeltileri hazırlanarak behere alınır ve manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırılır.
- KOH çözeltisi, nitrat çözeltilerine pH=14 olana dek eklenir ve teflon reaktöre alınır.
- Teflon reaktör etüvde 200°C'de 48 saat boyunca tutulur.

- Elde edilen numunedeki K^+ iyonlarını uzaklaştırmak için süzgeç kağıdı, nuçe erleni ve pompa kullanılarak pH nötr olana dek yıkama&filtrasyon döngüsü uygulanır.
- İyonlarından arındırılmış numunedeki su ve etanol değiştirilir.
- Numune etüvde 24 saat boyunca $100^{\circ}C$ 'de kurutulur.
- Elde edilen katı öğütülerek kül fırınında porselen krozede $5^{\circ}C/dak$ ısıtma hızında statik ortamda $900^{\circ}C$ 'de 5 saat boyunca kalsine edilir.

8.1.1.3. Mikrodalga sentezi

Hidrotermal sentezde özellikle nano boyut kadar küçük tanecikli yapıların oluşması kristalizasyon ile mümkün olup bu yöntemde 48 saat gibi uzun bir bekleme süresi vardır. Son zamanlarda yapılan çalışmalarda bu dezavantajın giderilmesi amacıyla mikrodalga sentez sistemlerinin kullanılması üzerinde çalışılmaktadır. (Kaddouri, vd., 2009; Mirji, vd., 2004).

Sentez için aşağıdaki adımlar takip edilmiştir (Ifrah, vd., 2007):

- Hesaplanan miktarlarda metal çözeltileri hazırlanarak karıştırılır.
- NH_3 çözeltisi, nitrat çözeltilerine pH=9 olana dek eklenir.
- Mikrodalga cihazında $200^{\circ}C$ 'de 30 dakika boyunca 720 W'da sentez gerçekleştirilir.
- Elde edilen örneğe yıkama işlemi uygulanır.
- Örnek etanol ile yıkanarak su ve etanol değiştirilir.
- Örnek etüvde 24 saat boyunca $100^{\circ}C$ 'de kurutulur.
- Elde edilen katı toz tekrar öğütülüp kül fırınında porselen krozede $5^{\circ}C/dak$ ısıtma hızında statik ortamda $900^{\circ}C$ 'de 5 saat boyunca kalsine edilmiştir.

8.1.1.4. Isıl bozundurma

pH ayarlanması sol-jel, hidrotermal ve mikrodalga sentez için önemli bir adım olup pH ayarı için her zaman şelatlama ajanına ihtiyaç duyulmuştur. Literatürde “katı hal reaksiyonu” olarak adlandırılan ve şelatlama ajanı kullanmayan sentez yöntemleri de mevcuttur (Bulushev, vd., 2000; Bernardo, vd., 2011). Tez çalışması kapsamında başlangıç hammaddelerinin katı halde karışımları yerine sulu çözeltilerinin bir araya

getirilerek literatürde daha önce hiç denenmemiş bir sentez yöntemi geliştirilmeye çalışılmıştır. Katalizörlerin hazırlama basamakları aşağıda belirtilmektedir.

- Hesaplanan miktarlarda metal çözeltileri hazırlanarak manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırılır.
- pH ayarlaması yapılmayan çözeltiler etüvde 100°C’de yedi gün boyunca kurutulur.
- Katı halde elde edilen numuneler havanda ezilir.
- Elde edilen katı toz kül fırınında porselen kroze kullanılarak 5°C/dak ısıtma hızında statik ortamda 900°C’de 5 saat boyunca kalsine edilir.

8.1.2. SBA-15 sentezi

Katalizörlerin hazırlanmasında çeşitli kimyasal maddeler kullanılmış olup bu maddeler aşağıda verilmiştir;

- Pluronic® P123 (Poli (etilen glikol) – blok – poli (propilen glikol) – blok – poli (etilen glikol), EO:PO:EO;20:70:20, Aldrich)
- Tetraetil Orto Silikat (TEOS, Si(OC₂H₅)₄, Mn~5800, ≥%99,0, Fluka)
- Hidroklorik Asit (HCl, %37, Merck)

Katalizörlerin kalsinasyonu yüksek saflıkta kuru hava kullanılarak Çalışkan Cam (Ankara, Türkiye) firmasından temin edilen ortasında membran filtre bulunan, 18 mm çapında ve 100 cm boyunda quartz kalsinasyon tüpünde gerçekleştirilmiştir. SBA-15 destek malzemesinin sentezi için yapılan literatür taraması sonucunda bir reçete seçilmiş ve sentez gerçekleştirilmiştir (Aktaş, vd., 2011). Bu reçete şu basamaklardan oluşmaktadır:

- 4 gram yüzey aktif madde (Pluronic® P123) ve 120 ml 2M HCl (mineralleştirici madde), 30 ml saf su içerisinde manyetik karıştırıcıda 35 °C’de 16 saat en yüksek karıştırma hızında 1 saat boyunca karıştırılır.
- Silika kaynağı olarak kullanılan 8,5 g TEOS sürekli karıştırılan çözeltiliye yavaş yavaş eklenir.
- Homojen çözelti manyetik karıştırıcıda 35 °C’de 24 saat süresince karıştırmaya devam edilir.

- 24 saat sonunda, çözelti teflon şişeye alınır ve önceden 100 °C'ye ısıtılmış etüvde 24 saat boyunca bekletilir.
- Etüvden alınan karışıma nötr pH değerlerine yıkama&filtrasyon döngüsü uygulanır.
- Elde edilen katı madde 100°C'lik etüvde 24 saat kurutulur.
- Kuruyan katı ürün yüksek saflıkta kuru hava ortamında 550 °C'de 6 saat boyunca kalsine edilir.

8.1.3. Perovskit/SBA-15 katalizörlerinin sentezi

$x\text{LaBO}_3/\text{SBA-15}$ (B=Co, Mn ve Ni ve $x\text{LaBO}_3$ 'ün ağırlıkça yüzdesi olup %10, 30 veya 50'dir) sentezinde Yi ve arkadaşlarının uyguladıkları sentez reçetesinden yararlanılmıştır (Yi, vd., 2005). Seçilen sentez reçetesinde aşağıdaki adımlar takip edilmiştir:

- Uygun miktarlarda tartılan lantan ve kobalt/mangan/nikel sitrat kompleks öncülerinin etil alkolde çözünmesinin ardından önceden hazırlanıp kalsine edilmiş 1 g SBA-15 çözeltiye eklenir.
- Süspansiyon şeklindeki çözelti 24 saat boyunca 35°C sıcaklıkta manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırılır.
- Elde edilen madde 100°C'lik etüvde 24 saat kurutulur.
- Kuruyan katı ürün yüksek saflıkta kuru hava ortamında 550 °C'de 6 saat boyunca kalsine edilir.
- SBA-15'in kalıbını gidermek için elde edilen katalizörler 2 M NaOH ile 80°C'de 4 saat boyunca muamele edilir. Bu işlem üç kez tekrarlanır (Zhang, vd., 2014).

8.1.4. Katalizörlerin karakterizasyonu

8.1.4.1. X-Işını kırınımı (XRD)

Deneysel çalışmalarda kullanılan katalizörlerin kristal özellikleri, X ışınlarının 45 kV ve 40 mA değerlerinde $\text{CuK}\alpha$ tüpünde üretildiği Philips Panalytical X'Pert Pro XRD cihazıyla incelenmiştir. Toz haldeki numuneler alüminyum numune kabına boşaltılmış ve düz bir yüzey elde edilmesine dikkat edilerek analiz için hazırlanmıştır. 0,01° adım sayısında ve 1.2 sn tarama zamanında XRD analizleri gerçekleştirilmiştir.

8.1.4.2. Yüzey alanı analizleri

Numunelerin BET yüzey alanları, yüzey alanı analiz (Micromeritics Asap2020 analizler) cihazında belirlenmiştir. 300°C’de gaz giderme işleminden sonra numunelerin çok noktalı BET yüzey alanları ölçülmüştür.

8.1.4.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Deneysel çalışmalarda elde edilen katalizörlerin mikro yapıları Zeiss Supra VP40 SEM cihazı ile incelenmiştir. Ürün kristalleri, karbon banda sabitlenerek Argon atmosferinde Platin ile kaplanmıştır. Numune iletken hale getirildikten sonra analiz edilmiştir.

8.1.4.4. Difüz Reflektans Infrared Fourier Dönüştürümlü Spektroskopisi (DRIFTS)

Sentezlenen katalizörlerin DRIFTS analizi 4000-400 cm^{-1} dalga sayısı aralığında Agilent Cary 630 FTIR Spektrofotometre Cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Analiz öncesi katalizörler yaklaşık 0,003 g ağırlığında tartılarak saat camına alınmış ve üzerine 2 ml piridin damlatılmıştır. Piridin buharlaşması için iki saat beklendikten sonra analiz gerçekleştirilmiştir.

8.2. Hammaddeye uygulanan analizler

Tez kapsamında iki farklı hammadde biyokütle kaynağı olarak kullanılmıştır. Hurma çekirdeği olarak Tunus hurmasının çekirdekleri, mandalina kabukları ise yerli mandalinaların kabukları kullanılmıştır. Hammadde temininden sonra hammaddeye uygulanan analizler şu şekildedir:

- Hammaddeler toplanıp laboratuvar ortamında kurutulduktan sonra “Armfield FT-7A” değirmende öğütülüp $1,8 > D_p > 0,85$ mm; $0,85 > D_p > 0,425$ mm; $D_p < 0,425$ mm; $D_p > 0,425$ mm olmak üzere dört farklı elekten elenerek ortalama partikül boyutu belirlenmiştir.
- Hammaddelerin yığın yoğunluğu, nem, kül ve uçucu madde tayini için çeşitli ASTM standartlarından yararlanılmış olup, ilgili standartlar Çizelge 8.2.’de verilmiştir.

Çizelge 8.2.Hammaddeye uygulanan analizler ve analiz standartları.

Analiz	Standart
Nem	ASTM D 2016-74
Uçucu Madde	ASTM E 897-82
Kül	ASTM D 1102-84
Yığın Yoğunluk	ASTM E 873-82

- Hammaddelerin hemiselüloz, holoselüloz, lignin, yağ ve ekstraktif analizleri yapılarak hammaddenin özellikleri ASTM standartlarına göre (Çizelge 8.3.) belirlenmiştir.
- Hammaddelerin içerdiği ağırlıkça karbon, hidrojen, oksijen ve azot miktarlarını belirlemek amacıyla elementel analiz yapılmıştır. Hammaddenin üst ısı değeri (ÜİD) Dulong Formülü kullanılarak hesaplanmıştır (Özbay, vd., 2017):

$$\text{Üst ısı değeri} \left(\frac{kJ}{kg} \right) = 338,2 C + 1442,8 \left(H - \frac{1}{8} O \right) + 94,2 S \quad (7.1)$$

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

- Hammaddelerin yüzey görüntüleri SEM ile elde edilmiştir.
- Hammaddelerin içerdiği fonksiyonel grupların tespiti için Fourier Dönüşümlü Infrared Spektroskopisi (FT-IR) spektrumu alınmıştır.
- Hammaddelerin ısı bozunması termogravimetrik analiz (TGA) ile incelenmiştir.

Çizelge 8.3.Hammaddeye uygulanan analizler ve kullanılan cihazlar.

Analiz	Cihaz
Eleme	Uslu Lab Elek Seti
Elementel Analiz	Leco CNH628 S628
FT-IR	Perkin Elmer Spectrum 100
SEM	Zeiss Supra VP40
TG-DTA	Setaram Labsys Evo

8.3. Piroliz Deneyleri

Piroliz deneyleri, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Kimya ve Süreç Mühendisliği Bölümü Araştırma Laboratuvarı'na kurulan piroliz deney sisteminde gerçekleştirilmiştir. Piroliz deney sisteminde kullanılan borsal reaktörün iç çapı 2,5 cm, boyu ise 90 cm olup 310 paslanmaz çelikten yapılmıştır ve uçlardan elektrikle ısıtılmaktadır (Şekil 8.1.). Deney süresince reaktör sıcaklığının kontrolü, borsal reaktörün yaklaşık ortasına yerleştirilen K tipi ısıl-çift ile yapılmıştır. Deney sisteminde PID kontrolör kullanılmıştır.



Şekil 8.1. Piroliz deney sistemi.

Katalitik olmayan piroliz deneylerinde önce reaktörün içine çelik yünü yerleştirilmiş, sonrasında çelik yününün üzerine değirmende öğütülen biyokütleden 10 gram tartılıp konulmuştur. Katalitik piroliz deneylerinde ise literatürde farklı metal oksit katalizörlerin katalitik pirolizde kullanılması sonucu elde edilen optimum oran olan ağırlıkça %5 katalizör/biyokütle oranı uygulanmıştır (Özbay, vd., 2017). Katalizör piroliz sisteminde 0,5 gram tartılan katalizör örneği 9,5 gram biyokütle ile fiziksel olarak karıştırılmış ve reaktördeki çelik yününün üzerine yüklenmiştir.

Katalitik pirolizde biyokütle olarak seçilen hurma çekirdeği ile fiziksel olarak karıştırılan katalizör, yeniden kullanılabilirlik deneylerinde reaktöre biyokütle ile

arasına bir kat çelik yünü koyarak yerleştirilmiş ve böylece piroliz buharlarının katalizör üzerinden geçmesi sağlanmıştır.

Piroliz deneyleri 520 °C'de 100 °C/dak ısıtma hızında yapılmıştır. 100 cm³/dk N₂ gaz akış hızı ayarı rotametre ile yapılmıştır. Deney sistemine ait kontrol paneline belirlenen sıcaklık ve ısıtma hızı değerleri girilerek deney süresince, piroliz sıcaklığı ve ısıtma hızının sabit tutulmuştur. Piroliz sıcaklığının belirlenen değere ulaşmasının ardından, tepkimenin tamamlanması için 15 dakika daha bu sıcaklıkta beklenilmiştir.

Piroliz sonunda, tuzaklardaki su-sıvı ürün karışımının alınması amacıyla tuzaklar diklorometan (CH₂Cl₂, GC için, ≥%99, Sigma Aldrich) çözücüsü ile yıkanmış ve su-sıvı ürün karışımındaki suyun ayrılması için ayırma hunisi kullanılmıştır. Sudan ayrılan sıvı ürün karışımının susuzlaştırılması için sodyum sülfat anhidrit (Na₂SO₄, ≥%99, Merck)'den geçirilerek süzülmesinin ardından döner buharlaştırıcıda sıvı ürün çözücünden ayrılmıştır. Piroliz reaktöründen elde edilen katı maddeden katalizör miktarı çıkarılarak katı ürün verimi hesaplanmış, gaz ürün verimi ise gaz ürünün piroliz süresince atmosfere salınması dolayısıyla toplam kütle denkliğinden elde edilmiştir.

8.3.1. Piroliz Sıvı Ürünlerinin Karakterizasyonu

Piroliz deneylerinden elde edilen sıvı ürünlerin elementel, FT-IR, ¹H-NMR analizleri yapılmış ve GC/MS spektrumları alınmıştır.

Sıvı ürünlerin karbon, hidrojen, oksijen ve azot içeriğini belirlemek amacıyla uygulanan elementel analiz Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan Leco CNH628 S628 cihazında gerçekleştirilmiştir.

Piroliz sıvı ürünlerinin fonksiyonel grupları Perkin Elmer Spectrum 100 cihazında ATR modülü kullanılarak 4000–400 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında belirlenmiştir.

Sıvı ürünlerin ¹H-NMR spektrumları, Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesinde bulunan Agilent 400 MHz Premium Compact kullanılarak incelenmiştir. İç standart olarak TMS ve çözücü olarak dötorokloroform (CDCl₃, Merck) kullanılmıştır.

Piroliz sıvı ürünlerinin bileşiminin aydınlatılması Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan Shimadzu GC-2010 Plus gaz

kromatografisi-kütle spektroskopisi ile 30mx0,25mmx0,25µm ölçülerinde TRB-5MS model kolon kullanılarak yapılmıştır. Taşıyıcı gaz olarak helyum ($1 \text{ cm}^3/\text{dk}$) kullanılmıştır. Isıtma programı 40°C 'de 5 dakika bekleme süresinin ardından $4 \text{ }^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızı ile $260 \text{ }^\circ\text{C}$ 'ye ısıtılması şeklinde ayarlanmıştır. Bileşikler NIST kütüphanesi ile belirlenmiştir.

Piroliz sıvı ürünlerindeki alkanlar, alkenler, dallanmış alkenler, polisiklik aromatik hidrokarbonlar gibi hidrokarbonları ve polar bileşikleri ayırabilmek amacıyla sütun kromatografisi yapılmıştır. Sütun kromatografisinde silika jel (SiO_2 , yüksek saflıkta 70–230 Mesh, Sigma Aldrich), pentan (C_5H_{12} , %98, Sigma Aldrich), toluen (C_7H_8 , $\geq\%99,8$, Carlo Erba) ve metanol (CH_3OH , $\geq\%99,5$, Merck) kullanılmıştır.

Silika jeller kullanım öncesi 600°C de 8 saat aktive edilmiş ve üzeri alüminyum folyo ile kapatılarak desikatöre alınmıştır. Ayrılmanın gerçekleştiği sütun olarak laboratuvarında mevcut olan 100 cm uzunluğunda ve 1,5 cm iç çapındaki büret kullanılmıştır. Sütunun en altına cam yünü yerleştirilerek üzerine sütunun $\frac{3}{4}$ ü kadar yüklenecek olan aktive edilmiş silikajelin akması önlenmiştir.

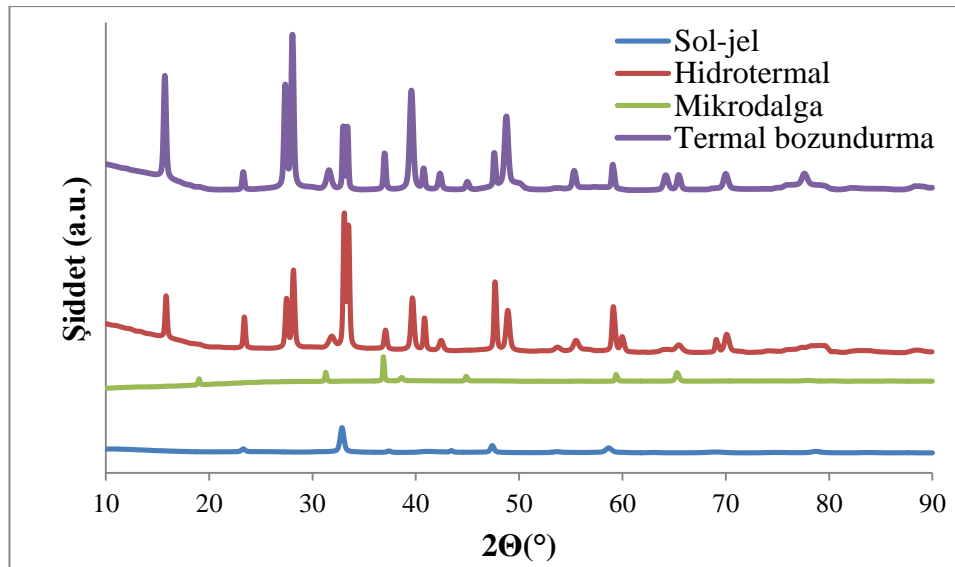
Sütun kromatografisinde ön işlem olarak piroliz sıvı ürününden yaklaşık bir gram tartılmasının ardından üzerine 50 mL n-pentan ilavesiyle bir gece beklenmiştir. Ertesi gün, ilk olarak n-pentanda çözünmeyen kısmı ayrılmıştır. n-pentanda çözünenler ise döner buharlaştırıcıya alınarak çözücünün uzaklaştırılması sağlanmıştır. Çözücü uzaklaştırıldıktan sonra kalan kısım aktif silika ile hamur yapılarak önceden silika yüklenmiş sütunun üst kısmına ilave edilmiştir. Sütun hazırlandıktan sonra sırasıyla 200 ml pentan, toluen ve metanol çözücüleri sütundan geçirilmiştir. Elde edilen alt fraksiyonların elementel analizi yapılarak FT-IR ve $^1\text{H-NMR}$ spektrumları alınmıştır.

9. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

9.1. Katalizörlerin karakterizasyonu

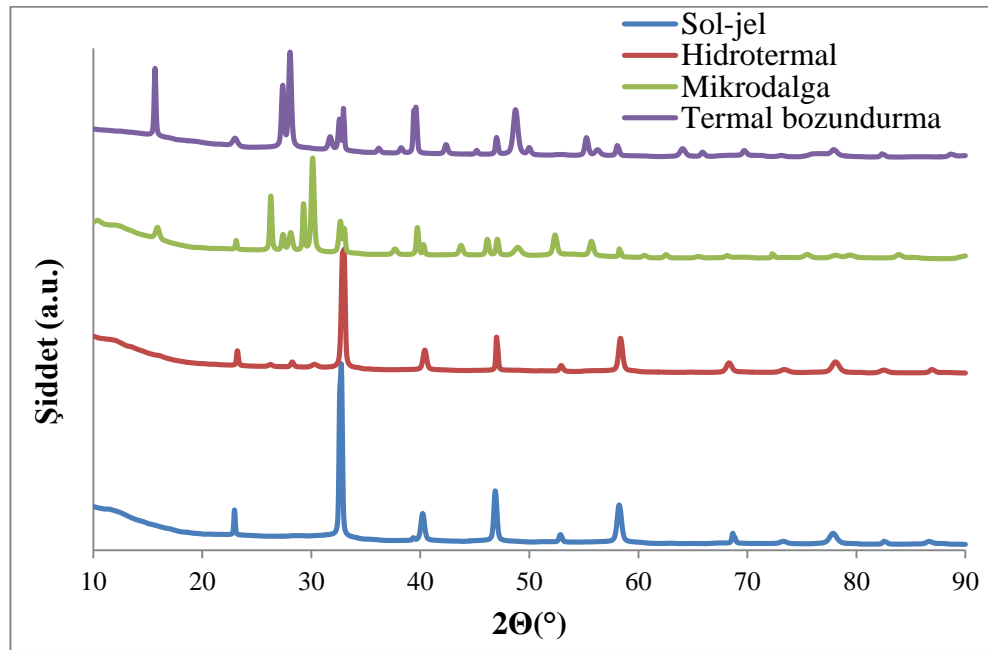
9.1.1. XRD analizleri

LaCoO₃ katalizörlerinin 2 Θ =0-70° arası çekilen XRD spektrumları Şekil 9.1.'de verilmektedir. Katalizörlerde olan LaCoO₃ fazına ek olarak farklı fazlar da elde edilmiştir. Sol-jel yöntemiyle hazırlanmış LaCoO₃ katalizörlerinin XRD spektrumunda 2 Θ = 23,5, 32,9, 43,7, 47,6, 53,4, 58,9, 78,9°'de hegzagonal LaCoO₃ (PDF No.98-015-6452) ve 2 Θ = 37,6°'de kübik Co₃O₄ (PDF No.98-062-4571) elde edilmiştir. Hidrotermal yöntemle hazırlanmış katalizörde 2 Θ =23,3, 27,4, 28,1, 33,04, 33,4, 42,6, 48,8, 59,1, 59,9, 69,1, 70,1, 80°'de hegzagonal LaCoO₃, 2 Θ =31,8, 37, 1, 40,8, 47,6° ortorombik La₄Co₃O₁₀ (PDF No. 98-008-6177) ve 2 Θ =15,8, 53,6, 55,4, 65,41°'de hegzagonal H₃LaO₃ (PDF No. 98-024-5674) fazları görülmüştür. Mikrodalga yöntemiyle hazırlanmış katalizörün XRD spektrumunda ise 2 Θ =31,2, 36,8, 38,6, 44,9, 59,3, 65,2°'de ortorombik La₄Co₃O₁₀ (PDF 98-008-6177) ve 2 Θ =19, 78,6°'de kübik Co₃O₄(PDF No.98-017-3820) fazları görülmektedir. Isıl bozundurma yöntemi ile hazırlanmış katalizörlerin grafiğinde ise 2 Θ =23,2, 27,3, 28,1, 36,1, 40,7, 59,1°'de monoklinik LaCoO₃ (PDF No. 98-009-9370), 2 Θ =15,7, 33,3, 36,2, 39,5, 42,3, 47,5, 48,7, 50,1, 55,2, 71,2, 77,5°'de hegzagonal H₃LaO₃ (PDF No. 98-003-1584) ve 2 Θ =19, 32,9, 37,1, 44,9, 78,6, 64,1, 65,4, 69,9°'de kübik Co₃O₄ fazlarının oluştuğu görülmüştür.



Şekil 9.1. LaCoO₃ katalizörleri XRD desenleri.

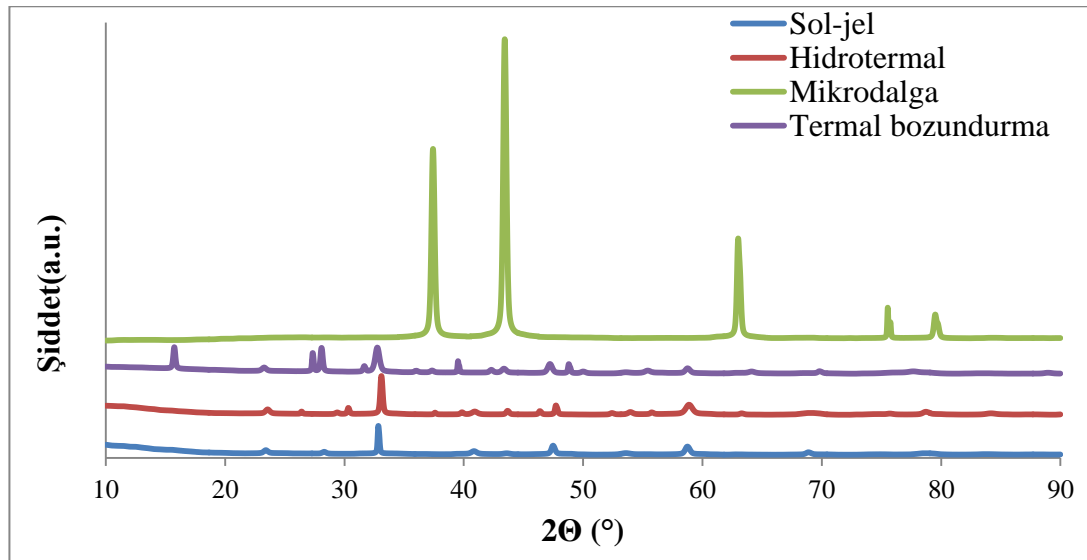
LaMnO₃ katalizörlerinin $2\Theta = 0-70^\circ$ arası çekilen XRD grafikleri Şekil 9.2.'de verilmektedir. Sol-jel yöntemiyle $2\Theta=23, 32,3, 40,2, 46,8, 52,7, 58,2, 68,6, 73,1, 77,7, 82,5^\circ$ de hegzagonal LaMnO₃ fazı (PDF No. 98-015-5545) elde edilmiştir. Hidrotermal yöntemle hazırlanmış LaMnO₃ katalizörde hegzagonal LaMnO₃ ve $2\Theta=48,7^\circ$ de eser miktarda hegzagonal La₂O₃ (PDF No. 98-005-6771) fazı meydana gelmiştir. Oluşan La₂O₃ fazının lantanın kalsinasyon esnasında kuru hava atmosferinde farklı formlara geçmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Mikrodalga yöntemle hazırlanmış katalizörün XRD spektrumunda, ortorombik LaMnO₃ (PDF No. 98-008-2227) ve $2\Theta=15,7, 37,6, 43,6, 46,1, 49, 55,5, 60,1, 61,3^\circ$ de hegzagonal H₃LaO₃ (PDF No. 98-003-1584) fazı oluşmuştur. Isıl bozundurma yöntemi ile hazırlanmış katalizörün spektrumunda ise hegzagonal LaMnO₃ ve $2\Theta=15,6, 36,1, 38,1, 42,3, 45,1, 48,7, 49,9, 55,2, 56,2, 64, 65,8^\circ$ de hegzagonal H₃LaO₃ (PDF No. 98-003-1584) görülmüştür.



Şekil 9.2. LaMnO₃ katalizörleri XRD desenleri.

LaNiO₃ katalizörlerinin $2\Theta = 0-70^\circ$ arası çekilen XRD grafikleri Şekil 9.3.'de verilmektedir. Sol-jel yöntemiyle hazırlanmış katalizörün XRD spektrumunda hegzagonal LaNiO₃ fazı (PDF 98-009-1042) ve $2\Theta=43,4^\circ$ de ortorombik La₂NiO₄ (PDF 98-006-3398) elde edilmiştir. Hidrotermal yöntemle hazırlanmış LaNiO₃ katalizörünün XRD grafiği, yapının hegzagonal LaNiO₃ ve $2\Theta=43,4^\circ$ de hegzagonal La₂O₃ (PDF 98-

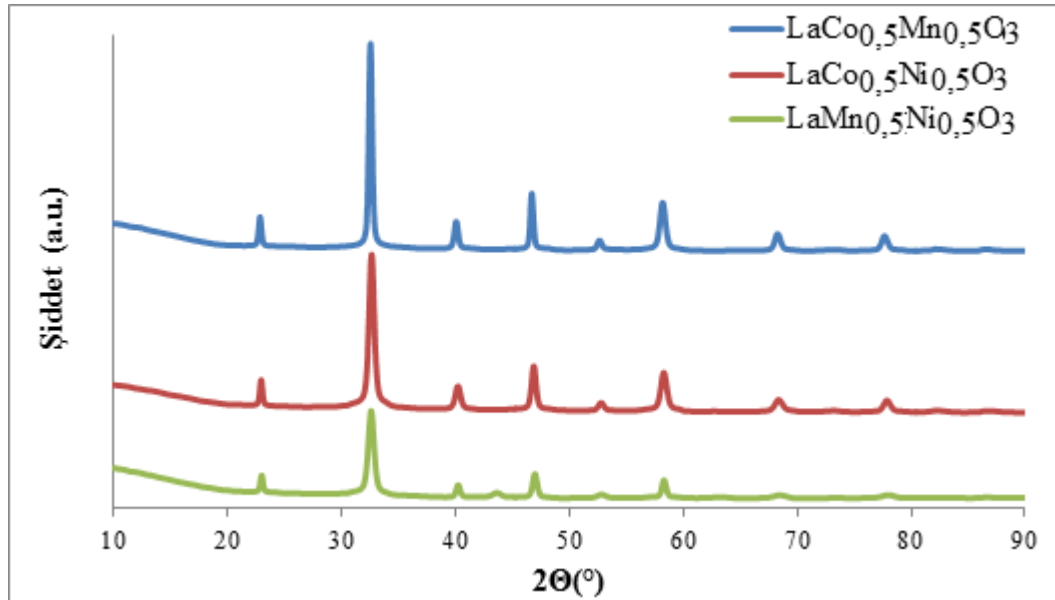
010-0205) fazlarından oluştuğunu göstermektedir. Mikrodalga yöntemle hazırlanmış katalizörün XRD spektrumunda sadece tetragonal La_2NiO_4 (PDF 98-000-2569) görülmektedir. Mikrodalga yöntemlerde görülen La_2NiO_4 yapısı A_2BO_4 yapısındaki perovskit bileşimlerine aittir (Guo, vd. 2003, Kircnerova ve Klavana, 2001). Daha önce yapılan çalışmalarda düşük kalsinasyon sıcaklıklarında saf perovskit yapısının miktarı yetersiz iken, 850°C de saf perovskit yapısına ulaşıldığı görülmüştür. Bununla birlikte yüksek sıcaklıklarda Ni, Ni^{+2} formuna geçtiğinden La_2NiO_4 fazının miktarı artmıştır (Guo, vd. 2003). Isıl bozundurma yöntemi ile hazırlanmış katalizörün spektrumunda ise hegzagonal LaNiO_3 , $2\Theta=15,7, 27,3, 31,6, 36, 39,5, 42,2, 49, 49,8, 55,2, 63,7^\circ$ de hegzagonal H_3LaO_3 ve $2\Theta=37,3, 43,2^\circ$ de kübik NiO (PDF 98-064-6096) fazlarının oluştuğu görülmüştür.



Şekil 9.3. LaNiO_3 katalizörleri XRD desenleri.

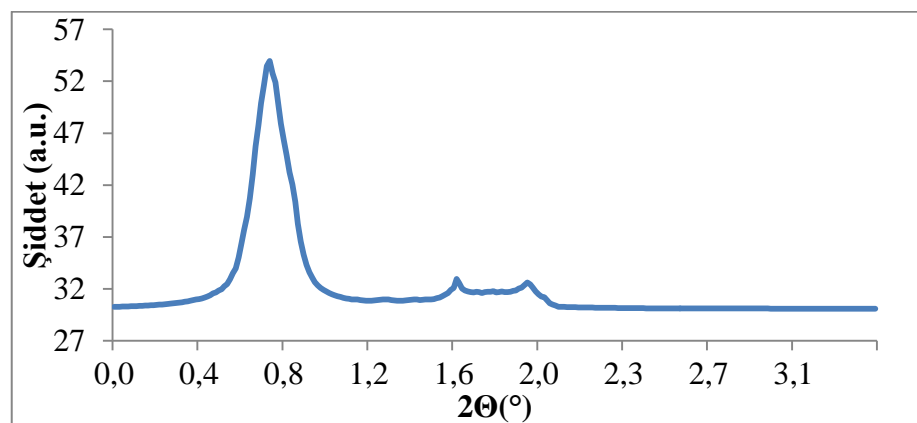
ABO_3 yapısına sahip perovskit tipi katalizörlerde B metali kısmına ikinci B (B') metalinin eklenmesinin sinerjik etki yaparak katalitik aktiviteyi arttırdığı bilinmektedir (Machin, vd., 2008). Sinerjik etki araştırılan perovskit tipi katalizörlerin $2\Theta = 0-70^\circ$ arası çekilen XRD spektrumları Şekil 9.4'de verilmiştir. Sol-jel yöntemiyle hazırlanmış $\text{LaCo}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ katalizörünün XRD spektrumunda ortorombik $\text{LaCo}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ fazı (PDF No. 98-016-4463), $\text{LaCo}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3$ katalizöründe hegzagonal $\text{LaCo}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3$ fazı (PDF No. 98-015-0874) ve $\text{LaMn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3$ katalizöründe ise ortorombik

$\text{LaMn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3$ fazı (PDF No. 98-016-4966) görülmüştür. Sinerjik etki araştırılan tüm bileşimlerde istenen fazlar saf olarak elde edilmiştir.



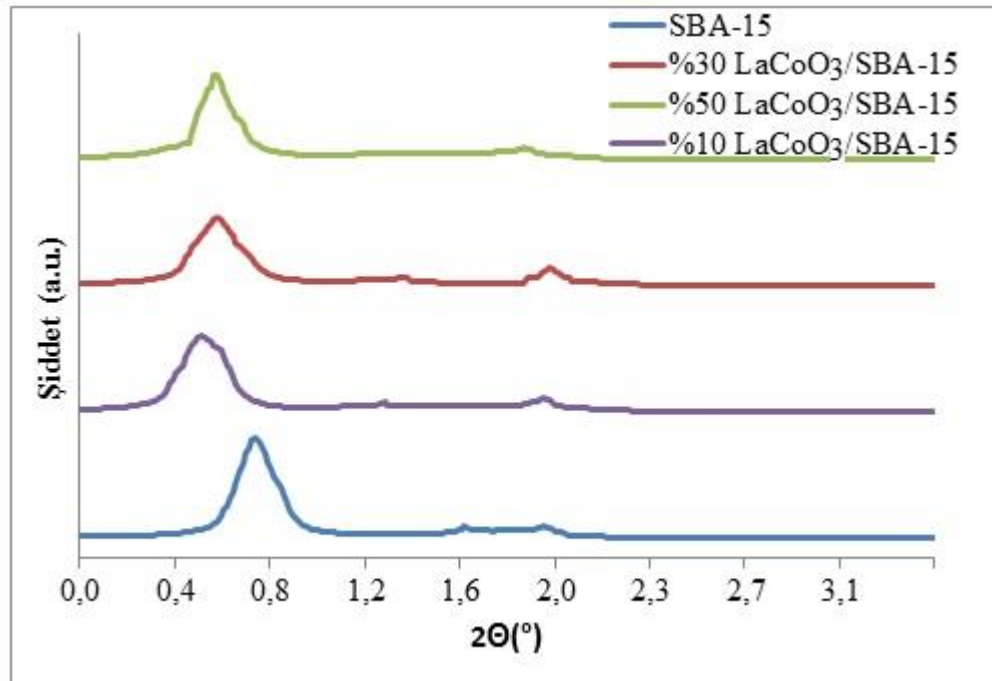
Şekil 9.4. Sinerjik etki araştırılan perovskit tipi katalizörlerin XRD desenleri.

SBA-15'in X-ışını kırınım desenleri Şekil 9.5.'de sunulmuştur. X-ışını kırınım desenleri yapının mezogözenekli ve hekzagonal özelliğinden dolayı $0,2-3,5^\circ$ dar açı aralığında görülmüştür. Sentezlenen SBA-15'in $2\theta = 0,95, 1,57, 1,98^\circ$ 'deki (100) (110) ve (200) üç karakteristik kırınım piki görülmüştür (Wang, vd., 2013).

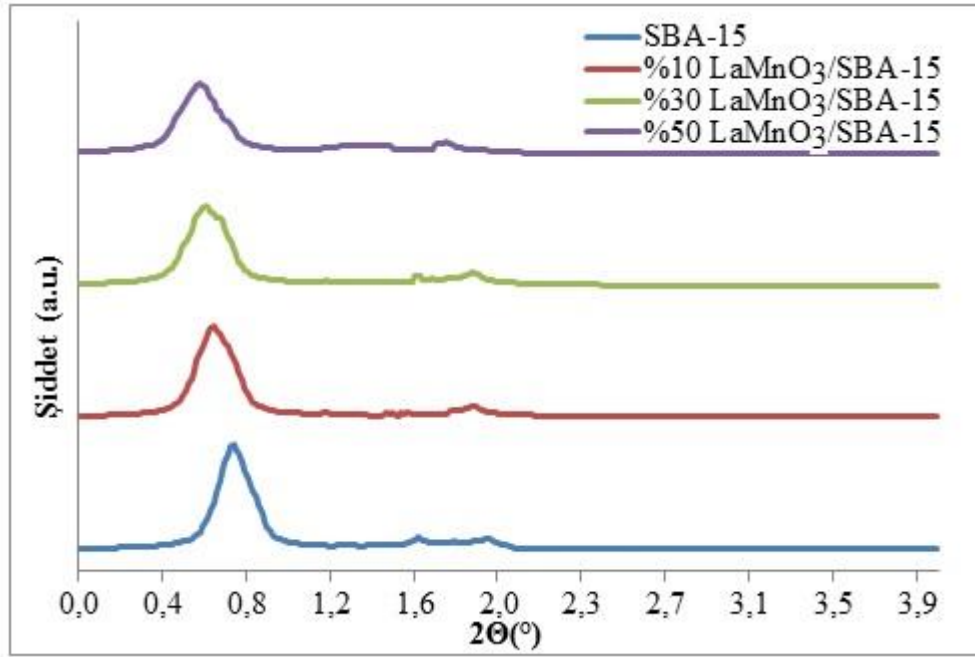


Şekil 9.5. SBA-15 katalizörü kırınım desenleri.

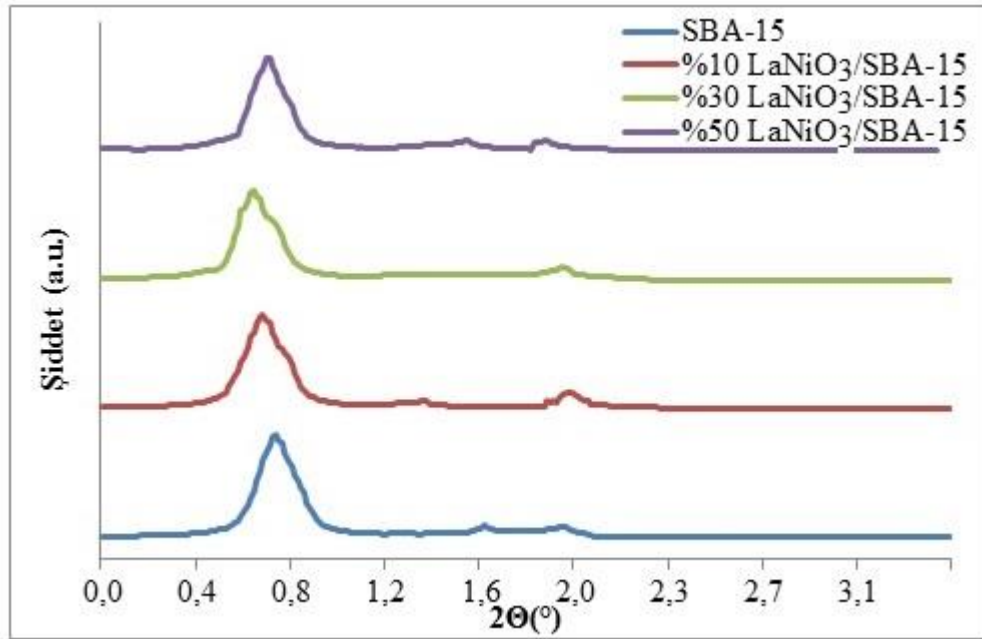
Perovskit yüklü SBA-15 katalizörlerine ait dar açılı çekilmiş XRD spektrumları Şekil 9.6., 9.7. ve 9.8’de verilmiştir. Spektruma göre ağırlıkça %10 ve %30 Perovskit yüklemesinin SBA-15’in gözenek yapısına etkisi SBA-15’e ait (110) pikinin kaybolması şeklinde olmuştur. Fakat (100) ve (200) kırınım pikleri hala görülmektedir. Bu durum yüksek yükleme oranlarında perovskitlerin mezogözeneklerde birikerek kısmen bloke olabileceğini işaret eder. Bununla birlikte (100) ve (200) kırınım piki mezogözenek varlığını gösterir (Wang, vd., 2013).



Şekil 9.6. LaCoO₃/SBA-15 katalizörü XRD desenleri.



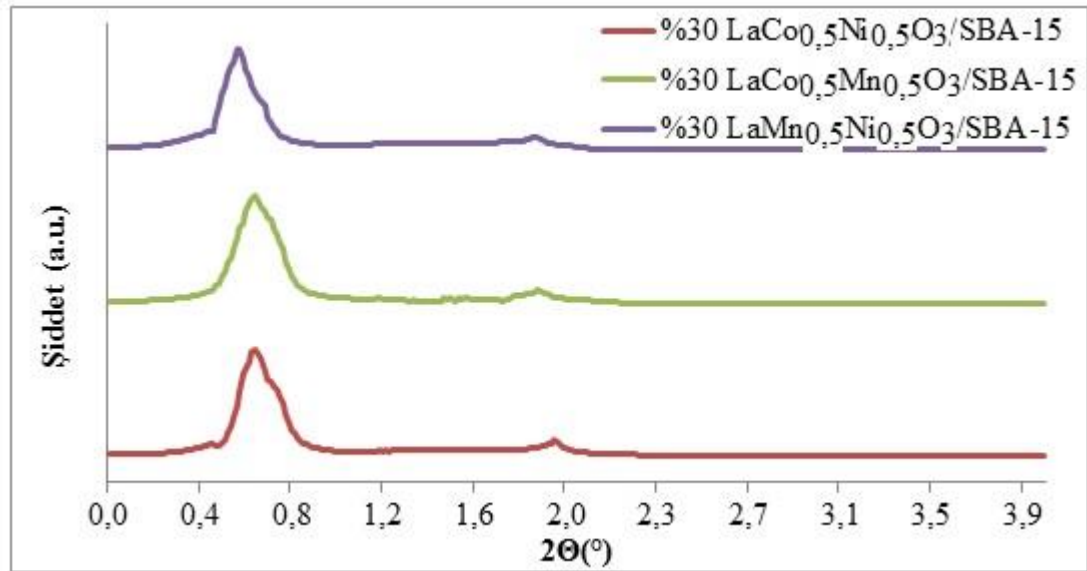
Şekil 9.7. LaMnO₃/SBA-15 katalizörü XRD desenleri.



Şekil 9.8. LaNiO₃/SBA-15 katalizörü XRD desenleri.

LaCo_{0,5}Mn_{0,5}O₃/SBA-15, LaCo_{0,5}Ni_{0,5}O₃/SBA-15 ve LaMn_{0,5}Ni_{0,5}O₃/SBA-15 katalizörlerinin X-ışını kırınım desenleri Şekil 9.9'da verilmiştir. Sinerjik etki

katalizörlerinin XRD analiz sonuçlarında, SBA-15'e ait (100) ve (200) kırınım pikleri mezogözenekliliğin korunduğunu göstermektedir. Katalizörlerde perovskitin kristal yapısı X-ışını desenleri görülmemiştir; bu sonuç metalin yüzeye oldukça iyi bir şekilde dağıldığına işaret eder.

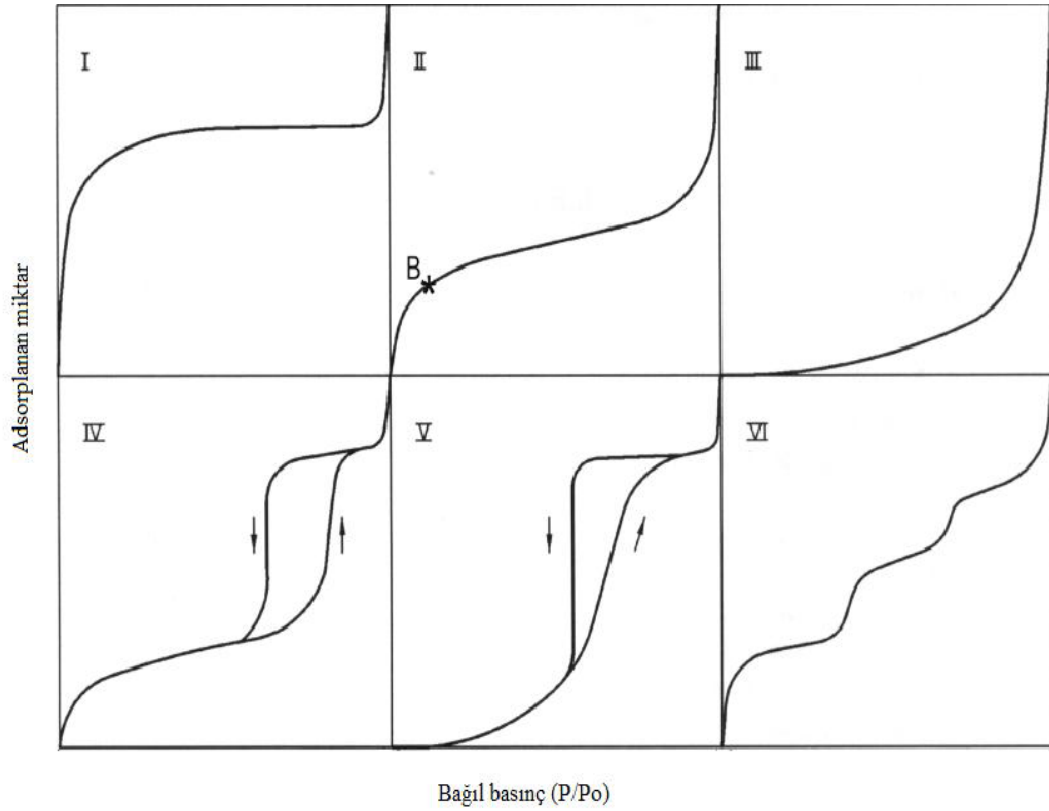


Şekil 9.9. Sinerjik etki katalizörleri XRD desenleri.

9.1.2. BET analizleri

Adsorpsiyon-desorpsiyon tekniği kullanılarak elde edilen izoterm çeşitleri IUPAC sınıflandırmasına göre altı farklı kategoriye ayrılmıştır (Şekil 9.10) (Sing, vd., 1985; Sarıkaya, 2011). I. Tip izotermde konkav bir eğri görülür ve adsorbent bağıl basınç (P/P_0) değerinin 1'e yaklaşması halinde limit değerine ulaşır. Bu izoterme sahip yapılar mikrogözenekli düşük yüzey alanlı katıların verdiği bir izoterm olup aktif karbon, zeolitler, belli gözenekli oksit yapılar bu izoterme sahiptir. II. Tip izoterm makrogözenekli ya da gözeneksiz yapılarda görülen bir izotermdir. Şekilde görülen B noktası izotermün dönüm noktasıdır. III. Tip izoterm nadiren görülmekle birlikte giriş aralığında kavisli olan eğride 2. izotermde görülen B dönüm noktasına rastlanmaz. IV. Tip izotermde mezo gözeneklerden kaynaklanan histerezis boşlukları mevcuttur. V. Tip izoterme pek fazla rastlanmamaktadır; sadece belli gözenekli adsorbentler bu izotermi verir. III. tip izoterm ile benzerlik gösterir fakat adsorbent ile adsorbat ilişkisi zayıftır

(Sing, vd., 1985). Mikrogözenekli ve mezogözenekli katılar bu izotermi gösterirler (Balıkçı, 2007). VI. Tip izoterm farklı boyuttaki gözenekleri içeren katılarda rastlanır.



Şekil 9.10. Azot adsorpsiyon/desorpsiyon analizinde elde edilen izoterm çeşitleri (Sing, vd., 1985; Sarıkaya, 2011).

Azot desorpsiyonu, adsorpsiyonun tersidir. Adsorpsiyon-desorpsiyon izotermelerinin farklı yollar izlemesine histeresis denir (Karakaya, 2008). Histeresisin genişliği adsorpsiyon işleminin tersinmezliğinin bir ölçüsüdür. Histeresis, adsorpsiyon sırasında dar ağızlardan dolmaya başlayan gözeneklerin desorpsiyon sırasında geniş ağızlardan boşalmaya başlamasından kaynaklanmaktadır; genellikle kapiler yoğunlaşmanın histeresis düğümü verdiği basınç değerinden daha düşük bir değerde mezo gözenek içinde adsorplanmış adsorbat (azot) buharlaşmaktadır (Eser, 2010). Adsorpsiyon-desorpsiyon izotermelerinin aynı yolu izlemesi, katı örneklerinin gözenek geometrisine bağlıdır. Histeresislerin varlığı mezo gözenekli yapılar içinde kapiler yoğunlaşma gerçekleştiğini gösterir.

IUPAC sınıflandırmasına göre dört çeşit histerezis tanımlanmaktadır. H₁ tipi histerezis, düzgün boyut ve şekilli kanallar ile kesişen katıların karakteristik özelliğidir. H₂ tipi, gözenek gövdesinden daha küçük gözenek ağzına sahip kanallara karşılık gelmektedir. H₃ tipi histerezis gözenek boyutlarının çok geniş dağıldığı katılarda bulunur. H₄ tipi mikro gözenekler ile sınırlandırılmış sınırlı miktarda mezo gözeneklere karşılık gelmektedir (Sing, vd., 1985; Balıkcı, 2007).

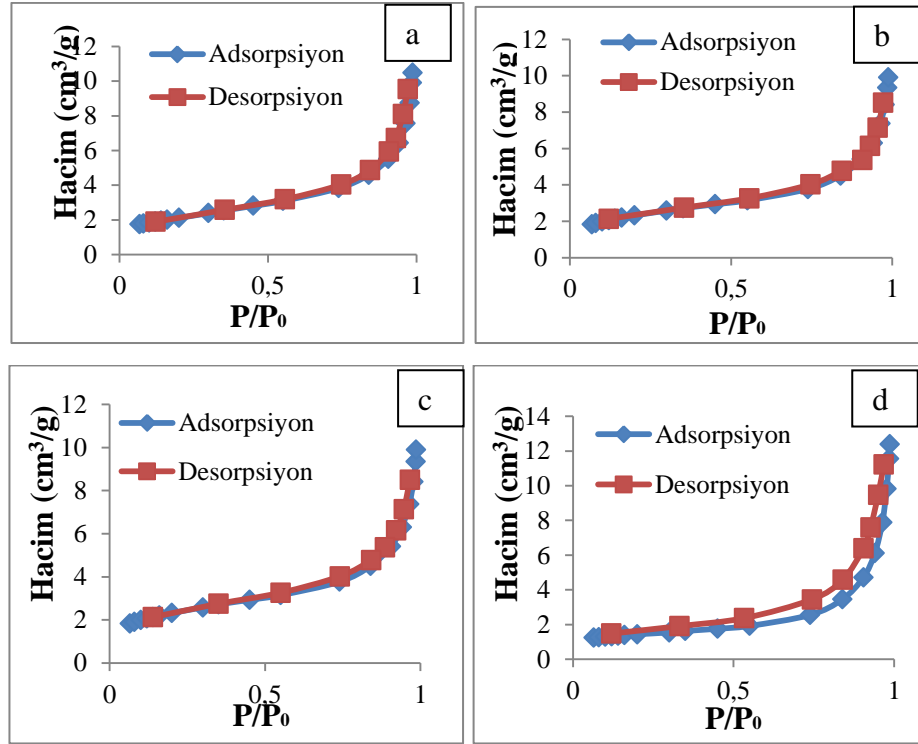
Adsorpsiyon-desorpsiyon izotermelerinde görülen histerezisler, gözenek açıklıkları 20 Å (2 nm)-500 Å (50 nm) mezo ve 500 Å (50 nm)'den büyük ise makro gözeneklere karşılık gelmektedir. Gözenekler; çapı 2 nm'den küçük ise mikro gözenek, çapı 2 nm ile 50 nm arasında ise mezogözenek, çapı 50 nm'den büyük ise makro gözenek olarak adlandırılmaktadır (Sarıkaya, 2011). Mezo gözenek ve makro gözenek analizi için Barrett-Joyner-Halender (BJH) teorisi kullanılır.

Katalizörlerin gözenek boyutları, gözenek hacimleri ve yüzey alanları azot adsorpsiyon/desorpsiyon tekniği kullanılarak belirlenmiştir. Sentezlenen perovskit tipi katalizörlerinin BET yüzey alanları Çizelge 9.1.'de verilmiştir. LaCoO₃ katalizörlerin yüzey alanları 4,29-8,78 m²/g arasında değişirken, en yüksek yüzey alanı hidrotermal yöntem ile elde edilmiştir. En düşük yüzey alanı mikrodalga yönteminde görülmüştür. Sol-jel yöntem ile sentezlenen katalizör en düşük ortalama gözenek çapına sahiptir. LaMnO₃ katalizörlerinin BET yüzey alanları 7,98-12,92 m²/g arasında elde edilmiştir. En yüksek yüzey alanı mikrodalga yöntemi ile elde edilirken, en düşük yüzey alanı ısı bozundurma yönteminde görülmüştür. LaNiO₃ katalizörlerinin yüzey alanları 3,85-11,72 m²/g arasında değişirken, en yüksek yüzey alanı mikrodalga yöntemi ile elde edilmiştir. En düşük yüzey alanı diğer katalizörlerde olduğu gibi ısı bozundurma yönteminde görülmüştür. Mikrodalga yöntem ile sentezlenen örnek en düşük ortalama gözenek çapına ve en büyük gözenek hacmine sahiptir. Sol-jel yöntemiyle sentezlenen LaMn_{0,5}Ni_{0,5}O₃, LaCo_{0,5}Ni_{0,5}O₃, LaCo_{0,5}Mn_{0,5}O₃ katalizörlerinin BET yüzey alanları 7,32-9,52 m²/g arasında elde edilmiştir. Sentezlenen katalizörlerin yüzey alanları birbirine yakın değerlerdedir.

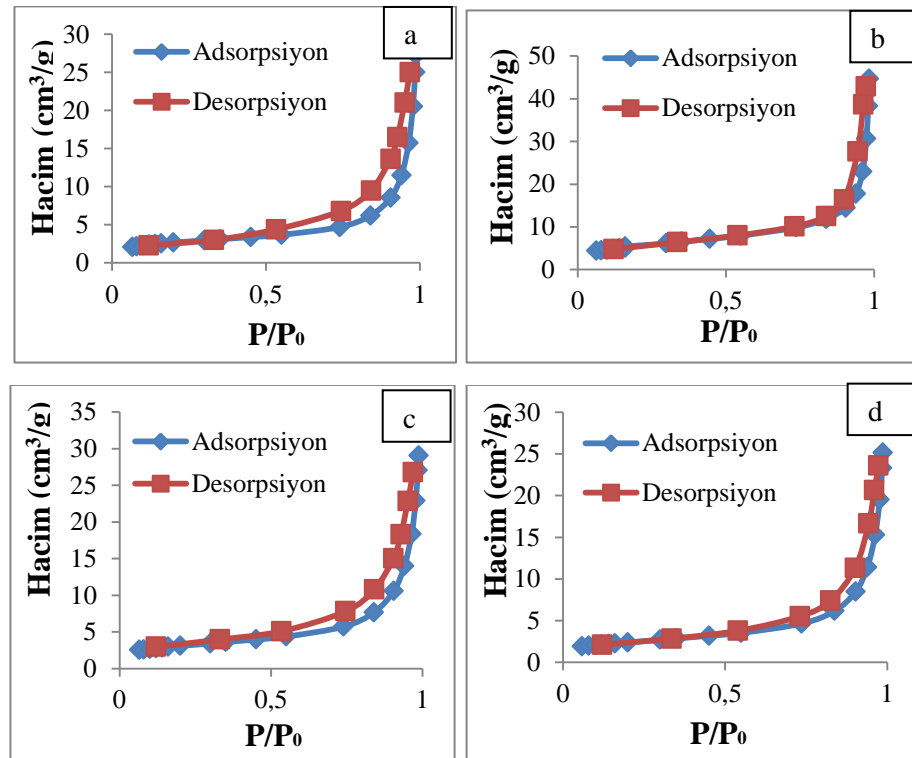
Çizelge 9.1 Perovskit tipi katalizörlerin azot adsorpsiyon analiz sonuçları.

Katalizör	Hazırlama yöntemi	BET yüzey alanı (m ² /g)	Mikrogözenek alanı (m ² /g)	Gözenek hacmi (cm ³ /g)	Mikrogözenek hacmi (cm ³ /g)	Ortalama parçacık boyutu (nm)
LaCoO ₃	Sol-jel	7,47	0,49	0,018	0,0002	19,78
	Hidrotermal	8,78	0,91	0,023	0,0004	683,13
	Mikrodalga	4,29	3,59	0,008	0,0007	1396,56
	Isıl bozundurma	5,79	0,02	0,019	0,0001	1036,57
LaMnO ₃	Sol-jel	9,62	0,95	0,042	0,0003	22,61
	Hidrotermal	8,40	3,25	0,022	0,0004	713,84
	Mikrodalga	12,92	12,90	0,041	0,0003	464,48
	Isıl bozundurma	7,98	0,55	0,027	0,0001	751,28
LaNiO ₃	Sol-jel	6,59	0,49	0,042	0,0002	27,29
	Hidrotermal	5,21	5,19	0,009	0,0005	1151,61
	Mikrodalga	11,72	0,84	0,027	0,0002	511,63
	Isıl bozundurma	3,85	3,75	0,011	0,0001	1557,42
LaMn _{0,5} Ni _{0,5} O ₃	Sol-jel	7,32	2,49	0,039	0,0011	819,58
LaCo _{0,5} Ni _{0,5} O ₃	Sol-jel	8,64	2,42	0,043	0,0010	693,92
LaCo _{0,5} Mn _{0,5} O ₃	Sol-jel	9,52	1,85	0,049	0,0008	629,85

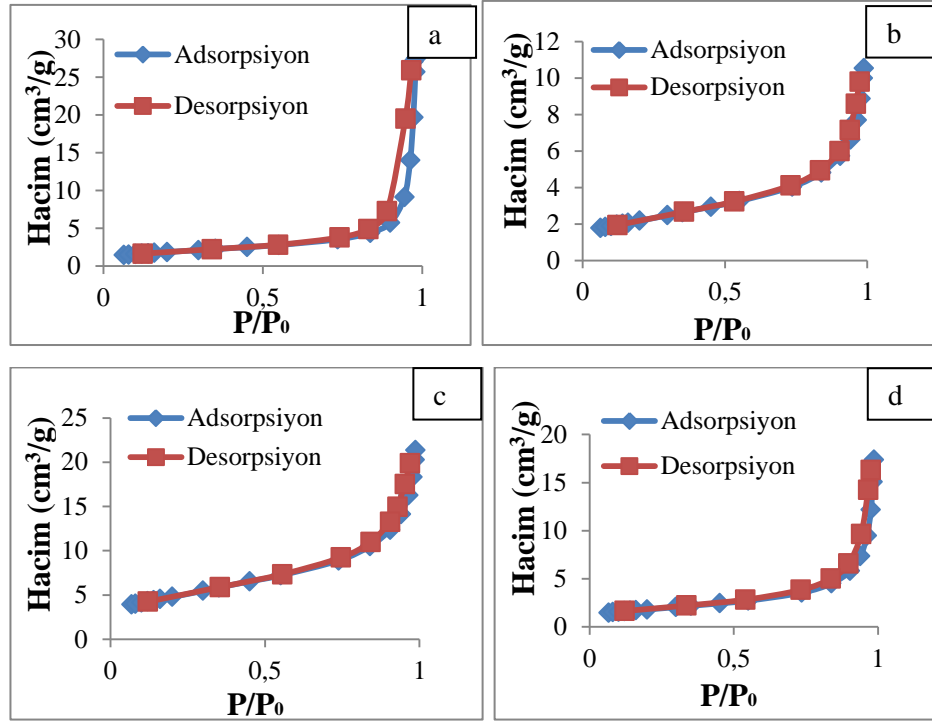
Sentezlenen katalizörlerin sıvı azot altında elde edilen adsorpsiyon/desorpsiyon grafikleri Şekil 9.11.-9.14.'de verilmektedir. Tüm katalizörler IUPAC tarafından tanımlanan izoterm çeşitlerine göre III tipi izoterm ve H₃-tipi histerezis göstermiştir. Ortalama gözenek çapına göre sentezlenen katalizörlerin makrogözenekli oldukları görülmüştür.



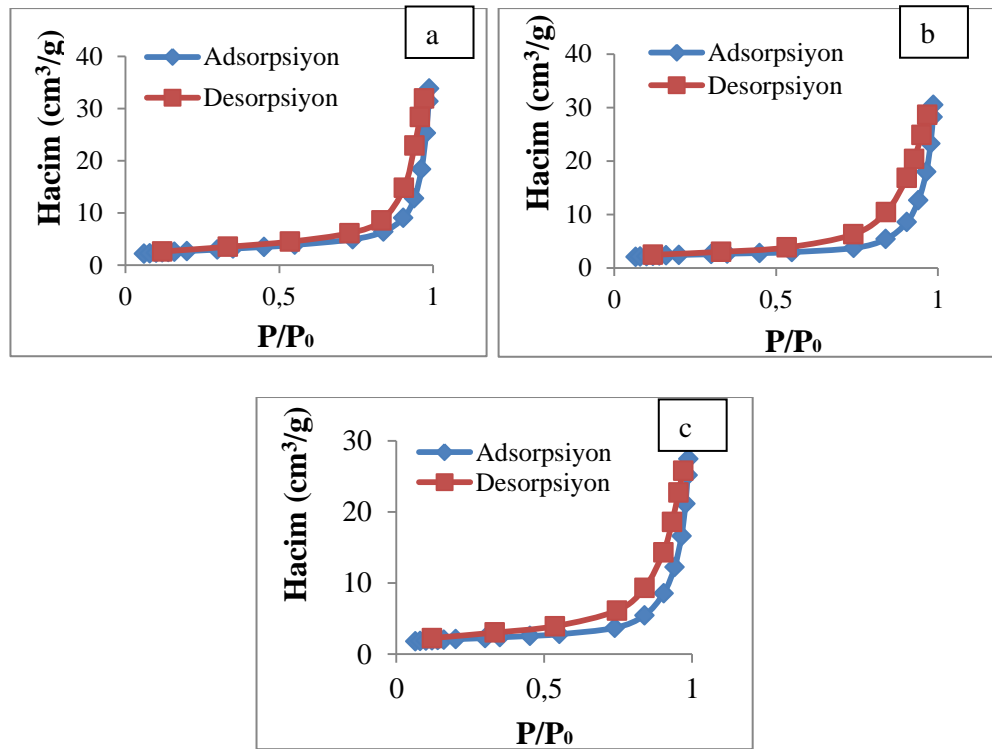
Şekil 9.11. (a) Sol-jel, (b) hidrotermal, (c) mikrodalga ve (d) ısıl bozundurma yöntemleriyle sentezlenen LaCoO_3 katalizörleri azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermeleri.



Şekil 9.12. (a) Sol-jel, (b) hidrotermal, (c) mikrodalga ve (d) ısıl bozundurma yöntemleriyle sentezlenen LaMnO_3 katalizörleri azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermeleri.

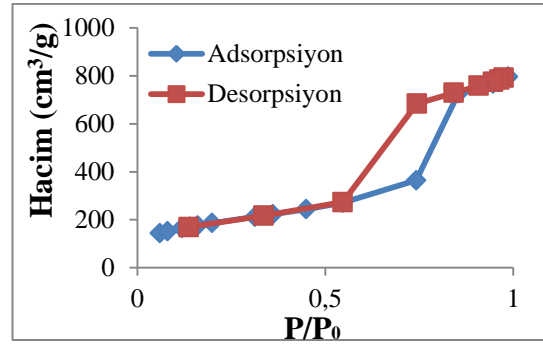


Şekil 9.13. (a) Sol-jel, (b) hidrotermal, (c) mikrodalga ve (d) ısıl bozundurma yöntemleriyle sentezlenen LaNiO_3 katalizörleri azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermeleri.



Şekil 9.14. (a) $\text{LaCo}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{NiO}_3$, (b) $\text{LaCo}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3$, ve (c) $\text{LaMn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3$ katalizörleri azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermeleri.

SBA-15'in azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 9.15.'de verilmiştir. İzotermden görüldüğü gibi mezogözenekli yapıdan dolayı IV. tip izoterm ve silindir gözeneklerden dolayı H₁-tip histerisis göstermiştir. Adsorplanan ve desorplanan hacimlerde 0,55-0,85 bağıl basınç aralıklarında ani çıkış gözlenmiştir; bu durum mezogözenekli silikadaki gözenek boyutu dağılımının uygun olduğununun bir göstergesidir (Wang, vd., 2013).



Şekil 9.15. SBA-15 katalizörü azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.

SBA-15'in ve Perovskit/SBA-15 tipi katalizörlerin yüzey alanı, gözenek çapı ve gözenek hacmi değerleri Çizelge 9.2.'de verilmektedir. Zhao vd.'nin yapmış oldukları çalışmada, SBA-15 malzemesinin yüzey alanı değeri 600-1000 m²/g, gözenek çapı 50-100 Å ve gözenek hacimleri 1-2 cm³/g olarak belirtilmiştir (Zhao, vd., 1998). Sentezlenen SBA-15'in değerlerinin literatür ile uyumlu olduğu görülmüştür.

Perovskit yüklenmiş SBA-15 katalizörlerinin yüzey alanı, gözenek çapı ve gözenek hacmi değerleri Çizelge 9.2.'de verilmektedir. SBA-15'in BET yüzey alanı değeri 630,62 m²/g iken, %10 LaCoO₃ yüklendiğinde bu değer 412,14 m²/g'a, %30 LaCoO₃ yüklendiğinde 264,25 m²/g'a, %50 LaCoO₃ yüklendiğinde ise 114,87 m²/g'a düşmüştür. Spesifik yüzey alanları değerlerindeki bu azalma SBA-15'in içine LaCoO₃ dahil edilmesiyle yoğunluğun artması ve mezogözenekli kanallar içindeki LaCoO₃'in gözenek hacminin azalmasıyla ilgilidir (Deng, vd., 2009).

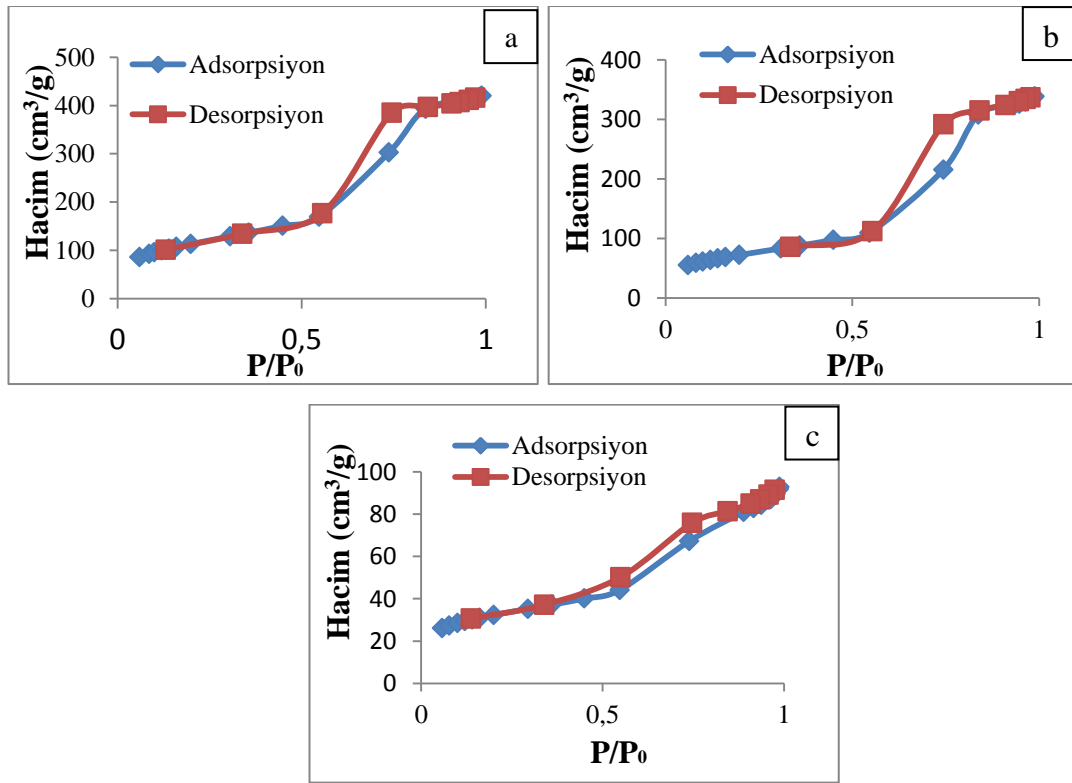
Çizelge 9.2.SBA-15 ve Perovskit/SBA-15 katalizörlerinin azot adsorpsiyon analiz sonuçları.

	Gözenek çapı (Å)	BET yüzey alanı (m ² /g)	Gözenek hacmi (cm ³ /g)	Ortalama parçacık boyutu (nm)
SBA-15	77,76	630,62	1,23	7,77
% 10 LaCoO ₃ /SBA-15	62,61	412,14	0,64	14,55
% 30 LaCoO ₃ /SBA-15	78,83	264,25	0,52	22,70
% 50 LaCoO ₃ /SBA-15	49,37	114,87	0,14	52,22
% 10 LaMnO ₃ /SBA-15	59,43	496,87	0,74	12,07
% 30 LaMnO ₃ /SBA-15	78,19	319,97	0,62	18,75
% 50 LaMnO ₃ /SBA-15	76,77	150,84	0,28	39,77
% 10 LaMnO ₃ /SBA-15	59,43	496,87	0,74	12,07
% 10 LaNiO ₃ /SBA-15	86,03	379,57	0,83	14,80
% 30 LaNiO ₃ /SBA-15	80,20	250,92	0,50	23,91
% 50 LaNiO ₃ /SBA-15	66,40	169,25	0,28	35,44
% 10 LaNiO ₃ /SBA-15	86,03	379,57	0,83	14,80
LaMn _{0,5} Ni _{0,5} O ₃ /SBA-15	89,70	252,08	0,56	23,80
LaCo _{0,5} Mn _{0,5} O ₃ /SBA-15	85,50	245,38	0,52	24,45
LaCo _{0,5} Ni _{0,5} O ₃ /SBA-15	85,10	277,67	0,60	21,60

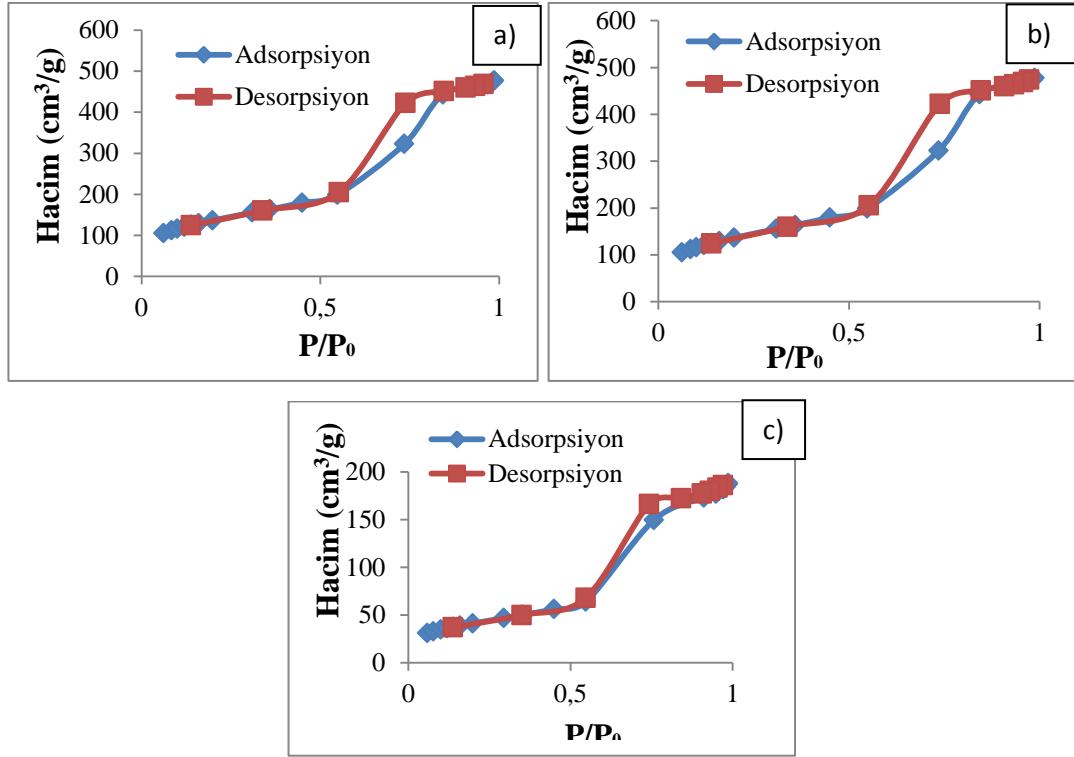
LaMnO₃ yüklenmiş SBA-15 katalizörlerinin spesifik yüzey alanları %10 LaMnO₃ yüklendiğinde 496,87 m²/g, %30 LaMnO₃ yüklendiğinde 319,97 m²/g, %50 LaMnO₃ yüklendiğinde ise 150,84 m²/g olarak elde edilmiştir. %10 LaNiO₃'in BET yüzey alanı 379,57 m²/g, %30 LaNiO₃ yüklendiğinde 250,92 m²/g, %50 LaNiO₃ yüklendiğinde ise 169,25 m²/g olmuştur. LaMn_{0,5}Ni_{0,5}O₃/SBA-15, LaCo_{0,5}Ni_{0,5}O₃/SBA-15 ve LaCo_{0,5}Mn_{0,5}O₃/SBA-15 katalizörlerinin BET yüzey alanları birbirine yakın olarak 252,08-245,38 m²/g arasında elde edilmiştir. %30 LaMnO₃/SBA-15 katalizörüne Nikel eklenmesiyle ve %30 LaCoO₃/SBA-15'e Mangan eklenmesiyle spesifik yüzey alanı değeri düşmüştür.

Perovskit yüklü SBA-15 katalizörleri IUPAC sınıflandırmasına göre, mezogözenekli malzemeler için bir karakteristik özellik kabul edilen IV. Tip izoterm göstermiştir (Şekil 9.16-19). %10 ve %30 LaCoO₃/SBA-15 izotermi 0,55–0,85 bağıl basınç değerlerinde, %50 LaCoO₃/SBA-15 izotermi ise 0,35–0,99 bağıl basınç değerlerinde ani artış göstermesiyle H₁ tipi histerezis göstermiştir; bu histerezis silindirik kanallar içeren tipik bir mezogözenek varlığını işaret eder. Saf SBA-15 ile

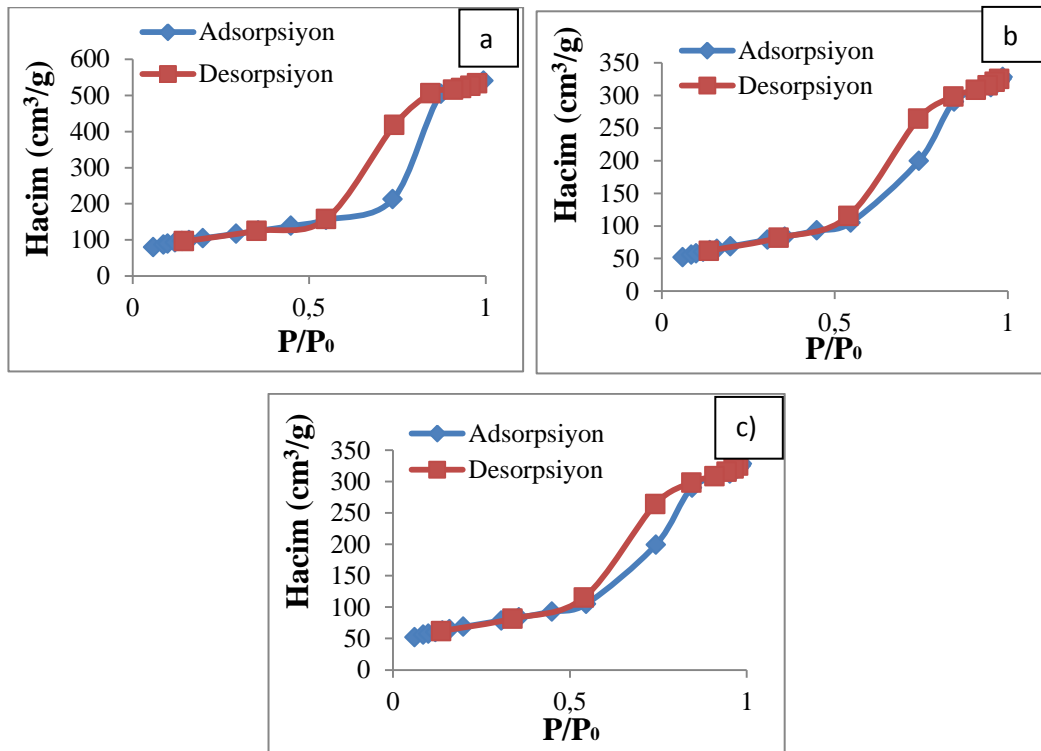
karşılaştırıldığında, neredeyse aynı P/P_0 değerlerinde artış görülmüştür. SBA-15'in histerezis döngüsü daha geniş olup bu geniş yapı uzun mezogözeneklerin erişilebilir hacmi doldurma ve boşaltmayı sınırlandırmasıyla açıklanmıştır (Wang, vd.,2013). Rivas ve arkadaşları yaptıkları çalışmada histerezisteki azalmanın makrogözenekliliğe yaklaşıldığının bir göstergesi olduğu belirtilmiştir (Rivas, vd., 2010). %10, %30 ve %50 LaMnO_3 yüklü SBA-15 katalizörlerin %10, %30 ve $\text{LaMnO}_3/\text{SBA-15}$ izotermi 0,55–0,85 bağıl basınç değerlerinde, %50 $\text{LaMnO}_3/\text{SBA-15}$ izotermi ise 0,35-0,96 bağıl basınç değerlerinde ani artış göstermesiyle H_1 tipi histerezis göstermiştir. LaNiO_3 yüklü SBA-15 katalizörlerin N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermelerini mezogözenekli malzemeler için bir karakteristik özellik kabul edilen IV. Tip izoterm göstermiştir. %10 $\text{LaNiO}_3/\text{SBA-15}$ izotermi 0,55–0,85 bağıl basınç değerlerinde, %30 ve %50 $\text{LaMnO}_3/\text{SBA-15}$ izotermi ise 0,35-0,96 bağıl basınç değerlerinde ani artış göstermesiyle H_1 tipi histerezis göstermiştir; bu histerezis silindirik kanallar içeren tipik bir mezogözenek varlığını işaret eder. Sinerjik etki araştırılan Perovskit/SBA-15 tipi katalizörlerin izotermi Şekil 9.19'da verilmiş olup diğer Perovskit/SBA-15 katalizörlerinde olduğu gibi H_1 tipi histerezis gözlenmiştir.



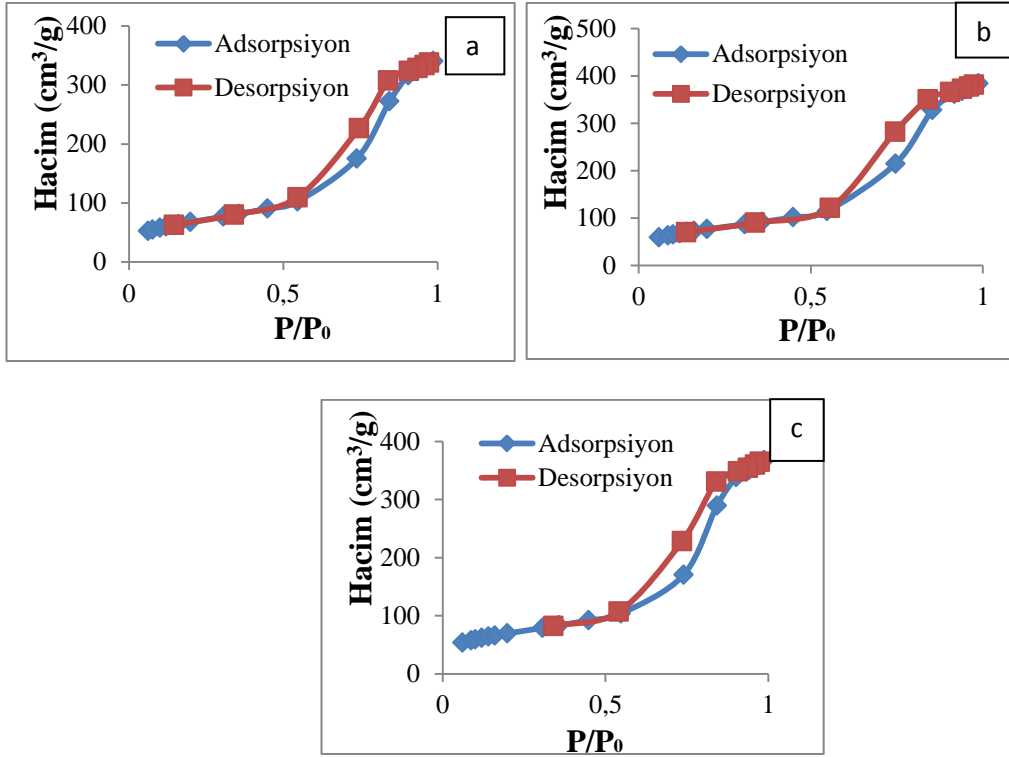
Şekil 9.16. a) %10 $\text{LaCoO}_3/\text{SBA-15}$ b) %30 $\text{LaCoO}_3/\text{SBA-15}$ c) %50 $\text{LaCoO}_3/\text{SBA-15}$ katalizörleri azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi.



Şekil 9.17. a) %10 LaMnO₃/SBA-15 b) %30 LaMnO₃/SBA-15 c) %30 LaMnO₃/SBA-15 katalizörleri azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermeleri.



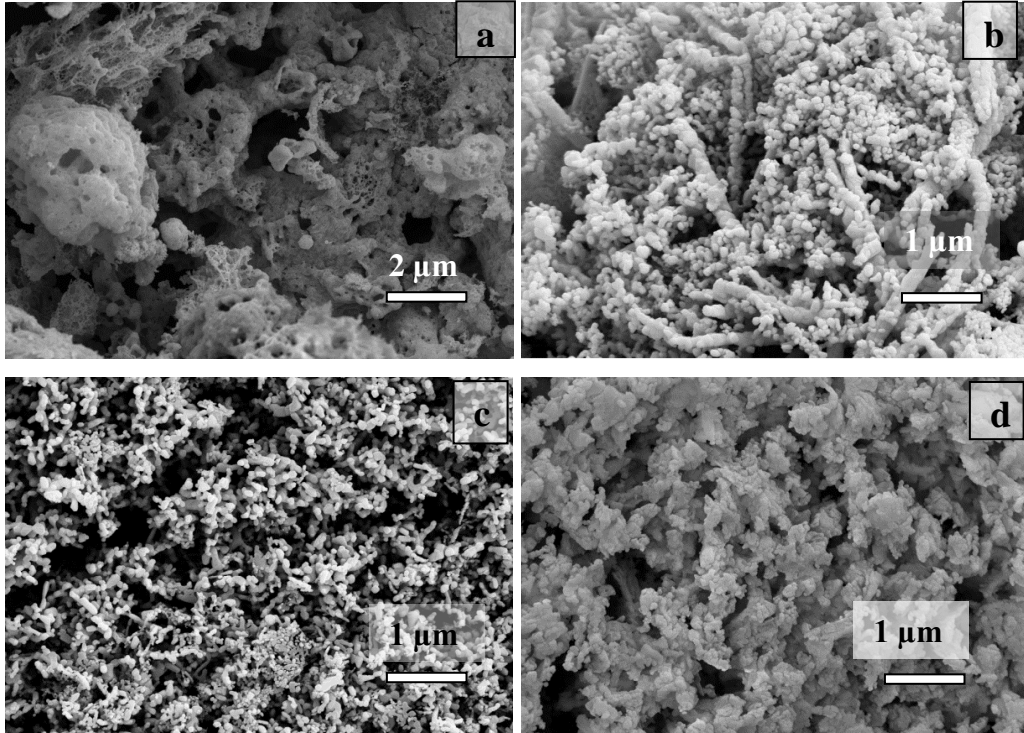
Şekil 9.18. a) %10 LaNiO₃/SBA-15 b) %30 LaNiO₃/SBA-15 c) %50 LaNiO₃/SBA-15 katalizörleri azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermeleri.



Şekil 9.19. a) %30 $\text{LaCo}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{NiO}_3/\text{SBA-15}$ b) %30 $\text{LaCo}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3/\text{SBA-15}$ c) %30 $\text{LaMn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3/\text{SBA-15}$ katalizörleri azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi

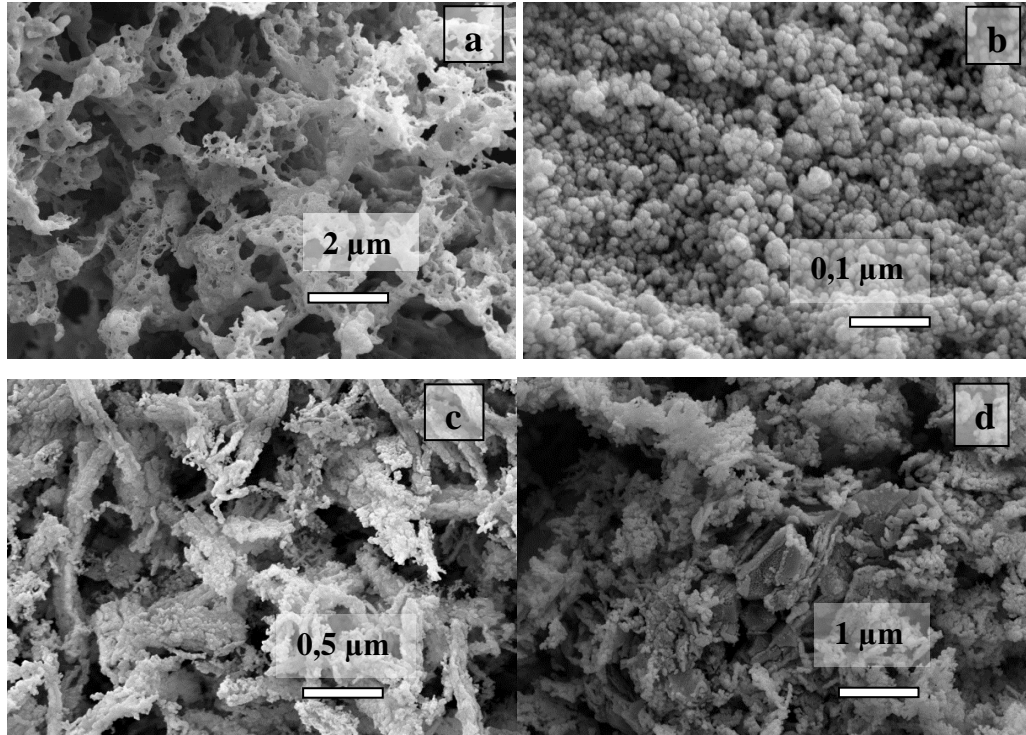
9.1.3. SEM görüntüleri

Farklı yöntemlerle hazırlanmış LaCoO_3 katalizörlerine ait SEM görüntülerinde sol-jel yöntemiyle hazırlanan katalizörün x5000 büyütme oranında (Şekil 9.20 (a)) süngerimsi bir yapıda olduğu ve boşluklar içerdiği görülmektedir. Hidrotermal yöntem ile hazırlanan Şekil 9.20 (b)'de küçük boyutta taneciklerin bir araya gelerek agrega oluşturduğu, bu taneciklerin nano boyutta olduğu ve bunların yer yer çubuksu kümelenmeler meydana getirdiği görülmektedir. Mikrodalga yöntemiyle hazırlanan katalizörde, tanecikler arası boşluklar meydana gelmiş ve gözenekler oluşmuştur (Şekil 9.20 (c)). Bu örnek hidrotermal yöntemle senteze göre daha gözenekli, homojen ve ağ benzeri bir yapı oluşturmuştur. Isıl bozundurma yöntemi ile küresel tanecikler olduğu görülmüştür (Şekil 9.20 (d)).



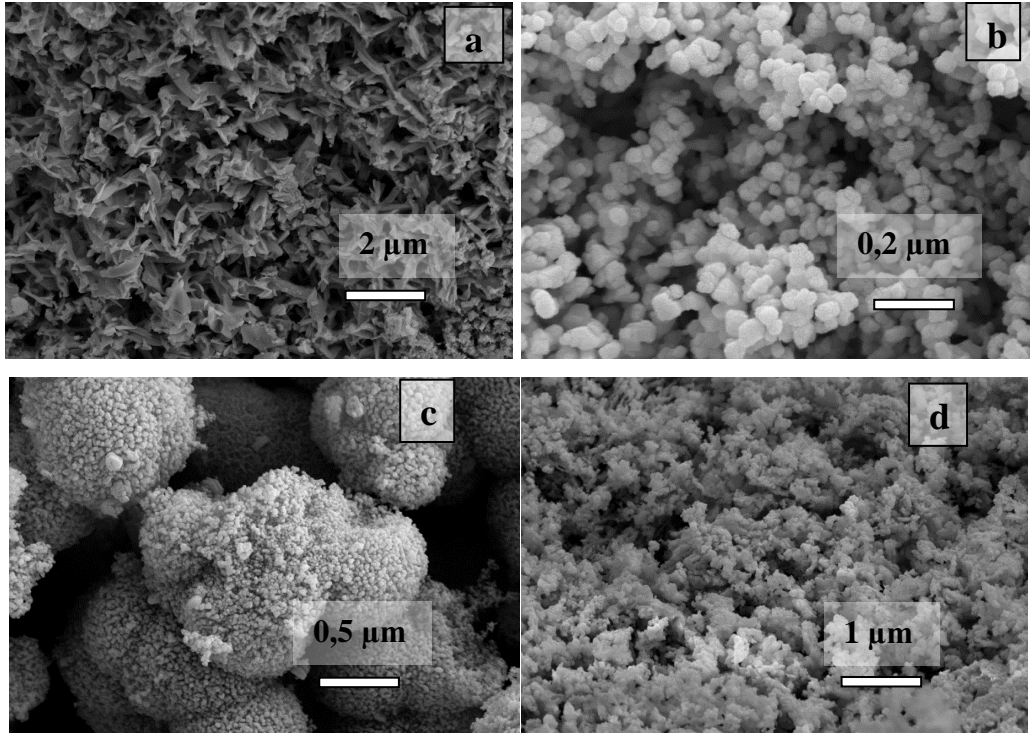
Şekil 9.20. a)Sol-jel, b)Hidrotermal, c)Mikrodalga ve d)Isıl bozundurma yöntemiyle hazırlanmış LaCoO_3 katalizörleri SEM görüntüleri.

Şekil 9.21. (a) da sol-jel yöntemi ile hazırlanmış LaMnO_3 katalizörün x5000 büyütme oranında irili ufaklı tanelerden oluştuğu ve bu taneciklerin büyük gözenek hacimlerinde boşluklar içerdiği görülmektedir. Bu boşluklar gaz çıkış noktalarıdır ve katalizörün hazırlama aşamasında 220°C 'de etüvde yoğun NO_x gaz çıkışının görüldüğü sıcaklıkta oluştuğu kabul edilmektedir (Özer, 2008). Hidrotermal sentezle hazırlanan katalizör (Şekil 9.21. (b)) x100000 oranında büyütüldüğünde yapıdaki gözenekleri meydana getiren küresel taneciklerin olduğu görülmektedir. Mikrodalga sentez ile hazırlanan yapıda (Şekil 9.21. (c)) x20000 büyütme oranında çubuk yapılar görülmüştür. Bu yöntemde taneciklerin homojen partikül boyutlarına sahip olmadıkları ve partiküllerin yığılmalar şeklinde gruplandığı görülmüştür. Isıl bozundurma yöntemi ile hazırlanmış örnek (Şekil 9.21. (d)) ise düşük gözenekli yapıdadır.



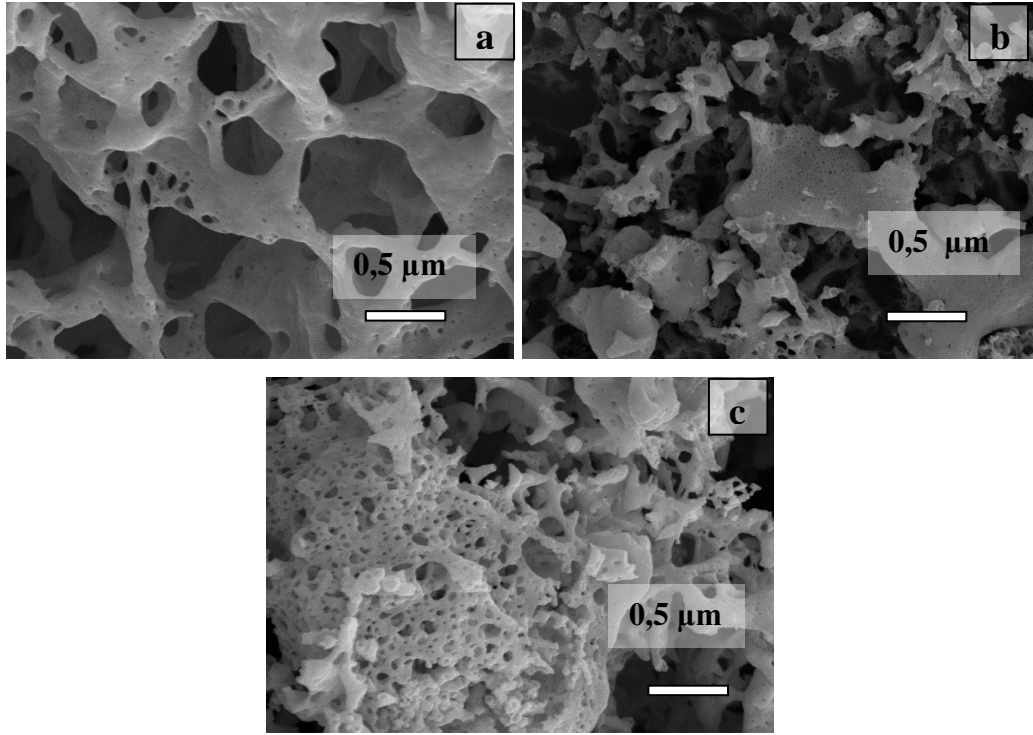
Şekil 9.21. a)Sol-jel, b)Hidrotermal, c)Mikrodalga ve d)Isıl bozundurma yöntemiyle hazırlanmış LaMnO_3 katalizörleri SEM görüntüleri.

Şekil 9.22. (a)'da sol-jel yöntemi ile sentezlenen LaNiO_3 katalizörün x5000 büyütme oranında SEM görüntüsü verilmiştir. Tipik olarak sol-jel yönteminde gözlenen gaz çıkışının gerçekleştiği boşluklar, elde edilen örnekte görülmeyip küresel olmayan parçacıklar meydana gelmiştir. Hidrotermal sentez yöntemi ile kristalizasyon gerçekleşmiş ve kristal yapılar elde edilmiştir (Şekil 9.22.(b)). Mikrodalga sentez yönteminde (Şekil 9.22.(c)) x10000 büyütme oranında hidrotermal yöntemine göre yuvarlak taneciklerin boyutlarının daha da küçüldüğü ve nano boyutta oldukları görülmektedir. Isıl bozundurma yönteminde ise küresel tanecikler ve gözenekler homojendir (Şekil 9.22.(d)). Isıl bozundurma yönteminde, gözenekli yapı görülmüştür.



Şekil 9.22. a)Sol-jel, b)Hidrotermal, c)Mikrodalga ve d)Termal bozundurma yöntemiyle hazırlanmış LaNiO_3 katalizörleri SEM görüntüleri.

Farklı bileşimlerde sol-jel yöntemiyle hazırlanmış sinerjik etki araştırılan perovskit katalizörlerine ait x 20000 büyütme oranlarındaki SEM görüntülerinde, Şekil 9.23 (a)'da homojen, gözenekli ve süngerimsi bir yapı görülmüştür. Şekil 9.23 (b)'de ise daha az gözenekli tanecikler elde edilmiştir. Şekil 9.23 (c)'de, yine süngerimsi fakat homojen olmayan bir yapı görülmüştür. Elde edilen sonuçları katalitik aktiflik ile ilişkilendirmek gerekirse, katalizörlerin aktiflik sırasının $a > c > b$ olmasının, yapıların gözeneklilikleriyle orantılı olduğu görülmüştür. Yapıda mangan metali olması durumunda daha gözenekli yapılar elde edilmiştir.



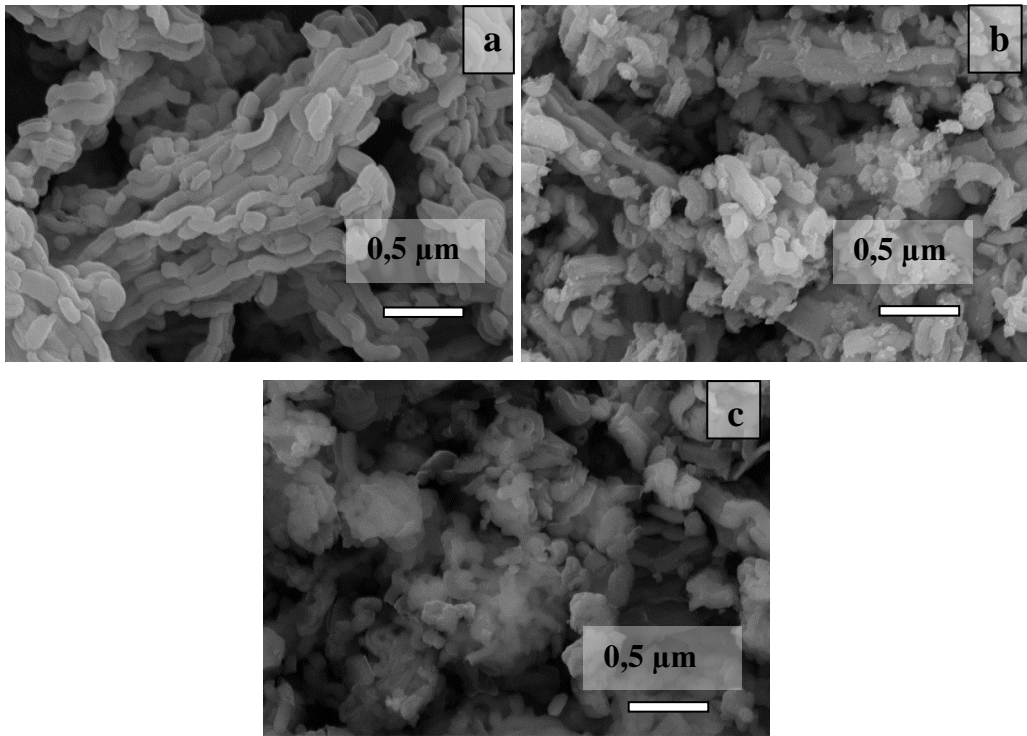
Şekil 9.23. a) $\text{LaMn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3$, b) $\text{LaCo}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3$ ve c) $\text{LaCo}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ katalizörleri SEM görüntüleri.

SBA-15 katalizörünün x20000 büyütme oranındaki SEM görüntüsü Şekil 9.24.'de verilmektedir. SBA-15'in SEM görüntüsünden, mikrometre boyutunda homojen çubuk kümeleri şeklinde bir yapıya sahip olduğu görülmektedir.



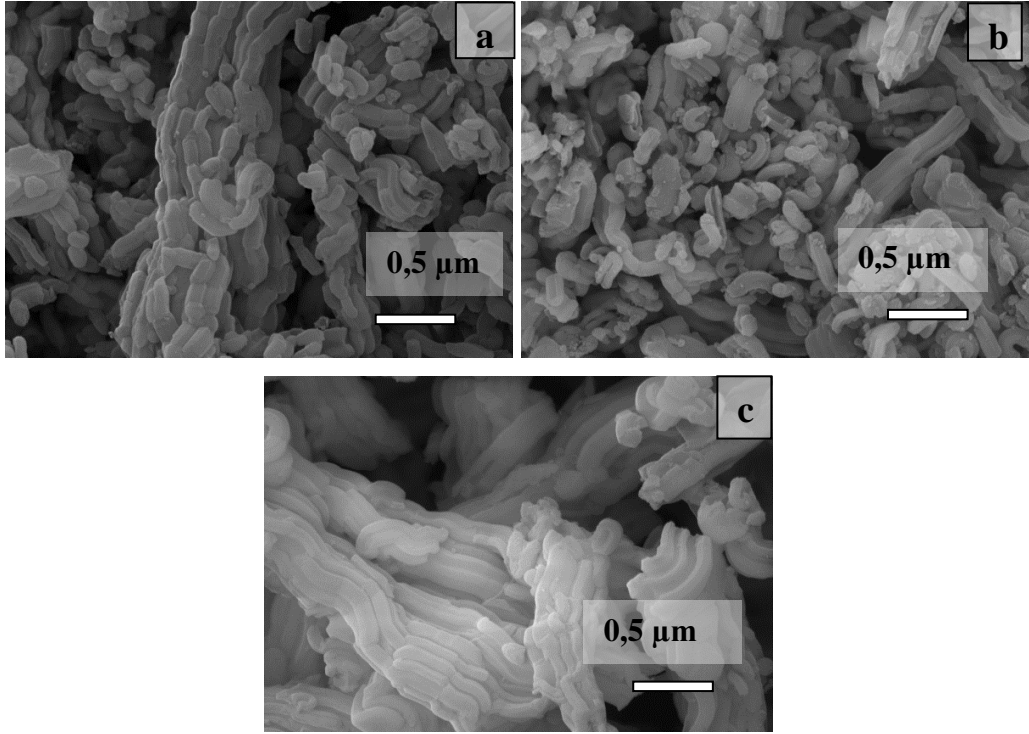
Şekil 9.24. SBA-15 katalizörün SEM görüntüsü.

Üç farklı yükleme oranlarında hazırlanmış $\text{LaCoO}_3/\text{SBA-15}$ katalizörlerine ait x20000 büyütme oranlarındaki SEM görüntülerinde, Şekil 9.25 (a)'da ağırlıkça %10 perovskit/SBA-15 yükleme oranında, yapının büyük kısmını oluşturan SBA-15'in çubuksu yapısına benzediği görülmüştür. Perovskit yükleme yüzdesi arttıkça çubuksu taneciklerin bir araya gelerek agrega oluşturduğu ve yer yer çubuksu kümelenmeler meydana getirdikleri görülmüştür (Şekil 9.25 (b) ve (c)).



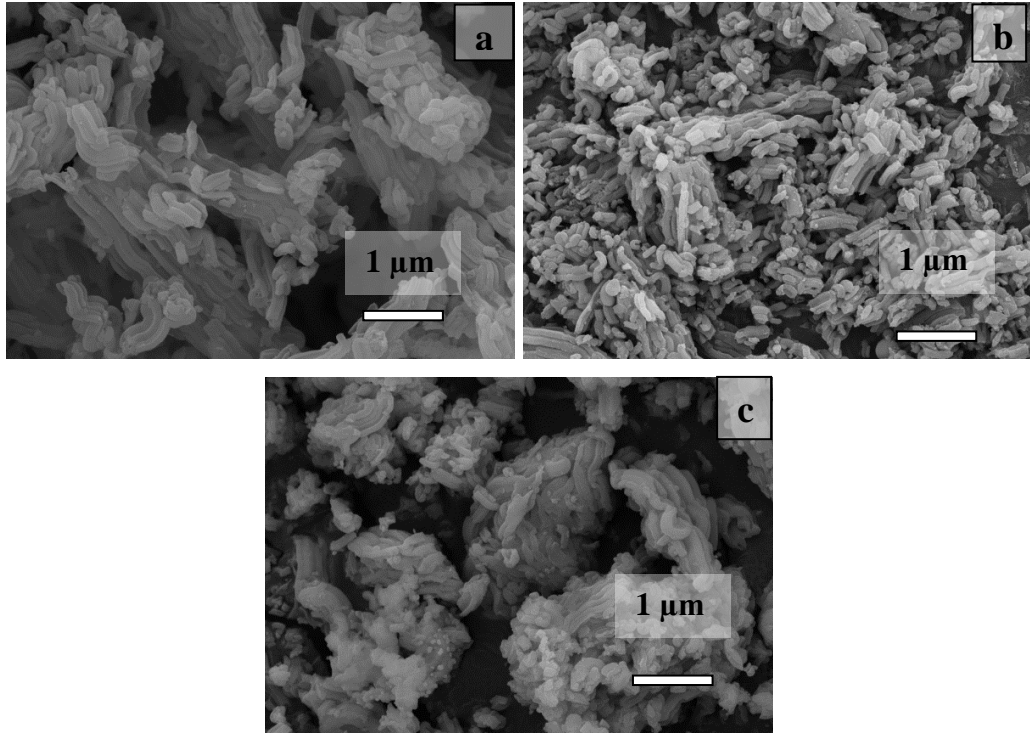
Şekil 9.25. Ağırlıkça a) %10, b) %30 ve c) %50 $\text{LaCoO}_3/\text{SBA-15}$ katalizörleri SEM görüntüleri.

LaMnO₃/SBA-15 katalizörlerine ait x20000 büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri Şekil 9.26'de verilmiştir. Ağırlıkça düşük perovskit/SBA-15 yükleme oranında yapı SBA-15'e oldukça benzerdir. Perovskit yükleme yüzdesi arttıkça tanecikler kümelenmeler meydana getirmişlerdir (Şekil 9.26 (b) ve (c)).



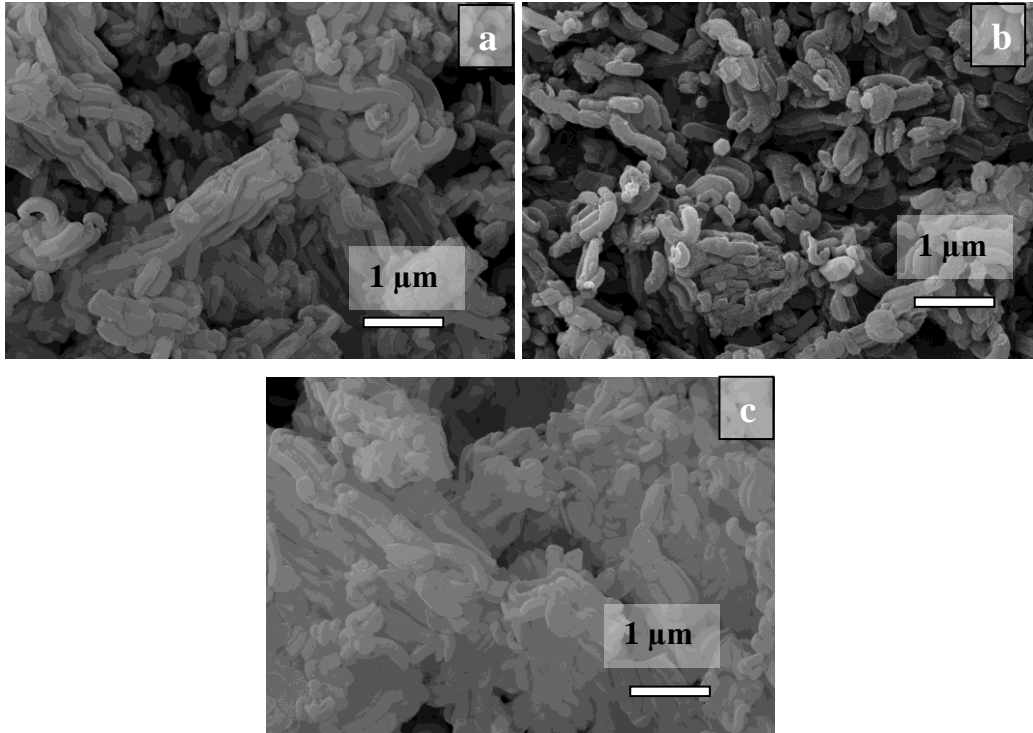
Şekil 9.26. Ağırlıkça a) %10, b) %30 ve c) %50 LaMnO₃/SBA-15 katalizörleri SEM görüntüleri.

LaNiO₃/SBA-15 katalizörlerinin x10000 büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri Şekil 9.27'de verilmiştir. Saf SBA-15 ile LaNiO₃ içerikli SBA-15 katalizörlerinin SEM görüntülerinden, yapıya perovskit yüklenmesi durumunda SBA-15 malzemesinde görülen homojen, çubuk şeklinde, kümeleşmiş, mikroboyuttaki partiküllerin varlığını koruduğu görülmüştür. Farklı yükleme yüzdelерinin yapıyı etkilediği ve düşük yükleme oranı olan %10'daki çubuksu yapının SBA-15'in yapısına oldukça benzediği görülmüştür. Bunun sebebi ağırlıkça büyük bir kısmını oluşturan SBA-15'tir. Perovskit yükleme yüzdesi arttıkça çubuksu tanecikler kümelenmiştir (Şekil 9.27 (b) ve (c)).



Şekil 9.27. Ağırlıkça a) %10, b) %30 ve c) %50 LaNiO₃/SBA-15 katalizörleri SEM görüntüleri.

Sinerjik etki araştırılmak amacıyla sol-jel yöntemi ile sentezlenen üç farklı bileşimdeki perovskit/SBA-15 katalizörlerine ait x20000 büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri Şekil 9.28’de verilmiştir. SBA-15 malzemesinin SEM görüntüsünden (a), mikrometre boyutunda homojen çubuk kümeleri şeklinde bir yapıya sahip olduğu görülmüştür. Perovskit/SBA-15 katalizörlerinin SEM görüntülerinden, yapıya ikinci bir metal eklenmesi durumunda SBA-15 malzemesinde görülen homojen, çubuk şeklinde, kümeleşmiş, mikroboyuttaki partiküllerin varlığının korunduğu görülmüştür. Perovskit/SBA-15 katalizörlerine ait x20000 büyütme oranlarındaki SEM görüntülerinde, Şekil 9.28 (b) ve (d) karşılaştırıldığında birbirine oldukça benzer oldukları görülmüştür. Bu iki bileşimde de mangan metalinin etkisiyle parçacıkların birbirine yakın kümeler oluşturduğu görülmüştür. Şekil 9.28 (c)’de ise yapıya nikel eklenmesiyle SBA-15’in hekzagonal silindirik çubuklarının bükülme eğilimi gösterdikleri saptanmıştır.

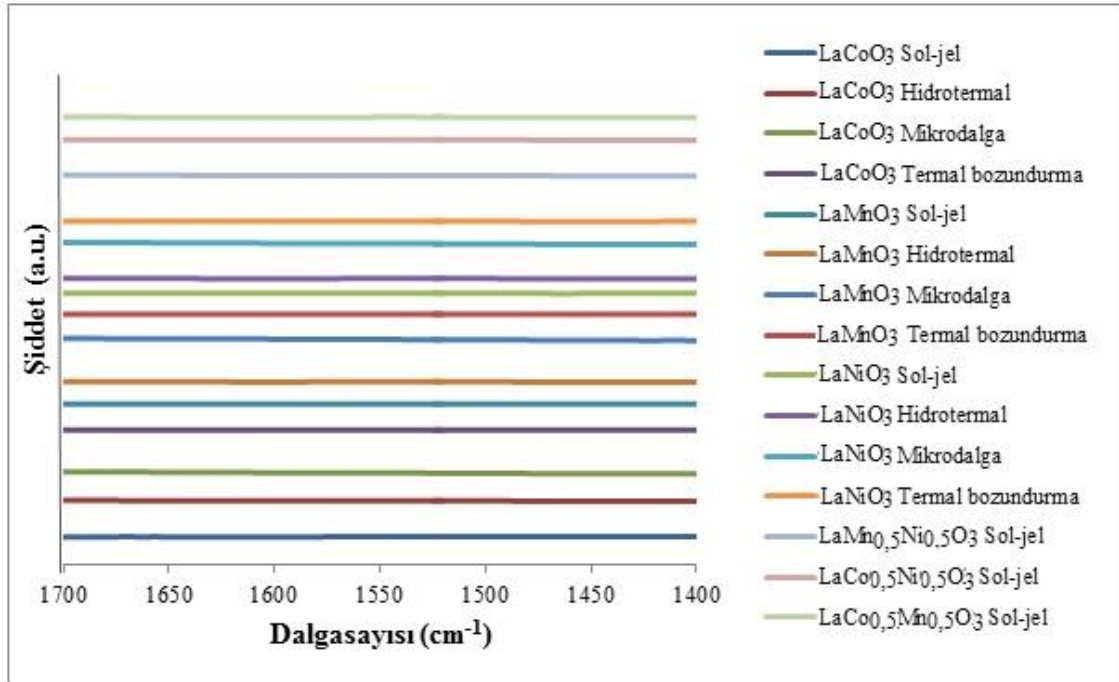


Şekil 9.28. Ağırlıkça a) %30 $\text{LaCo}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3/\text{SBA-15}$, b) %30 $\text{LaCo}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3/\text{SBA-15}$ ve c) %30 $\text{LaNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3/\text{SBA-15}$ katalizörleri SEM görüntüleri.

9.1.4. DRIFTS analizleri

Yüzey asitliğinin pirolizden elde edilen ürünleri etkilediği bilinmektedir. Brønsted ve Lewis asitlerini, katalizöre piridin adsorplanarak infrared spektrumunda belirleyebilmek mümkündür (Triantafyllidis, vd., 2013). Brønsted asitlerinde (proton vericide) piridin iyonun adsorpsiyon bandı 1540 ve 1640 cm^{-1} civarında görülürken, Lewis asitlerinde (elektron çifti alıcıda) piridin koordinasyon bağının adsorpsiyon bandı 1450 cm^{-1} civarından gözlenir (Liang ve Nien, 2008; Aktaş, vd., 2011).

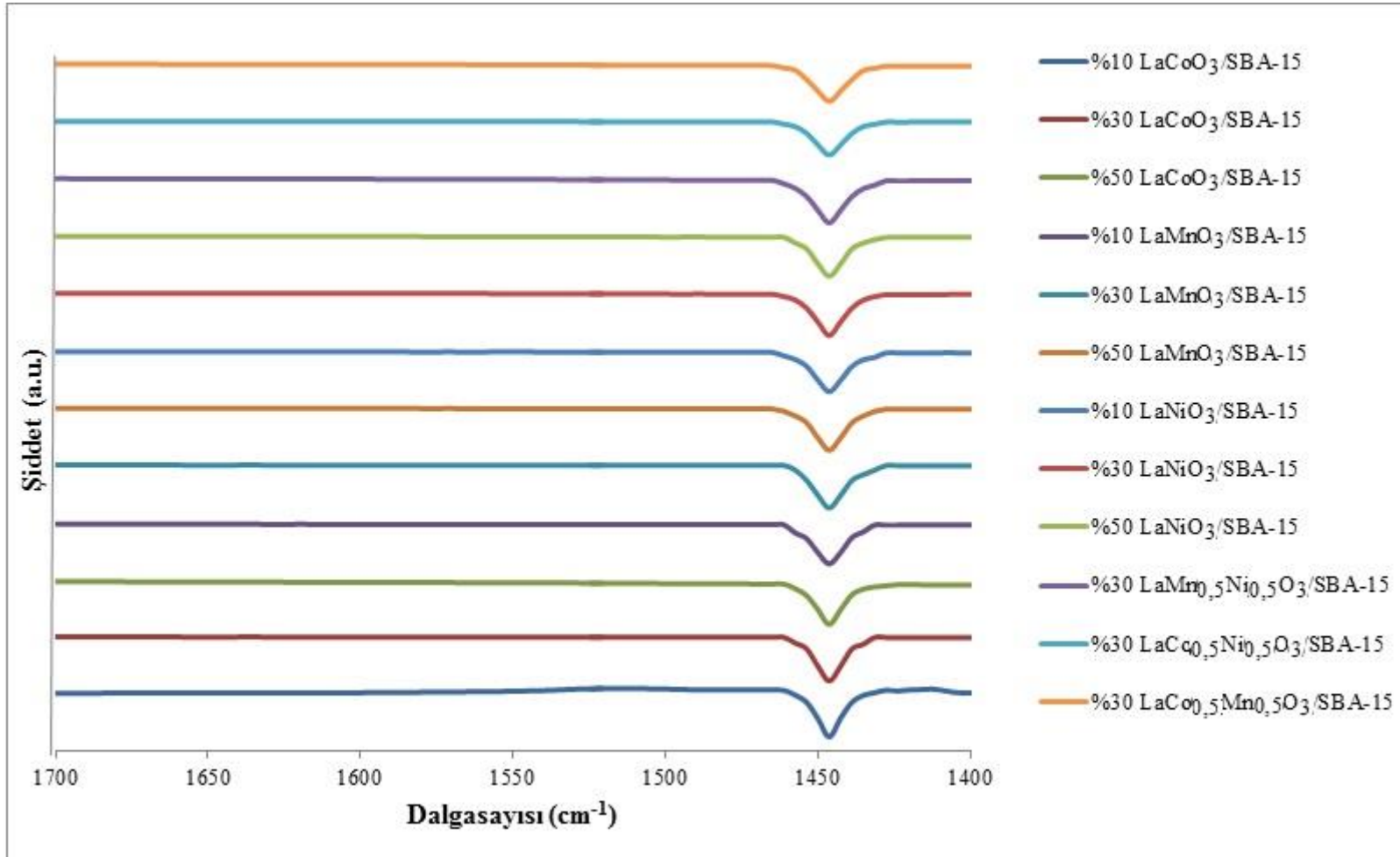
Piridin adsorplanmış perovskit tipi katalizörlerin IR spektrumları Şekil 9.29'da verilmiştir. Piridin adsorplanmış perovskitlerin hiçbirinde Brønsted ve Lewis asitlerine ait pikler gözlenmemiştir. Aynı durum Yang ve arkadaşlarının 2016 yılında yaptıkları çalışmada da görülmüştür. Yang ve arkadaşları sentezledikleri LaCoO_3 perovskit tipi katalizörün Brønsted asitliğini $\text{NH}_3\text{-TPD}$ analizi ile de incelemiş fakat katalizörün Brønsted asit kısımlarına sahip olmadıklarını bu analizle de kanıtlamışlardır (Yang, vd., 2016). Ayrıca, literatürde lantan oksitlerin birçok reaksiyon için mükemmel bazik katalizörlerden olduğu bilinmektedir (Garbarino, vd., 2017).



Şekil 9.29. Piridin adsorplanmış perovskit tipi katalizörlerin FTIR spektrumları.

Sentezlenen Perovskit/SBA-15 katalizörlere piridin adsorplanmış ve IR spektrumları alınmıştır (Şekil 9.30). Katalizörlerin asitlik karakteristiklerini gösteren Lewis asit kısımları bütün katalizörler için 1445 cm^{-1} 'de tespit edilmiştir. 1445 cm^{-1} 'de görülen pikin şiddeti metallerde birbirine çok yakın elde edilirken, sinerjik etki araştırılan Perovskit/SBA-15 katalizörlerinde zayıf olarak görülmüştür. 1540 ve 1640 cm^{-1} 'de görülmesi beklenen Brønsted asitliği ise gözlenmemiştir.

Literatürde yer alan çalışmalara göre Al-SBA-15 gibi katalizörlerin sahip oldukları zayıf asit kısımlarının polimerik asit bileşiklerini hidrokarbonlara ve oksijenli bileşiklere, kuvvetli asit kısımlarının ise yüksek aromatlara ve polisiklik aromatik hidrokarbonlara dönüştürüldüğü belirtilmiştir. Asit katalizörün kullanımıyla yoğunlaşma ve çapraz bağlanma reaksiyonlarının artarak istenmeyen kok ve çar oluşumuna sebep oldukları görülmüştür. Bazik katalizörlerin ligninin bozunmasında asit katalizörlere göre daha etkili olduğu belirtilmiştir (Triantafyllidis, vd., 2013).



Şekil 9.30. Piridin adsorplanmış perovskit tipi katalizörlerin FTIR spektrumları.

9.2. Hammaddenin özellikleri

Havada kurutulmuş hurma çekirdeği ve mandalina kabuğu biyokütleleri, Uslulab elek setinde elenmiş ve ortalama partikül boyutu hurma çekirdeği ve mandalina kabuğu için sırasıyla 1,026 mm ve 0,882 mm olarak bulunmuştur. ASTM 321-D standartlarına göre gerçekleştirilen biyokütlelerin yığın yoğunlukları ise hurma çekirdeği ve mandalina kabuğu için sırasıyla 0,56 g/cm³ ve için 0,26 g/cm³ olarak belirlenmiştir. Çizelge 9.3'de sonuçları verilen kısa analizlerde ağırlıkça %nem, uçucu madde, kül içerikleri bulunmuştur. Biyokütlelerin sabit karbon değerleri ise bu değerlerin toplanıp 100'den çıkarılmasıyla geriye kalan değer olarak verilmiştir.

Çizelge 9.3. Kısa ve bileşen analiz sonuçları.

Kısa analiz(%)	Hurma çekirdeği	Mandalina kabuğu
Nem	4,33	8,37
Uçucu madde	78,85	72,60
Kül	0,97	3,19
Sabit karbon	15,86	15,83
Yığın yoğunluğu	0,56 g/cm ³	0,26 g/cm ³
Bileşen analizi(%)		
Ekstraktif	16,46	24,98
Hemiselüloz	14,81	6,39
Lignin	25,77	7,33
Selüloz (farktan)	42,96	58,11
Holonselüloz	57,77	64,5

9.2.1. Elementel analizi

Biyokütlelere uygulanan elementel analizi sonuçları Çizelge 9.4'de verilmiştir. Hurma çekirdeğinin karbon içeriği %54,45 olarak bulunurken, hidrojen içeriği %5,64 ve oksijen içeriği ise %39,38 olarak bulunmuştur. Mandalina kabuğunun ise karbon içeriği %50,73 olarak elde edilirken, hidrojen içeriği %5,45 ve oksijen içeriği ise %43,48 olarak tespit edilmiştir. Elementel analiz sonuçları ve Dulong formülü kullanılarak, hurma çekirdeğinin ve mandalina kabuğunun sahip olduğu ısıl değerler ise sırasıyla 19,45 ve 17,18 MJ/kg olarak hesaplanmıştır. Hurma çekirdeğinin mandalina kabuğundan daha yüksek ısıl değere sahip olduğu görülmüştür.

Çizelge 9.4. Hammaddelerin elementel analizi, molar gösterimleri, H/C ve O/C oranları ve üst ısı değerleri.

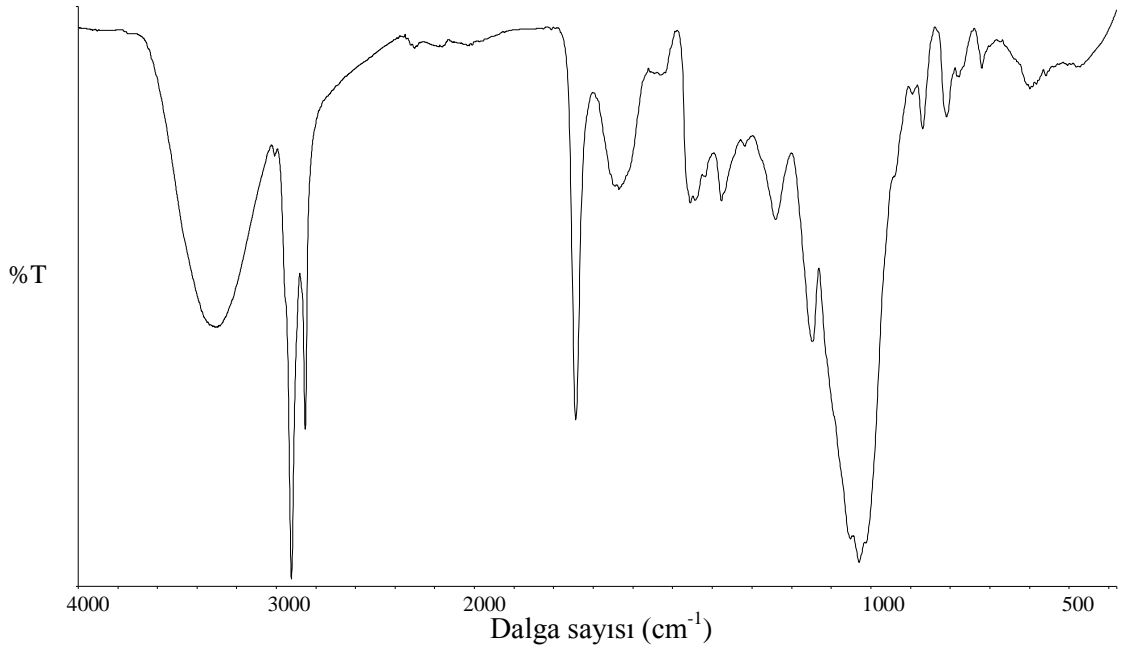
	Hurma çekirdeği	Mandalina kabuğu
C	54,45	50,73
H	5,64	5,45
N	0,53	0,34
O	39,38	43,48
Molar gösterim	CH _{1,24} N _{0,12} O _{0,54}	CH _{1,29} N _{0,01} O _{0,64}
H/C	1,24	1,29
O/C	0,54	0,64
ÜİD (MJ/kg)	19,45	17,18

Ayrıca biyokütlelerin H/C ve O/C oranları hesaplanmış ve bu oranlar kullanılarak molar gösterim hurma çekirdeği için CH_{1,24}N_{0,12}O_{0,54} ve mandalina kabuğu için CH_{1,29}N_{0,01}O_{0,64} olarak belirlenmiştir.

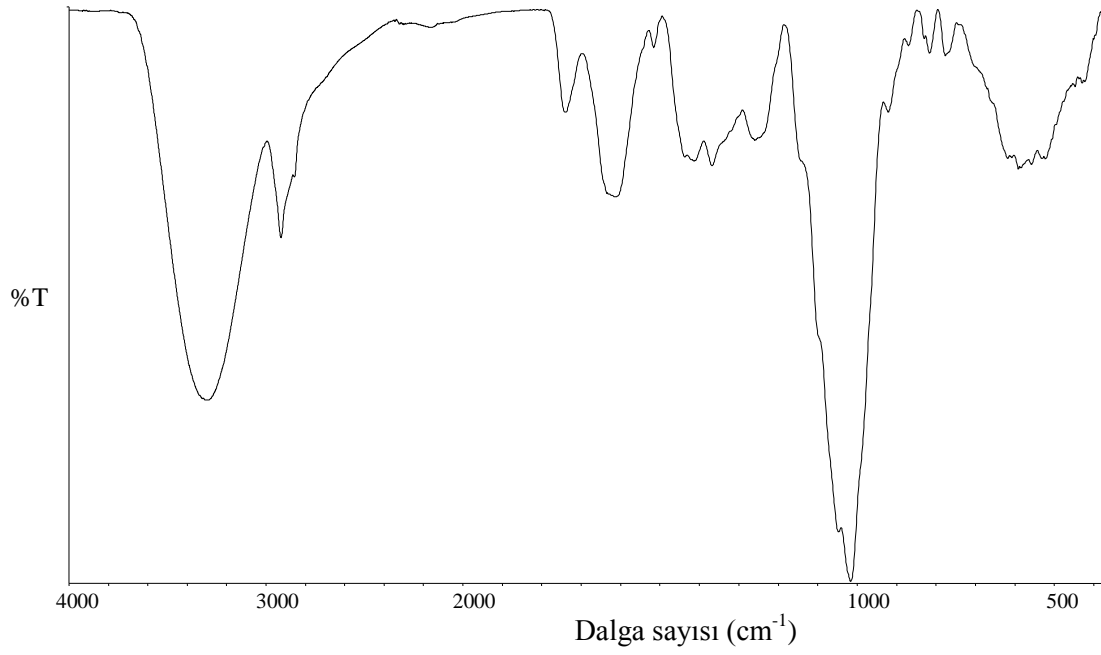
Sonuç olarak, hurma çekirdeğinin mandalina kabuğuna göre karbon içeriği fazla, oksijen içeriği ise azdır. Dolayısıyla, karbon içeriğinin yüksek ve oksijen içeriğinin az olması bakımından hurma çekirdeğinin biyokütle olarak daha avantajlı olduğu söylenebilir.

9.2.2. FT-IR analizi

Hammaddelerin kimyasal yapısını aydınlatmak üzere FT-IR spektrumu alınmış ve analiz sonuçları Şekil 9.31-9.32'de ve Çizelge 9.5'de verilmiştir. Şekillerde hurma çekirdeğinin ve mandalina kabuklarının çeşitli fonksiyonel gruplardan meydana geldiği görülmektedir. Spektrum incelendiğinde 3309-3295 cm⁻¹'de görülen geniş ve yaygın -OH pikleri alkol, fenol veya karboksilik asitlerin varlığını; 2922 – 2853 cm⁻¹'de görülen pik ise asimetric ve simetric C-H titreşimleri alifatik yapıların varlığını göstermektedir. 1743–1740 cm⁻¹ civarında görülen pikler karbonil gruplarını temsil ederken, 1634-1615 cm⁻¹ arasında görülen pikler aromatik yapılarda bulunan olefinik C=C titreşimlerinden ve C=O titreşimlerinden kaynaklanmıştır. 1029-1016 cm⁻¹ civarında gözlenen pikler ise C-O titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. 918 cm⁻¹ ve 717 cm⁻¹ aralığında aromatik C-H yapısını gösteren pikler gözlenmiştir.



Şekil 9.31. Hurma çekirdeği FT-IR spektrumu.



Şekil 9.32. Mandalina kabuğu FT-IR spektrumu.

Çizelge 9.5. Hurma çekirdeği ve mandalina kabuğunun FT-IR sonuçları.

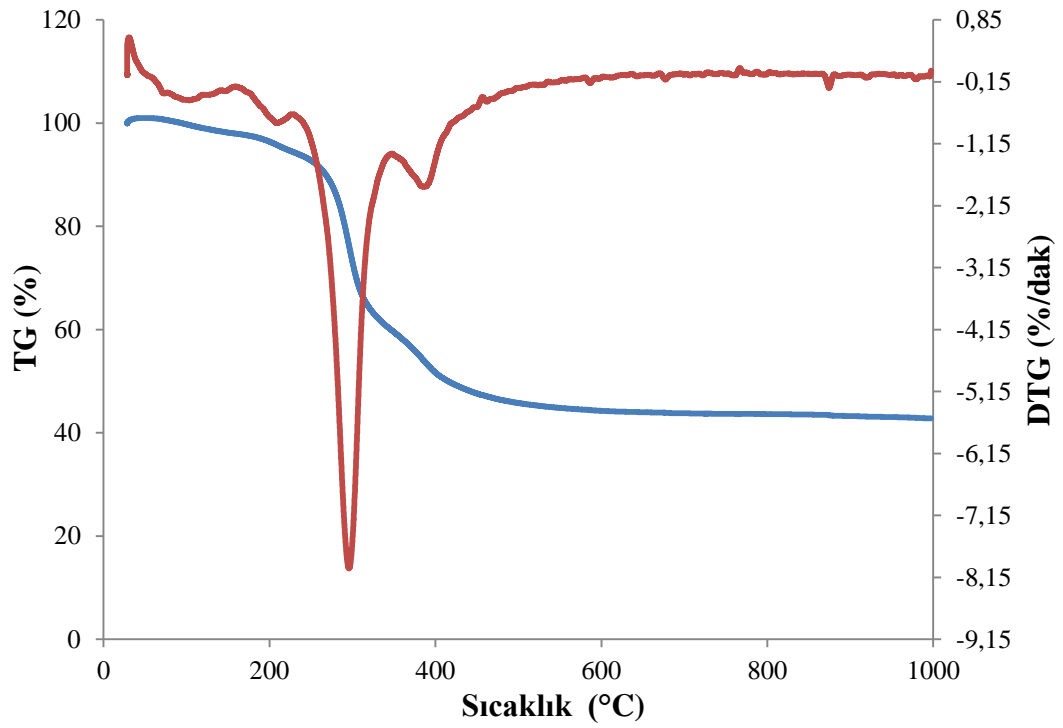
Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Fonksiyonel Grup	Atomik yapı ve gruplar	Hurma çekirdeği	Mandalina kabuğu
3600-3300	O-H gerilim bandı	Hidroksil, asit, fenol	+	+
3040-3000	C-H gerilme	Aromatik Halka	+	-
2950-2800	C-H gerilim bandı	Simetrik ve asimetrik alifatik CH ₃ ve CH ₂	+	+
1770-1650	C=O gerilim bandı	Karbonil grubu	+	+
1625-1590	C=C gerilim bandı	Olefinik yapılar	+	+
1600,1580,1450	C=C gerilim bandı	Aromatik yapılar	+	+
1450 ve 1375	C-H bükülme bandı	Alifatik CH ₃	+	+
1465	C-H bükülme bandı	Alifatik CH ₂	+	+
1275-1200	C-O-C gerilim bandı	Doymamış eterler	+	+
1200-1000	Düzlem dışı C-H bükülme bandı	Aromatik yapılar	+	+
1060-1020	C-O-C gerilim bandı	Alifatik Eter/ Birincil veya ikincil alkol	+	+
900-700		Aromatik Halkaya Bağlı Süstitüentler	+	+

9.2.3. TGA analizi

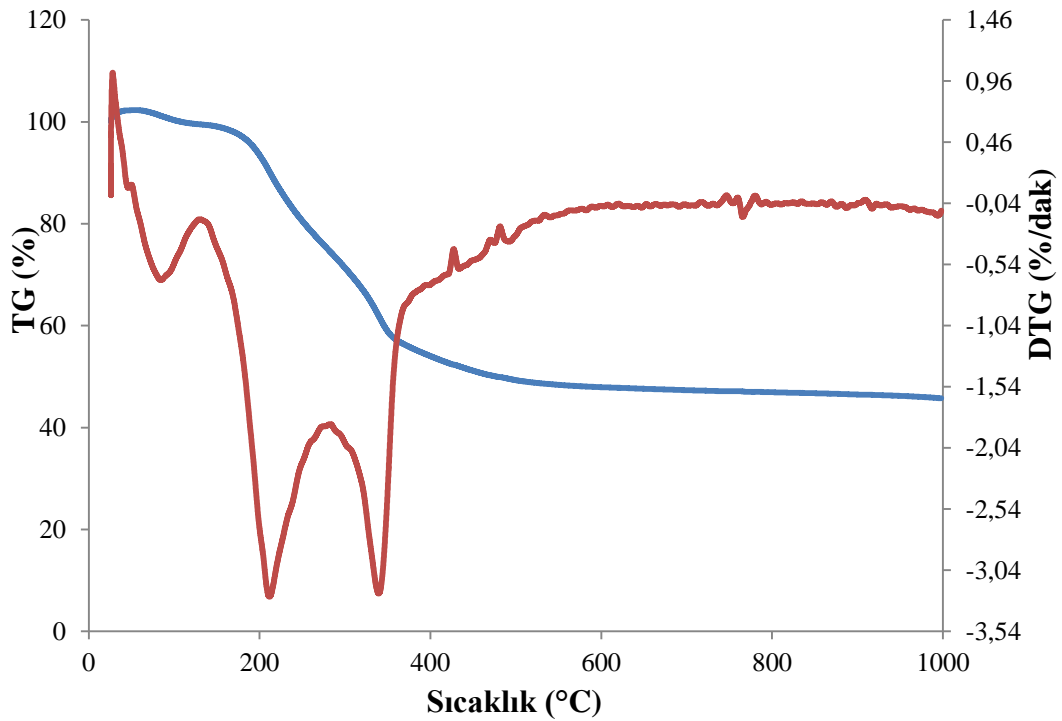
Hammaddelerin ısı ve pirolitik karakteriğini belirlemek amacıyla termogravimetrik analiz gerçekleştirilmiştir. Biyokütelerin ısı bozunmada izledikleri yol sahip oldukları kimyasal bileşime ve yapısına bağlı olup, genelde elde edilen ısı bozunma eğrisi üç temel bölüme ayrılır. Birinci kütle kaybı genelde 80-120 °C arasında nem kaybından gerçekleşir. İkinci kütle kaybı 150-400 °C arasında piroliz reaksiyonlarının gerçekleştiği ve analizde en fazla kütle kaybının görüldüğü kısımdır. Üçüncü kısımdaysa kütle kaybı gittikçe azalarak sabitleşir. Kütle kayıplarında, biyokütlenin yapısal olarak meydana geldiği bileşenlerin bozunduğu sıcaklıklar dikkate

alınmalıdır. Biyokütle bileşenlerinden lignin 200-720 °C; hemiselüloz 250-350 °C ve selüloz 325-400 °C arasında bozunur (Apaydın ve Varol, 2007).

Termogravimetrik analiz deneyleri 10 °C/dk ısıtma hızında ve 20 mL/dk azot akış hızında, 10 mg hammadde kullanılarak oda sıcaklığından 1000 °C'ye kadar ısıtılarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 9.33.'de hurma çekirdeği için ve Şekil 9.34.'de mandalina kabuğu için verilen TG ve DTG eğrilerine göre, 80-225 °C aralığında hammaddenin neminin uzaklaşması ile ilk ağırlık kaybı meydana gelmiştir. Hammaddenin içerdiği nem miktarını gösteren bu ağırlık kaybı hurma çekirdeği için %5,36 ve mandalina kabuğu için %10,70'dir. Piroliz reaksiyonu hurma için 220 °C, mandalina kabuğu için 210 °C civarında başlamış ve sıcaklık artışı ile birlikte hızlı kütle kaybı gözlenmiştir. Bu sırada hemiselüloz ve selüloz polimerleri parçalanıp ortamdan uzaklaşırken meydana getirdikleri ani kütle kaybı ise 450 °C civarında azalmıştır. Hemiselüloz ve selülozun parçalanmasının ardından kütle kaybı iyice yavaşlamış ve 600 °C civarında neredeyse sabit kalmıştır. Meydana gelen yavaş bozunma ligninden kaynaklanmaktadır. Ligninin bu özelliği nedeniyle piroliz işlemlerinde katı ürün durumunda etkili olduğu bilinen bileşendir. Hammaddelerde kütle kayıplarından sonra kalan madde ise kalıntı, kül ve bozunmayan karbondan meydana gelmektedir.



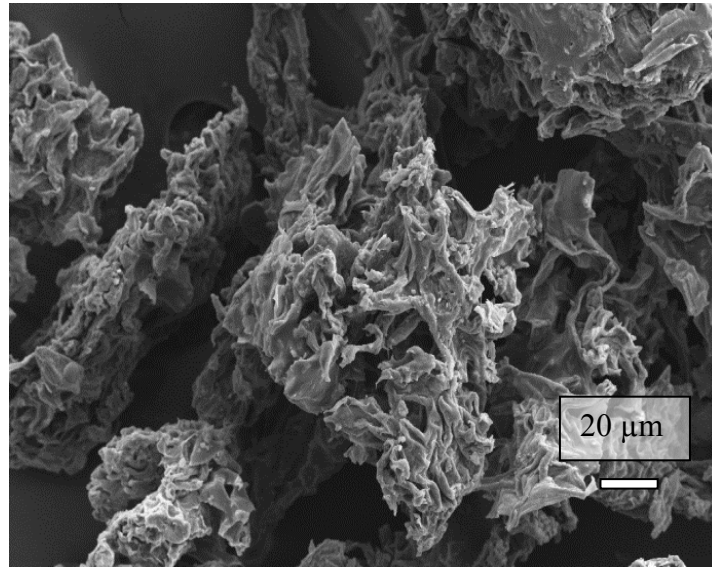
Şekil 9.33. Hurma çekirdeğinin termogravimetrik analizi.



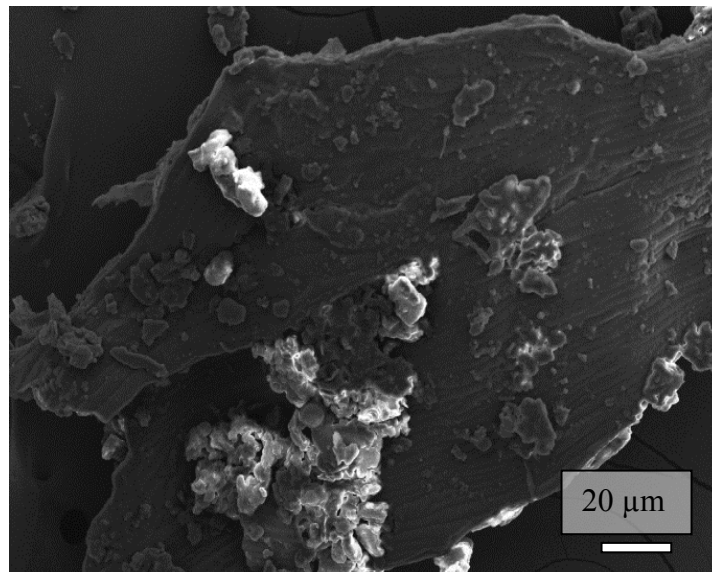
Şekil 9.34. Mandalina kabuğunun termogravimetrik analizi.

9.2.4. SEM analizi

Hammaddelerin yüzey özelliklerinin ve fiziksel morfolojisinin incelenmesi amacıyla SEM kullanılmış olup, Şekil 9.35 ve 9.36'da x500 büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri verilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde, mandalina kabuğunun gözenekli olmayan morfolojiye sahip olduğu belirlenmiştir. Hurma çekirdeği ise girintili çıkıntılı parçacıklara ve neredeyse gözeneksiz bir yapıya sahiptir.



Şekil 9.35. Hurma çekirdeğinin SEM görüntüsü.



Şekil 9.36. Mandalina kabuğunun SEM görüntüsü.

9.3. Piroliz sonuçları

9.3.1. Piroliz ürün verimleri

Katalitik olmayan ve katalitik piroliz deneyleri 100 cm³/dk azot akış hızında, 100 °C/dk ısıtma hızında, 15 dakika bekleme süresinde ve 520°C piroliz sıcaklığında gerçekleştirilmiş ve pirolizden elde edilen ürün verimlerinin dağılımı Şekil 9.37-40'de verilmiştir. Gerçekleştirilen katalitik olmayan piroliz deneyleri sonucunda hurma çekirdeği için sıvı ürün verimi %23,84 olarak elde edilirken, mandalina kabuğu için sıvı ürün verimi %22,21 olarak bulunmuştur.

Katalizör hazırlama yöntemi, katalizörün yüzey özelliklerini, morfolojisini, homojenitesini, kristalinitesini ve parçacık boyutunu etkilemektedir. Bütün bu etkiler katalizörün katalitik aktivitesini doğrudan etkilemektedir. Perovskit katalizörlerin sentezlendiği dört yöntem arasında en yüksek sıvı verimleri sol-jel yöntemi ile elde edilmiştir (Şekil 9.37 ve 9.38). Sol-jel yöntemini sırasıyla hurma çekirdeği pirolizinde ısıtılma, mikrodalga ve hidrotermal izlerken mandalina kabuğu pirolizi için mikrodalga, hidrotermal ve ısıtılma bozundurma yöntemleri takip etmiştir. Bütün yöntemlerde birbirine oldukça yakın ürün verimleri elde edilmiştir. En yüksek sıvı verimi mangan metalinin kullanıldığı perovskit ile elde edilmiştir.

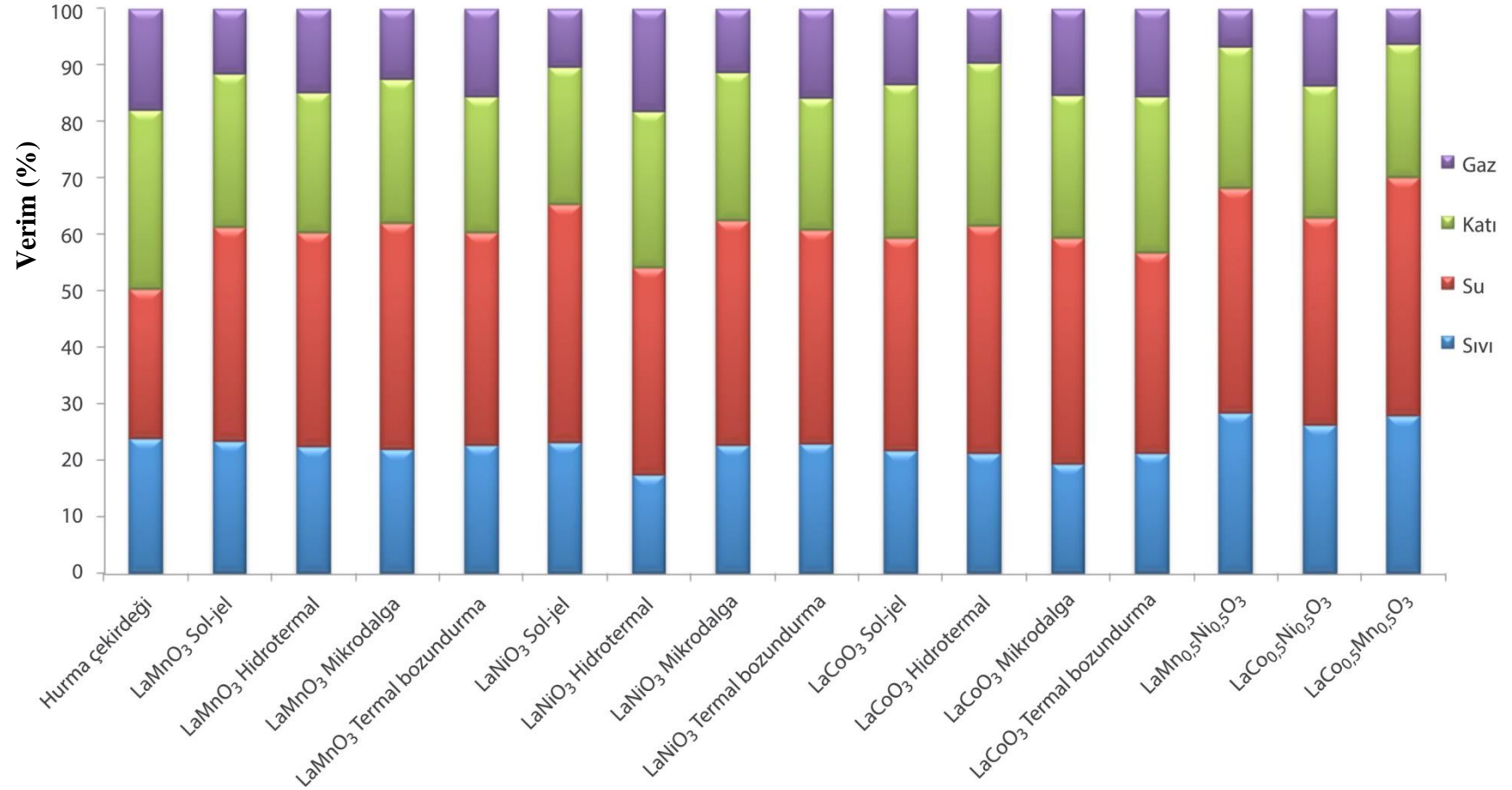
Katalizör kullanımı ile biyokütlelerin pirolizinde sıvı, katı ve gaz verimleri azalmış, su verimi artmıştır. Kullanılan perovskit katalizörler biyokütledeki oksijenin suya dönüşümüne yardımcı ve düşük sıvı ürün verimine neden olmuştur. Perovskit tipi katalizörler oksijenli bileşiklerin piroliz boyunca dehidrasyon reaksiyonlarını geliştirerek su veriminin artmasına neden olmuştur.

Üç farklı yükleme oranlarında hazırlanmış LaMnO₃/SBA-15, LaNiO₃/SBA-15 ve LaCoO₃/SBA-15 katalizörleri ve SBA-15 malzemesi kullanılan katalitik piroliz deneylerinden elde edilen ürünlerin dağılımı Şekil 9.39-9.40'da verilmiştir. SBA-15 kullanılması durumunda sıvı ürün verimi hurma çekirdeği için %23,04, mandalina kabuğu için %21,86 olarak elde edilmiştir. LaMnO₃/SBA-15, LaNiO₃/SBA-15 ve LaCoO₃/SBA-15 katalizörleri için ise en yüksek sıvı verimleri sırasıyla ağırlıkça %30, 10 ve 50 perovskit yükleme oranlarında elde edilmiştir. SBA-15'e perovskit yüklenmesi ile daha yüksek sıvı ürün verimi elde edilmiştir. Deng ve arkadaşları yaptıkları

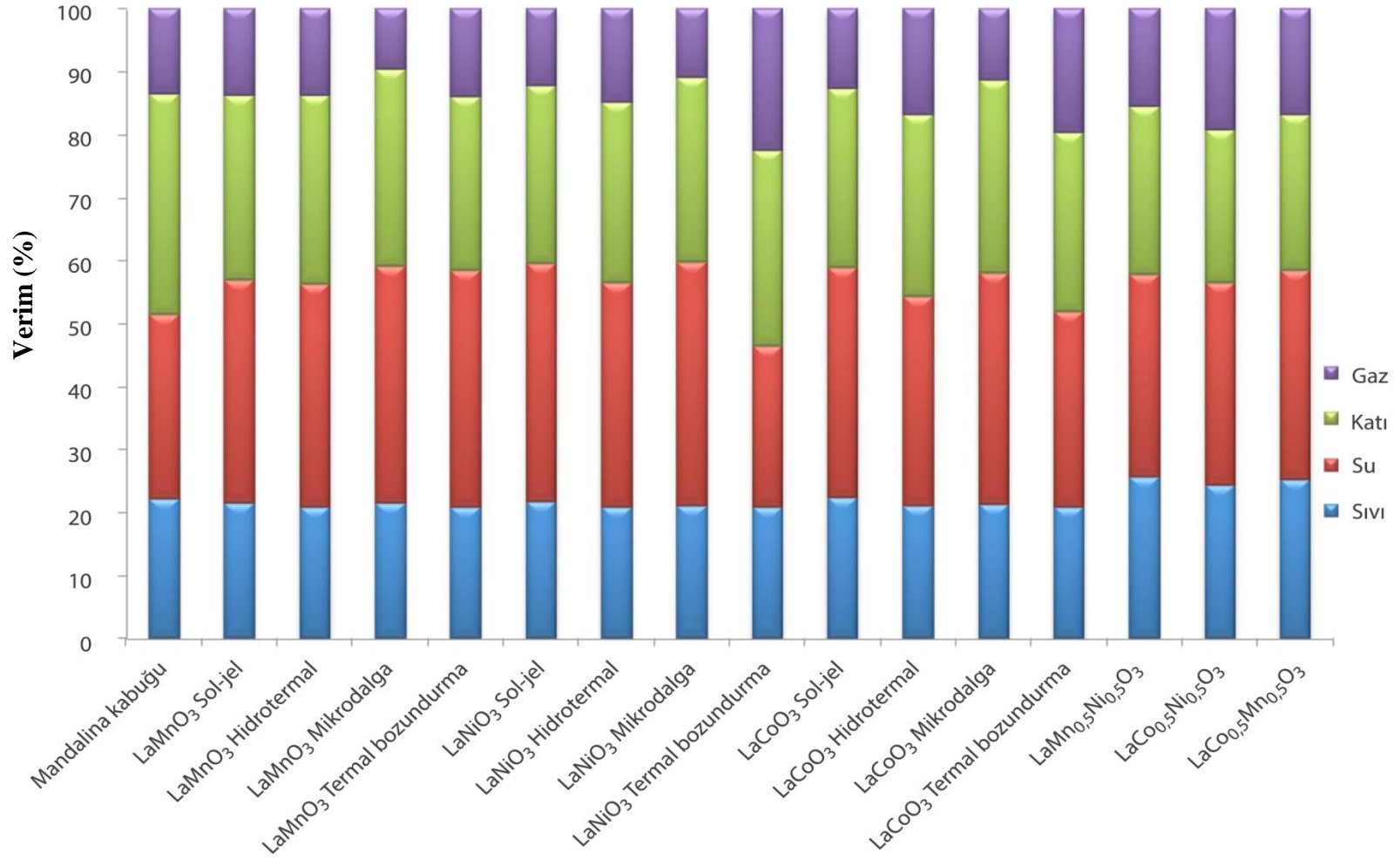
çalışmada %10-50 yüklenmiş $\text{LaCoO}_3/\text{SBA-15}$ katalizörlerini etil asetat ve toluenin yanma reaksiyonunda kullanmışlar ve elde ettikleri sonuçlara göre etil asetat dönüşümü %50 perovskit yüklü $\text{LaCoO}_3/\text{SBA-15}$ katalizöre kadar artış göstermiş, %50 $\text{LaCoO}_3/\text{SBA-15}$ katalizör kullanımı ile azalmıştır. Yapılan çalışmaya göre, katalitik aktivite için gerekli olan arayüzeyler aktif kısımların mezogözenekler içinde homojen yayılmış LaCoO_3 olup, perovskitin ağırlıkça %50 olması durumunda aktif kısımların kapanarak mezogözeneklerin agregalarla bloke olduğu açıklanmıştır (Deng, vd., 2009).

En yüksek sıvı verimi mangan metalinin kullanıldığı perovskit ile elde edilmiştir. Katalitik olmayan piroliz ile karşılaştırıldığında, %10 ve %30 perovskit yükleme oranlarındaki Perovskit/SBA-15 tipi katalizörler oksijenli bileşiklerin piroliz boyunca dehidrasyon reaksiyonlarını geliştirerek su veriminin ve sıvı ürün kalitesinin artmasına neden olmuştur. Kullanılan katalizörlerin gözeneklerinde zayıf alifatik bağların kırılmasıyla oluşan serbest radikal reaktifler, sıvı ürün verimini geliştirmeye ve biyokütlerdeki oksijenin suya dönüşümüne yardımcı olmuştur. Katı ürün verimi neredeyse aynı değerlerde elde edilirken, gaz ürün verimlerinde ise azalma gözlenmiştir. %50 yükleme oranında, katalitik olmayan pirolize yakın sıvı ürün verimleri elde edilmiştir.

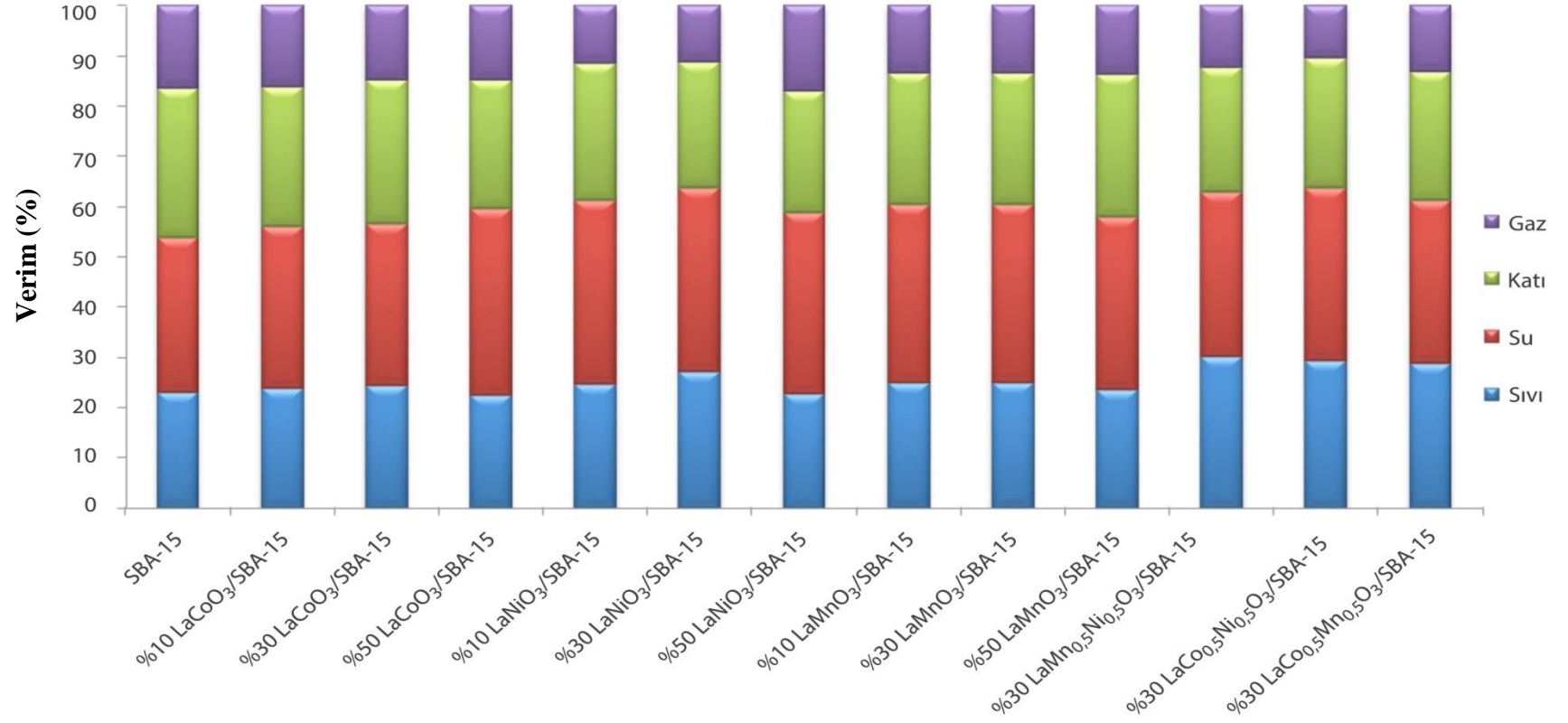
Sinerjik etki araştırılan Perovskit ve Perovskit/SBA-15 katalizörlerinin kullanılması ile elde edilen ürünlerin dağılımında, iki biyokütle için de, sentezlenen perovskit katalizörler arasında en yüksek sıvı verimi mangan ve nikelin birlikte kullanıldığı $\text{LaMn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3$ ve $\text{LaMn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3/\text{SBA-15}$ ile elde edilmiştir. Sıvı ürün veriminde, $\text{LaMn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3$ katalizörünü sırasıyla $\text{LaCo}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ ve $\text{LaCo}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3$ katalizörleri takip etmiştir.



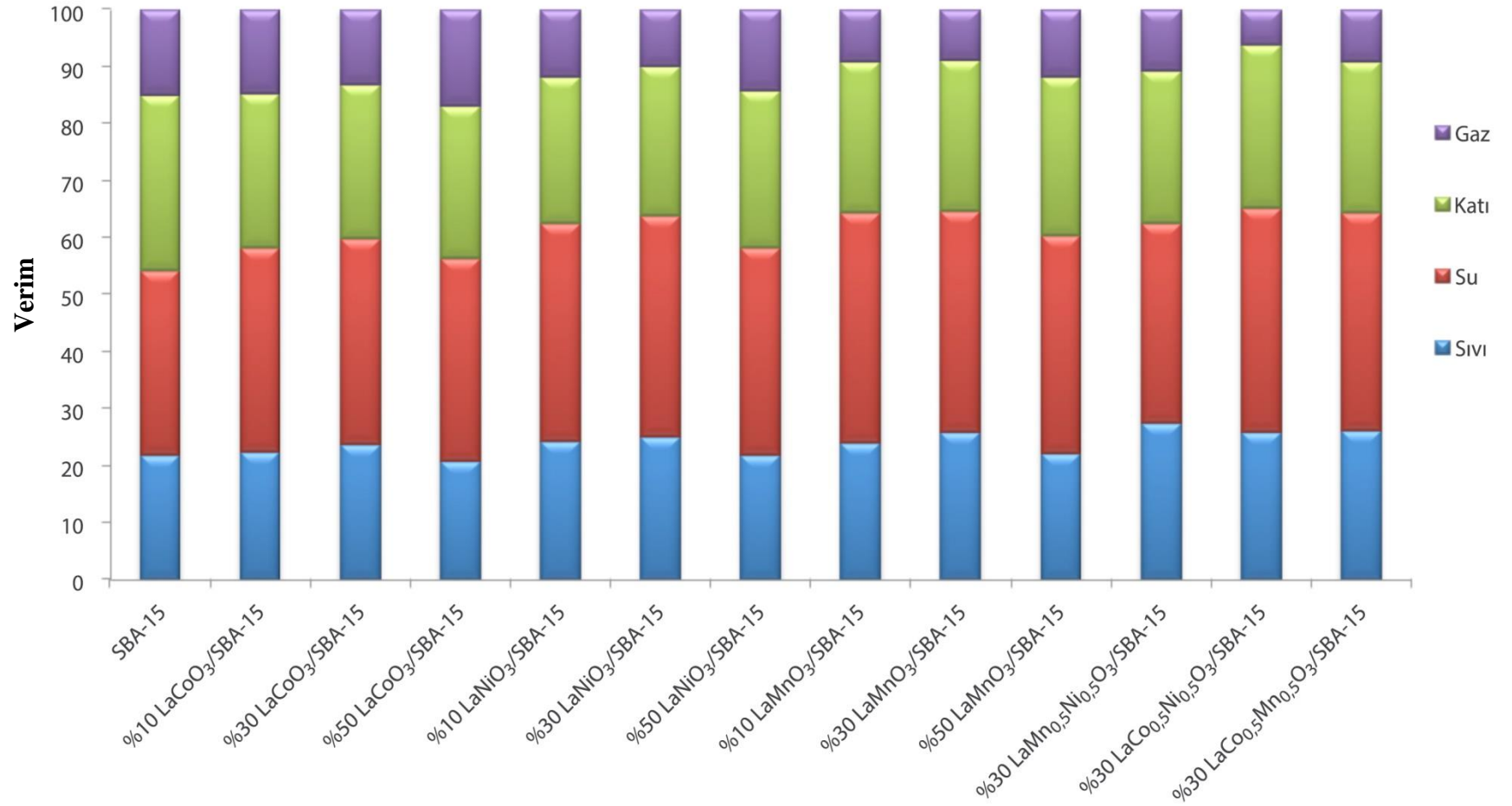
Şekil 9.37. Hurma çekirdeğinin katalitik olmayan ve katalitik piroliz ürün dağılımı.



Şekil 9.38. Mandalina kabuğunun katalitik olmayan ve katalitik piroliz ürün dağılımı.



Şekil 9.39. Hurma çekirdeği katalitik piroliz ürün dağılımları (Katalizör: Perovskit/SBA-15).



Şekil 9.40. Mandalina kabuğu katalitik piroliz ürün dağılımları (Katalizör: Perovskit/SBA-15).

9.3.2. Katalizör performansı

Bir katalizörün performansı, iyileştirilmiş sıvı ürünün ve özellikle alifatik ve aromatik bileşikler içeren hidrokarbonların oluşumunun ve katı ürün ve suyun azaltılmasının bir ölçüsü olup katalizörün asitliği ve gözenek boyutu gibi faktörlere bağlı olarak değişmektedir (Bakshi ve Adyaje, 1995; Uzun, 2005).

Bir katalizörün performansı katalizör etkinliği ve seçiciliği ile ilişkili olup;

$$K_{etkinlik} = Y_i x S_i \quad (8.1)$$

ile ifade edilir.

Formülde;

$K_{etkinlik}$ =katalizör etkinliği,

Y_i =istenen ürün verimi

S_i =istenen ürün seçiciliği

olarak tanımlanmıştır.

Verimler aşağıda verilen eşitlikler yardımıyla hesaplanır:

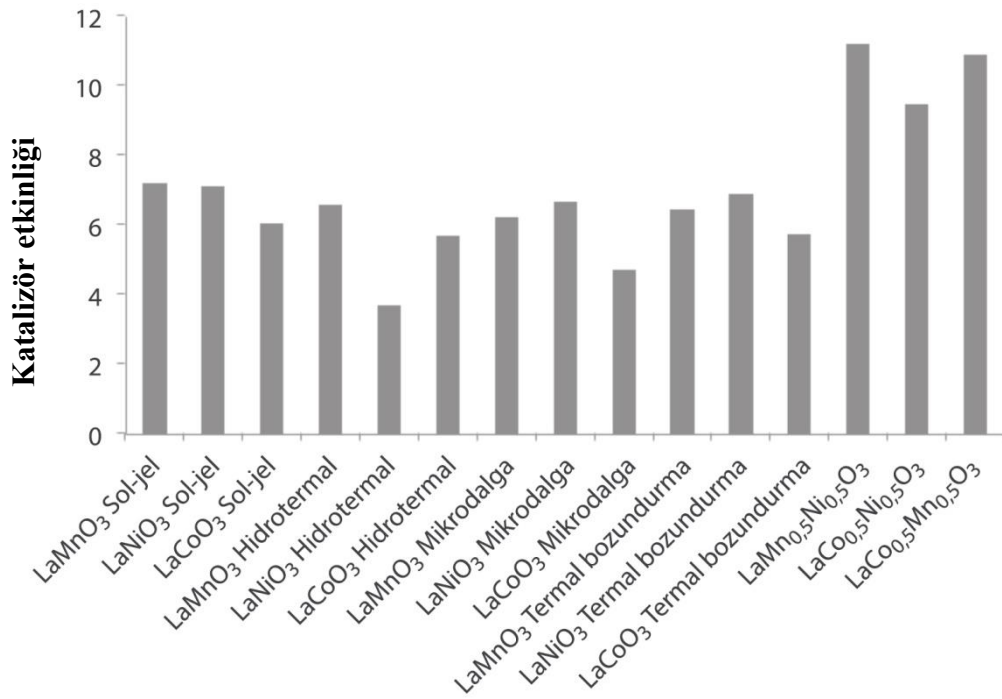
$$Y_i (\% \text{ ağı.}) = \text{istenen ürün (g)} / \text{kuru külsüz olarak biyokütle (g)} \quad (8.2)$$

$$S_i = \text{istenen ürün (\% ağı.)} / \text{istenmeyen ürün (\% ağı.)} \quad (8.3)$$

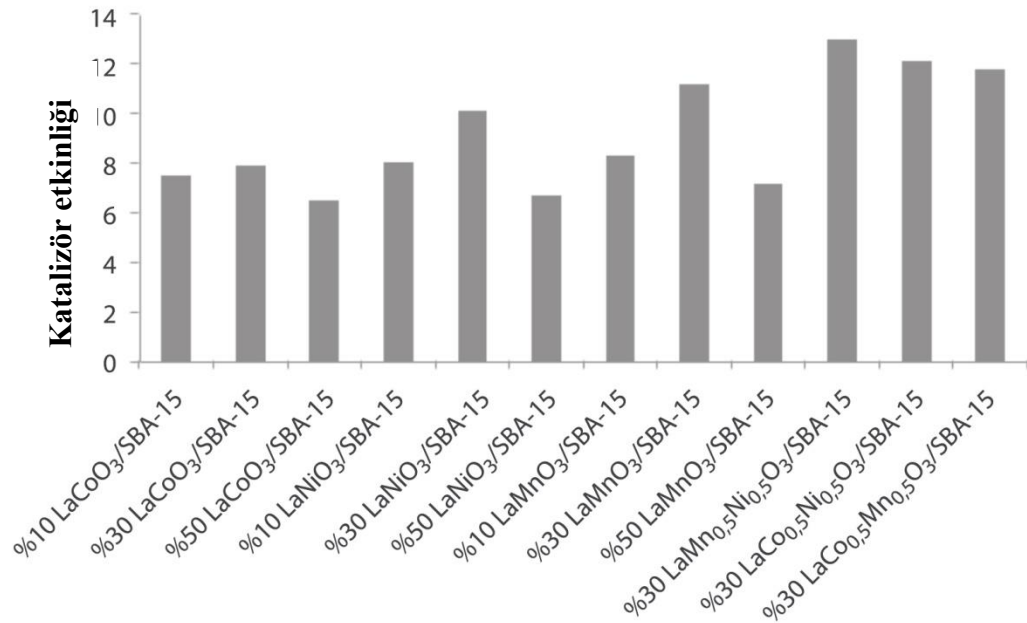
Seçicilik ve verim hesaplanmasında istenen ürün sıvı ürün olup, istenmeyen ürünler katı madde, su ve gaz üründür. Piroliz sonucunda istenen ürün olan sıvı ürün verimini arttıran katalizör en etkin katalizördür. Katalizörlerin etkinlik hesaplamaları Çizelge 9.6.'de ve etkinlik sonuçları sırasıyla hurma çekirdeği için Şekil 9.41.-42'de ve mandalina kabuğu için Şekil 9.43-44'de verilmiştir. Katalizör etkinliğine göre piroliz sonuçlarının grafiksel gösterimi ise Şekil 9.44.'de verilmiştir. Sentezlenen perovskit tipi katalizörler arasında sol-jel yöntemiyle sentezlenen LaMnO_3 ve sinerjik etki araştırılan $\text{LaMn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3$ katalizörü en yüksek sıvı ürün verimini sağlamıştır. Sentezlenen Perovskit/SBA-15 katalizörleri arasından ise en etkin katalizörler %30 LaMnO_3 /SBA-15 ve sinerjik etki araştırmalarında %30 $\text{LaMn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3$ /SBA-15 katalizörü olmuştur. Çizelge 9.6'da görüldüğü gibi katalizörlerin etkinlikleri $\text{LaBB}'\text{O}_3$ /SBA-15> LaBO_3 /SBA-15> $\text{LaBB}'\text{O}_3$ > LaBO_3 şeklinde sıralanmaktadır.

Çizelge 9.6.Sentezlenen katalizörlerin piroliz sıvı ürün eldesi üzerine etkinliği.

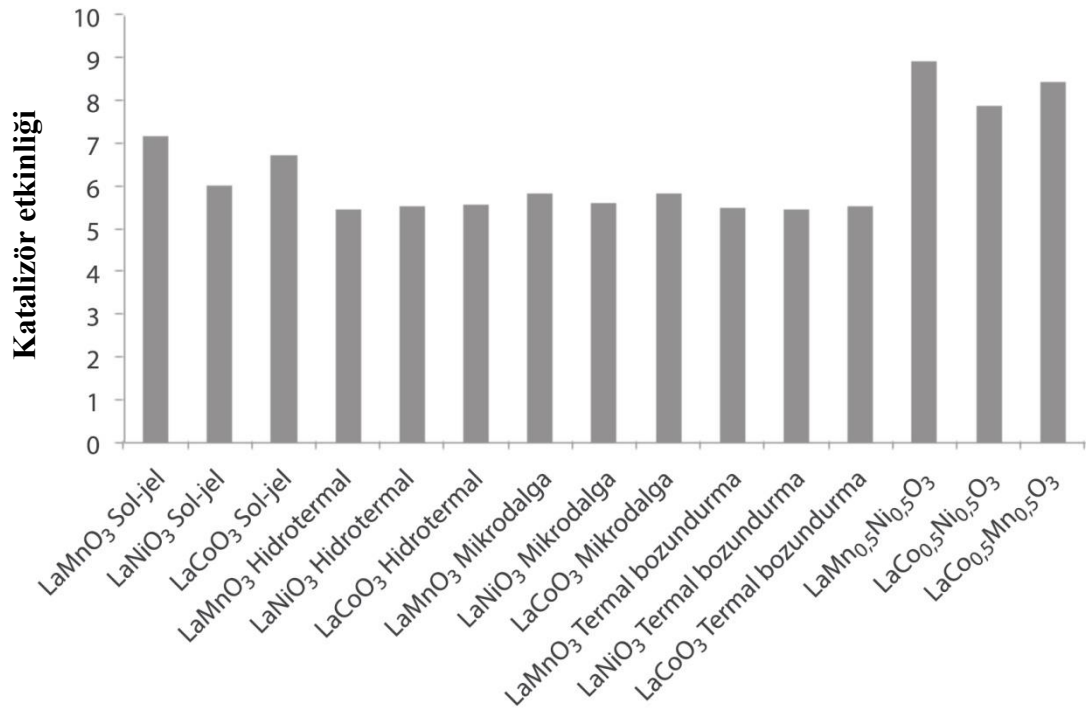
Katalizör Adı	Hurma Çekirdeği			Mandalina kabuğu		
	Y _i (% ağı.)	S _i	K _{etkinlik}	Y _i (% ağı.)	S _i	K _{etkinlik}
LaMnO ₃ Sol-jel	23,45	0,31	7,18	23,43	0,31	7,17
LaNiO ₃ Sol-jel	23,33	0,30	7,10	21,71	0,28	6,02
LaCoO ₃ Sol-jel	21,71	0,28	6,02	23,43	0,29	6,71
LaMnO ₃ Hidrotermal	22,57	0,29	6,58	20,77	0,26	5,45
LaNiO ₃ Hidrotermal	17,44	0,21	3,69	20,91	0,26	5,53
LaCoO ₃ Hidrotermal	21,11	0,27	5,69	20,95	0,27	5,55
LaMnO ₃ Mikrodalga	22,00	0,28	6,20	21,38	0,27	5,81
LaNiO ₃ Mikrodalga	22,73	0,29	6,66	21,01	0,27	5,59
LaCoO ₃ Mikrodalga	19,43	0,24	4,69	21,38	0,27	5,81
LaMnO ₃ Isıl bozundurma	22,00	0,29	6,45	20,82	0,26	5,47
LaNiO ₃ Isıl bozundurma	23,02	0,30	6,89	20,81	0,26	5,47
LaCoO ₃ Isıl bozundurma	21,25	0,27	5,73	20,90	0,26	5,52
LaMn _{0,5} Ni _{0,5} O ₃	28,33	0,40	11,20	25,73	0,35	8,92
LaCo _{0,5} Ni _{0,5} O ₃	26,41	0,36	9,48	24,40	0,32	7,88
LaCo _{0,5} Mn _{0,5} O ₃	27,98	0,39	10,87	25,14	0,34	8,44
% 10 LaCoO ₃ /SBA-15	23,95	0,31	7,54	22,50	0,29	6,53
% 30 LaCoO ₃ /SBA-15	24,50	0,32	7,95	23,65	0,31	7,33
% 50 LaCoO ₃ /SBA-15	22,53	0,29	6,55	20,80	0,26	5,46
% 10 LaNiO ₃ /SBA-15	24,68	0,33	8,09	24,42	0,32	7,89
% 30 LaNiO ₃ /SBA-15	27,17	0,37	10,13	25,10	0,34	8,41
% 50 LaNiO ₃ /SBA-15	22,80	0,30	6,74	21,99	0,28	6,20
% 10 LaMnO ₃ /SBA-15	25,01	0,33	8,34	23,92	0,31	7,52
% 30 LaMnO ₃ /SBA-15	28,32	0,40	11,19	25,95	0,35	9,10
% 50 LaMnO ₃ /SBA-15	23,47	0,31	7,20	22,22	0,29	6,35
% 30 LaMn _{0,5} Ni _{0,5} O ₃ /SBA-15	30,17	0,43	13,03	27,49	0,38	10,42
% 30 LaCo _{0,5} Ni _{0,5} O ₃ /SBA-15	29,30	0,41	12,14	26,01	0,35	9,14
% 30 LaCo _{0,5} Mn _{0,5} O ₃ /SBA-15	28,94	0,41	11,79	26,29	0,36	9,37



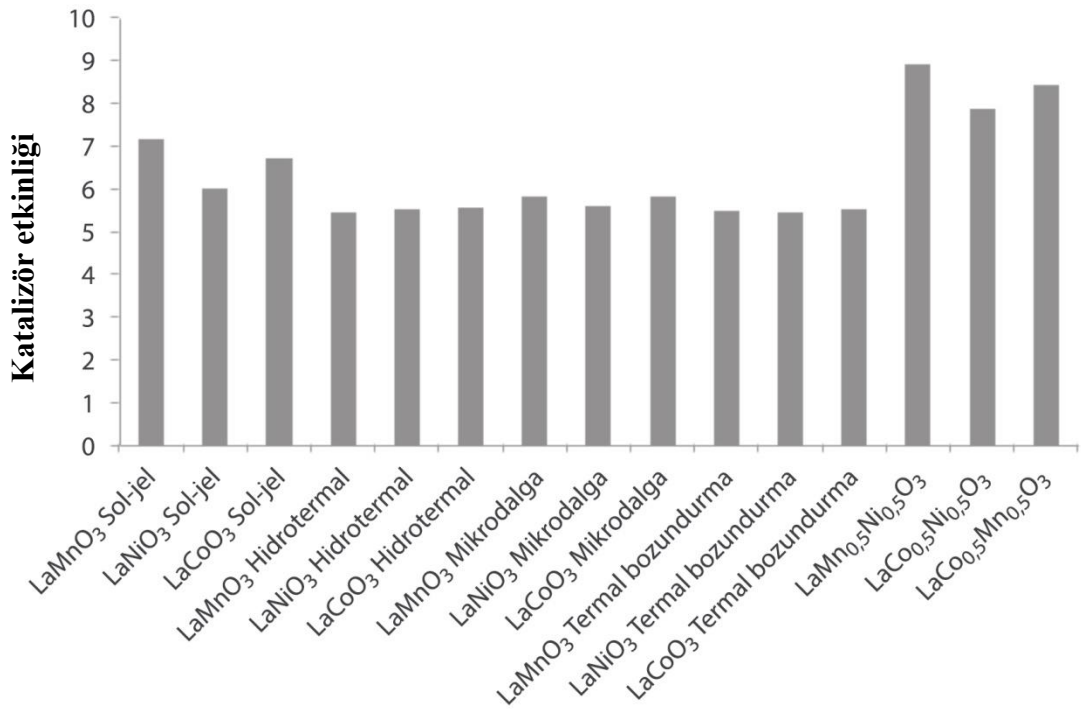
Şekil 9.41. Hurma çekirdeği için perovskit tipi katalizörlerin etkinliklerinin karşılaştırılması.



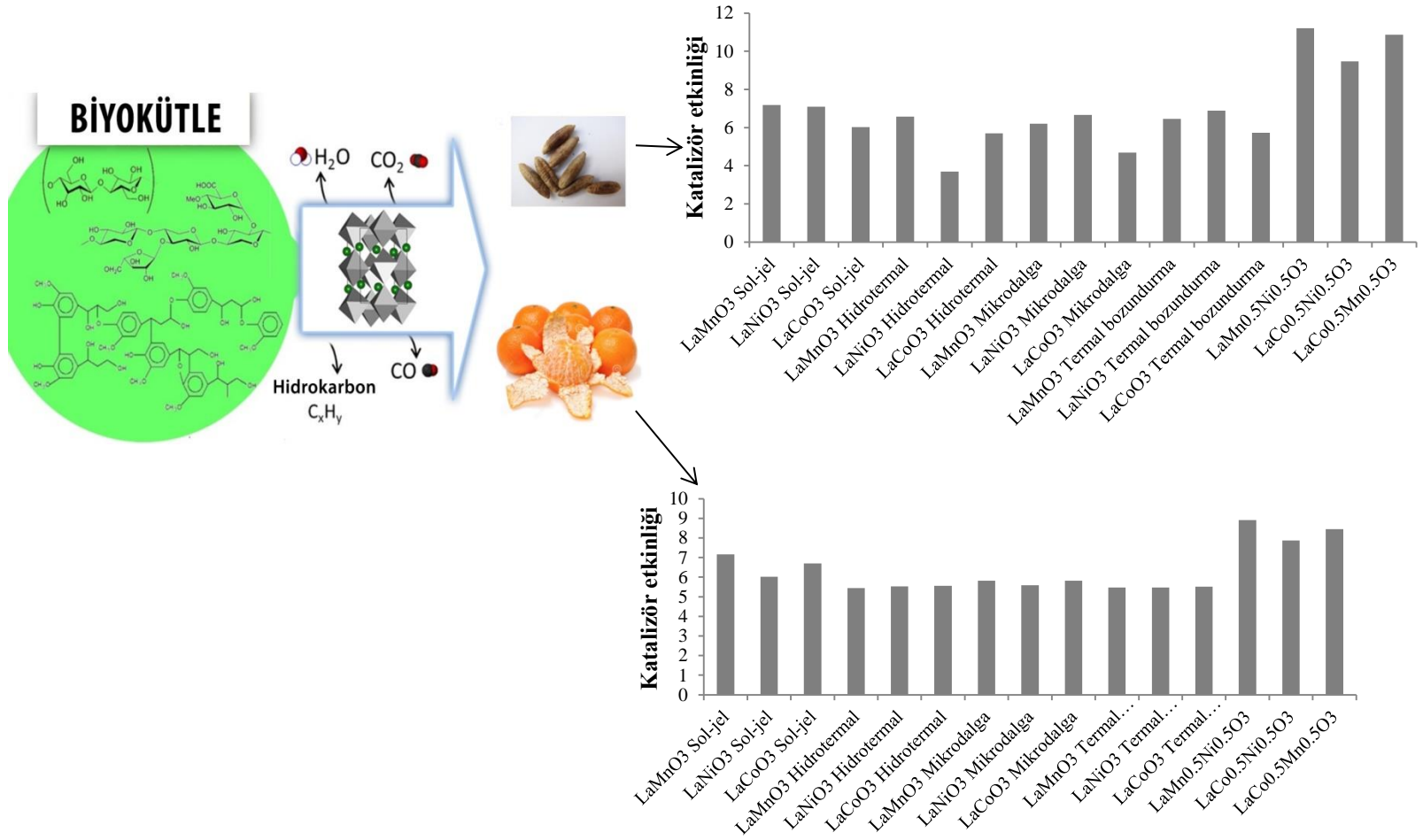
Şekil 9.42. Hurma çekirdeği için Perovskit/SBA-15 katalizörlerin etkinliklerinin karşılaştırılması.



Şekil 9.43. Mandalina kabuğu için perovskit tipi katalizörlerin etkinliklerinin karşılaştırılması.



Şekil 9.44. Mandalina kabuğu için Perovskit/SBA-15 katalizörlerin etkinliklerinin karşılaştırılması



Şekil 9.45. Perovskit tipi katalizörlerin hurma çekirdeği ve mandalina kabuğunun pirolizindeki etkinliklerinin grafiksel gösterimi.

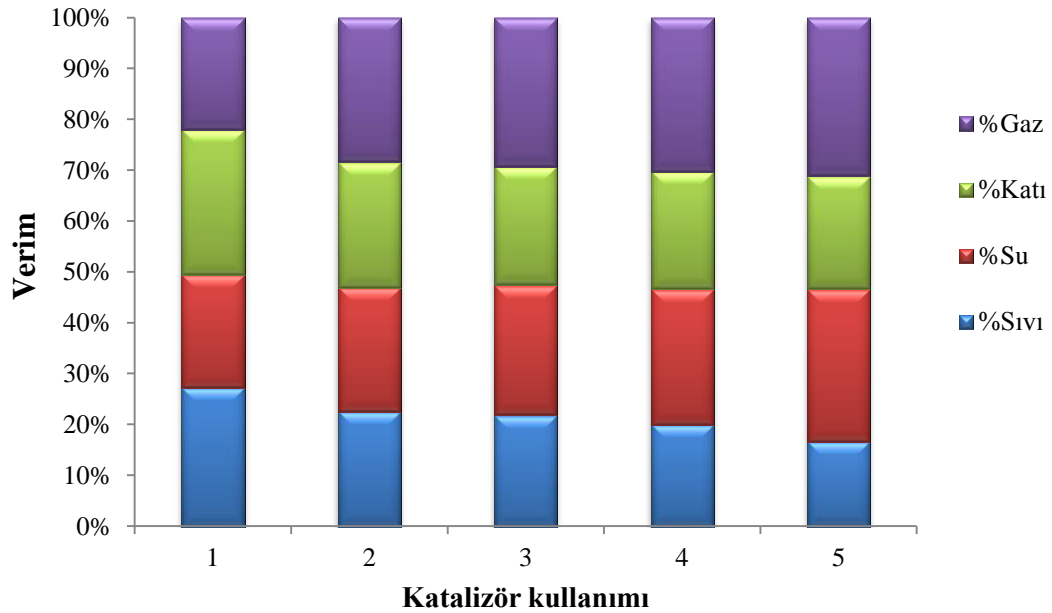
9.3.3. Katalizörün Yeniden Kullanılabilirliği

Yeniden kullanılabilirlik heterojen bir katalizör için önemli bir özelliktir (Song, vd., 2017). Hazırlanan katalizörlerin tekrar kullanılabilirliğinin hurma çekirdeği piroliz ürün dağılımına etkisini incelemek amacıyla belirlenen katalizörler literatürde gerçekleştirilen tekrar kullanılabilirlik deneylerinin optimum sayısı olarak beş defa kullanılmıştır (Karagöz vd., 2016; Karnjanakom, vd., 2017). Deneyler katalitik pirolizde elde edilmiş olan sıvı ürün verimine göre en etkin katalizörlerden olan LaMnO_3 ve %30 $\text{LaMnO}_3/\text{SBA-15}$ ile $100 \text{ cm}^3/\text{dk}$ azot akış hızında, $100 \text{ }^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızında, 15 dakika bekleme süresinde ve 520°C piroliz sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

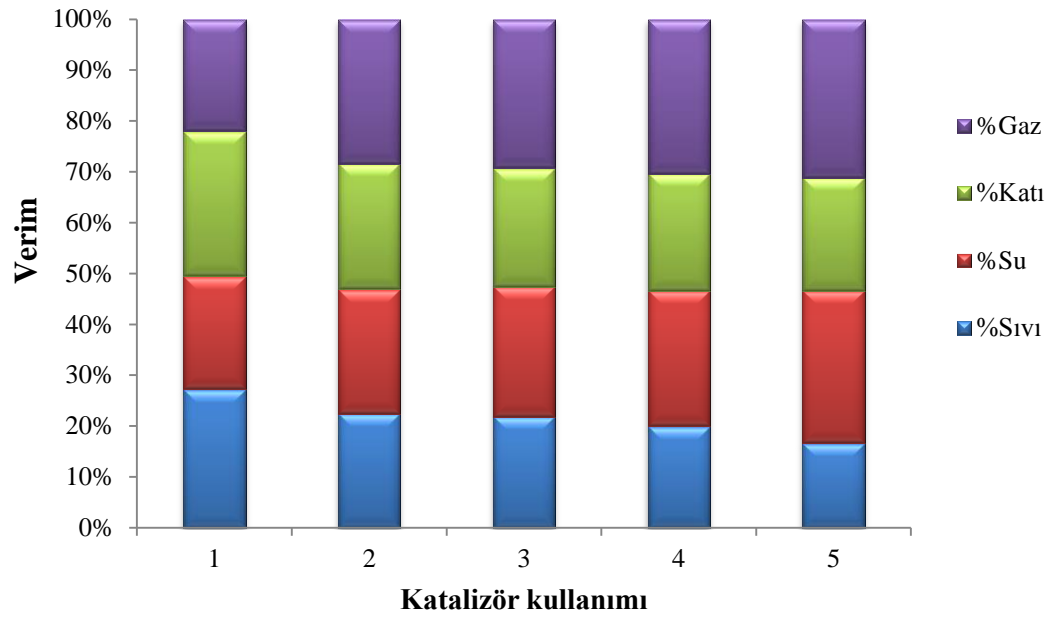
Piroliz deneylerinden elde edilen sonuçlar Çizelge 9.7’de ve ürün dağılımı Şekil 8.46-47’de verilmiştir. Yapılan deneyler sonucu daha önce LaMnO_3 katalizörünün pirolizde kullanımıyla %23,44 sıvı, %37,75 su, %27,31 katı ve %11,48 gaz ürün elde edilirken, aynı katalizörün hammaddeden fiziksel olarak ayrı kullanımıyla ilk kullanımda %27,28 sıvı, %22,22 su, %28,53 katı ve %21,96 gaz ürün açığa çıkmıştır. Katalizörün fiziksel olarak karıştırılmayıp reaktöre ayrı yüklenmesiyle sıvı ve gaz ürün verimleri artarken, su ve katı ürün verimleri azalmıştır. Bu durum piroliz sırasında açığa çıkan buharların katalizör üzerinden geçmesiyle daha etkili parçalanma ve uçucu eldesinin gerçekleşmesi ile açıklanabilir. Aynı katalizörün ikinci kullanımında LaMnO_3 ’in daha önce fiziksel olarak karıştırılıp kullanılmasıyla elde edilen sıvı ürüne çok yakın değerler elde edilmiştir. İlk kullanıma göre ikinci kullanımda sıvı ve katı ürün azalırken, su ve gaz ürün verimi artmıştır. Katalizörün üçüncü, dördüncü ve beşinci kullanımında da sıvı, su ve katı ürün verimleri azalırken, gaz ürün veriminde artış gözlenmiştir. Sutton ve arkadaşlarının 2001 yılında yayınladıkları derleme makalede, nikel içeren bir takım katalizörlerin biyokütlenin gazlaştırılmasında etkili oldukları ve bu amaçla etkin bir şekilde kullanıldıklarını belirtmiştir (Yaman, 2004). Karnjanakom ve arkadaşları 2017 yılında yaptıkları bir çalışmada sentezledikleri $\text{Mg}/\text{Al-MCM-41}$ katalizörünün yeniden kullanılabilirliğini araştırmış ve toplam hidrokarbon miktarındaki azalmayı reaksiyon sırasında katalizörün aktifliğini kaybetmesine sebep olan katalizörün aktif yüzeyindeki kok birikimi miktarı ile ilişkilendirmiştir (Karnjanakom, vd., 2017). Aynı durum literatürde farklı araştırmacılar tarafından da kabul edilmiştir (Karagöz, vd., 2016).

Çizelge 9.7.Yeniden kullanılabilirlik deneylerinden kullanılan katalizörler ve yeniden kullanımlarında elde edilen ürün dağılımları.

Katalizör Kullanım	LaMnO ₃				%30 LaMnO ₃ /SBA-15			
	Sıvı (%)	Su (%)	Katı (%)	Gaz (%)	Sıvı (%)	Su (%)	Katı (%)	Gaz (%)
1	27,28	22,22	28,53	21,96	29,60	23,22	24,24	22,93
2	22,51	24,44	24,67	28,37	24,32	28,89	23,92	22,85
3	21,89	25,56	23,27	29,28	22,19	33,33	23,69	20,79
4	19,96	26,67	23,08	30,29	19,43	37,79	23,74	19,04
5	16,63	30,00	22,23	31,12	18,86	44,45	22,89	13,80



Şekil 9.46. Sol-jel yöntemiyle hazırlanmış LaMnO₃ katalizörünün hurma çekirdeğinin pirolizinde tekrar kullanılmasıyla elde edilen ürün dağılımı.



Şekil 9.47. %30 LaMnO₃/SBA-15 katalizörünün hurma çekirdeğinin pirolizinde tekrar kullanılmasıyla elde edilen ürün dağılımı.

Tez çalışmaları kapsamında en etkin katalizörlerden biri olan %30 LaMnO₃/SBA-15 katalizörünün pirolizde yeniden kullanımı araştırılmıştır. Önceki katalitik piroliz çalışmalarında %30 LaMnO₃/SBA-15 katalizörünün pirolizde kullanımı sonucu %24,50 sıvı, %32,22 su, %28,47 katı ve %14,50 gaz ürün elde edilirken, aynı katalizörün hammaddeden ayrı kullanımıyla ilk kullanımda %29,60 sıvı, %23,22 su, %24,24 katı ve %22,93 gaz ürün açığa çıkmıştır. Katalizörün reaktöre biyokütleden ayrı olarak yüklenmesiyle sıvı ve gaz ürün verimleri artarken, su ve katı ürün verimleri azalma gözlenmiştir. %30 LaMnO₃/SBA-15 katalizörünün ikinci kullanımında daha önce fiziksel olarak karıştırılıp kullanılmasıyla elde edilen sıvı ürünün sıvı ve katı ürünlerinde çok yakın değerler elde edilmiştir. İlk kullanıma göre ikinci kullanımda sıvı, katı ve gaz ürünler azalırken, su verimi artmıştır. Katalizörün üçüncü, dördüncü ve beşinci kullanımında da sıvı, katı ve gaz ürün verimleri azalırken, su ürün veriminde artış gözlenmiştir. Pirolizde istenen ürün olan sıvı ürün verimindeki azalma, katalizörün aktifliğinin azaldığını göstermektedir. Katalizör yüzeyinde kok oluşumu ve organik bileşiklerin adsorplanması aktifliğin azalmasının temel nedenlerindedir (Song, vd., 2017).

9.3.4. Piroliz sıvı ürünlerin karakterizasyonu

9.3.4.1. Sıvı ürünün elementel analiz sonuçları

Hurma çekirdeği ve mandalina kabuğunun katalitik olmayan pirolizi ile elde edilen sıvı ürünlerin elementel analiz sonuçları ve hesaplanan ısıl değerleri Çizelge 9.8 - 9.12 'de verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre en yüksek ısıl değer hurma çekirdeği kullanılarak 27,30 MJ/kg olarak elde edilmiştir. Mandalina kabuğu piroliz sıvı ürünü karbon içeriği %60,06 iken, hurma çekirdeği ile %60,92'e yükselmiştir. Hurma çekirdeği piroliz sıvı ürünü oksijen içeriği ise %24,85 iken, mandalina kabuğu ile %26,81 olarak elde edilmiştir. Sıvı ürünün hidrojen içeriği hurma çekirdeği ile %7,75 olarak elde edilirken, H/C oranı 1,53 olarak bulunmuştur.

Hurma çekirdeğinin katalitik piroliz sıvı ürünleri elementel analiz sonuçları Çizelge 9.8-9.11'de verilmiştir. LaMnO₃ katalizörünün farklı yöntemlerle hazırlanıp katalitik pirolizde kullanılmasıyla elde edilen sıvı ürünlerin üst ısıl değerleri 27,79-29,92 MJ/kg aralığında hesaplanmış, hidrojen/karbon oranı 1,42-1,72 ve oksijen/karbon oranı ise 0,30-0,34 aralığında bulunmuştur. En yüksek H/C oranı 1,72 olarak ısıl bozundurma yöntemiyle, en düşük O/C ise 0,30 olarak sol-jel yöntemiyle elde edilmiştir. En yüksek C ve en düşük O içeriği sol-jel yöntemiyle hazırlanmış katalizörün kullanıldığı sıvı üründe elde edilirken, en düşük C ve en yüksek O içeriği hidrotermal yöntem ile hazırlanan katalizörün kullanıldığı sıvı üründe saptanmıştır. LaCoO₃ katalizörleri kullanılarak elde edilen piroliz sıvı ürünleri üst ısıl değerlerinin 27,76-25,19 MJ/kg, H/C oranının 1,41-1,47 ve O/C oranının ise 0,32-0,39 aralığında olduğu belirlenmiştir. Sol-jel yöntemiyle hazırlanan LaCoO₃ kullanılarak elde edilen sıvı ürünü en yüksek C ve en düşük O içeriğine sahip olduğu görülürken, en düşük C ve en yüksek O içeriği ısıl bozundurma yönteminde elde edilmiştir. En yüksek H/C oranı 1,47 olarak ısıl bozundurma yöntemiyle, en düşük O/C ise 0,32 olarak sol-jel yöntemiyle elde edilmiştir. LaNiO₃ katalizörleri kullanılarak elde edilen sıvı ürünlerin elementel analiz sonuçları incelendiğinde, H/C oranı 1,39-1,45 ve O/C oranı ise 0,34-0,39 olarak belirlenip üst ısıl değerleri 26,32-27,41 MJ/kg aralığında hesaplanmıştır. En yüksek H/C oranı 1,45 olarak ve en düşük O/C 0,34 olarak hidrotermal yöntem ile elde edilmiştir. Hurma çekirdeği katalitik sıvı ürünleri arasında en yüksek üst ısıl değerler sırasıyla LaMnO₃, LaNiO₃ ve LaCoO₃ katalizörleri ile elde edilmiştir.

Çizelge 9.8. Hurma çekirdeğinin katalizör kullanılmadan elde edilen ve farklı yöntemlerle hazırlanmış LaMnO_3 , farklı perovskit yüklemeleri yapılmış $\text{LaMnO}_3/\text{SBA-15}$ tipi katalizörleri kullanılarak elde edilen sıvı ürünlerin elementel analiz sonuçları, üst ısıl değerleri, molar gösterimleri.

	Katalitik olmayan	Sol-jel	Hidrotermal	Mikrodalga	Isıl bozundurma	% 10 $\text{LaMnO}_3/\text{SBA-15}$	% 30 $\text{LaMnO}_3/\text{SBA-15}$	% 50 $\text{LaMnO}_3/\text{SBA-15}$
C	60,92	64,51	62,29	64,13	63,49	70,04	73,26	69,18
H	7,75	8,92	8,89	7,70	9,20	9,38	9,92	8,86
N	6,48	0,10	0,18	0,30	0,25	0,02	0,06	0,09
O*	24,85	26,47	28,64	27,87	27,06	20,56	16,76	21,87
H/C	1,51	1,64	1,70	1,42	1,72	1,59	1,61	1,52
O/C	0,30	0,30	0,34	0,32	0,31	0,22	0,17	0,24
Molar gösterim	$\text{CH}_{1,52}\text{N}_{0,09}\text{O}_{0,30}$	$\text{CH}_{1,65}\text{N}_{0,01}\text{O}_{0,30}$	$\text{CH}_{1,71}\text{N}_{0,02}\text{O}_{0,34}$	$\text{CH}_{1,44}\text{N}_{0,01}\text{O}_{0,32}$	$\text{CH}_{1,74}\text{N}_{0,01}\text{O}_{0,32}$	$\text{CH}_{1,60}\text{N}_{0,01}\text{O}_{0,22}$	$\text{CH}_{1,62}\text{N}_{0,01}\text{O}_{0,17}$	$\text{CH}_{1,53}\text{N}_{0,01}\text{O}_{0,23}$
ÜİD (MJ/kg)	27,31	29,92	28,73	27,79	29,87	33,52	36,07	32,24

*Farktan hesaplanmıştır.

Çizelge 9.9. Hurma çekirdeğinin katalizör kullanılmadan elde edilen ve farklı yöntemlerle hazırlanmış LaCoO₃, farklı perovskit yüklemeleri yapılmış LaCoO₃/SBA-15 tipi katalizörleri kullanılarak elde edilen sıvı ürünlerin elementel analiz sonuçları, üst ısıl değerleri, molar gösterimleri.

	Katalitik olmayan	Sol-jel	Hidrotermal	Mikrodalga	Isıl bozundurma	% 10 LaCoO ₃ /SBA-15	% 30 LaCoO ₃ /SBA-15	% 50 LaCoO ₃ /SBA-15
C	60,92	63,80	60,51	61,42	60,38	69,16	71,79	69,07
H	7,75	7,74	7,20	7,39	7,44	9,04	9,26	9,19
N	6,48	0,80	0,89	1,49	0,91	0,15	0,23	0,27
O*	24,85	27,66	31,40	29,7	31,27	21,65	18,72	21,47
H/C	1,51	1,44	1,41	1,43	1,47	1,56	1,54	1,58
O/C	0,30	0,32	0,39	0,36	0,39	0,23	0,20	0,23
Molar gösterim	CH _{1,52} N _{0,09} O _{0,30}	CH _{1,46} N _{0,01} O _{0,32}	CH _{1,42} N _{0,01} O _{0,39}	CH _{1,44} N _{0,02} O _{0,36}	CH _{1,47} N _{0,01} O _{0,38}	CH _{1,56} N _{0,02} O _{0,23}	CH _{1,54} N _{0,01} O _{0,19}	CH _{1,59} N _{0,01} O _{0,23}
ÜID (MJ/kg)	27,31	27,76	25,19	26,09	25,52	32,53	34,27	32,75

*Farktan hesaplanmıştır.

Çizelge 9.10. Hurma çekirdeğinin katalizör kullanılmadan elde edilen ve farklı yöntemlerle hazırlanmış LaNiO₃, farklı perovskit yüklemeleri yapılmış LaNiO₃/SBA-15 tipi katalizörleri kullanılarak elde edilen sıvı ürünlerin elementel analiz sonuçları, üst ısıl değerleri, molar gösterimleri.

	Katalitik olmayan	Sol-jel	Hidrotermal	Mikrodalga	Isıl bozundurma	% 10 LaNiO ₃ /SBA-15	% 30 LaNiO ₃ /SBA-15	% 50 LaNiO ₃ /SBA-15
C	60,92	62,1	63,31	60,59	62,39	69,04	72,17	69,96
H	7,75	7,46	7,73	7,09	7,41	9,03	9,21	8,98
N	6,48	0,18	0,32	0,60	0,35	0,17	0,20	0,21
O*	24,85	30,26	28,64	31,72	29,85	21,76	18,42	20,85
H/C	1,51	1,43	1,45	1,39	1,41	1,56	1,52	1,53
O/C	0,30	0,37	0,34	0,39	0,36	0,24	0,19	0,22
Molar gösterim	CH _{1,52} N _{0,09} O _{0,30}	CH _{1,44} N _{0,01} O _{0,36}	CH _{1,46} N _{0,01} O _{0,33}	CH _{1,40} N _{0,01} O _{0,39}	CH _{1,42} N _{0,01} O _{0,35}	CH _{1,57} N _{0,01} O _{0,23}	CH _{1,53} N _{0,01} O _{0,19}	CH _{1,54} N _{0,01} O _{0,22}
ÜİD (MJ/kg)	27,31	26,32	27,41	25,01	26,41	32,46	34,38	32,86

*Farktan hesaplanmıştır.

Çizelge 9.11. Hurma çekirdeğinin katalizör kullanılmadan elde edilen ve farklı bileşimlerde hazırlanmış sinerjik etki araştırılan Perovskit ve Perovskit/SBA-15 tipi katalizörleri kullanılarak elde edilen sıvı ürünlerin elementel analiz sonuçları, üst ısı değerleri, molar gösterimleri.

	Katalitik olmayan	LaCo _{0,5} Mn _{0,5} O ₃	LaCo _{0,5} Ni _{0,5} O ₃	LaMn _{0,5} Ni _{0,5} O ₃	% 30 LaCo _{0,5} Mn _{0,5} O ₃ /SBA-15	% 30 LaCo _{0,5} Ni _{0,5} O ₃ /SBA-15	% 30 LaMn _{0,5} Ni _{0,5} O ₃ /SBA-15
C	60,92	65,99	64,48	67,24	68,37	67,17	71,64
H	7,75	9,03	8,80	7,76	9,02	9,59	9,67
N	6,48	0,14	0,32	0,11	0,99	1,09	1,20
O*	24,85	24,84	26,40	24,89	21,60	22,14	17,47
H/C	1,51	1,63	1,62	1,37	1,75	1,70	1,61
O/C	0,30	0,28	0,31	0,28	0,24	0,25	0,18
Molar gösterim	CH _{1,52} N _{0,09} O _{0,30}	CH _{1,65} N _{0,01} O _{0,30}	CH _{1,71} N _{0,01} O _{0,34}	CH _{1,44} N _{0,01} O _{0,32}	CH _{1,73} N _{0,01} O _{0,32}	CH _{1,10} N _{0,01} O _{0,27}	CH _{1,16} N _{0,01} O _{0,22}
ÜİD (MJ/kg)	27,31	30,87	29,75	29,46	32,25	32,57	35,03

*Farktan hesaplanmıştır.

Mandalina kabuğunun katalitik pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin elementel analiz sonuçları Çizelge 9.12-9.15’de verilmiştir. LaMnO_3 katalizörlerinin kullanılmasıyla elde edilen sıvı ürünlerin üst ısıl değerleri 29,08-30,31 MJ/kg aralığında hesaplanmış, hidrojen/karbon oranı 1,44-1,52 ve oksijen/karbon oranı ise 0,27-0,30 aralığında belirlenmiştir. En yüksek C içeriği sol-jel yöntemiyle hazırlanmış katalizörde elde edilirken, en düşük C ve en yüksek O içeriği ısıl bozundurma yöntemi ile hazırlanmış katalizörde saptanmıştır. En yüksek H/C oranı 1,52 olarak hidrotermal yöntem ile, en düşük O/C ise 0,27 olarak sol-jel ve hidrotermal yöntemleriyle elde edilmiştir. LaCoO_3 katalizörleri kullanılarak elde edilen piroliz sıvı ürünlerinin üst ısıl değerleri 26,60-28,50 MJ/kg, hidrojen/karbon oranı 1,54-1,66 ve oksijen/karbon oranı ise 0,34-0,37 aralığındadır. Sol-jel yöntemiyle hazırlanan LaCoO_3 kullanılarak elde edilen sıvı ürünü en yüksek C içeriğine sahip olduğu görülürken, en düşük C içeriği mikrodalga yönteminde elde edilmiştir. En yüksek H/C oranı 1,66 olarak hidrotermal ve ısıl bozundurma yöntemleriyle, en düşük O/C ise 0,34 olarak sol-jel ve hidrotermal yöntemleriyle elde edilmiştir. LaNiO_3 katalizörleri kullanılarak elde edilen sıvı ürünlerin elementel analiz sonuçları incelendiğinde, hidrojen/karbon oranı 1,44-1,53 ve oksijen/karbon oranı ise 0,32-0,35 aralığında olup Dulong Formülü ile yapılan hesaplamada üst ısıl değerleri 26,90-28,11 MJ/kg aralığında hesaplanmıştır. En yüksek H/C oranı 1,53 olarak ısıl bozundurma yöntemiyle, en düşük O/C ise 0,32 olarak sol-jel yöntemiyle elde edilmiştir. Mandalina kabuğu katalitik sıvı ürünleri arasında en yüksek üst ısıl değerler sırasıyla LaMnO_3 , LaNiO_3 ve LaCoO_3 katalizörleri ile elde edilmiştir. Perovskitin SBA-15 yüklenmesiyle sentezlenen bütün katalizörler hem hurma çekirdeği hem de mandalina kabuğu için C içeriğini arttırmış olup, O içeriğini azaltmıştır. Üst ısıl değerlerinde artış gözlenmiştir. Sıvı ürünlerin C içeriği ve üst ısıl değerleri ağırlıkça yükleme oranı %10’dan %30’a çıktığında artmış; %50’de ise düşüş gözlenmiştir. Perovskitin SBA-15’e yüklenmesiyle genel olarak H/C artmış; O/C değerleri ise azalmıştır.

Çizelge 9.12. Mandalina kabuğunun katalizör kullanılmadan elde edilen ve farklı yöntemlerle hazırlanmış LaMnO_3 , farklı perovskit yüklemeleri yapılmış $\text{LaMnO}_3/\text{SBA-15}$ tipi katalizörleri kullanılarak elde edilen sıvı ürünlerin elementel analiz sonuçları, üst ısıl değerleri, molar gösterimleri.

	Katalitik olmayan	Sol-jel	Hidrotermal	Mikrodalga	Isıl bozundurma	%10 $\text{LaMnO}_3/\text{SBA-15}$	%30 $\text{LaMnO}_3/\text{SBA-15}$	%50 $\text{LaMnO}_3/\text{SBA-15}$
C	60,06	66,73	66,25	65,86	64,67	70,13	72,26	68,19
H	7,60	8,05	8,46	8,31	8,19	9,11	9,48	9,60
N	5,53	0,77	1,42	1,15	1,57	1,66	1,00	1,49
O*	26,81	24,45	23,87	24,68	25,57	19,10	17,26	20,72
H/C	1,51	1,44	1,52	1,50	1,51	1,55	1,56	1,68
O/C	0,33	0,27	0,27	0,28	0,30	0,20	0,18	0,23
Molar gösterim	$\text{CH}_{1,51}\text{N}_{0,07}\text{O}_{0,33}$	$\text{CH}_{1,44}\text{N}_{0,01}\text{O}_{0,27}$	$\text{CH}_{1,52}\text{N}_{0,01}\text{O}_{0,27}$	$\text{CH}_{1,51}\text{N}_{0,01}\text{O}_{0,28}$	$\text{CH}_{1,52}\text{N}_{0,02}\text{O}_{0,29}$	$\text{CH}_{1,55}\text{N}_{0,02}\text{O}_{0,20}$	$\text{CH}_{1,57}\text{N}_{0,01}\text{O}_{0,17}$	$\text{CH}_{1,68}\text{N}_{0,01}\text{O}_{0,22}$
ÜİD (MJ/kg)	26,45	29,78	30,31	29,82	29,08	33,43	35,01	33,18

*Farktan hesaplanmıştır.

Çizelge 9.13. Mandalina kabuğunun katalizör kullanılmadan elde edilen ve farklı yöntemlerle hazırlanmış LaCoO₃, farklı perovskit yüklemeleri yapılmış LaCoO₃/SBA-15 tipi katalizörleri kullanılarak elde edilen sıvı ürünlerin elementel analiz sonuçları, üst ısı değerleri, molar gösterimleri.

	Katalitik olmayan	Sol-jel	Hidrotermal	Mikrodalga	Isıl bozundurma	% 10 LaCoO ₃ /SBA-15	% 30 LaCoO ₃ /SBA-15	% 50 LaCoO ₃ /SBA-15
C	60,06	62,27	62,14	61,01	61,08	67,46	70,09	63,12
H	7,60	8,12	8,66	7,90	8,53	8,62	8,97	8,56
N	5,53	1,57	1,36	0,95	1,41	0,96	1,13	1,03
O*	26,81	28,04	27,84	30,14	28,98	22,96	19,81	27,29
H/C	1,51	1,55	1,66	1,54	1,66	1,52	1,54	1,61
O/C	0,33	0,34	0,36	0,37	0,36	0,26	0,21	0,32
Molar gösterim	CH _{1,51} N _{0,07} O _{0,33}	CH _{1,56} N _{0,02} O _{0,33}	CH _{1,67} N _{0,01} O _{0,33}	CH _{1,55} N _{0,01} O _{0,37}	CH _{1,67} N _{0,01} O _{0,35}	CH _{1,53} N _{0,01} O _{0,25}	CH _{1,53} N _{0,01} O _{0,21}	CH _{1,62} N _{0,01} O _{0,32}
ÜID (MJ/kg)	26,45	27,73	28,50	26,60	27,74	31,12	33,08	28,78

*Farktan hesaplanmıştır

Çizelge 9.14. Mandalina kabuğunun katalizör kullanılmadan elde edilen ve farklı yöntemlerle hazırlanmış LaNiO₃, farklı perovskit yüklemeleri yapılmış LaNiO₃/SBA-15 tipi katalizörleri kullanılarak elde edilen sıvı ürünlerin elementel analiz sonuçları, üst ısıl değerleri, molar gösterimleri.

	Katalitik olmayan	Sol-jel	Hidrotermal	Mikrodalga	Isıl bozundurma	% 10 LaNiO ₃ /SBA-15	% 30 LaNiO ₃ /SBA-15	% 50 LaNiO ₃ /SBA-15
C	60,06	63,51	62,72	62,42	62,61	66,74	70,13	64,99
H	7,60	7,98	7,59	7,63	8,05	8,49	8,97	7,80
N	5,53	1,42	0,83	0,97	1,19	1,41	1,13	1,04
O*	26,81	27,09	28,86	28,98	28,15	23,36	19,77	26,17
H/C	1,51	1,50	1,44	1,46	1,53	1,51	1,52	1,43
O/C	0,33	0,32	0,35	0,35	0,34	0,26	0,21	0,30
Molar gösterim	CH _{1,51} N _{0,07} O _{0,33}	CH _{1,50} N _{0,01} O _{0,32}	CH _{1,45} N _{0,01} O _{0,34}	CH _{1,46} N _{0,01} O _{0,34}	CH _{1,54} N _{0,01} O _{0,33}	CH _{1,52} N _{0,01} O _{0,26}	CH _{1,53} N _{0,01} O _{0,21}	CH _{1,44} N _{0,01} O _{0,30}
ÜİD (MJ/kg)	26,45	28,11	26,96	26,90	27,72	30,62	33,10	28,52

*Farktan hesaplanmıştır.

Çizelge 9.15. Mandalina kabuğunun katalizör kullanılmadan elde edilen ve farklı bileşimlerde hazırlanmış sinerjik etki araştırılan Perovskit ve Perovskit/SBA-15 tipi katalizörleri kullanılarak elde edilen sıvı ürünlerin elementel analiz sonuçları, üst ısıl değerleri, molar gösterimleri.

	Katalitik olmayan	LaCo _{0,5} Mn _{0,5} O ₃	LaCo _{0,5} Ni _{0,5} O ₃	LaMn _{0,5} Ni _{0,5} O ₃	% 30LaCo _{0,5} Mn _{0,5} O ₃ /SBA-15	% 30 LaCo _{0,5} Ni _{0,5} O ₃ /SBA-15	% 30 LaMn _{0,5} Ni _{0,5} O ₃ /SBA-15
C	60,06	66,42	65,46	66,91	69,99	67,392	70,50
H	7,60	7,48	7,48	7,40	7,12	7,10	6,11
N	5,53	1,21	1,01	1,49	0,46	0,09	0,03
O*	26,81	24,89	26,05	24,2	22,43	25,41	23,35
H/C	1,51	1,34	1,36	1,32	1,21	1,25	1,03
O/C	0,33	0,30	0,31	0,30	0,24	0,28	0,25
Molar gösterim	CH _{1,52} N _{0,09} O _{0,30}	CH _{1,65} N _{0,01} O _{0,30}	CH _{1,71} N _{0,01} O _{0,34}	CH _{1,40} N _{0,01} O _{0,32}	CH _{1,73} N _{0,01} O _{0,32}	CH _{1,10} N _{0,01} O _{0,26}	CH _{1,16} N _{0,01} O _{0,22}
ÜİD (MJ/kg)	26,44	28,77	28,23	28,94	29,90	28,46	28,45

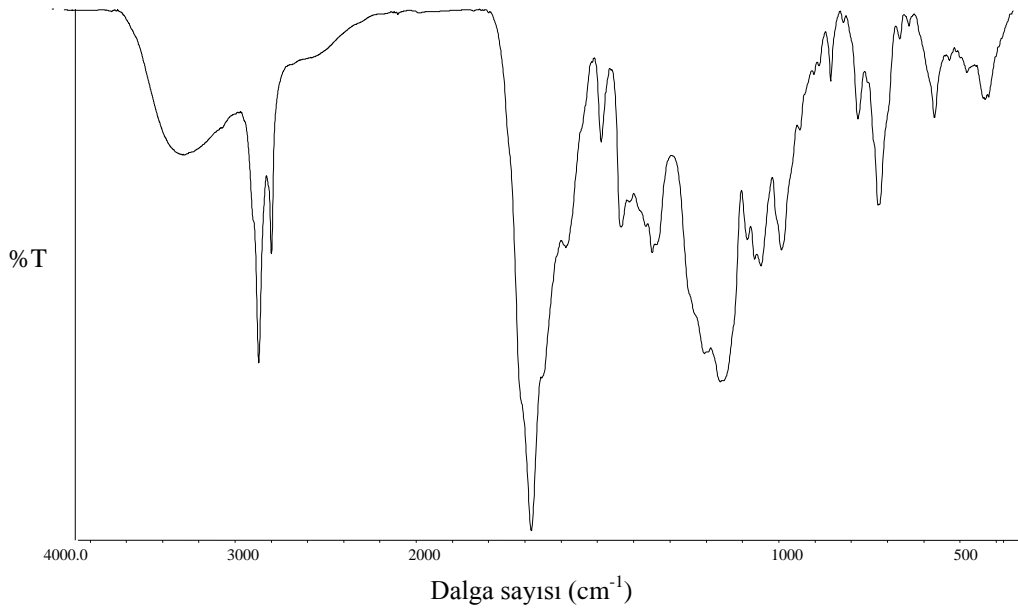
*Farktan hesaplanmıştır.

Perovskit/SBA-15 tipi katalizörlerin sinerjik etki araştırılan bileşimlerinde karbon içeriği %67,40-70,50 arasında elde edilmiştir (Çizelge 9.8-9.15). Perovskitin SBA-15'e yüklenmesiyle sinerjik etki araştırılan katalizörlerin karbon içeriğini arttırdığı ve Oksijen değerini azalttığı saptanmıştır. Hurma çekirdeğinin katalitik piroliz sıvı ürünlerinde kullanılan tüm katalizörlerin H içeriğini arttırdığı görülmüştür. Hurma çekirdeğinin katalitik piroliz sıvı ürünlerinin H/C oranı Perovskit sinerjik etki katalizörleri kullanıldığında 1,37-1,63 ve O/C oranı ise 0,28-0,31 aralığında bulunmuştur. En yüksek H/C oranı 1,63 olarak ve en düşük O/C 0,30 olarak $\text{LaCo}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ katalizörüyle elde edilmiştir. Perovskit/SBA-15 sinerjik etki katalizörleri kullanıldığında sıvı ürünlerinin hidrojen/karbon oranı 1,61-1,75 ve oksijen/karbon oranı ise 0,28-0,41 aralığında bulunmuştur. En yüksek H/C oranı 1,75 olarak %30 $\text{LaCo}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ /SBA-15 katalizörüyle ve en düşük O/C ise 0,28 olarak %30 $\text{LaMn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3$ /SBA-15 katalizörüyle elde edilmiştir.

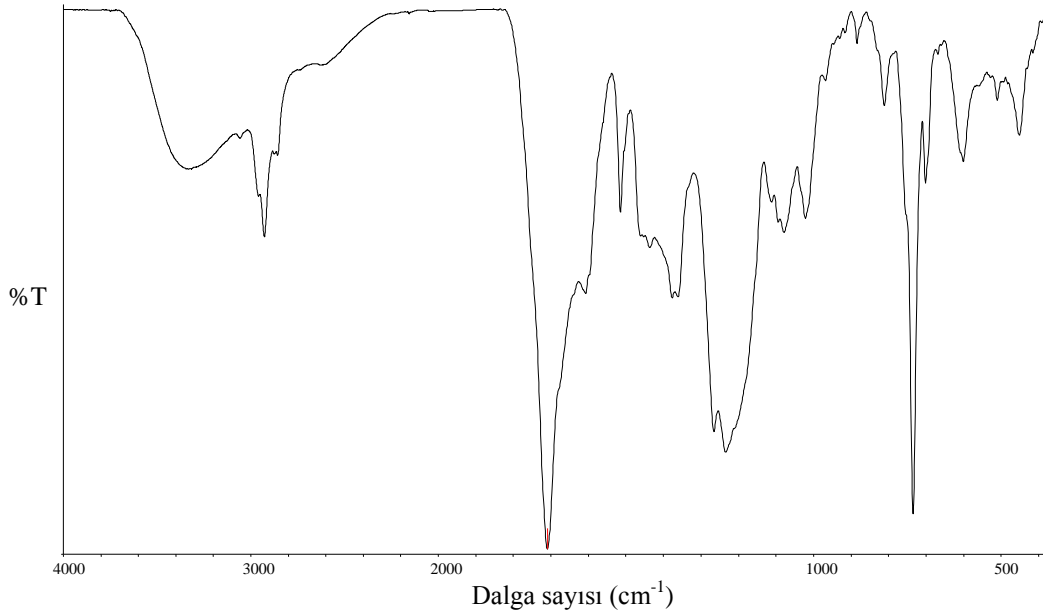
Mandalina kabuğunun katalitik piroliz sıvı ürünlerinin hidrojen/karbon oranı en yüksek H/C oranı 1,25 olarak %30 $\text{LaCo}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3$ /SBA-15 katalizörüyle ve en düşük O/C ise 0,24 olarak %30 $\text{LaCo}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3$ /SBA-15 katalizörüyle elde edilmiştir. Perovskit sinerjik etki katalizörleri kullanıldığında H/C oranı 1,32-1,36 ve oksijen/karbon oranı ise 0,30-0,31 aralığında bulunmuştur. En yüksek H/C oranı 1,36 $\text{LaCo}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3$ katalizörüyle ve en düşük O/C 0,30 $\text{LaMn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3$ katalizörüyle elde edilmiştir. Perovskit/SBA-15 sinerjik etki katalizörleri kullanıldığında sıvı ürünlerinin H/C oranı 1,03-1,25 ve O/C oranı ise 0,24-0,28 aralığında bulunmuştur. En yüksek H/C oranı 1,25 olarak %30 $\text{LaCo}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3$ /SBA-15 katalizörüyle ve en düşük O/C ise 0,24 olarak %30 $\text{LaCo}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3$ /SBA-15 katalizörüyle elde edilmiştir.

9.3.4.2. Sıvı ürünün FT-IR sonuçları

Katalitik olmayan ve katalitik piroliz sıvılarının fonksiyonel gruplarının belirlenmesi için FT-IR analizleri yapıp sonuçları Şekil 9.48-9.65’de verilmiştir. Sırasıyla Şekil 9.48 ve 9.49’da verilen hurma çekirdeği ve mandalina kabuğunun katalitik olmayan piroliz sıvı ürün spektrumlarında $3309-3295\text{ cm}^{-1}$ ’de görülen geniş ve yaygın -OH pikleri alkol, fenol veya karboksilik asitlerin varlığını; $2922-2853\text{ cm}^{-1}$ ’de görülen pik ise asimetric ve simetric C-H titreşimleri alifatik yapıların varlığını göstermektedir. $1743-1740\text{ cm}^{-1}$ civarında görülen pikler karbonil gruplarını temsil ederken, $1634-1615\text{ cm}^{-1}$ arasındaki aromatik yapılarda bulunan olefinik C=C titreşimleri hammaddede görüldüğü halde piroliz ürünlerinde görülmemiştir. $1480-1420\text{ cm}^{-1}$ arasında görülen C-H bükülme bandı sadece hurma çekirdeği piroliz sıvısında görülmüş olup mandalina kabuğu pirolizi ile elde edilen sıvı üründe alifatik yapılar görülmemiştir. $1029-1016\text{ cm}^{-1}$ civarında gözlenen pikler ise C-O titreşimlerinden kaynaklanmaktadır ve sadece mandalina kabuğu piroliz ürününde görülmüştür. 918 ve 717 cm^{-1} aralığında aromatik C-H yapısını gösteren pikler gözlenmiştir.



Şekil 9.48. Hurma çekirdeği piroliz sıvı ürünü FT-IR spektrumu.

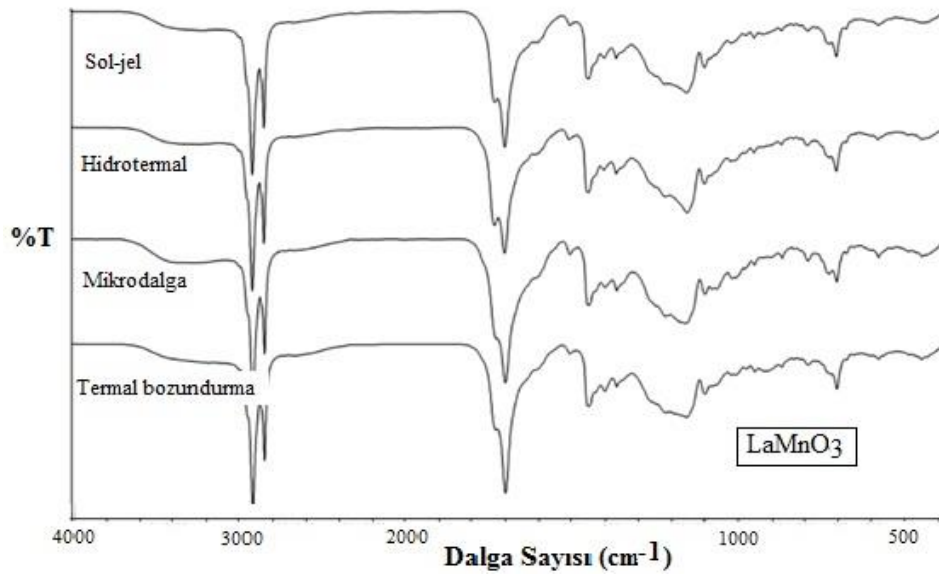


Şekil 9.49. Mandalina kabuğu piroliz sıvı ürünü FT-IR spektrumu.

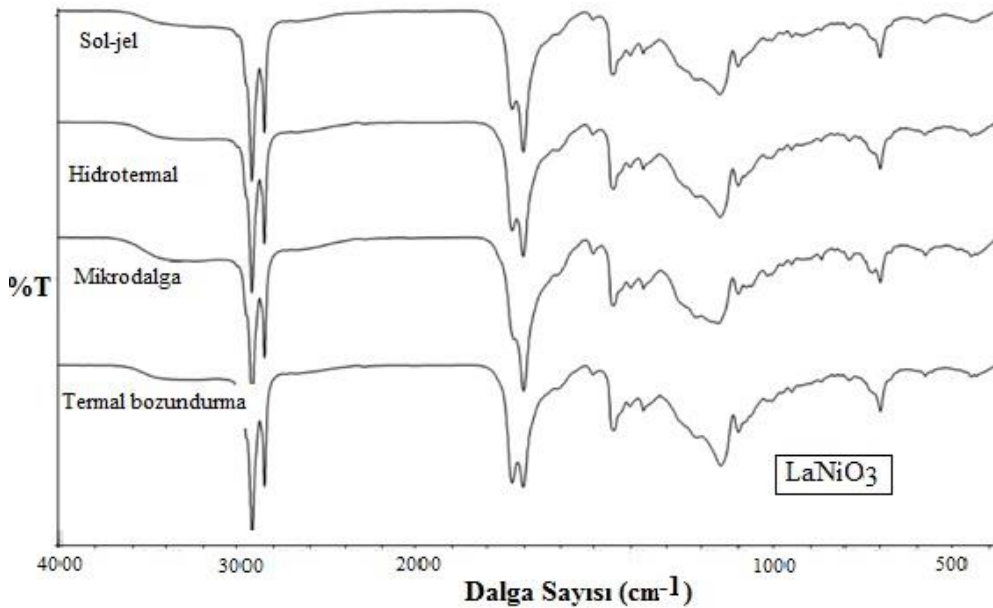
Hurma çekirdeğinin katalitik pirolizinden elde edilen bütün sıvı ürün spektrumları (Şekil 9.50.-9.53.) birbirine oldukça benzerlik göstermiştir. Farklı metal ve farklı sentez yönteminin spektrum üzerinde etkisi sadece pik şiddetleri üzerinde olmuştur. Hurma çekirdeği katalitik pirolizinde kullanılan bütün katalizörler, alkol, fenol veya karboksilik asitlerin varlığını simgeleyen ve $3309-3295\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen geniş ve yaygın -OH piklerini oldukça azaltmıştır. Spektrumlarda $2922-2853\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen pik ise asimetric ve simetric C-H titreşimleri alifatik yapıların varlığını göstermektedir. $1743-1740\text{ cm}^{-1}$ civarında görülen pikler karbonil gruplarını temsil ederken, $1634-1615\text{ cm}^{-1}$ arasındaki aromatik yapılarda bulunan olefinik C=C titreşimleri hammaddede görüldüğü halde katalitik piroliz ürünlerinde görülmemiştir. $1480-1420\text{ cm}^{-1}$ arasında görülen C-H bükülme bandı bütün katalitik piroliz sıvılarında görülmüş olup alifatik yapıları ifade etmektedir. $1060-1020\text{ cm}^{-1}$ civarında gözlenen pikler ise C-O titreşimlerinden kaynaklanmaktadır ve hiçbir piroliz ürününde görülmemiştir.

Hurma çekirdeğinin katalitik piroliz sıvı ürünlerinde, katalitik olmayan piroliz sıvı ürüne göre $1600-1580-1450\text{ cm}^{-1}$ civarında görülen ve aromatik yapıları temsil eden C=C gerilim bandı ve $1060-1020\text{ cm}^{-1}$ arasında alifatik eter/ Birincil veya ikincil alkolü

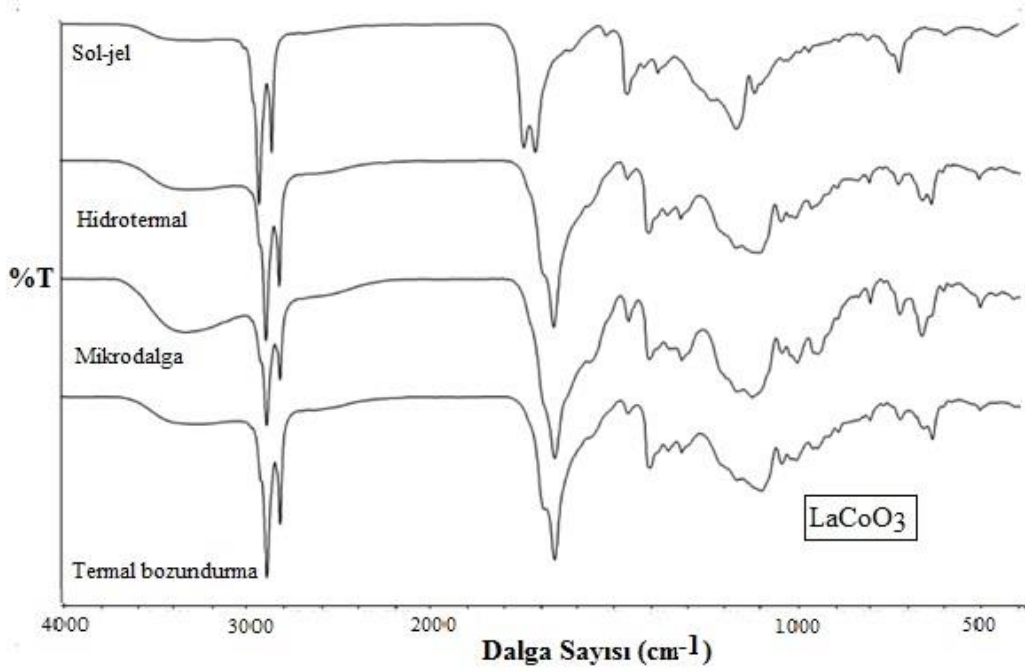
simgeleyen C-O-C gerilim bandı görülmemiştir. LaCoO_3 katalizörleri kullanılarak gerçekleştirilen hurma çekirdeğinin pirolizinde -OH piklerinin daha belirgin olduğu görülmüştür. Aynı durum mikrodalga yöntemde de geçerli olmuştur. Sol-jel yönteminde ise -OH pikleri en az belirgin durumdadır.



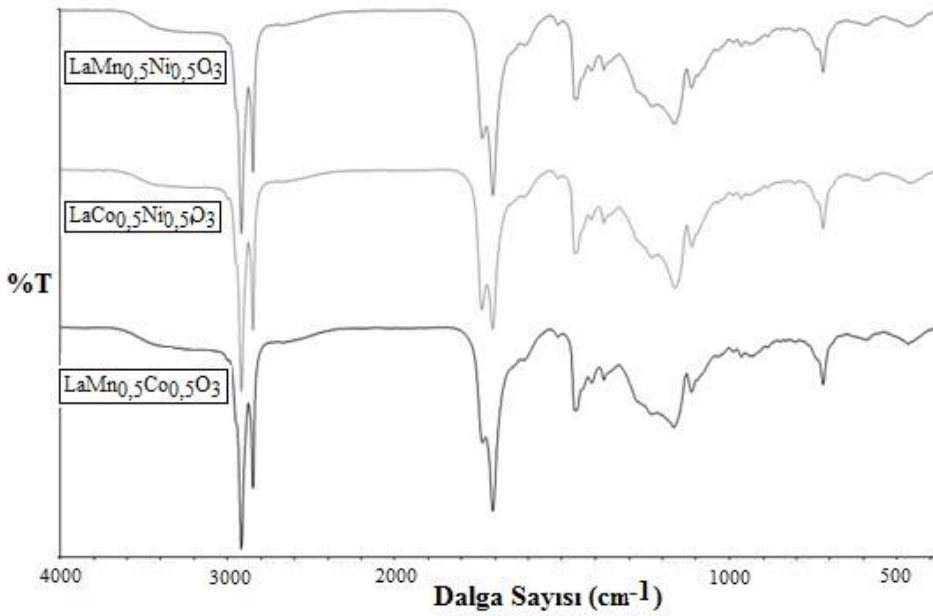
Şekil 9.50. LaMnO_3 katalizörü kullanılarak yapılan hurma çekirdeği piroliz sıvı ürünleri FT-IR spektrumları.



Şekil 9.51. LaNiO_3 katalizörü kullanılarak yapılan hurma çekirdeği piroliz sıvı ürünleri FT-IR spektrumları.



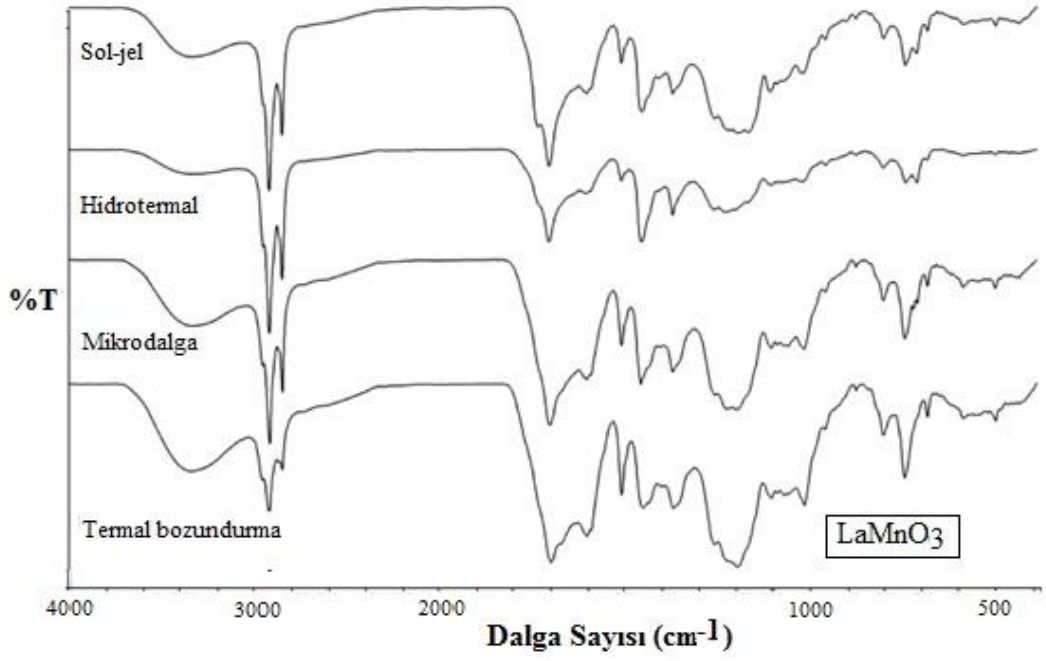
Şekil 9.52. LaCoO_3 katalizörü kullanılarak yapılan hurma çekirdeği piroliz sıvı ürünleri FT-IR spektrumları.



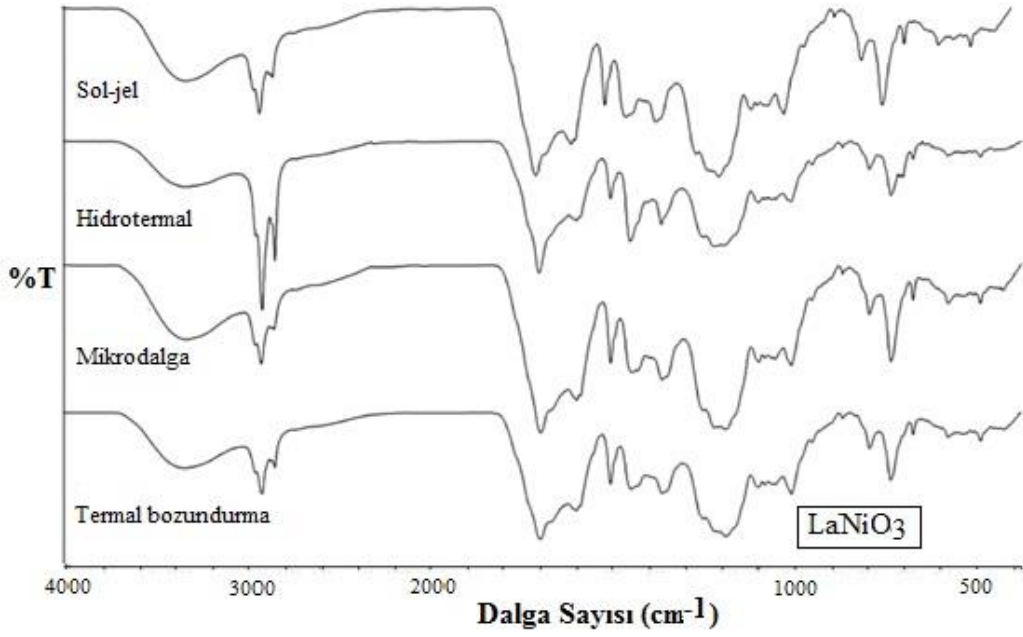
Şekil 9.53. Perovskit sinerjik etki katalizörleri kullanılarak yapılan hurma çekirdeği piroliz sıvı ürünleri FT-IR spektrumları.

Mandalina kabuğunun katalitik pirolizinden elde edilen sıvı ürün spektrumları (Şekil 9.54.-9.57.) pik şiddetleri kullanılan metale ve sentez yöntemine değişmekle beraber birbirlerine oldukça benzerdir. Mandalina kabuğunun katalitik pirolizinde kullanılan bütün katalizörler $3600-3300\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen geniş ve yaygın -OH piklerini bir miktar azaltmıştır. Katalitik olmayan pirolizde yer alan ve aromatik halkayı simgeleyen $3040-3000\text{ cm}^{-1}$ arasındaki C-H gerilmesi katalitik piroliz sıvı ürünlerinde görülmemiştir. Spektrumlarda $2950-2800\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen pik ise asimetric ve simetric C-H titreşimleri alifatik yapıların varlığını göstermektedir. $1770-1650\text{ cm}^{-1}$ civarında görülen pikler karbonil gruplarını temsil ederken, $1625-1590\text{ cm}^{-1}$ arasındaki aromatik yapılarda bulunan olefinik C=C titreşimleri hammaddede görüldüğü halde katalitik piroliz ürünlerinde görülmemiştir. $1600, 1580, 1450\text{ cm}^{-1}$ C=C gerilim bandı Aromatik yapıları ifade etmektedir. $1450-1375\text{ cm}^{-1}$ arasında ve 1465 cm^{-1} 'de görülen C-H bükülme bandı bütün katalitik piroliz sıvılarında görülmüş olup alifatik CH_3 ve CH_2 yapılarını ifade etmektedir. $1275-1200\text{ cm}^{-1}$ 'de C-O-C gerilim bandı ve $1200-1000\text{ cm}^{-1}$ 'de düzlem dışı C-H bükülme bandı bütün sıvı ürünlerde görülmüştür. Aromatik yapılar $1060-1020\text{ cm}^{-1}$ civarında gözlenen pikler ise C-O titreşimlerinden kaynaklanmaktadır ve katalitik piroliz ürünlerinde gözlenmiştir.

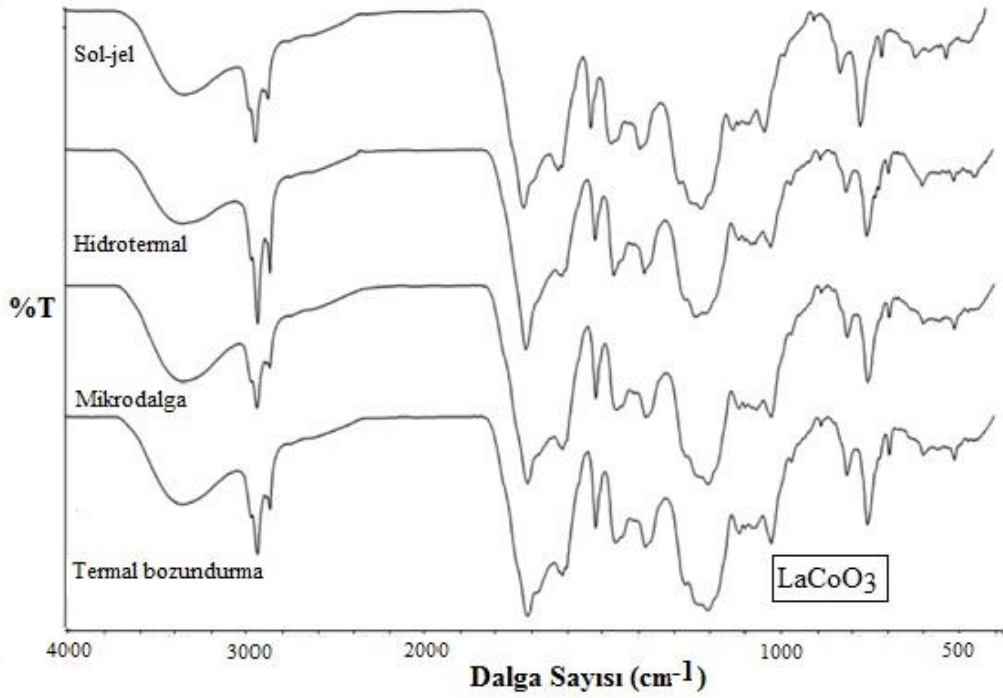
Mandalina kabuğu katalitik piroliz sıvı ürünlerinde, katalitik olmayan piroliz sıvı ürüne göre $1600-1580-1450\text{ cm}^{-1}$ civarında görülen ve aromatik yapıları temsil eden C=C gerilim bandı görülmemiştir. Buna göre, perovskit katalizörlerin kullanılmasıyla -OH pikleri azaltılmıştır. Mikrodalga ve ısı bozundurma yöntemleriyle sentezlenen katalizörler kullanılarak gerçekleştirilen mandalina kabuğunun pirolizinde -OH piklerinin diğer yöntemlere göre daha belirgin olduğu görülmüştür. Isıl bozundurma yöntemiyle sentezlenen katalizörler kullanılarak elde edilen sıvı ürünlerde alifatik yapıların varlığını gösteren asimetric ve simetric C-H titreşimlerinin şiddeti azalmıştır. Bu piklerin şiddetinin en yüksek olduğu katalizör LaMnO_3 olmuştur. Bütün katalizörler doymamış esterleri simgeleyen pikleri daha belirgin hale getirmiştir.



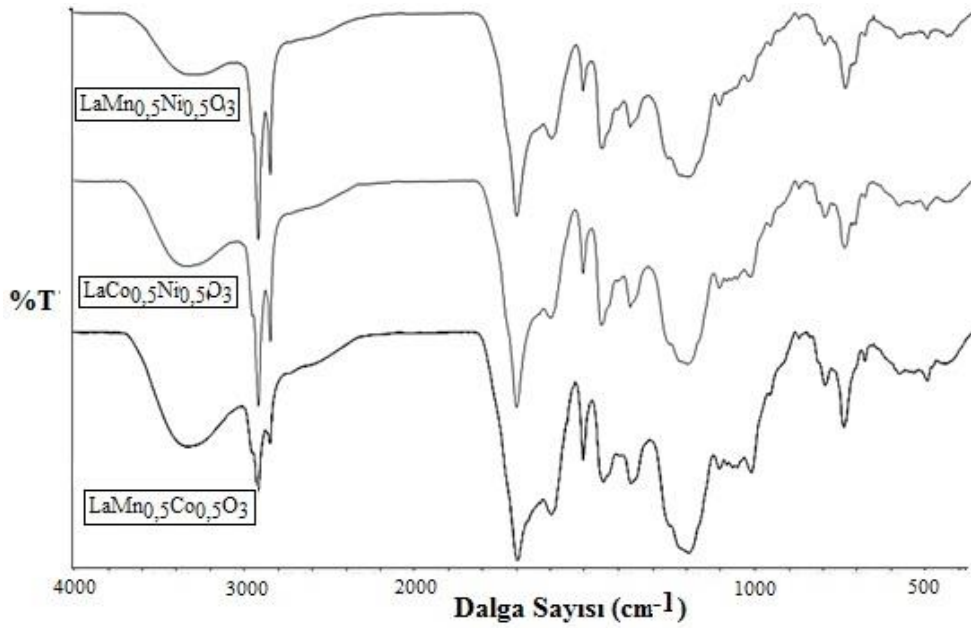
Şekil 9.54. LaMnO₃ katalizörü kullanılarak yapılan mandalina kabuğu piroliz sıvı ürünleri FT-IR spektrumları.



Şekil 9.55. LaNiO₃ katalizörü kullanılarak yapılan mandalina kabuğu piroliz sıvı ürünleri FT-IR spektrumları.



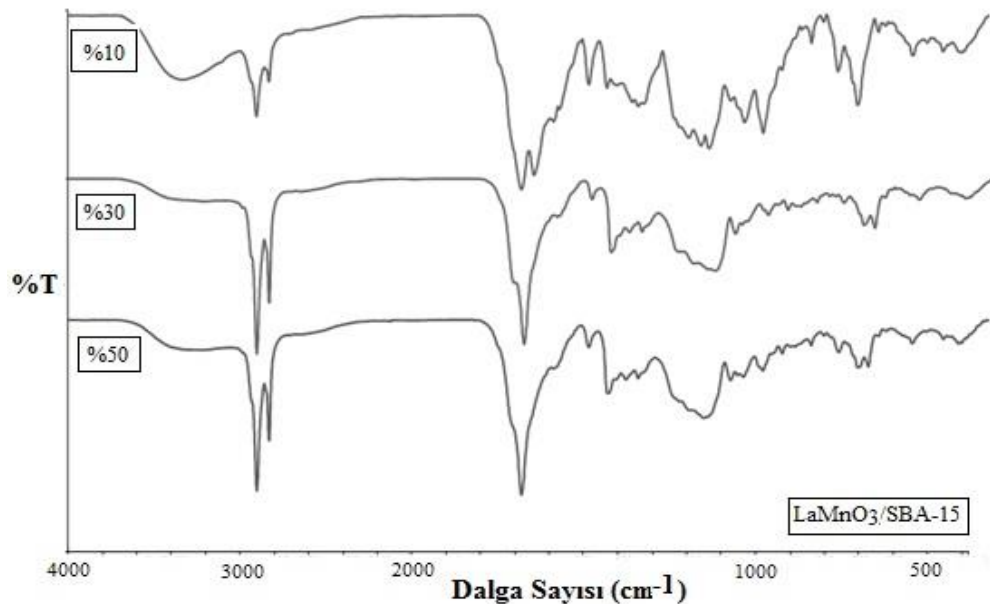
Şekil 9.56. LaCoO₃ katalizörü kullanılarak yapılan mandalina kabuğu piroliz sıvı ürünleri FT-IR spektrumları.



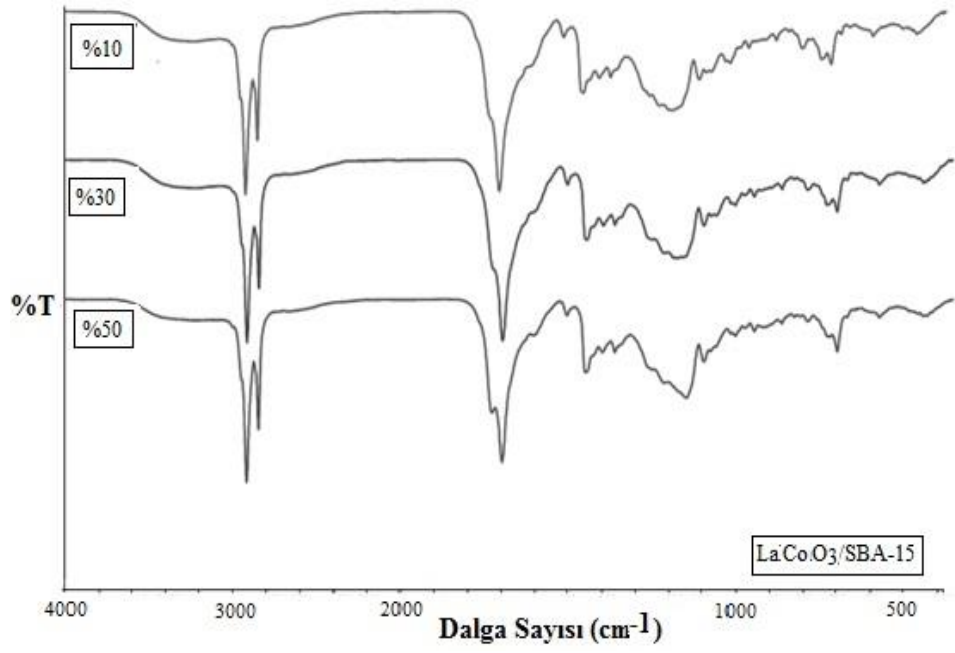
Şekil 9.57. Perovskit sinerjik etki katalizörleri kullanılarak yapılan mandalina kabuğu piroliz sıvı ürünleri FT-IR spektrumları.

Hurma çekirdeğinin Perovskit/SBA-15 kullanılarak elde edilen katalitik pirolizinden elde edilen sıvı ürün spektrumları Şekil 9.58.-9.61'de verilmektedir. Buna

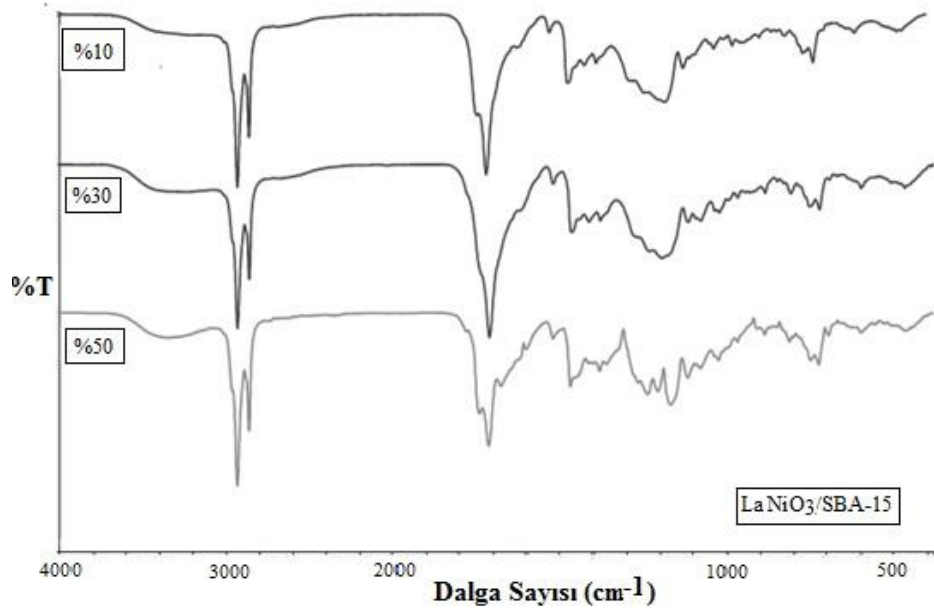
göre, bütün sıvı ürün spektrumları birbirine oldukça benzerlik göstermiştir. Farklı metal ve yükleme oranının spektrum üzerinde etkisi sadece pik şiddetleri üzerinde olmuştur. Hurma çekirdeği katalitik pirolizinde kullanılan bütün katalizörler $3309-3295\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen geniş ve yaygın -OH piklerini oldukça azaltmıştır. Aromatik halkayı simgeleyen $3040-3000\text{ cm}^{-1}$ arasındaki C-H gerilmesi görülmüştür. Spektrumlarda $2922-2853\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen pik ise asimetric ve simetric C-H titreşimleri alifatik yapıların varlığını göstermektedir. $1743-1740\text{ cm}^{-1}$ civarında görülen pikler karbonil gruplarını temsil ederken, $1634-1615\text{ cm}^{-1}$ arasındaki aromatik yapılarda bulunan olefinik C=C titreşimleri hammaddede görüldüğü halde katalitik piroliz ürünlerinde görülmemiştir. $1480-1420\text{ cm}^{-1}$ arasında görülen C-H bükülme bandı bütün katalitik piroliz sıvılarında görülmüş olup alifatik yapıları ifade etmektedir. $1060-1020\text{ cm}^{-1}$ civarında gözlenen pikler ise C-O titreşimlerinden kaynaklanmaktadır ve hiçbir piroliz ürününde görülmemiştir. Perovskit/SBA-15 katalizörleri kullanılarak gerçekleştirilen hurma çekirdeğinin piroliz sıvı ürünleri perovskit kullanılan sıvı ürün spektrumlarıyla karşılaştırıldığında yapılarda $1600, 1580, 1450\text{ cm}^{-1}$ civarında aromatik yapıları işaret eden C=C gerilim bandı ve $1060-1020\text{ cm}^{-1}$ civarında alifatik eter/birincil veya ikincil alkollerini temsil eden C-O-C gerilim piklerinin var olduğu görülmüştür.



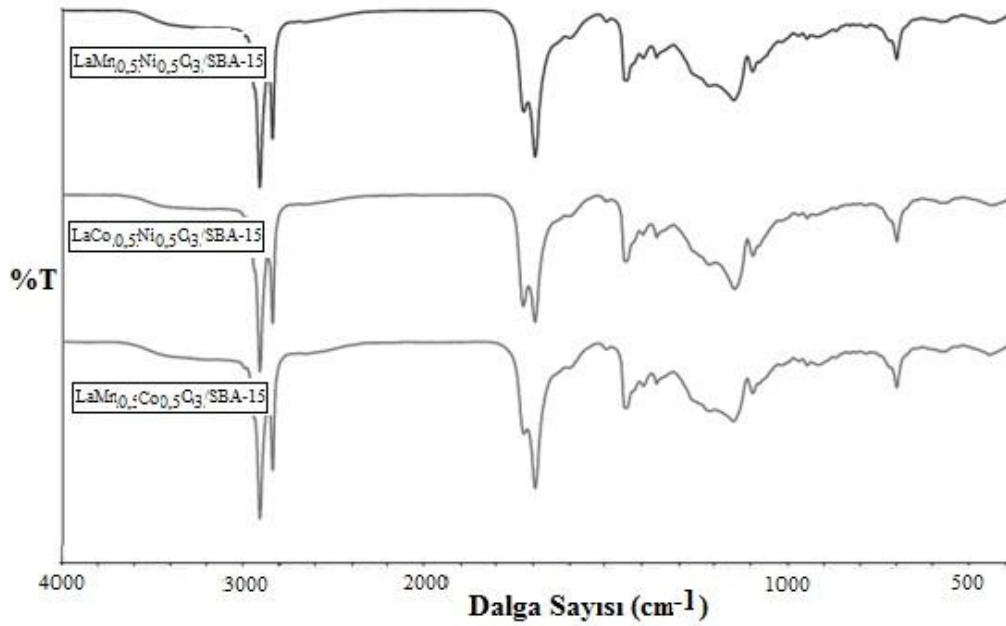
Şekil 9.58. LaMnO₃/SBA-15 kullanılarak yapılan hurma çekirdeği piroliz sıvı ürünleri FT-IR spektrumları.



Şekil 9.59. LaCoO₃/SBA-15 kullanılarak yapılan hurma çekirdeği piroliz sıvı ürünleri FT-IR spektrumları.



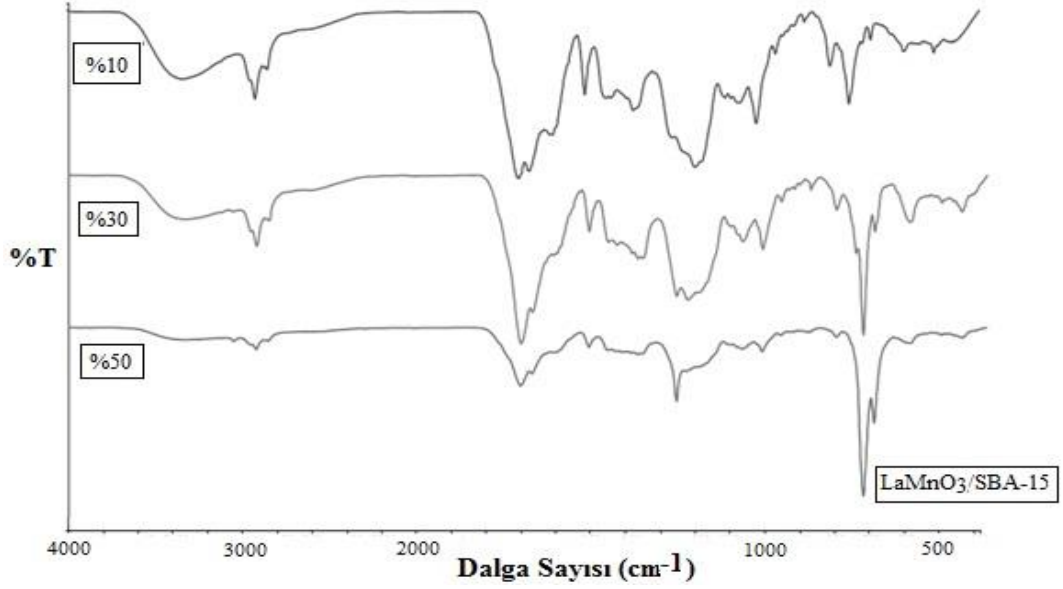
Şekil 9.60. LaNiO₃/SBA-15 kullanılarak yapılan hurma çekirdeği piroliz sıvı ürünleri FT-IR spektrumları.



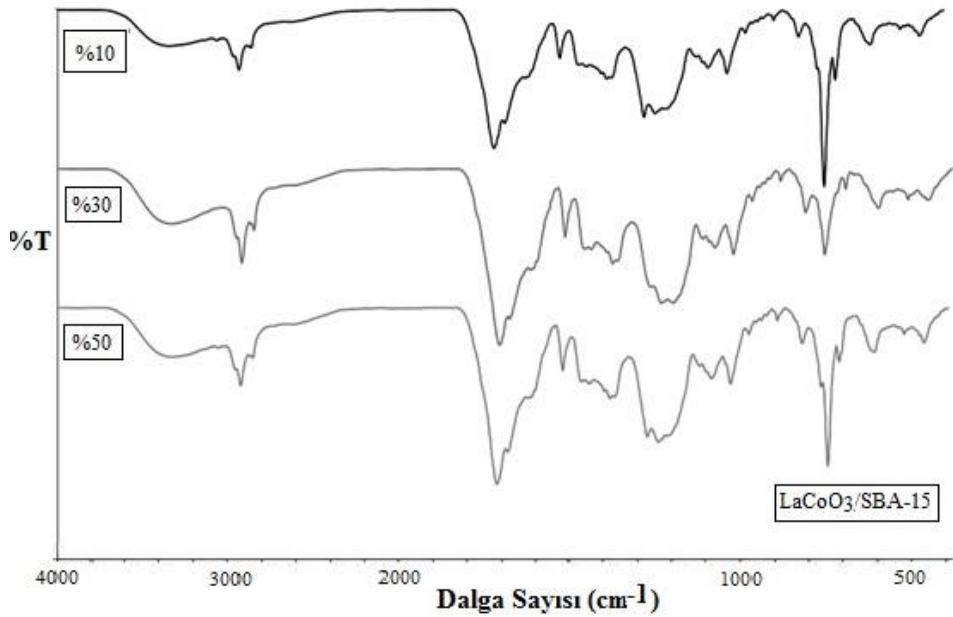
Şekil 9.61. Sinerjik etki katalizörleri kullanılarak yapılan hurma çekirdeği piroliz sıvı ürünleri FT-IR spektrumları.

Mandalina kabuğunun katalitik pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerini FT-IR spektrumları Şekil 9.62.-9.65.'de verilmektedir. Mandalina kabuğunun katalitik pirolizinde kullanılan bütün katalizörler $3600-3300\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen geniş ve yaygın -OH piklerini bir miktar azaltmıştır. Aromatik halkayı simgeleyen $3040-3000\text{ cm}^{-1}$ arasındaki C-H gerilmesi görülmüştür. Spektrumlarda $2950-2800\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen pik ise asimetrik ve simetrik C-H titreşimleri alifatik yapıların varlığını göstermektedir. $1770-1650\text{ cm}^{-1}$ civarında görülen pikler karbonil gruplarını temsil ederken, $1625-1590\text{ cm}^{-1}$ arasındaki aromatik yapılarda bulunan olefinik C=C titreşimleri sadece LaMnO₃/SBA-15 katalizörlerinde gözlenmiştir. $1600, 1580, 1450\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen C=C gerilim bandı aromatik yapıları ifade etmektedir. $1450-1375\text{ cm}^{-1}$ arasında ve 1465 cm^{-1} 'de görülen C-H bükülme bandı bütün katalitik piroliz sıvılarında görülmüş olup alifatik CH₃ ve CH₂ yapılarını ifade etmektedir. $1275-1200\text{ cm}^{-1}$ 'de C-O-C gerilim bandı ve $1200-1000\text{ cm}^{-1}$ 'de düzlem dışı C-H bükülme bandı bütün sıvı ürünlerde görülmüştür. Aromatik yapılar $1060-1020\text{ cm}^{-1}$ civarında gözlenen pikler ise C-O titreşimlerinden kaynaklanmaktadır ve katalitik piroliz ürünlerinde gözlenmiştir. Perovskit/SBA-15 katalizörleri kullanılarak gerçekleştirilen mandalina kabuğu piroliz

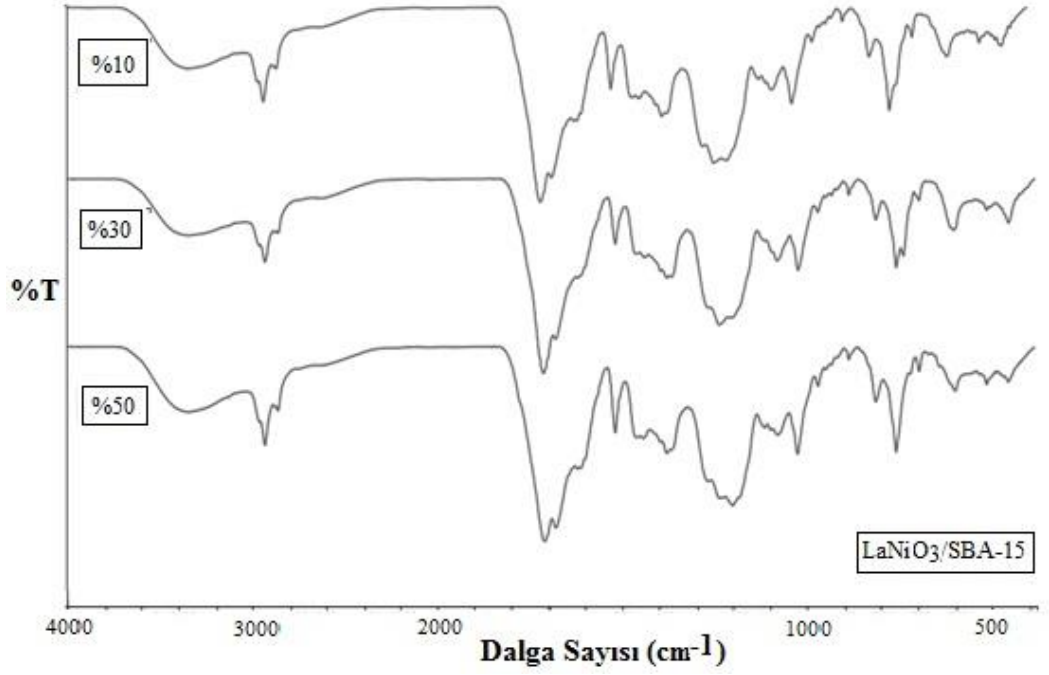
sıvı ürünleri perovskit kullanılan sıvı ürün spektrumlarıyla karşılaştırıldığında yapılarda 1465 cm^{-1} 'de alifatik CH_2 varlığını işaret eden C-H bükülme bandı piklerinin var olduğu görülmüştür.



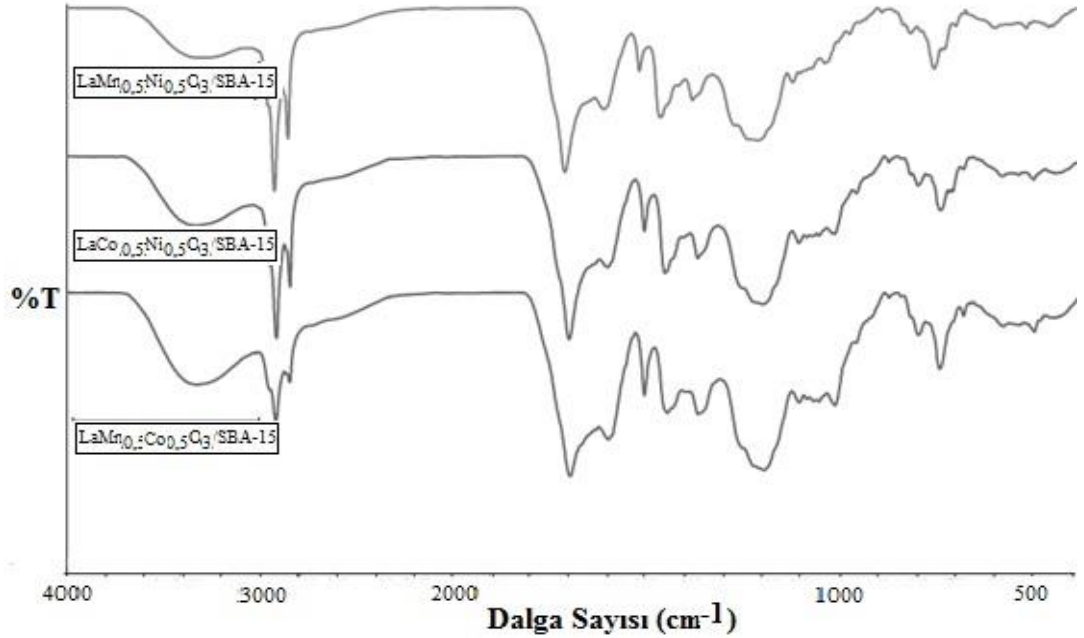
Şekil 9.62. LaMnO₃/SBA-15 kullanılarak yapılan mandalina kabuğu piroliz sıvı ürünleri FT-IR spektrumları.



Şekil 9.63. LaCoO₃/SBA-15 kullanılarak yapılan mandalina kabuğu piroliz sıvı ürünleri FT-IR spektrumları.



Şekil 9.64. LaNiO₃/SBA-15 kullanılarak yapılan mandalina kabuğu piroliz sıvı ürünleri FT-IR spektrumları.

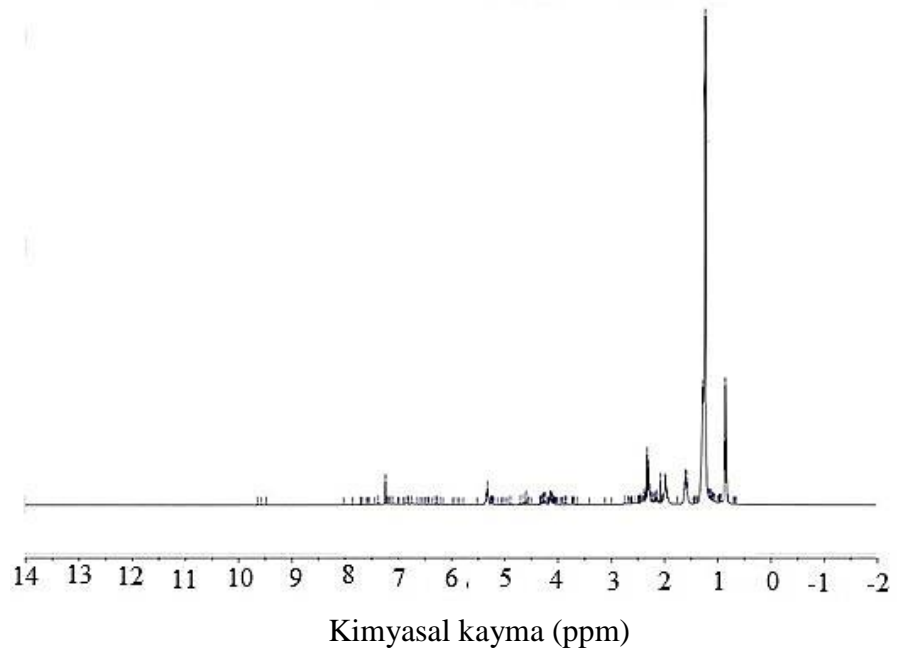


Şekil 9.65. Sinerjik etki katalizörleri kullanılarak yapılan mandalina kabuğu piroliz sıvı ürünleri FT-IR spektrumları.

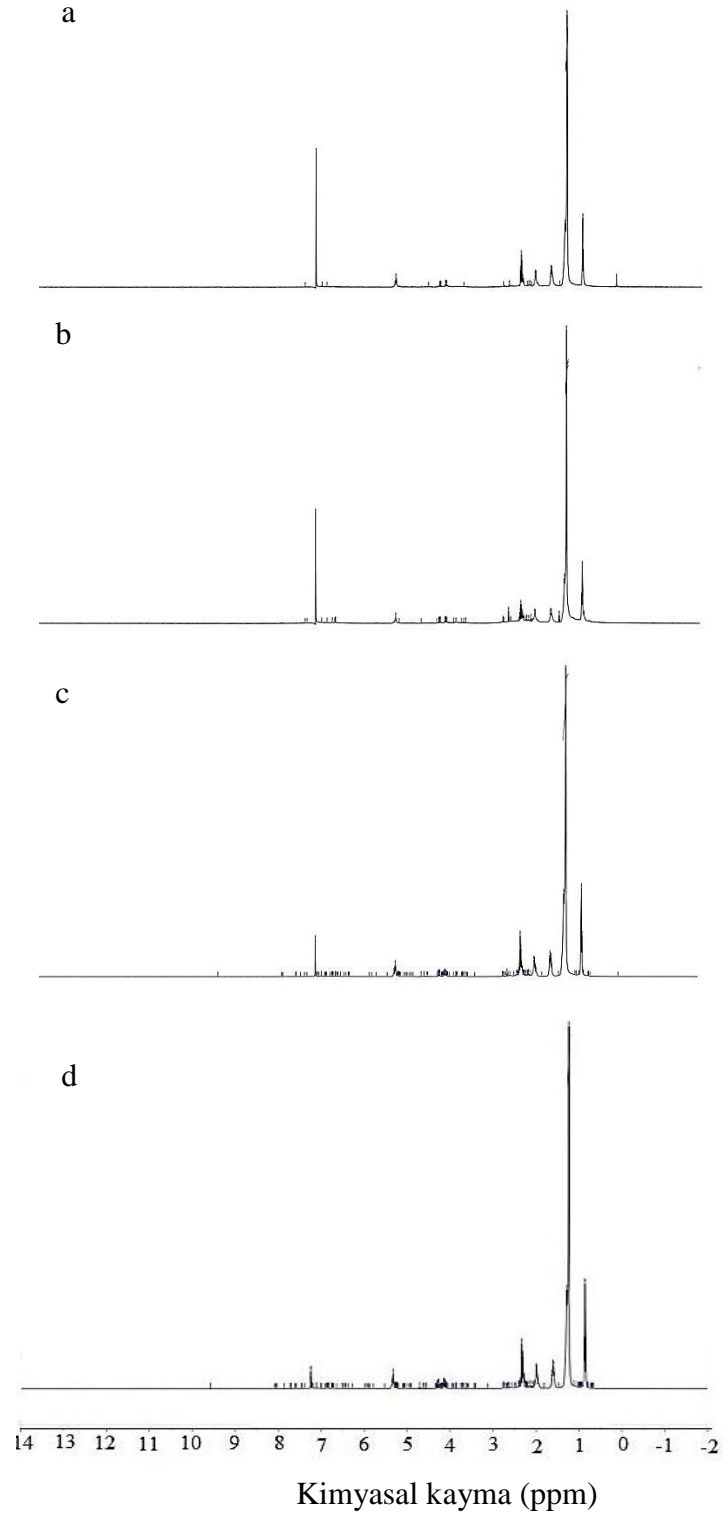
9.3.4.3. Sıvı ürün ¹H-NMR spektroskopisi

Katalitik ve katalitik olmayan piroliz deneylerinden elde edilen sıvı ürünlerinin ¹H-NMR spektrumları Şekil 9.66-73'de ve hidrojen türlerinin kimyasal kayma değerleri Çizelge 9.16-17'de verilmiştir. Hurma çekirdeğinin katalitik olmayan sıvı ürünü % 77,19 oranında alifatik gruplar içermektedir. Hurma çekirdeği kullanılarak elde edilen katalitik sıvı ürünlerin spektrumlarına bakıldığında sol-jel yöntemiyle hazırlanmış LaMnO₃ ile %70,44, LaMn_{0,5}Ni_{0,5}O₃ ile %70,75, %30 LaMnO₃/SBA-15 ile %70,88 ve %30 LaMn_{0,5}Ni_{0,5}O₃/SBA-15 ile %67,57 oranında alifatik gruplar içerdiği saptanmıştır. Sıvı ürünlerin ağırlıklı olarak alifatik bileşikler içerdiği görülmektedir. Alifatiklerden sonra fenoller, konjuge olmayan olefinlerin varlığı dikkat çekmektedir. SBA-15 varlığının ve sinerjik etki kapsamında yapıya eklenen B elementinin toplam alifatik değerlerini azalttığı görülmüştür. Aromatikler, fenoller, konjuge olan ve olmayan olefinler %30 LaMn_{0,5}Ni_{0,5}O₃/SBA-15 katalizörü ile % 9,90 ile en yüksek değerine ulaşmıştır. Hurma çekirdeğinde LaNiO₃ kullanılması durumunda alifatik gruplar %71,54, 7 ve %30 LaNiO₃/SBA-15 kullanımında %68,54 olarak saptanmıştır. Sol-jel yöntemiyle hazırlanmış LaCoO₃ katalizörünün kullanılmasıyla sıvı ürünlerdeki alifatik gruplar %70,73 olarak bulunmuş; %30 LaCoO₃/SBA-15 kullanılmasıyla ise %69,31'e düşmüştür.

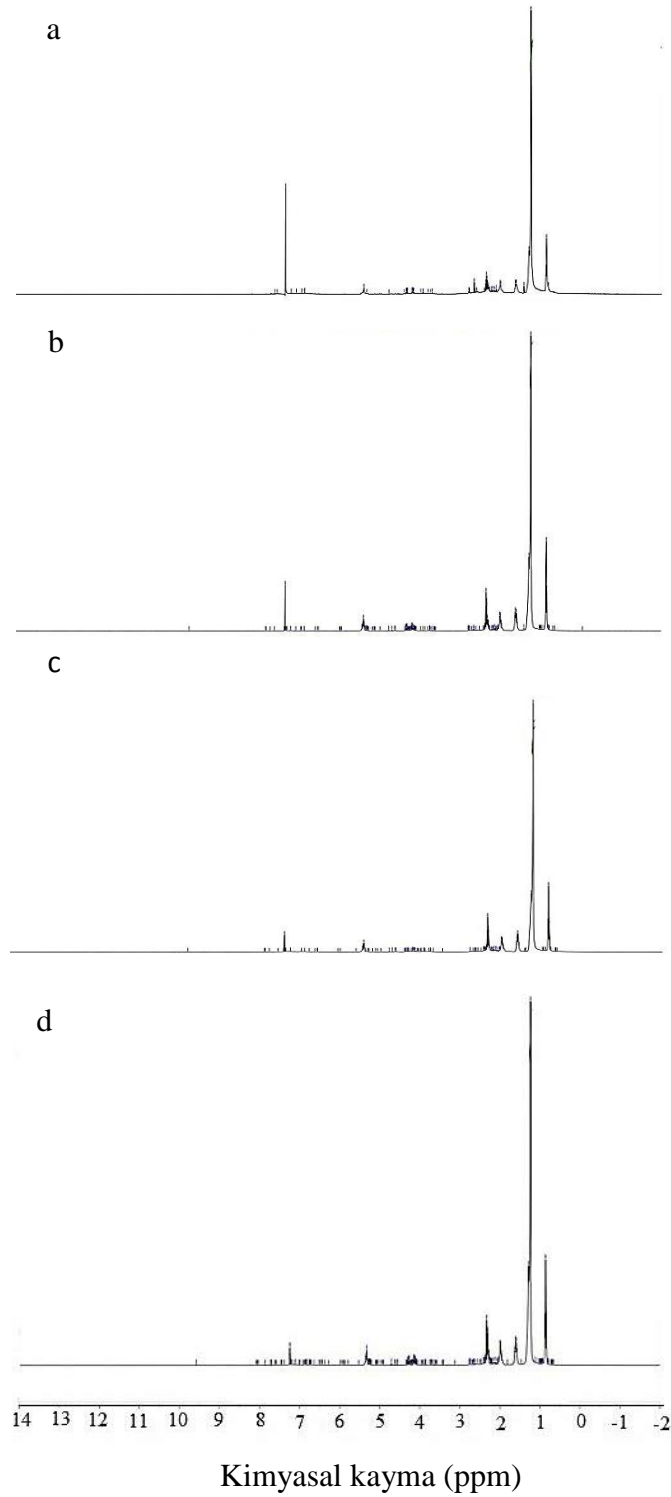
Hurma çekirdeğinin katalitik pirolizinde kullanılan katalizörlerin toplam alifatik değerleri birbirine oldukça yakın değerler olup aralarında en yüksek alifatikler sırasıyla Ni, Co ve Mn içeren perovskitlerde bulunmuştur. Perovskit katalizör kullanımıyla toplam alifatik miktarı katalitik olmayan ürüne göre azalma göstermiştir. Perovskite SBA-15 eklenmesiyle toplam alifatik değerlerinde daha fazla azalma gözlenmiştir. Sentezlenen bütün katalizörlerin toplam alifatik değerlerini azalttığı, fenolleri ve aromatikleri arttırdığı gözlenmiştir. Bu durum GC/MS kromatogramları ile uyum içindedir.



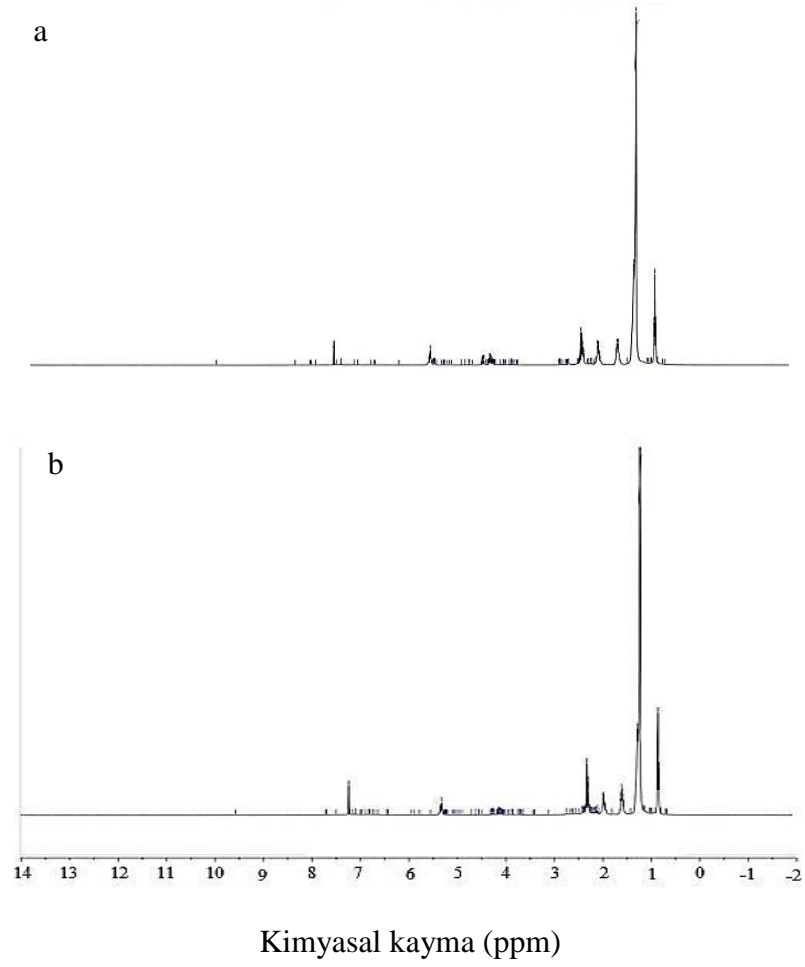
Şekil 9.66. Hurma çekirdeğinin katalitik olmayan pirolizinden elde edilen sıvı ürünün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



Şekil 9.67. Hurma çekirdeğinin a) katalitik olmayan, b) LaMnO₃, c) LaMn_{0.5}Ni_{0.5}O₃, d) %30 LaMnO₃/SBA-15, e) %30 LaMn_{0.5}Ni_{0.5}O₃/SBA-15 katalizörleri kullanılarak yapılan pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin ¹H-NMR spektrumları.



Şekil 9.68. Hurma çekirdeğinin a)LaNiO₃, b)LaMn_{0.5}Ni_{0.5}O₃, c) %30 LaNiO₃/SBA-15 ve d) %30 LaMn_{0.5}Ni_{0.5}O₃/SBA-15 katalizörleri kullanılarak yapılan piroliz deneylerinden elde edilen sıvı ürünlerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumları.



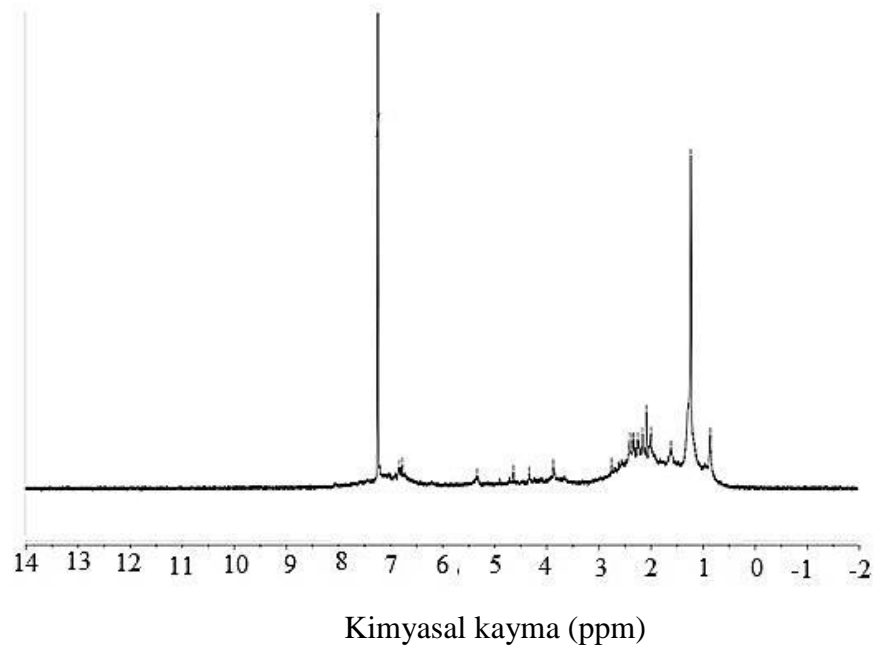
Şekil 9.69. Hurma çekirdeğinin a) LaCoO_3 ve b) %30 $\text{LaCoO}_3/\text{SBA-15}$ katalizörleri kullanılarak yapılan piroliz deneylerinden elde edilen sıvı ürünlerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumları.

Çizelge 9.16.Hurma çekirdeği katalitik ve katalitik olmayan piroliz sıvı ürünleri ¹H-NMR sonuçları.

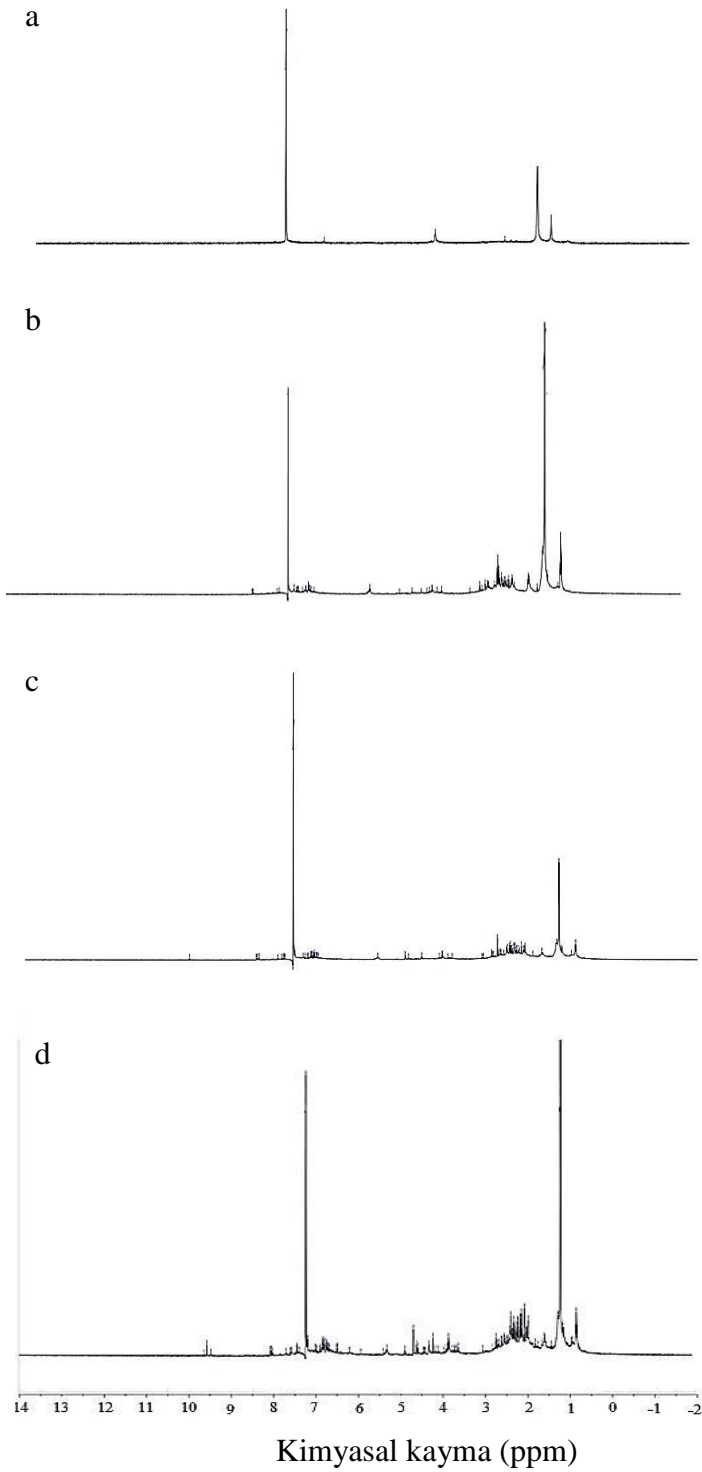
Hidrojen tipi	Kimyasal kayma tipi (ppm)	Katalitik olmayan	LaMnO ₃	LaNiO ₃	LaCoO ₃	LaMn _{0,5} Ni _{0,5} O ₃	LaMnO ₃ /SBA-15	LaCoO ₃ /SBA-15	LaNiO ₃ /SBA-15	LaMn _{0,5} Ni _{0,5} O ₃ /SBA-15
Aromatik halkaya γ veya daha uzak konumdaki CH ₃ ve parafinik CH ₃	0,5-1,0	10,23	11,33	14,46	11,88	12,75	11,76	11,11	12,83	10,01
Aromatik halkaya β konumundaki CH ₃ ,CH ₂ ve CH	1,0-1,5	45,00	42,72	41,97	41,88	38,36	40,43	40,00	37,05	39,51
Naftenlere bağlı CH ₂ ve CH	1,5-2	8,70	6,15	3,28	3,96	6,61	5,41	6,29	5,90	5,27
Aromatik halkaya α konumundaki CH ₃ ,CH ₂ ve CH	2,0-3,0	13,25	10,24	11,84	13,01	13,03	13,27	11,91	12,76	12,74
Toplam Alifatikler	3,0-0,5	77,19	70,44	71,54	70,73	70,75	70,87	69,31	68,54	67,57
Hidroksiller, halka bağlayan metilen, metil ve metoksi	3,0-4,5	4,23	7,70	8,03	7,78	4,70	5,75	6,93	6,56	5,27
Fenoller, konjuge olmayan olefinler	4,5-6,0	12,66	16,26	16,82	15,45	16,72	15,34	14,71	15,74	17,25
Aromatikler, konjuge olefinler	6,0-9,0	5,93	5,60	3,60	6,04	7,83	8,04	9,05	9,16	9,90
Aldehitler (R-CHO) ve/veya karboksilik asitler (R-COOH)	9,0-12,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Mandalina kabuğunun katalitik olmayan sıvı ürünü % 60,52 oranında alifatik gruplar içermektedir. Bütün sıvı ürünlerin ağırlıklı olarak alifatik bileşikler içerdiği görülmektedir. Alifatiklerden sonra aromatik ve olefinik bileşiklerin varlığı dikkat çekmektedir. Toplam alifatikler sol-jel yöntemiyle hazırlanmış LaMnO_3 ile %53,37, $\text{LaMn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3$ ile %54,40, %30 $\text{LaMnO}_3/\text{SBA-15}$ ile %51,21 ve %30 $\text{LaMn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3/\text{SBA-15}$ ile %48,66 olarak saptanmıştır. SBA-15 varlığının ve sinerjik etki kapsamında yapıya eklenen B elementinin toplam alifatik değerlerini azalttığı görülmüştür. Aromatikler, fenoller, konjuge olan ve olmayan olefinler %30 $\text{LaMn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3/\text{SBA-15}$ katalizörü ile % 22,44 ile en yüksek değerine ulaşmıştır. Sol-jel yöntemiyle hazırlanmış LaNiO_3 ile %57,37 ve %30 $\text{LaNiO}_3/\text{SBA-15}$ ile %50,52 olarak saptanmıştır. Sol-jel yöntemiyle hazırlanmış LaCoO_3 katalizörünün kullanılmasıyla sıvı üründeki alifatik gruplar %58,37'ye düşmüş; %30 $\text{LaCoO}_3/\text{SBA-15}$ kullanılmasıyla ise %51,06 olarak bulunmuştur.

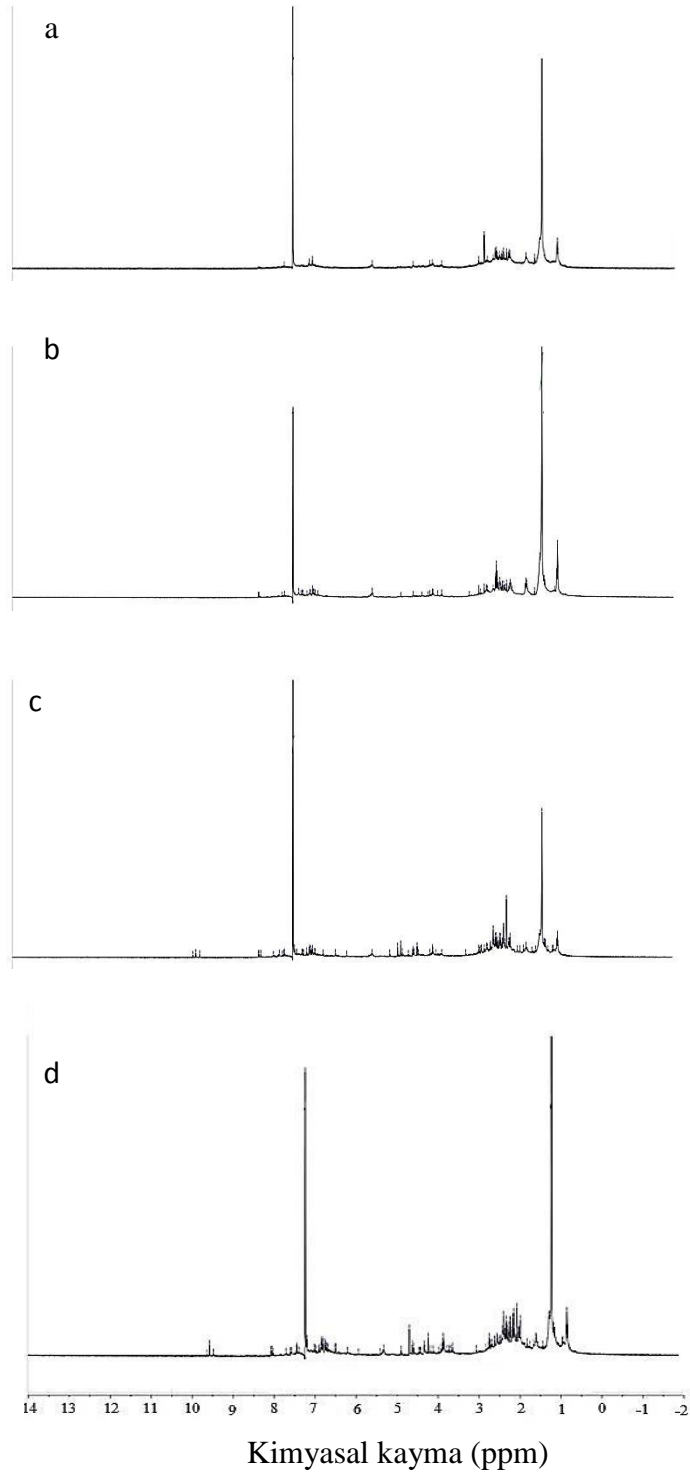
Mandalina kabuğunun katalitik pirolizinde kullanılan katalizörler arasında en yüksek alifatikler sırasıyla Co, Ni ve Mn içeren perovskitlerde bulunmuştur. Mandalina kabuğu sıvı ürünleri spektrumlarına bakıldığında hurma çekirdeğinin katalitik sıvı ürünlerine göre daha düşük alifatiklik elde edilmiştir. Buna karşın, aromatikler ve konjuge olefinler oldukça artmıştır.



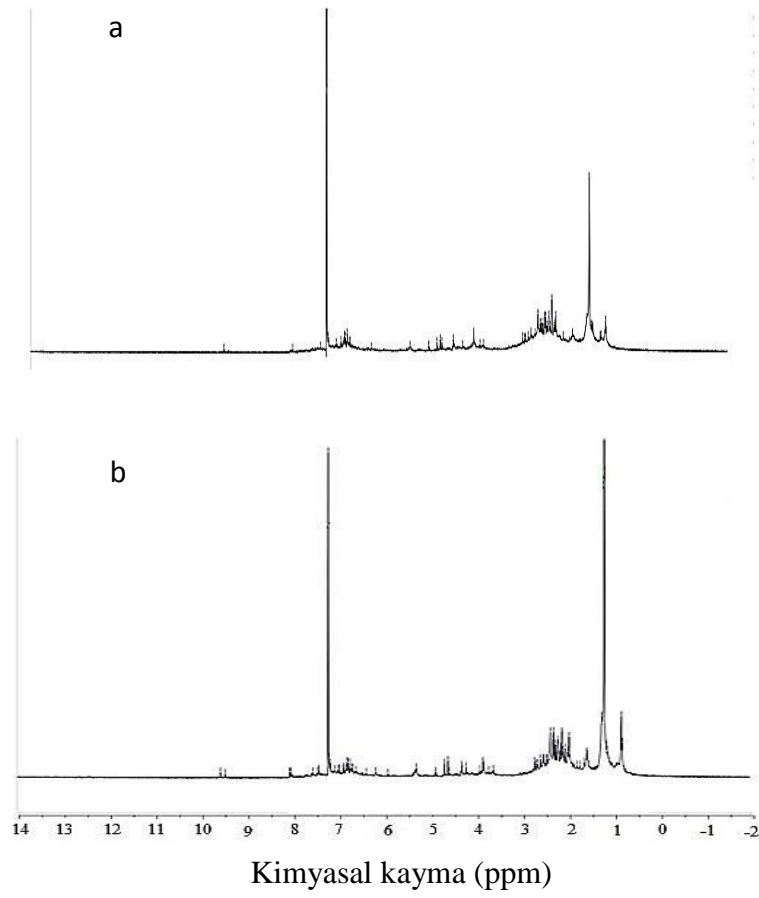
Şekil 9.70. Mandalina kabuğunun katalitik olmayan pirolizinden elde edilen sıvı ürünün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



Şekil 9.71. Mandalina kabuğunun a) katalitik olmayan, b) LaMnO_3 , c) $\text{LaMn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3$, d) %30 $\text{LaMnO}_3/\text{SBA-15}$, e) %30 $\text{LaMn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3/\text{SBA-15}$ katalizörleri kullanılarak yapılan pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin ¹H-NMR spektrumu.



Şekil 9.72. Mandalina kabuğunun a)LaNiO₃, b)LaMn_{0,5}Ni_{0,5}O₃, c) %30 LaNiO₃/SBA-15 ve d) %30 LaMn_{0,5}Ni_{0,5}O₃/SBA-15 katalizörleri kullanılarak yapılan piroliz deneylerinden elde edilen sıvı ürünlerin ¹H-NMR spektrumları.



Şekil 9.73. Mandalina kabuğunun a) LaCoO_3 ve b) %30 $\text{LaCoO}_3/\text{SBA-15}$ katalizörleri kullanılarak yapılan piroliz deneylerinden elde edilen sıvı ürünlerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumları.

Çizelge 9.17.Mandalina kabuğu katalitik ve katalitik olmayan piroliz sıvı ürünleri ¹H-NMR sonuçları.

Hidrojen tipi	Kimyasal kayma tipi (ppm)	Katalitik olmayan	LaMnO ₃	LaNiO ₃	LaCoO ₃	LaMn _{0,5} Ni _{0,5} O ₃	LaMnO ₃ /SBA-15	LaCoO ₃ /SBA-15	LaNiO ₃ /SBA-15	LaMn _{0,5} Ni _{0,5} O ₃ /SBA-15
Aromatik halkaya γ veya daha uzak konumdaki CH ₃ ve parafinik CH ₃	0,5-1,0	4,38	7,21	6,65	8,79	8,51	8,11	9,46	9,88	10,03
Aromatik halkaya β konumundaki CH ₃ ,CH ₂ ve CH	1,0-1,5	32,89	26,66	29,70	27,95	27,05	26,50	24,46	23,37	23,53
Naftenlere bağlı CH ₂ ve CH	1,5-2	10,38	11,47	10,43	10,41	11,03	10,07	7,86	9,28	9,87
Aromatik halkaya α konumundaki CH ₃ ,CH ₂ ve CH	2,0-3,0	12,86	8,03	10,57	11,22	7,82	6,53	8,73	8,53	5,23
Toplam Alifatikler	3,0-0,5	60,52	53,37	57,37	58,37	54,40	51,21	50,52	51,06	48,66
Hidroksiller, halka bağlayan metilen, metil ve metoksi	3,0-4,5	13,12	14,16	13,22	13,09	14,53	15,51	13,81	14,72	15,29
Fenoller, konjuge olmayan olefinler	4,5-6,0	7,74	11,21	10,80	8,88	11,68	12,22	14,40	12,95	13,14
Aromatikler, konjuge olefinler	6,0-9,0	18,62	19,84	18,61	19,04	19,39	20,48	19,57	21,27	22,44
Aldehitler (R-CHO) ve/veya karboksilik asitler (R-COOH)	9,0-12,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-

9.3.4.4. Sıvı ürünün GC-MS sonuçları

Biyokütlelerin pirolizlerinden elde edilen sıvı ürünlerin hidrokarbon dağılımının belirlenmesi amacıyla alınan GC/MS kromatogramları hurma çekirdeği için Şekil 9.74-78'de, mandalina kabuğu için Şekil 9.79-83'de ve kromatogram sonuçları EK-1-3'de verilmiştir.

Lignoselülozik esaslı hammaddeler kullanılarak elde edilen sıvı ürünlerin genel olarak benzer bileşiklerden oluştuğu bilinmektedir. Bu nedenle hurma çekirdeği ve mandalina kabuğu sıvı ürünlerinde birçok ortak bileşik mevcuttur. Kütüphane taraması sonuçlarına göre hurma çekirdeğinin katalitik olmayan sıvı ürününde dikkat çeken pikler 2-furankarboksaldehit, 2-furanmetanol, 1-(2-furanil)-etanon, 5-metil furfural, 2-hidroksi-3-metil-2-siklopenten-1-on, dodekanoik asit, 3-heptadeken, tetradekanoik asit, pentadekanoik asit, oleik asit bileşiklerine aittir. Bu bileşikler içerisinde ise en baskın grupların dodekanoik asit, (%17,81), tetradekanoik asit (%7,55) ve oleik asit (%7,20) olduğu saptanmıştır. Buna göre -oik asitler, aldehitler, azot içeren bileşikler, fenoller, alkanlar, aklenler, alkoller, ketonlar ve diğerleri sıvı ürünleri oluşturmaktadır. Poliaromatik hidrokarbonlara rastlanmamıştır.

EK-1 incelendiğinde mandalina kabuğunun katalitik olmayan piroliz sıvısının kimyasal yapısında en çok 2-furanmetanol, 1-asetiloksi-2-propanon, 1-(2-furanil)-etanon, 5-metil furfural, 2-hidroksi-3-metil-2-siklopenten-1-on, 4-metil fenol, 4-etil-2-metoksi-fenol, tetrakontan, nonadekan olduğu görülmektedir. Bu bileşikler içerisinde ise en baskın grupların tetrakontan (%13,21), 4-etil-2-metoksi-fenol (%4,72), nonadekan (%4,35) olduğu saptanmıştır. Buna göre asitler, aldehitler, azot içeren bileşikler, fenoller, alkanlar, aklenler, alkoller, ketonlar, benzen türevleri sıvı ürünlerin büyük kısmını oluşturmaktadır. Mandalina kabuğu piroliz sıvı ürününde de poliaromatik hidrokarbonlar görülmemiştir.

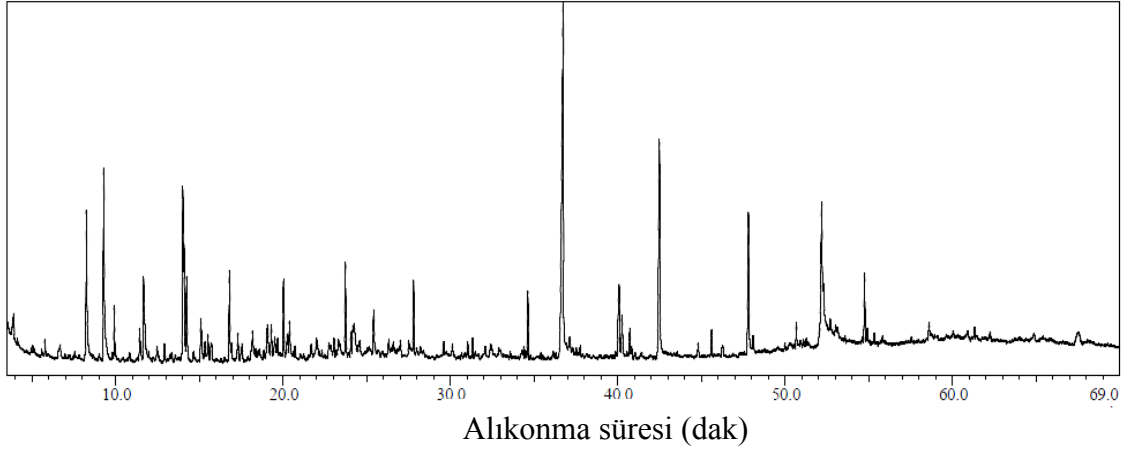
Hurma çekirdeği ve mandalina kabuklarının en yüksek sıvı ürün verimleri sol-jel yöntemiyle hazırlanan katalizörler ile elde edilmiştir. Bu nedenle sadece sol-jel ile hazırlanmış katalizörler kullanılarak elde edilen sıvı ürünlerin GC/MS analizi yapılmıştır. Hurma çekirdeği ve mandalina kabuğunun GC/MS kromatogramlarında ağırlıklı olarak fenolik bileşikler ve dodekanoik asit gibi çeşitli asit bileşikleri

görülmüştür. Hurma çekirdeği için dodekanoik asite ilave olarak tetradekanoik asit gibi asitler de fazla miktarda görülmüş olup, mandalina kabuğunda dotriakontan gibi çeşitli alkan bileşikleri gözlenmiştir. Tüm metallerde neredeyse aynı bileşikler görülmüştür. Bu nedenle, metal türünün önemli bir etkisinin olmadığı sonucuna varılmıştır.

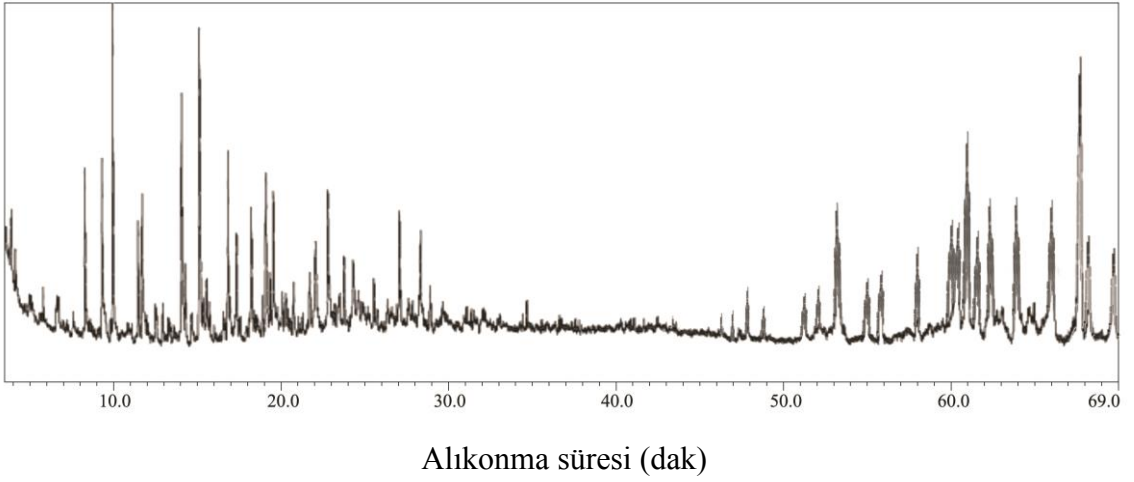
Perovskit/SBA-15 tipi katalizörlerin kullanıldığı piroliz sıvı ürünlerin GC/MS kromatogramlarında her iki hammadde için de fenolik bileşiklerin ağırlıklı olması dikkat çekmektedir. Fenolik bileşikler dışında, hurma çekirdeği için ağırlıklı olarak Dodekanoik asit, tetradekan, 2,3-dimetil-2-siklopenten-1-on ve 3-heptadeken, mandalina kabuğu için ise 5-metil-2-furankarboksaldehit, 2-hidroksi-3-metil-2-siklopenten-1-on, 1-asetiloksi-2-propanon elde edilmiştir.

Hurma çekirdeği ve mandalina mandalina kabuklarının katalitik pirolizleri sonucu her iki biyokütlenin katalitik olmayan sıvı ürünlerinde görülen çeşitli asit (propanoik asit, butanoik asit, metil ester furankarboksilik asit), keton (3-hidroksi-2-bütanon, 1-hidroksi-2-bütanon, siklopentanon) ve alkol (3-hepten-1-ol, 1-dodekanol) bileşiklerine rastlanmamıştır. Buna karşılık gözlenen fenolik bileşenlerin sayısı artmıştır.

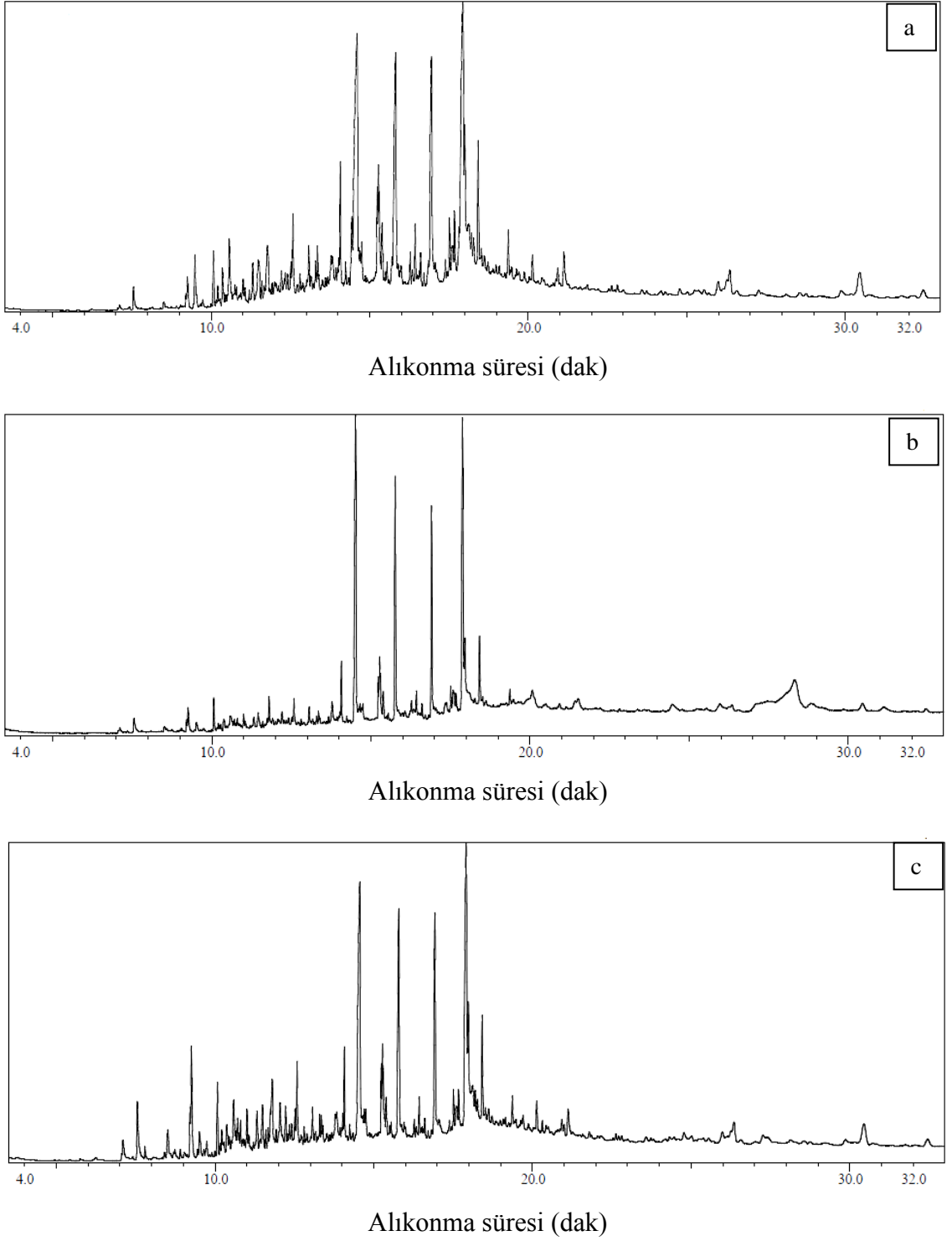
Çizelgelerden de görüldüğü gibi hurma çekirdeğinin katalitik pirolizinde en baskın bileşen, katalitik olmayan sıvı üründe de olduğu gibi, dodekanoik asit olmuştur, Bu bileşen en yüksek nikel içeren perovskitte görülmüştür. Bu katalizörü kobalt ve mangan içeren katalizörler izlemiştir. Mandalina kabuğunun katalitik pirolizinde ise en baskın bileşen fenol olmuştur. Kullanılan katalizörler fenole karşı seçicilik göstermiştir. Hurma çekirdeğinin sıvı ürünlerinde en baskın grubu dodekanoik asit, dekanokasit olsa da, kullanılan bütün katalizörler asit bileşikleri sayısını azaltmıştır. Korozif etkileri nedeniyle asitler sıvı ürünlerde istenmeyen bileşiklerdir.



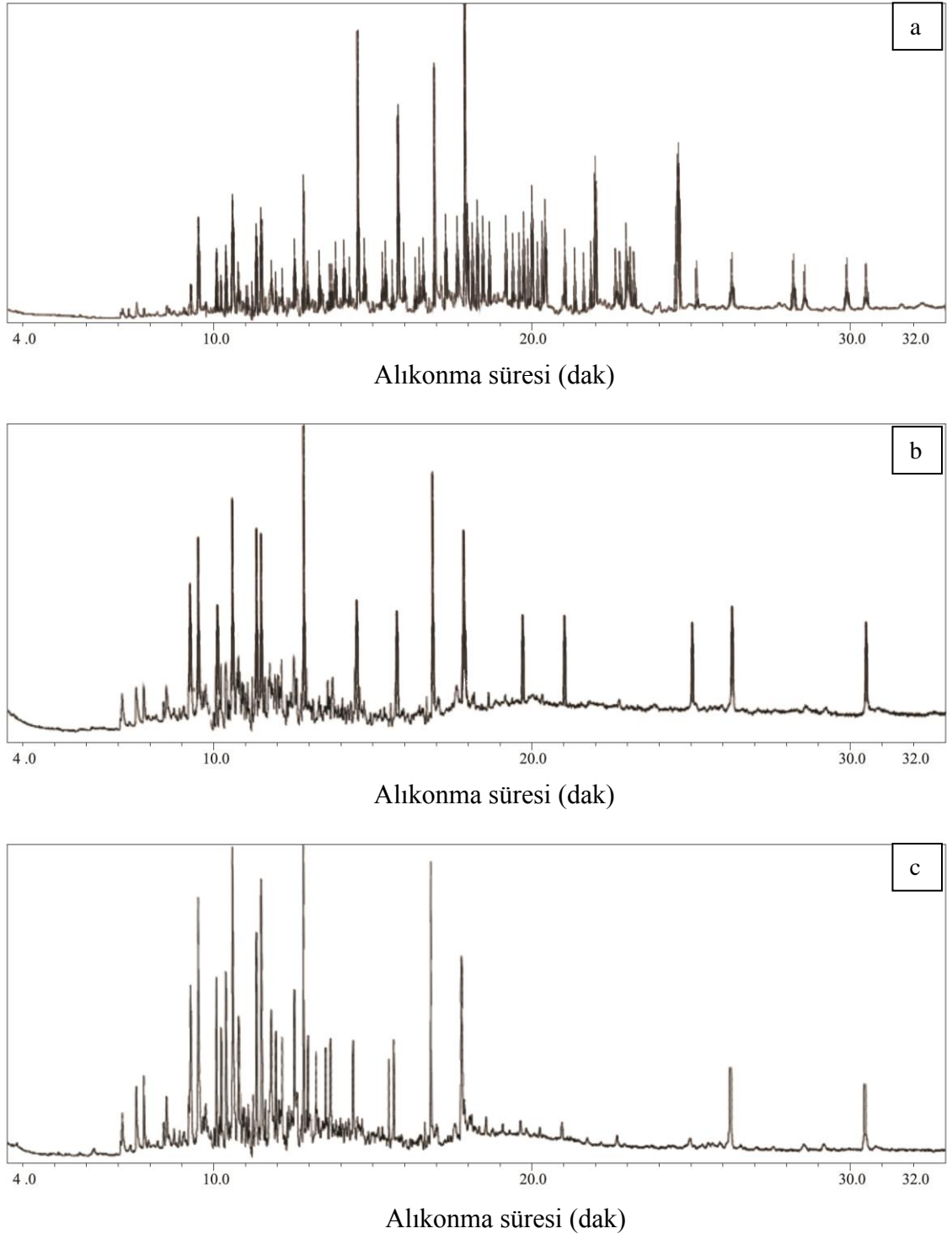
Şekil 9.74. Hurma çekirdeğinin katalitik olmayan pirolizinden elde edilen sıvı ürünün GC/MS kromatogramları.



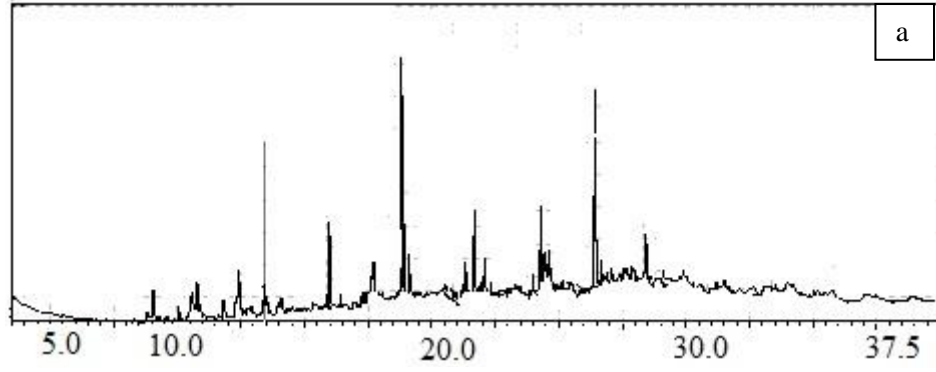
Şekil 9.75. Mandalina kabuğunun katalitik olmayan pirolizinden elde edilen sıvı ürünün GC/MS kromatogramları.



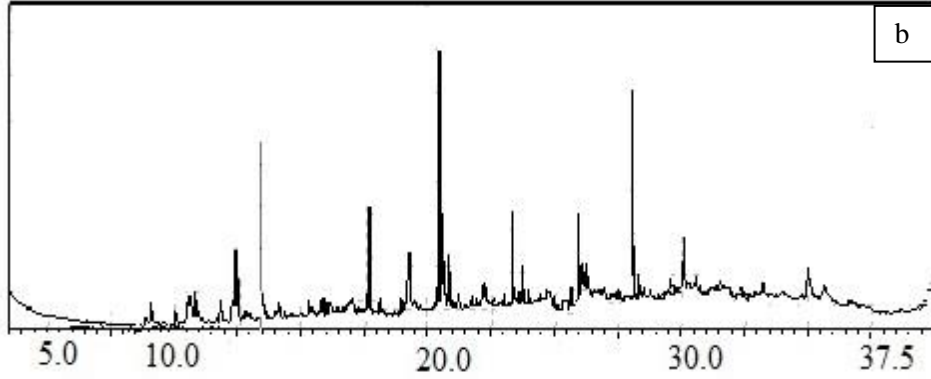
Şekil 9.76. Hurma çekirdeğinin a) LaMnO_3 , b) LaNiO_3 ve c) LaCoO_3 kullanılarak yapılan katalitik pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin GC/MS kromatogramları.



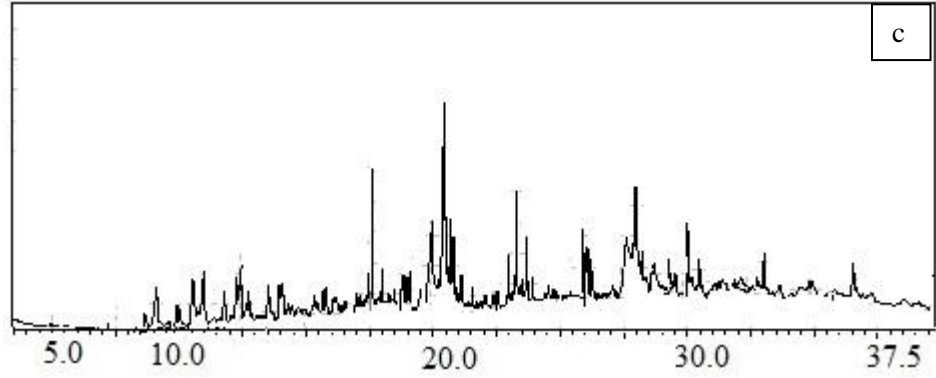
Şekil 9.77. Mandalina kabuğunun a) LaMnO_3 , b) LaNiO_3 ve c) LaCoO_3 kullanılarak yapılan katalitik pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin GC/MS kromatogramları.



Alıkonma süresi (dak)

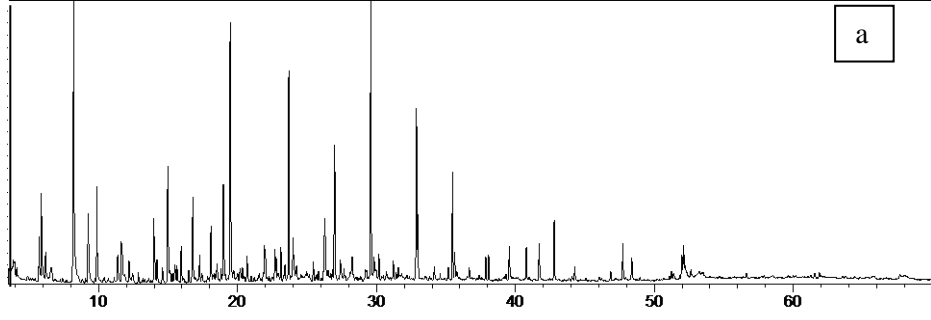


Alıkonma süresi (dak)

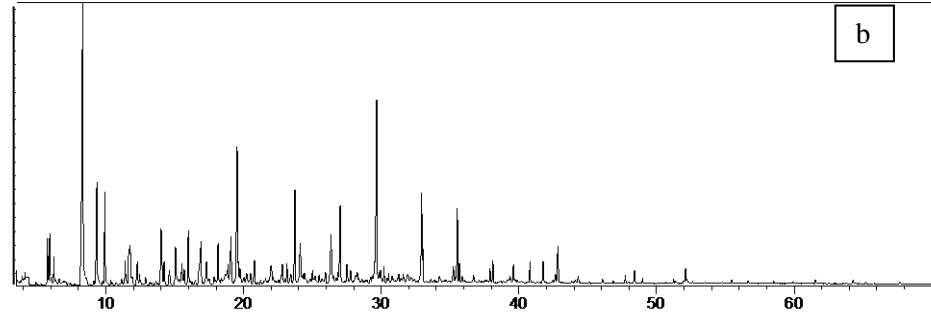


Alıkonma süresi (dak)

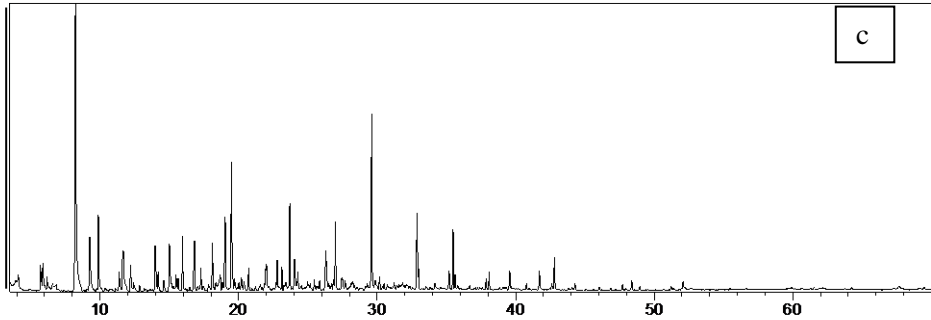
Şekil 9.78. Hurma çekirdeğinin a) $\text{LaMn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3$, b) $\text{LaCo}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3$ ve c) $\text{LaCo}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ kullanılarak yapılan katalitik pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin GC/MS kromatogramları.



Alıkonma süresi (dak)

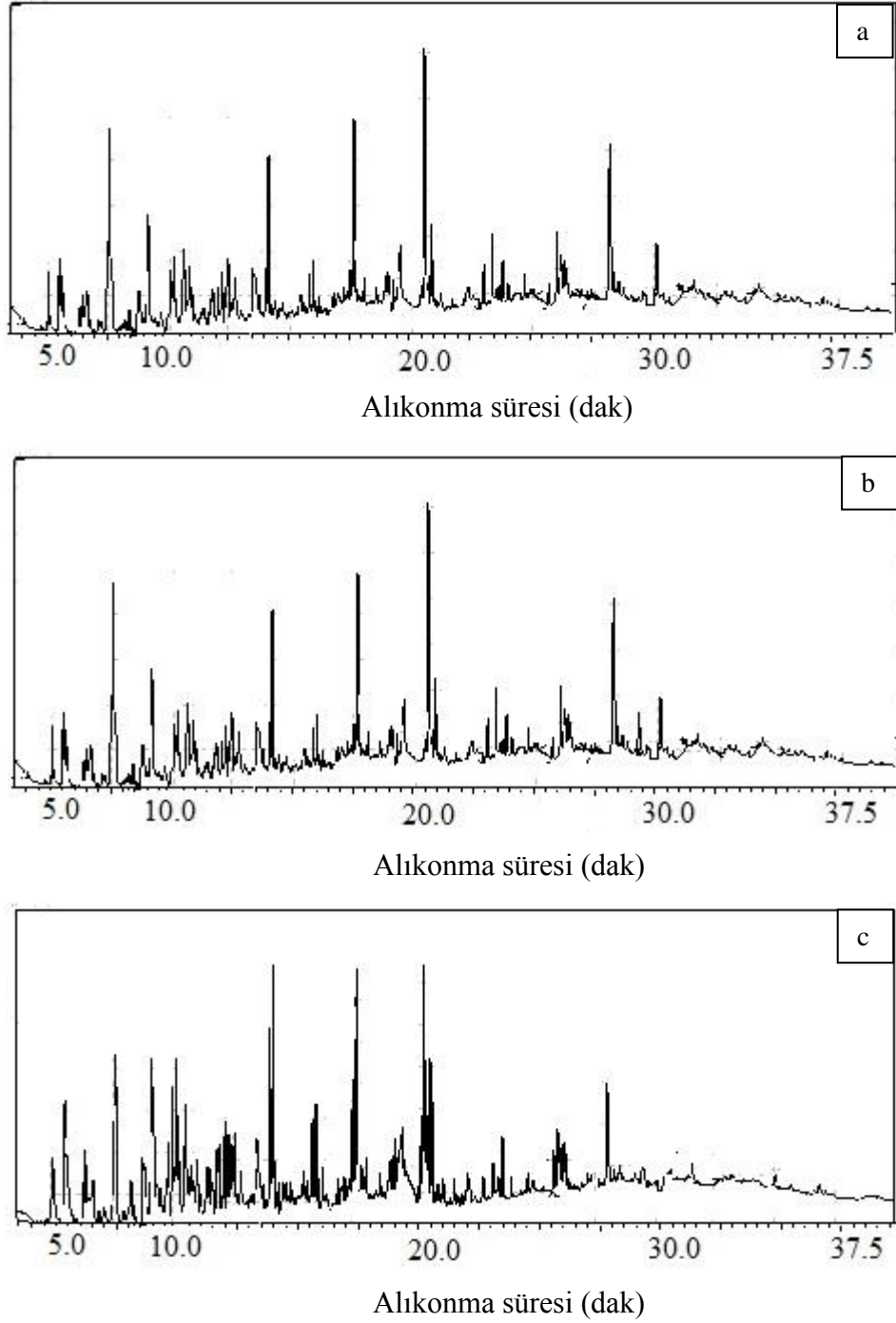


Alıkonma süresi (dak)

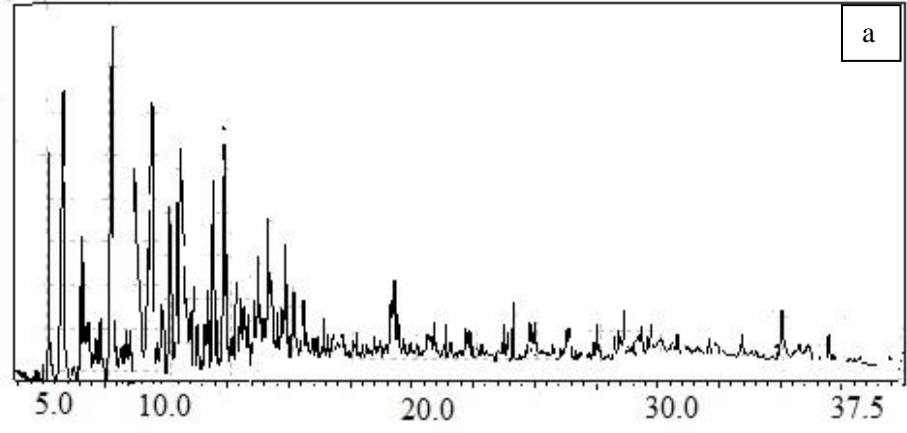


Alıkonma süresi (dak)

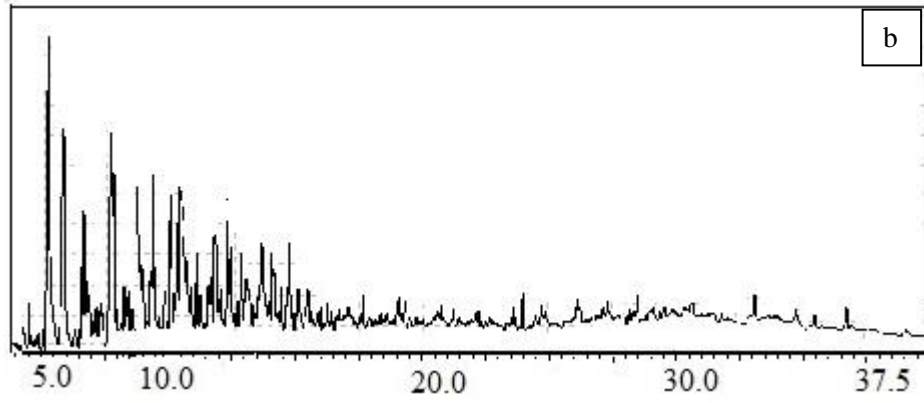
Şekil 9.79. Mandalına kabuğunun a) $\text{LaMn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3$, b) $\text{LaCo}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3$ ve c) $\text{LaCo}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ kullanılarak yapılan katalitik pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin GC/MS kromatogramları.



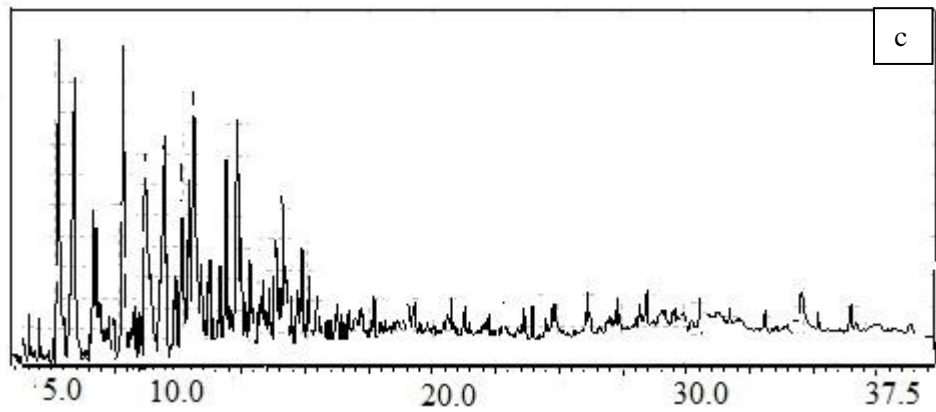
Şekil 9.80. Hurma çekirdeğinin a) %30LaCoO₃/SBA-15, b) %30LaMnO₃/SBA-15 ve c) %30LaNiO₃/SBA-15 kullanılarak yapılan katalitik pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin GC/MS kromatogramları.



Alıkonma süresi (dak)

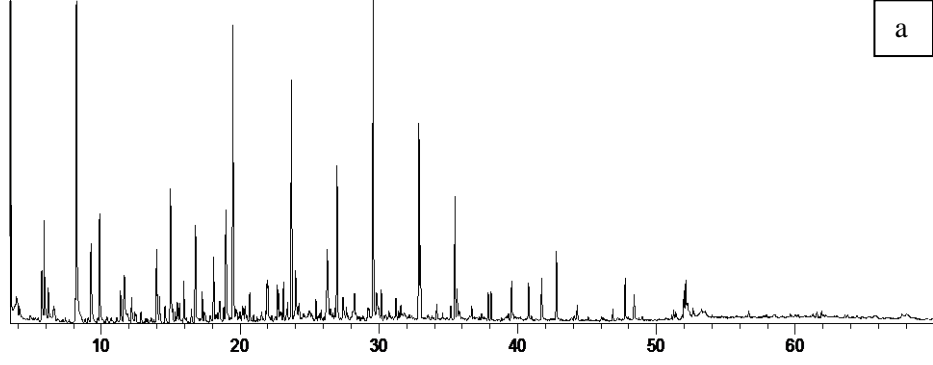


Alıkonma süresi (dak)

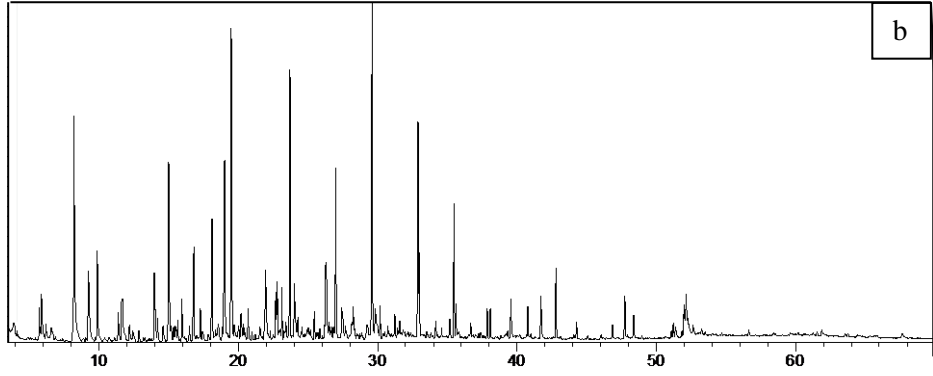


Alıkonma süresi (dak)

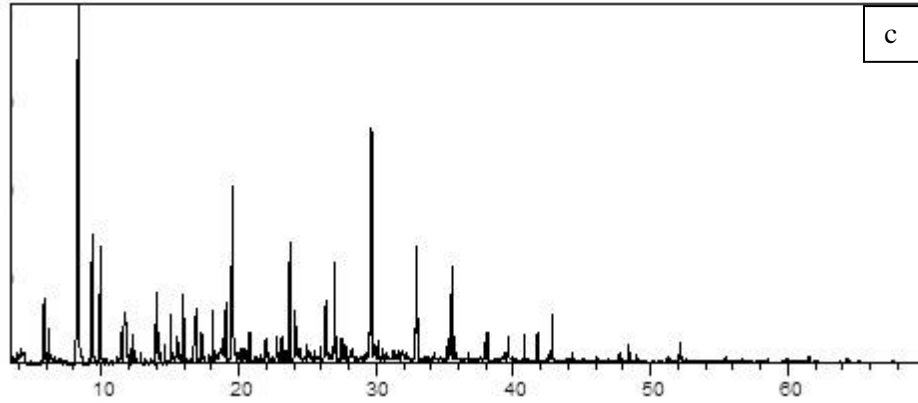
Şekil 9.81. Mandalına kabuğunun a) %30LaCoO₃/SBA-15, b) %30LaMnO₃/SBA-15 ve c) %30LaNiO₃/SBA-15 kullanılarak yapılan katalitik pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin GC/MS kromatogramları.



Alıkonma süresi (dak)

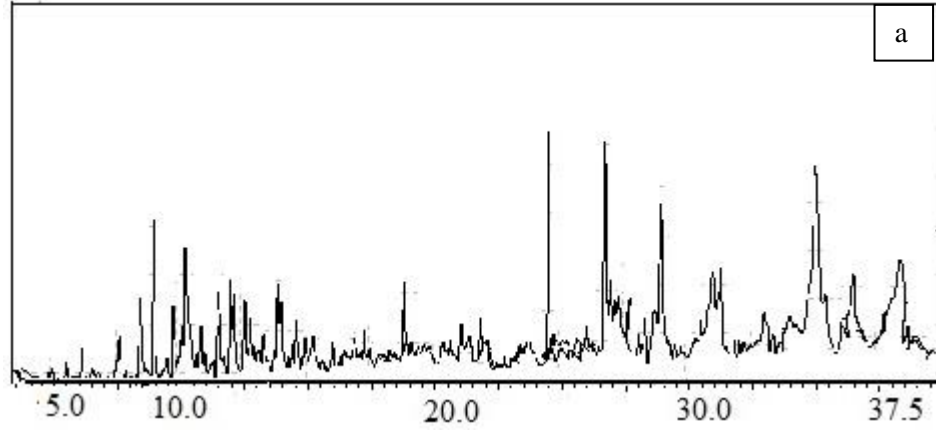


Alıkonma süresi (dak)

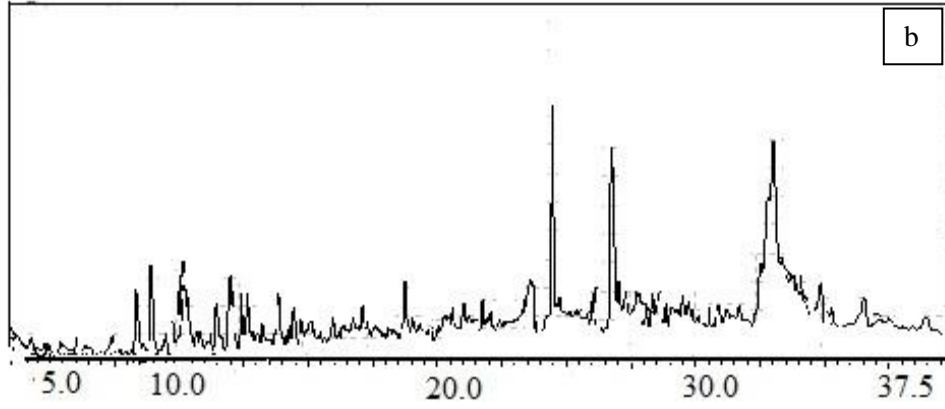


Alıkonma süresi (dak)

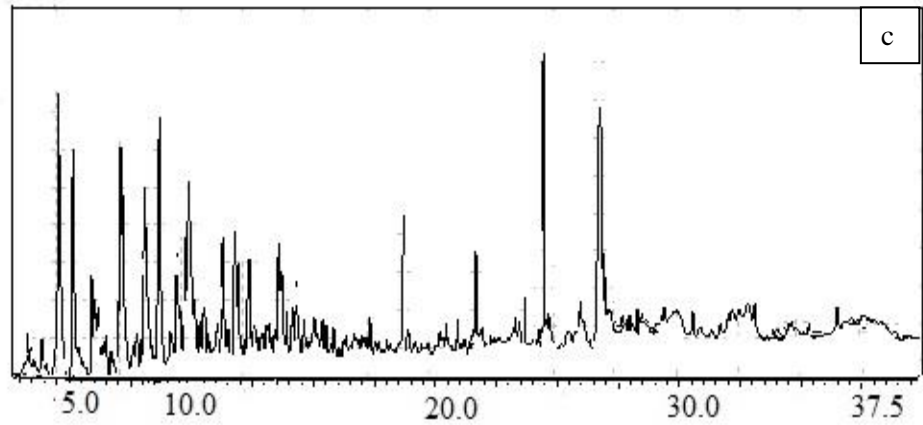
Şekil 9.82. Hurma çekirdeğinin a) $\text{LaMn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3/\text{SBA-15}$, b) $\text{LaCo}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3/\text{SBA-15}$ ve c) $\text{LaCo}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3/\text{SBA-15}$ kullanılarak yapılan katalitik pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin GC/MS kromatogramları.



Alıkonma süresi (dak)



Alıkonma süresi (dak)



Alıkonma süresi (dak)

Şekil 9.83. Mandalina kabuğunun a) $\text{LaMn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3/\text{SBA-15}$, b) $\text{LaCo}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3/\text{SBA-15}$ ve c) $\text{LaCo}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3/\text{SBA-15}$ kullanılarak yapılan katalitik pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin GC/MS kromatogramları.

9.3.4.5. Sıvı ürünün sütun kromatografisi ile fraksiyonlanması

Hammaddenin katalitik olmayan ve en yüksek sıvı ürün verimine ulaşılan katalitik pirolizinden elde edilen sıvı ürünlere sütun kromatografisi uygulanarak alifatik, aromatik ve polar fraksiyonlar elde edilmiş ve sonuçları Çizelge 9.18'de verilmiştir, Katalitik olmayan, LaMnO_3 kullanılarak ve %30 $\text{LaMnO}_3/\text{SBA-15}$ kullanılarak elde edilen sıvı ürünlerin sırasıyla hurma çekirdeğinde %61,18; %60,12 ve %60,62; mandalina kabuklarında %38,58; %39,89 ve %38,99 oranlarında alifatik içeriğe sahip olduğu tespit edilmiştir. Aromatik fraksiyonlar ise katalitik olmayan, LaMnO_3 ve %30 $\text{LaMnO}_3/\text{SBA-15}$ kullanımları durumunda hurma çekirdeği için sırasıyla %18,63; %21,69 ve %25,06; mandalina kabukları için %31,63; %33,77 ve %38,88 oranlarında elde edilmiştir. Elde edilen sonuçların $^1\text{H-NMR}$ ve FT-IR sonuçları ile uyumlu olduğu görülmüştür.

Çizelge 9.18. Sıvı ürünlerin sütun kromatografisi sonuçları (% ağırlıkça).

	Hurma Çekirdeği					Mandalina Kabuğu				
	n-pentanda çözünen (%)	n-pentanda çözünmeyen (%)	n-pentanda çözünenlerin dağılımı (%)			n- pentanda çözünen (%)	n-pentanda çözünmeyen (%)	n-pentanda çözünenlerin dağılımı (%)		
	Maltenler	Asfaltenler	Alifatikler	Aromatikler	Polarlar v.d.	Maltenler	Asfaltenler	Alifatikler	Aromatikler	Polarlar v.d.
Katalitik olmayan	42,38	57,62	61,18	18,63	20,19	51,50	48,50	38,58	31,63	29,79
LaMnO ₃	47,55	52,45	60,12	21,69	18,19	52,91	47,09	39,89	33,77	22,34
%30 LaMnO ₃ / SBA-15	53,76	46,24	60,62	25,06	14,32	56,36	43,64	38,99	38,88	22,13

a) *Piroliz sıvı ürün alt fraksiyonlarının elementel analizi*

Hurma çekirdeğinin katalitik olmayan, perovskit tipi katalizör (sol-jel yöntemiyle sentezlenen LaMnO_3) kullanılan ve Perovskit/SBA-15 (%30 LaMnO_3 /SBA-15) kullanılan pirolizlerinden elde edilen sıvı ürünlerin alifatik, aromatik ve polar alt fraksiyonlarının elementel analizi yapılmış ve analiz sonuçları Çizelge 9.19'da verilmiştir. Hurma çekirdeğinde katalizör kullanımı ile alifatik fraksiyonların üst ısıl değerlerinde artış gözlenmiştir. Perovskitin SBA-15'e eklenmesi ile üst ısıl değer perovskite göre daha yüksek elde edilmiştir. Katalitik olmayan sıvı ürün alifatik fraksiyonunda H/C oranı 1,86 iken, perovskit ve perovskit/SBA-15 tipi katalizörlerin kullanımı ile sırasıyla 1,96 ve 2,19 olarak hesaplanmıştır. Aromatik ve polar alt fraksiyonların üst ısıl değerleri de katalizör kullanımı ile artış gözlenmiş; en yüksek üst ısıl değer ise Perovskit/SBA-15 tipi katalizörlerde elde edilmiştir.

Mandalina kabuğunun katalitik olmayan, perovskit katalizör (sol-jel yöntemiyle sentezlenen LaMnO_3) ve Perovskit/SBA-15 (%30 LaMnO_3 /SBA-15) kullanılarak gerçekleştirilen pirolizlerinin sıvı ürün alt fraksiyonları elde edilmiş ve elementel analiz uygulanarak sonuçları Çizelge 9.20'de verilmiştir. Mandalina kabuğunun katalitik olmayan alifatik alt fraksiyonunun üst ısıl değeri 45,95 Mj/kg iken, bu değer perovskit kullanımı ile 48,48 Mj/kg ve perovskit/SBA-15 kullanımı ile 49,25 Mj/kg olarak hesaplanmıştır. Katalizör kullanımı ile alifatik fraksiyonların %karbon ve hidrojen değerleri artmış, %azot değerleri ise azalmıştır. Aromatik alt fraksiyonların üst ısıl değerleri perovskit katalizör kullanıldığında azalmış, perovskit/SBA-15 kullanımı ile de artmıştır.

Bütün sıvı ürünlerin alifatik alt fraksiyonlarının üst ısıl değerleri aromatik ve polar alt fraksiyonlardan önemli ölçüde yüksek bulunmuştur. Oksijen içermediği tespit edilen alifatik fraksiyonların karbon içerikleri ise diğer fraksiyonlardan yüksektir. Alifatik alt fraksiyonlarına ait H/C değerlerinin petrol türevlerine oldukça yakın olduğu dikkat çekmektedir. Hurma çekirdeği ile mandalina kabuğunun alt fraksiyonlarının üst ısıl değerleri karşılaştırıldığında, genel olarak hurma çekirdeği sıvı ürün fraksiyonlarının daha yüksek üst ısıl değere sahip oldukları görülmüştür.

Çizelge 9.19.Hurma çekirdeği piroliz sıvı ürünleri alt fraksiyonlarının elementel analiz sonuçları.

Bileşen (% ağırlıkça)	Hurma Çekirdeği								
	Katalitik olmayan			LaMnO ₃			% 30 LaMnO ₃ /SBA-15		
	n-Pentan	Toluen	Metanol	n-Pentan	Toluen	Metanol	n-Pentan	Toluen	Metanol
Karbon	82,10	74,69	68,82	84,24	76,10	72,72	83,5	78,13	75,64
Hidrojen	12,85	11,10	10,93	13,84	12,06	11,69	15,38	12,51	12,19
Azot	5,05	4,75	5,21	1,92	1,29	1,99	1,12	1,59	1,97
Oksijen*	-	9,46	15,04	-	10,55	13,60	-	7,77	10,20
H/C	1,86	1,77	1,89	1,96	1,89	1,91	2,19	1,91	1,92
O/C	-	0,09	0,16	-	0,10	0,14	-	0,07	0,10
ÜİD (MJ/kg)	46,32	39,58	36,34	48,47	41,24	39,02	50,44	43,08	41,34

*Farktan Hesaplanmıştır.

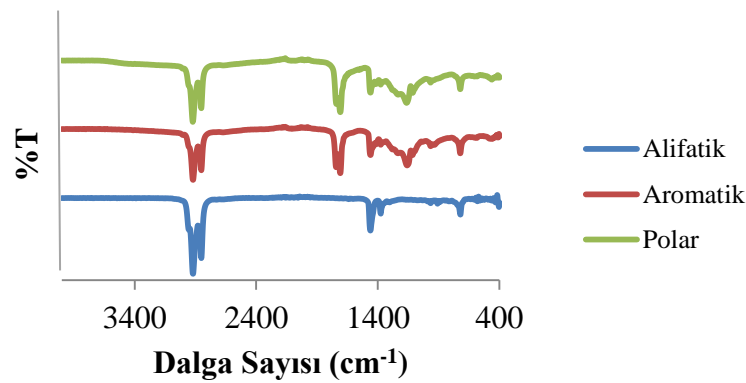
Çizelge 9.20.Mandalina kabuğu piroliz sıvı ürünleri alt fraksiyonlarının elementel analiz sonuçları.

Bileşen (% ağırlıkça)	Mandalina Kabuğu								
	Katalitik olmayan			LaMnO ₃			%30 LaMnO ₃ /SBA-15		
	n-Pentan	Toluen	Metanol	n-Pentan	Toluen	Metanol	n-Pentan	Toluen	Metanol
Karbon	82,30	76,81	73,67	85,09	75,91	71,65	85,75	79,49	72,76
Hidrojen	12,55	12,38	10,74	1,65	12,27	11,19	14,03	12,69	11,15
Azot	5,15	5,34	5,23	1,26	1,04	1,44	0,22	1,06	1,48
Oksijen*	-	5,47	10,36	-	10,78	15,72	-	6,76	14,61
H/C	1,82	1,92	1,74	1,91	1,92	1,86	1,95	1,90	1,82
O/C	-	0,05	0,11	-	0,11	0,16	-	0,06	0,15
ÜİD (MJ/kg)	45,95	42,86	38,55	48,48	41,44	37,55	49,25	43,98	38,07

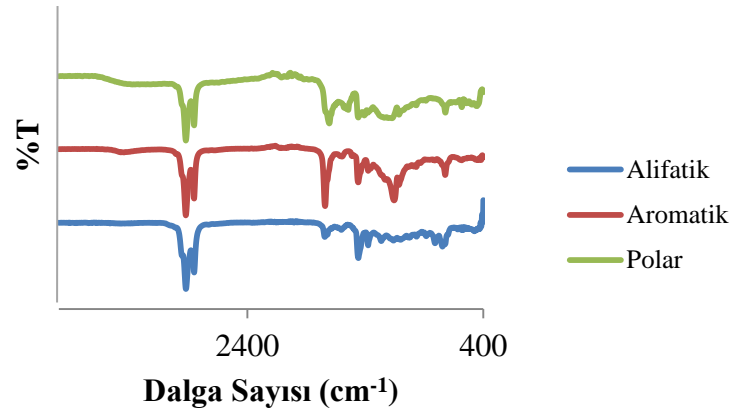
*Farktan Hesaplanmıştır.

b) Piroliz sıvı ürün alt fraksiyonlarının FT-IR spektrumları

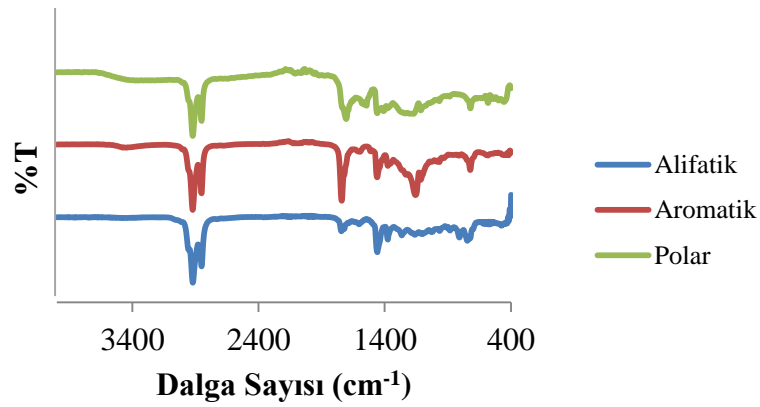
Hurma çekirdeğinin katalitik olmayan, sol-jel yöntemiyle sentezlenen LaMnO_3 kullanılan ve %30 $\text{LaMnO}_3/\text{SBA-15}$ kullanılan pirolizlerinden elde edilen sıvı ürünlerin alifatik, aromatik ve polar alt fraksiyonlarının FTIR spektrumları alınmış ve analiz sonuçları Şekil 9.84-86'da verilmiştir. FT-IR spektrumları incelendiğinde, hurma çekirdeğinin aromatik ve polar alt fraksiyonlarda $3200\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu civarında merkezlenen yayvan $-(\text{O-H})$ gerilim titreşimleri hidroksil gruplarını işaret etmektedir. $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ arasında görülen gerilim titreşimleri alifatik hidrojenlere (C-H) aittir ve üç fraksiyonda da gözlenmiştir. $1650\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ arasında yer alan titreşimler ise C=O bağlarına aittir ve keton veya aldehitlerin varlığına işaretler. Bu pik sadece alifatik alt fraksiyonunda görülmemiştir. Yaklaşık 1000 cm^{-1} dolaylarındaki C-O-C gerilim bandı pentanda görülmemiş olup aromatik ve polar alt fraksiyonda gözlenmiştir. Alt fraksiyonlardaki alkenlerin varlığı ise $1550\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$ ve $875\text{-}950\text{ cm}^{-1}$ civarlarında görülen titreşimlerden anlaşılır. Üç alt fraksiyon karşılaştırıldığında, alifatik fraksiyonda $3200\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ OH gerilim titreşimleri ve 1000 cm^{-1} dolaylarındaki C-O-C gerilim bandı alifatik alt fraksiyonda gözlenmemiştir. Aromatik ve polar fraksiyonlardaki pik şiddetleri birbirine çok yakın görülmüş olup en temel fark metanoldeki hidroksil gerilim titreşiminin şiddetinin artması şeklinde gözlenmiştir. Hurma çekirdeğinin katalitik fraksiyonlarında alifatik alt fraksiyonda katalitik olmayan göre farklı olarak $1650\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ arasında ise C=O bağlarının titreşimleri görülmüştür.



Şekil 9.84. Hurma çekirdeğinin katalitik olmayan alt fraksiyonlarının FT-IR spektrumları.

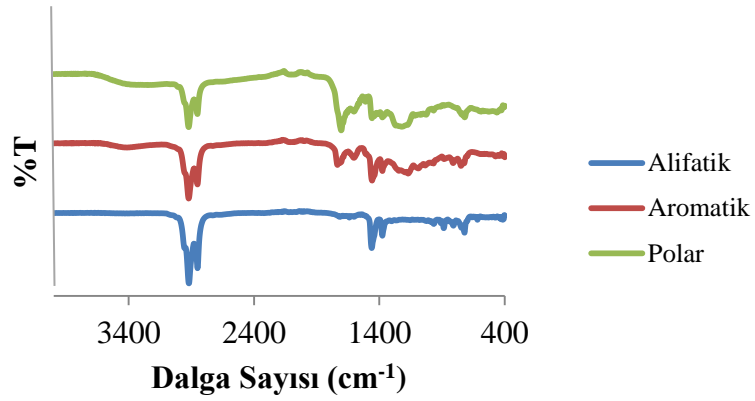


Şekil 9.85. Hurma çekirdeğinin Perovskit kullanılarak elde edilen sıvı ürün alt fraksiyonlarının FT-IR spektrumları.

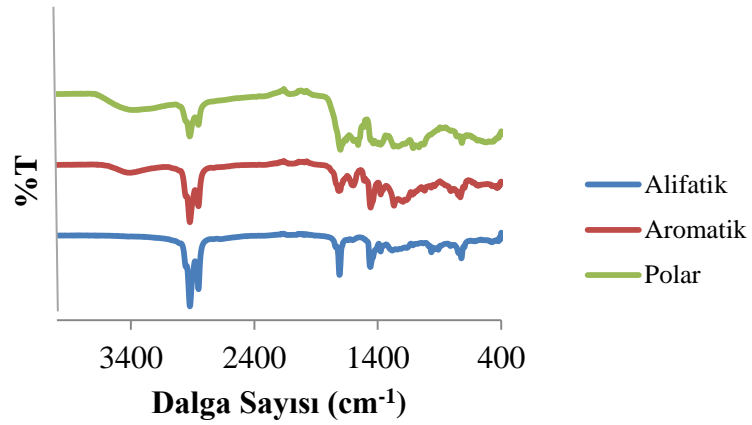


Şekil 9.86. Hurma çekirdeğinin Perovskit/SBA-15 kullanılarak elde edilen sıvı ürün alt fraksiyonlarının FT-IR spektrumları.

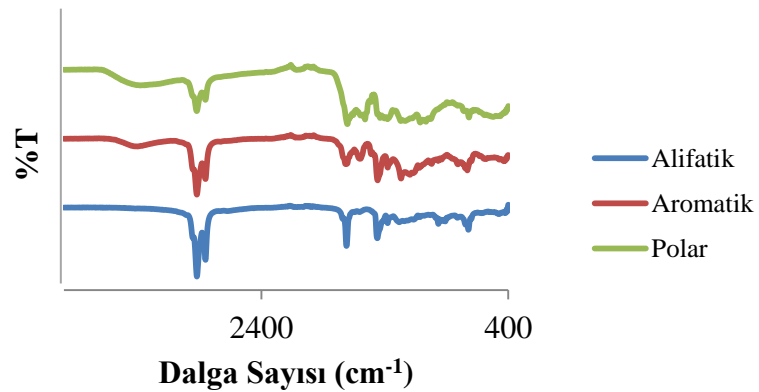
Mandalina kabuğunun katalitik ve katalitik olmayan alifatik, aromatik ve polar alt fraksiyonları incelendiğinde, birbirlerine oldukça benzedikleri görülmüştür (Şekil 9.87-89). Spektrumlar arasındaki temel fark katalizör kullanımı ile hidroksil gerilim titreşiminin şiddeti artmıştır. Bu durumda katalitik pirolizin aromatik ve polar alt fraksiyonlarında daha yüksek oksijen içermesi beklenmektedir. Ayrıca, hurma çekirdeğine benzer şekilde, katalitik alifatik alt fraksiyonlarda 1650-1700 cm^{-1} arasında C=O bağlarının titreşimleri gözlenmiştir.



Şekil 9.87. Mandalina kabuğunun katalitik olmayan alt fraksiyonlarının FT-IR spektrumları.



Şekil 9.88. Mandalina kabuğunun Perovskit kullanılarak elde edilen sıvı ürün alt fraksiyonlarının FT-IR spektrumları.



Şekil 9.89. Mandalina kabuğunun Perovskit/SBA-15 kullanılarak elde edilen sıvı ürün alt fraksiyonlarının FT-IR spektrumları.

c) **Piroliz sıvı ürün alt fraksiyonlarının ¹H-NMR analizi**

Hurma çekirdeğinin ve mandalina kabuğunun sıvı ürün alt fraksiyonları incelendiğinde, katalizör kullanımı ile alifatik alt fraksiyonların toplam alifatik değerlerinde azalma, aromatik ve fenollerde artış gözlenmiştir (Çizelge 9.21-9.23). Katalitik ve katalitik olmayan alt fraksiyonlar arasında en yüksek toplam alifatiklik değeri sırasıyla alifatik, polar ve aromatik alt fraksiyonlarda elde edilmiştir. Aromatikler en yüksek aromatik fraksiyonlarda görülürken, polar alt fraksiyonlardaki yüksek fenoller ve konjuge olmayan olefinler dikkat çekmiştir.

Çizelge 9.21. Hurma çekirdeği katalitik ve katalitik olmayan piroliz sıvı ürün alt fraksiyonlarının ¹H-NMR spektrumundaki değişik hidrojen türlerinin yüzde miktarları.

Hidrojen tipi	Kimyasal kayma tipi (ppm)	Katalitik olmayan			LaMnO ₃			%30 LaMnO ₃ /SBA-15		
		Alifatik	Aromatik	Polar	Alifatik	Aromatik	Polar	Alifatik	Aromatik	Polar
Aromatik halkaya γ veya daha uzak konumdaki CH ₃ ve parafinik CH ₃	0,5-1,0	17,25	10,74	8,17	15,65	8,94	7,54	14,32	8,36	6,83
Aromatik halkaya β konumundaki CH ₃ ,CH ₂ ve CH	1,0-1,5	44,6	21,59	31,26	41,54	18,90	28,24	40,18	17,23	26,24
Naftenlere bağlı CH ₂ ve CH	1,5-2	14,15	-	-	14,81	-	-	10,59	-	-
Aromatik halkaya α konumundaki CH ₃ ,CH ₂ ve CH	2,0-3,0	17,06	6,73	4,28	18,06	6,47	4,08	22,86	5,45	4,31
Toplam Alifatikler	3,0-0,5	93,06	39,06	43,71	90,06	34,29	39,86	87,95	31,04	37,38
Hidroksiller, halka bağlayan metilen, metil ve metoksi	3,0-4,5	6,94	5,25	5,06	9,94	5,20	4,91	12,05	5,19	4,29
Fenoller, konjuge olmayan olefinler	4,5-6,0	-	5,47	10,18	-	5,26	10,01	-	4,57	12,26
Aromatikler, konjuge olefinler	6,0-9,0	-	50,22	41,05	-	55,24	45,13	-	59,2	46,07
Aldehitler (R-CHO) ve/veya karboksilik asitler (R-COOH)	9,0-12,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Çizelge 9.22. Mandalina kabuğu katalitik ve katalitik olmayan piroliz sıvı ürünlerinin ¹H-NMR spektrumundaki değişik hidrojen türlerinin yüzde miktarları.

Hidrojen tipi	Kimyasal kayma tipi (ppm)	Katalitik olmayan			LaMnO ₃			%30 LaMnO ₃ /SBA-15		
		Alifatik	Aromatik	Polar	Alifatik	Aromatik	Polar	Alifatik	Aromatik	Polar
Aromatik halkaya γ veya daha uzak konumdaki CH ₃ ve parafinik CH ₃	0,5-1,0	15,74	13,18	7,13	14,45	11,99	7,37	13,56	12,19	7,34
Aromatik halkaya β konumundaki CH ₃ ,CH ₂ ve CH	1,0-1,5	49,54	19,29	18,14	46,11	20,41	17,09	45,89	19,74	17,61
Naftenlere bağlı CH ₂ ve CH	1,5-2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Aromatik halkaya α konumundaki CH ₃ ,CH ₂ ve CH	2,0-3,0	17,33	8,74	8,37	23,31	6,24	7,63	22,71	6,32	7,02
Toplam Alifatikler	3,0-0,5	82,61	41,21	33,64	83,87	38,64	32,09	82,16	38,25	31,97
Hidroksiller, halka bağlayan metilen, metil ve metoksi	3,0-4,5	17,39	3,01	8,9	16,13	2,98	8,77	17,84	3,23	8,01
Fenoller, konjuge olmayan olefinler	4,5-6,0	-	3,41	13,55	-	3,64	13,60	-	3,51	13,07
Aromatikler, konjuge olefinler	6,0-9,0	-	52,37	43,91	-	54,74	45,54	-	55,01	46,95
Aldehitler (R-CHO) ve/veya karboksilik asitler (R-COOH)	9,0-12,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-

10. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışma kapsamında Perovskit tipi katalizörlerinin farklı yöntemlerle ve Perovskit/SBA-15 tipi katalizörlerin farklı perovskit yükleme oranlarında sentezi ve hurma çekirdeği ve mandalina kabuğu biyokütleri katalitik pirolizinde kullanılması amaçlanmıştır. Perovskit ve Perovskit/SBA-15 katalizörlerinin karakterizasyon sonuçlarının literatür ile uygun olduğu görülmüştür. Sentezlenen katalizörlerin karakterizasyon ve piroliz sonuçları aşağıda özetlenmiştir.

- Sentezlenen perovskit tipi katalizörlerde en saf faz sol-jel yöntemiyle elde edilmiş olup, diğer yöntemlerde az miktarda bir ya da birkaç faza rastlanmıştır. Bu açıdan en başarılı sentez yönteminin sol-jel yöntemi olduğu kanısına varılmıştır. Tez çalışması kapsamında ilk defa yapılan ısıl bozundurma yönteminin SEM, BET ve XRD sonuçlarına göre diğer perovskit katalizörlerle benzer gözenekli yapılı, benzer yüzey alanı değerine sahip ve perovskit yapılı katalizörler başarıyla sentezlenmiştir.
- Sinerjik etki araştırılan sol-jel yöntemiyle hazırlanmış $\text{LaCo}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ katalizörünün XRD spektrumunda ortorombik $\text{LaCo}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ fazı, $\text{LaCo}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3$ katalizöründe hekzagonal $\text{LaCo}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ fazı ve $\text{LaMn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3$ katalizöründe ise ortorombik $\text{LaMn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3$ fazı görülmüştür. Sinerjik etki araştırılan tüm bileşimlerde istenen fazlar saf olarak elde edilmiştir. Bu açıdan optimum olarak belirlenen yöntemin başarılı olduğu sonucuna varılabilir.
- Destek malzemesi olarak kullanılmak için sentezlenen SBA-15'in $2\theta=0,95, 1,57, 1,98^\circ$ deki (100) (110) ve (200) üç karakteristik kırınım piki görülmüş olup ağırlıkça %10 ve %30 Perovskit yüklemesi durumunda SBA-15'e ait sadece (110) piki kaybolmuştur. Fakat (100) ve (200) kırınım pikleri hala görülmektedir. Bu durum yüksek yükleme oranlarında perovskitlerin mezogözeneklerde birikerek kısmen bloke olabileceğini işaret eder. Bununla birlikte (100) ve (200) kırınım piki mezogözenek varlığını gösterir.
- Perovskit tipi katalizörlerin yüzey alanları $4,29-12,92 \text{ m}^2/\text{g}$ arasında olup, en yüksek yüzey alanı mikrodalga yöntemi ile elde edilirken, en düşük yüzey alanı ısıl bozundurma yönteminde görülmüştür. Sol-jel yöntemiyle sentezlenen $\text{LaMn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3$, $\text{LaCo}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$, $\text{LaCo}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ katalizörlerinin BET yüzey alanları yüzey alanları $7,32-9,52 \text{ m}^2/\text{g}$ arasında elde edilmiştir. Aynı metal için farklı yöntemlerle sentezlenen

katalizörlerin yüzey alanları birbirine yakın değerlerdedir. Bu açıdan sentez yönteminden çok, seçilen metalin yüzey alanını etkilediği söylenebilir. Tüm katalizörler IUPAC tarafından tanımlanan izoterm çeşitlerine göre III tipi izoterm ve H₃-tipi histerezis göstermiştir.

- SBA-15'e perovskit yüklenmesinin ardından elde edilen katalizörlerin BET yüzey alanlarında saf SBA-15'e göre düşüş gözlenmiştir. Perovskit/SBA-15'e perovskit yüklemesi arttıkça yüzey alanı azalmıştır. En yüksek yüzey alanı Mangan içerikli katalizörlerde elde edilmiş olup, manganı kobalt ve nikel izlemiştir.
- SBA-15 ve Perovskit/SBA-15 tipi katalizörlerin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi IUPAC sınıflandırmasına göre mezogözenekli malzemeler için karakteristik bir özellik kabul edilen IV. Tip izoterme uygunluk göstermiştir.
- Perovskit tipi katalizörlerin SEM analiz sonucunda sol-jel yöntemiyle sentezlenmiş katalizörlerde süngerimsi yapı görülürken, mikrodalga, hidrotermal ve ısı bozundurma yöntemlerinde tanecikli yapılar elde edilmiş olup, özellikle hidrotermal ve mikrodalga sentezde nanoboyutta katalizör sentezi mümkün olmuştur.
- SBA-15'in SEM görüntüsünden, mikrometre boyutunda homojen çubuk kümeleri şeklinde bir yapıya sahip olduğu görülmüştür. Üç farklı yükleme oranlarında hazırlanmış Perovskit/SBA-15 katalizörlerine ait SEM görüntülerinde %10 perovskit/SBA-15 yükleme oranında, yapının ağırlıkça büyük bir kısmını oluşturan SBA-15'in çubuksu yapısına oldukça benzediği görülmüştür. Perovskit yükleme yüzdesi arttıkça çubuksu taneciklerin bir araya gelerek agregalar oluşturduğu ve yer yer çubuksu kümelenmeler meydana getirdikleri görülmüştür.
- Piridin adsorplanmış perovskitlerin FT-IR spektrumlarında Brønsted ve Lewis asitlerine ait pikler gözlenmemiştir. Bu durum, genelde bazik karakteriyle bilinen perovskitler için beklenen bir durumdur. Perovskit/SBA-15 katalizörlerin asitlik karakteristiklerini gösteren Lewis asit kısımları bütün katalizörler için 1445 cm⁻¹'de tespit edilmiştir. 1445 cm⁻¹'de görülen pikin şiddeti metallerde birbirine çok yakın elde edilirken, sinerjik etki araştırılan Perovskit/SBA-15 katalizörlerinde daha şiddetli görülmüştür. Bu durumda perovskit katalizörlerin asidik karakter sergiledikleri söylenemezken, Perovskit/SBA-15 tipi katalizörlerin Lewis asit kısımları içererek asidik bir özellik kazandığı belirtilebilir.

- Perovskit tipi katalizör kullanımı ile biyokütlelerin pirolizinde sıvı, katı ve gaz verimleri azalmış, su verimi artmıştır. Kullanılan perovskit katalizörler biyokütledeki oksijenin suya dönüşümüne yardımcı ve düşük sıvı ürün verimine neden olmuştur. Perovskit tipi katalizörler oksijenli bileşiklerin piroliz boyunca dehidrasyon reaksiyonlarını geliştirerek su veriminin artmasına neden olmuştur. Perovskit katalizörlerin sentezlendiği dört yöntem arasında en yüksek sıvı verimleri sol-jel yöntemi ile elde edilmiştir. Mangan metalinin kullanıldığı perovskit ile en yüksek sıvı ürün verimine ulaşılmıştır. İki biyokütle için de, sentezlenen perovskit katalizörler arasında en yüksek sıvı ürün verimi mangan ve nikelin birlikte kullanıldığı $\text{LaMn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3$ ile elde edilmiştir.
- SBA-15'e perovskit yüklenmesi sayesinde daha yüksek sıvı ürün verimi gözlenmiştir. Bu sonuç, asidik katalizörlerde beklenen bir durumdur. Perovskit/SBA-15 katalizörleri için en yüksek sıvı verimleri sırasıyla ağırlıkça %30, 10 ve 50 perovskit yükleme oranlarında elde edilmiştir. Sinerjik etki araştırılması amacıyla yapıya ikinci B metal eklenmesiyle Perovskit/SBA-15 katalizörlerinin kullanıldığı katalitik piroliz deneylerine göre daha yüksek sıvı ürün verimi elde edilmiş, katı ürün verimi azalmıştır.
- Sıvı ürün verimi ele alındığında, perovskit tipi katalizörler arasında sol-jel yöntemiyle sentezlenen LaMnO_3 ve sinerjik etki araştırılan $\text{LaMn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3$ katalizörü en yüksek sıvı ürün verimini sağlamıştır. Perovskit/SBA-15 katalizörleri arasında en etkin katalizörler %30 $\text{LaMnO}_3/\text{SBA-15}$ ve %30 $\text{LaMn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3/\text{SBA-15}$ olmuştur. Katalizörlerin etkinlikleri $\text{LaBB}'\text{O}_3/\text{SBA-15} > \text{LaBO}_3/\text{SBA-15} > \text{LaBB}'\text{O}_3 > \text{LaBO}_3$ şeklinde sıralanmaktadır.
- Katalizörlerin tekrar kullanılabilirlik araştırmaları sonucunda, beş kez kullanımda gittikçe azalan sıvı ürün verimi gözlenmiştir. Bu durumda katalizörün tekrar kullanımı için rejenere edilmesi gereklidir. Katalizör rejenerasyonu ise katalizörün yeniden kalsinasyonu ile gerçekleştirilebilir. Rejenere edilen katalizörün karakterizasyonu gerçekleştirilip pirolizde kullanılabilir.
- Hurma çekirdeğinin ısıl değeri ile elde edilen katalitik ve katalitik olmayan piroliz sıvı ürünleri ısıl değerleri karşılaştırıldığında katalizör kullanımı ile sıvı ürünlerin üst ısıl değerleri ise katalitik olmayan sıvı ürün değerine göre artış göstermiştir. Hurma çekirdeği katalitik sıvı ürünleri arasında en yüksek üst ısıl değerler sırasıyla LaMnO_3 , LaNiO_3 ve LaCoO_3 katalizörleri ile elde edilmiştir.

- Mandalina kabuğunun ısııl değeri ile elde edilen katalitik ve katalitik olmayan piroliz sıvı ürünleri ısııl değeri karşılaştırıldığında katalizör kullanımı ile sıvı ürünlerin üst ısııl değeri ise artış göstermiştir. Mandalina kabuğu katalitik sıvı ürünleri arasında en yüksek üst ısııl değeri sırasıyla LaMnO_3 , LaNiO_3 ve LaCoO_3 katalizörleri ile elde edilmiştir.
- Perovskitin SBA-15 yüklenmesiyle sentezlenen bütün katalizörler hem hurma çekirdeği hem de mandalina kabuğu için C içeriğini arttırmış olup, O içeriğini azaltmıştır. Üst ısııl değerlerinde artış gözlenmiştir. Sıvı ürünlerin C içeriği ve üst ısııl değeri ağırlıkça yükleme oranı %10'dan %30'a çıkıldığında artmış; %50'de ise düşüş gözlenmiştir. Perovskitin SBA-15'e yüklenmesiyle genel olarak H/C artmış; O/C değerleri ise azalmıştır.
- Perovskitin SBA-15'e yüklenmesiyle sinerjik etki araştırılan katalizörlerin karbon içeriğini arttırdığı ve oksijen değerini azalttığı saptanmıştır. Katalitik piroliz sıvı ürünlerinde kullanılan tüm katalizörlerin H içeriğini arttırdığı görülmüştür.
- Hurma çekirdeğinden elde edilen sıvı ürünlerin ağırlıklı olarak alifatik bileşikler içerdiği görülmektedir. Alifatiklerden sonra fenoller, konjuge olmayan olefinlerin varlığı dikkat çekmektedir. SBA-15 varlığının ve sinerjik etki kapsamında yapıya eklenen B elementinin toplam alifatik değerlerini azalttığı görülmüştür. Hurma çekirdeğinin katalitik pirolizinde kullanılan katalizörlerin toplam alifatik değeri birbirine oldukça yakın değerler olup aralarında en yüksek alifatikler sırasıyla Ni, Co ve Mn içeren perovskitler kullanıldığında bulunmuştur. Perovskit katalizör kullanımıyla toplam alifatik miktarı katalitik olmayan ürüne göre oldukça fazla azalma göstermiştir. Perovskite SBA-15 eklenmesiyle toplam alifatik değerlerinde daha fazla azalma gözlenmiştir. Sentezlenen bütün katalizörlerin toplam alifatik değerlerini azalttığı, fenoller, konjuge olmayan olefinleri arttırdığı gözlenmiştir. Bu durum GC/MS kromatogramları ile uyum içindedir.
- Mandalina kabuğunun katalitik pirolizinde kullanılan katalizörler arasında en yüksek alifatikler sırasıyla Co, Ni ve Mn içeren perovskitlerde bulunmuştur. Mandalina kabuğunun sıvı ürünlerin spektrumlarına bakıldığında hurma çekirdeğinin katalitik sıvı ürünlerine göre daha düşük alifatiklik elde edilmiştir. Buna karşın, aromatikler ve konjuge olefinler oldukça artmıştır.

- GC/MS sonuçlarına göre hurma çekirdeğinin katalitik olmayan sıvı ürününde en baskın grupların dodekanoik asit, tetradekanoik asit ve oleik asit olduğu saptanmıştır. Mandalina çekirdeği için ise en baskın grupların tetrakontan, 4-etil-2-metoksi-fenol, nonadekan olduğu görülmüştür.
- Hurma çekirdeği ve mandalina kabuklarının en yüksek sıvı ürün verimleri sol-jel yöntemiyle hazırlanan katalizörler ile elde edilmiştir. Bu nedenle sol-jel ile hazırlanmış katalizörler kullanılarak elde edilen sıvı ürünlerin GC/MS analizi yapılmıştır. Hurma çekirdeği ve mandalina kabuğunun GC/MS kromatogramlarında ağırlıklı olarak fenolik bileşikler ve dodekanoik asit gibi çeşitli asit bileşikleri görülmüştür. Hurma çekirdeği için dodekanoik asit'e ilave olarak tetradekanoik asit gibi asitler de fazla miktarda görülmüş olup, mandalina kabuğunda dotriakontan gibi çeşitli alkan bileşikleri gözlenmiştir. Tüm metallerde neredeyse aynı bileşikler görülmüştür. Bu nedenle metal türünün etkisinin olmadığı sonucuna varılmıştır.
- Hurma çekirdeğinin katalitik pirolizinde en baskın bileşen, katalitik olmayan sıvı üründe de olduğu gibi, dodekanoik asit olmuştur, Bu bileşen en yüksek nikel içeren perovskitte görülmüştür. Bu katalizörü kobalt ve mangan içeren katalizörler izlemiştir, Mandalina kabuğunun katalitik pirolizinde ise en baskın bileşen fenol olmuştur. Kullanılan katalizörler fenole karşı seçicilik göstermiştir. Hurma çekirdeğinin sıvı ürünlerinde en baskın grubu dodekanoik asiolsa da, kullanılan bütün katalizörler asit bileşikleri sayısını azaltmıştır. Korozif etkileri nedeniyle asitler sıvı ürünlerde istenmeyen bileşiklerdir.
- Katalizör varlığının sıvı ürünlerdeki malten, alifatik ve aromatik içeriğini arttırdığı görülmüştür. Asfalten ve polar eluatların değerleri ise katalizör varlığında azalmıştır. Perovskit katalizöre SBA-15 eklenmesi ile aromatik, alifatik ve malten fraksiyonları artmış olup asfalten ve polar fraksiyonlarda azalma gözlenmiştir. Katalizör varlığının ve türünün eluat verimlerini belirgin bir biçimde etkilediği gözlenmiştir.
- İki farklı hammadde karşılaştırıldığında, hurma çekirdeği yüksek lignin içeriğine karşın, düşük kül ve nem içeriği, yüksek karbon içeriği ve üst ısıl değer ile piroliz için daha uygun bir biyokütle kaynağıdır. Hurma çekirdeği ve mandalina kabuğunun katalitik olmayan ve katalitik piroliz sıvı ürünleri karşılaştırıldığında daha yüksek karbon içerikli ve üst ısıl değerlere sahip sıvı ürünler elde edilmiştir. Bu açıdan değerlendirildiğinde sıvı ürün eldesinde hurma çekirdeği daha avantajlı olmuştur.

- İki hammaddenin GC/MS sonuçları karşılaştırıldığında ligninden gelen fenolik bileşikler hurma çekirdeğinin sıvı ürünlerinde mevcut olmasına karşın ağırlıklı olarak asit bileşiklerinin varlığı dikkat çekmektedir. Mandalina kabuğu sıvı ürünlerinde de fenolikler, alkanlar ve bazı asitler görülmüştür. Piroliz sonucu elde edilen sıvı ürünlerin özellikle ilaç ve deterjan sanayi için hammadde olarak kullanılabilir bileşikler içerdiği görülmüştür.
- İki hammadde sıvı ürünlerinin yakıt olarak değerlendirilebilmesi için öncelikle yakıtta korozif özellikler kazandıran asit bileşiklerinin giderilmesi gerekmektedir.

KAYNAKLAR

- Abbas, A. F., & Ahmed, M. J. "Mesoporous activated carbon from date stones (Phoenix dactylifera L.) by one-step microwave assisted K_2CO_3 pyrolysis", *Journal of Water Process Engineering*, 9 :201-207(2016).
- Abdalla, Z. E. A., Li, B., & Tufail, A., "Direct synthesis of mesoporous $(C_{19}H_{42}N)_4H_3(PW_{11}O_{39})/SiO_2$ and its catalytic performance in oxidative desulfurization", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 341(1): 86-92 (2009).
- Adyaje, J.D. ve Bakshi, N.N. Production of hydrocarbons by catalytic upgrading of a fast pyrolysis bio-oil. Part II: Comparative catalyst performance and reaction pathways, *Fuel Processing Technology*,45:185-202 (1995).
- Ahmed, M. J., "Preparation of activated carbons from date (Phoenix dactylifera L.) palm stones and application for wastewater treatments: Review", *Process Safety and Environmental Protection*, 102: 168-182(2016).
- Aktaş, O., Yasyerli, S., Dogu, G., & Dogu, T., "Structural variations of MCF and SBA-15-like mesoporous materials as a result of differences in synthesis solution pH", *Materials Chemistry and Physics*, 131(1): 151-159(2011).
- Al-Badri, H. T., Lafta, S. J., Barbooti, M. M., & Al-Sammerrai, D. A., "The thermogravimetry and pyrolysis of date stones", *Thermochimica Acta*, 147(2): 283-289(1989).
- Alhamed, Y.A., "Adsorption kinetics and performance of packed bed adsorber for phenol removal using activated carbon from dates' stones", *Journal of hazardous materials*, 170(2): 763-770(2009).
- Al-Omari, S. A., "Evaluation of the biomass "date stones" as a fuel in furnaces: a comparison with coal combustion", *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 36(9): 956-961 (2009).
- Al-Saidi, H. M., "The fast recovery of gold (III) ions from aqueous solutions using raw date pits: Kinetic, thermodynamic and equilibrium studies", *Journal of Saudi Chemical Society*, 20(6): 615-624(2016).
- Amrutha, A. A., Balachandra, P., & Mathirajan, M., "Role of targeted policies in mainstreaming renewable energy in a resource constrained electricity system: A case study of Karnataka electricity system in India.", *Energy Policy*, 106 : 48-58, (2017).
- Ao, M., Pham, G. H., Sage, V., & Pareek, V., "Structure and activity of strontium substituted $LaCoO_3$ perovskite catalysts for syngas conversion", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*,416: 96-104(2016).
- Apaydın Varol, E. "Farklı Biyokütlelere Değişik Isıl İşlemler Uygulanması Ve Elde Edilen Ürün Özelliklerinin Belirlenmesi.", *Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Doktora Tezi, Eskişehir (2007).

KAYNAKLAR (Devam Ediyor)

- Balıkçı, F., “Gümüş Kobalt Seryum Karışık Oksit Katalizörlerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Düşük Sıcaklıkta Seçici Karbon Monoksit Oksidasyonunun Reaksiyon Mekanizmasının İncelenmesi”, Doktora Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 189-196 (2007).
- Beelen T.P.M., Dokter W.H., van Garderen H.T., van Santen R.A., Pantos E., “Preparation of Catalysts VI, Studies in Surface Science and Catalysis”, in: G. Poncelet, J. Martens, B. Delmon, P.A. Jacobs, P. Grange (Eds.), *Elsevier*, Amsterdam, (1995).
- Belhamdi, B., Merzougui, Z., Trari, M., & Addoun, A., "A kinetic, equilibrium and thermodynamic study of l-phenylalanine adsorption using activated carbon based on agricultural waste (date stones)", *Journal of Applied Research and Technology*, 14(5): 354-366(2016).
- Bernardo, M. S., Jardiel, T., Peiteado, M., Caballero, A. C., & Villegas, M., "Reaction pathways in the solid state synthesis of multiferroic BiFeO₃", *Journal of the European Ceramic Society*, 31(16): 3047-3053(2011).
- Bhattacharya, S., Coasne, B., Hung, F. R., & Gubbins, K. E., "Modeling triblock surfactant templated mesoporous silicas (MCF and SBA-15): A mimetic simulation study", *Studies in Surface Science and Catalysis*, 527-534 (2007).
- Bouchelta, C., Medjram, M. S., Bertrand, O., & Bellat, J. P., "Preparation and characterization of activated carbon from date stones by physical activation with steam", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 82 (1): 70-77(2008).
- Bouhamed, F., Elouear, Z., & Bouzid, J., "Adsorptive removal of copper (II) from aqueous solutions on activated carbon prepared from Tunisian date stones: equilibrium, kinetics and thermodynamics", *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 43(5): 741-749(2012).
- Bridgwater, A.V., “Production of high grade fuels and chemicals from catalytic pyrolysis of biomass”, *Catalysis Today*, 29:285–295(1996).
- Bridgwater, A.V., "Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass" *Chemical Engineering Journal*, 91(2): 87-102(2003).
- Brown, R., “Biochar production technology, Biochar for Environmental Management” J. Lehmann, S. Joseph (Eds.), *Earthscan*, London (2009).
- Bulushev, D. A., Kiwi-Minsker, L., Zaikovskii, V. I., & Renken, A., "Formation of active sites for selective toluene oxidation during catalyst synthesis via solid-state reaction of V₂O₅ with TiO₂", *Journal of Catalysis*, 193(1): 145-153(2000).
- Campanati, M., G. Fornasari, and A. Vaccari., "Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts", *Catalysis Today*, 77(4): 299-314(2003).
- Cardoso, C. R., ve C. H. Ataide., "Analytical pyrolysis of tobacco residue: Effect of temperature and inorganic additives.", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 99: 49-57(2013).

KAYNAKLAR (Devam Ediyor)

- Chang, C. Y., Chau, L. K., Hu, W. P., Wang, C. Y., & Liao, J. H., "Nickel hexacyanoferrate multilayers on functionalized mesoporous silica supports for selective sorption and sensing of cesium.", *Microporous and Mesoporous Materials*, 109(1): 505-512(2008).
- Chen, J., Xia, N., Zhou, T., Tan, S., Jiang, F., & Yuan, D., "Mesoporous carbon spheres: Synthesis, characterization and supercapacitance", *Journal of Electrochemical Science*, Sci 4: 1063-1073(2009).
- Cho, S., Seung-Ho J., and Kun-Hong L., "Morphology-controlled growth of ZnO nanostructures using microwave irradiation: from basic to complex structures", *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(33): 12769-12776(2008).
- Choi, I. S., Kim, J. H., Wi, S. G., Kim, K. H., & Bae, H. J., "Bioethanol production from mandarin (Citrus unshiu) peel waste using popping pretreatment", *Applied Energy*, 102: 204-210 (2013).
- Collard, F.-X., and Blin, J., "A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 38: 594-608(2014).
- Cui, X., Zin, W. C., Cho, W. J., & Ha, C. S., "Nonionic triblock copolymer synthesis of SBA-15 above the isoelectric point of silica (pH= 2–5)", *Materials Letters*, 59(18): 2257-2261(2005).
- Danish, M., Hashim, R., Ibrahim, M. M., & Sulaiman, O., "Optimized preparation for large surface area activated carbon from date (Phoenix dactylifera L.) stone biomass", *Biomass and Bioenergy*, 61: 167-178(2014).
- Danish, M., Khanday, W. A., Hashim, R., Sulaiman, N. S. B., Akhtar, M. N., & Nizami, M., "Application of optimized large surface area date stone (Phoenix dactylifera) activated carbon for rhodamin B removal from aqueous solution: Box-Behnken design approach", *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 139: 280-290(2017).
- Davis, B. H. "Development of the Science of Catalysis" Handbook of Heterogeneous Catalysis, *Wiley & Sons*, İngiltere (1997).
- Davis, M.E., and Davis., R. J., "Fundamentals of chemical reaction engineering". *Courier Corporation*, 2012.
- Demirbaş, A., "Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals", *Energy Conversion and Management*, 42(11): 1357-1378(2001).
- Deng, J., Zhang L., Dai H., Au C.-T., "In situ hydrothermally synthesized mesoporous LaCoO₃/SBA-15 catalysts: High activity for the complete oxidation of toluene and ethyl acetate", *Applied Catalysis A: General*, 352:43–49 (2009).
- Deutschmann, O., Knözinger, H., Kochloefl, K., & Turek, T. "Heterogeneous catalysis and solid catalysts" , Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, *Wiley & Sons*, Weinheim (2009).

KAYNAKLAR (Devam Ediyor)

- Dhyani, V., and Bhaskar T., "A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass", *Renewable Energy*, Article in press (2017).
- Di Blasi, C., "Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis", *Progress in Energy and Combustion Science*, 34(1): 47-90(2008).
- Eser N., Bazı Haloysit-Polimer Nanokompozitlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, (2010).
- Garbarino, G., Wang, C., Valsamakis, I., Chitsazan, S., Riani, P., Finocchio, E., ... & Busca, G. "Acido-basicity of lanthana/alumina catalysts and their activity in ethanol conversion", *Applied Catalysis B: Environmental*, 200: 458-468(2017).
- Gunter, P. L., Niemantsverdriet, J. W., Ribeiro, F. H., & Somorjai, G. A., "Surface science approach to modeling supported catalysts.", *Catalysis Reviews*, 39(1-2): 77-168(1997).
- Guo, J., Lou, H., Zhu, Y., Zheng, X., "La-based perovskite precursors preparation and its catalytic activity for CO₂ reforming of CH₄", *Materials Letters*, 57: 4450-4455, (2003).
- Hameed, B. H., Salman, J. M., & Ahmad, A. L., "Adsorption isotherm and kinetic modeling of 2, 4-D pesticide on activated carbon derived from date stones", *Journal of Hazardous Materials*, 163(1): 121-126(2009).
- Heo, H. S., Park, H. J., Park, Y. K., Ryu, C., Suh, D. J., Suh, Y. W., ... & Kim, S. S. "Bio-oil production from fast pyrolysis of waste furniture sawdust in a fluidized bed", *Bioresource Technology*, 101(1): 91-96(2010).
- Hurma çekirdeği, Intrl: <http://www.feedipedia.org/node/687>, (Ziyaret Edilme Tarihi, 02.06.2017).
- Ifrah, S., Kaddouri, A., Gelin, P., & Leonard, D., "Conventional hydrothermal process versus microwave-assisted hydrothermal synthesis of La_{1-x}Ag_xMnO_{3+δ} (x= 0, 0.2) perovskites used in methane combustion", *Comptes Rendus Chimie*, 10(12): 1216-1226 (2007).
- Isahak, W. N. R. W., Hisham, M. W., Yarmo, M. A., & Hin, T. Y. Y., "A review on bio-oil production from biomass by using pyrolysis method", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(8): 5910-5923(2012).
- Kaddouri, A., Gelin, P. and Dupont. N., "Methane catalytic combustion over La-Ce-Mn-O-perovskite prepared Gelin, P., & Dupont, N. using dielectric heating", *Catalysis Communications*, 10(7): 1085-1089(2009).
- Karagöz, S., Kawakami, T., Kako, A., Iiguni, Y., & Ohtani, H., "Single shot pyrolysis and on-line conversion of lignocellulosic biomass with HZSM-5 catalyst using tandem micro-reactor-GC-MS", *RSC Advances*, 6(52): 46108-46115(2016).
- Karakaya C., La_{1-x}Ag_xB_(1-y)B'_yO_{3±δ} Tipi Perovskit Katalizörlerin Metanın Katalitik Yanmasındaki Aktifliğinin Araştırılması ve Kinetik Verilerin Modellenmesi, *Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Yüksek Lisans Tezi, (2008).

KAYNAKLAR (Devam Ediyor)

- Karnjanakom, S., Suriya-umporn, T., Bayu, A., Kongparakul, S., Samart, C., Fushimi, C., ... & Guan, G., "High selectivity and stability of Mg-doped Al-MCM-41 for in-situ catalytic upgrading fast pyrolysis bio-oil.", *Energy Conversion and Management*, 142: 272-285(2017).
- Khelaifia, F. Z., Hazourli, S., Nouacer, S., Rahima, H., & Ziati, M., "Valorization of raw biomaterial waste-date stones-for Cr (VI) adsorption in aqueous solution: Thermodynamics, kinetics and regeneration studies", *International Biodeterioration & Biodegradation*, 114: 76-86(2016).
- Kim, B. S., Kim, Y. M., Jae, J., Watanabe, C., Kim, S., Jung, S. C., ... & Park, Y. K., "Pyrolysis and catalytic upgrading of Citrus unshiu peel", *Bioresource Technology*, 194: 312-319(2015).
- Kim, J. W., Park, S. H., Jung, J., Jeon, J. K., Ko, C. H., Jeong, K. E., & Park, Y. K., "Catalytic pyrolysis of mandarin residue from the mandarin juice processing industry", *Bioresource Technology*, 136: 431-436(2013).
- Kircnerova J., Klavana, D., "Perovskite oxidation catalysts and process for their preparation", *EP: 1118383*, 1-11(2001).
- Ko, M. J., Kwon, H. L., & Chung, M. S., "Pilot-scale subcritical water extraction of flavonoids from satsuma mandarin (Citrus unshiu Markovich) peel", *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 38: 175-181(2016).
- Kulkarni, Amrita S., and Radha V. Jayaram., "Liquid phase catalytic transfer hydrogenation of aromatic nitro compounds on perovskites prepared by microwave irradiation", *Applied Catalysis A: General*, 252(2): 225-230(2003).
- Kung, Harold H., and Edmond I. Ko. "Preparation of oxide catalysts and catalyst supports—a review of recent advances", *The Chemical Engineering Journal and the Biochemical Engineering Journal*, 64(2): 203-214(1996).
- Küçük, M. M., and Demirbaş. A., "Biomass conversion processes", *Energy Conversion and Management*, 38(2): 151-165(1997).
- Lerkkasemsan, N., and Achenie, L.E.K., "Pyrolysis of biomass—fuzzy modeling" *Renewable Energy*, 66: 747-758 (2014).
- Liang, J.-J., and Nien C.-K., "Preparation and catalytic properties of La-Sr-Mn mixed metal oxides with various lattice oxygen amounts", *Journal of Environmental Management*, 18: 377-385(2008).
- Lota, M. L., de Rocca Serra, D., Tomi, F., & Casanova, J., "Chemical variability of peel and leaf essential oils of 15 species of mandarins", *Biochemical Systematics and Ecology*, 29(1): 77-104(2001).
- Machin, N. E., Karakaya, C., & Celepci, A., "Catalytic combustion of methane on La-, Ce-, and Co-based mixed oxides", *Energy & Fuels*, 22(4): 2166-2171(2008).
- Mandalina kabuğu, Intrl: <https://www.dreamstime.com/royalty-free-stock-photos-purified-mandarin-peel-fruits-image23070138>, (Ziyaret Edilme Tarihi, 02.06.2017).

KAYNAKLAR (Devam Ediyor)

- McKendry, P., "Energy production from biomass (part 1): overview of biomass", *Bioresource Technology*, 83(1): 37-46(2002a).
- McKendry, P., "Energy production from biomass (part 2): conversion technologies", *Bioresource Technology*, 83(1): 47-54 (2002b).
- Mirji, S. A., Kholam, Y. B., Deshpande, S. B., Potdar, H. S., Bathe, R. N., Sainkar, S. R., & Date, S. K., "Microwave-hydrothermal accelerated solid state reaction route for the synthesis of $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ ", *Materials letters*, 58(5): 837-841(2004).
- Mitchell R.H., "Perovskites, modern and ancient", *Almaz Press*, Thunder Bay, Ontario (2002).
- Moure, C., and O. Peña., "Recent advances in perovskites: Processing and properties.", *Progress in Solid State Chemistry*, 43(4): 123-148(2015).
- Muraleedharan Nair M., High Surface Area Mesoporous Perovskites For Catalytic Applications, *Universite Laval*, Doktora Tezi, (2014).
- Nair, M. M., and Kaliaguine S., "Synthesis and Catalytic Applications of Nanocast Oxide-Type Perovskites." *Perovskites and Related Mixed Oxides: Concepts and Applications*, *Wiley*, Weinheim (2016).
- Nair, M.M., Kleitz F., and Kaliaguine S.. "Pore structure effects on the kinetics of methanol oxidation over nanocast mesoporous perovskites", *Chinese Journal of Catalysis*, 37(1): 32-42 (2016).
- Naqvi, S. R., Uemura, Y., Yusup, S., Sugiura, Y., & Nishiyama, N., "In situ catalytic fast pyrolysis of paddy husk pyrolysis vapors over MCM-22 and ITQ-2 zeolites", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 114: 32-39(2015).
- Nguyen, S. V., Szabo, V., On, D. T., & Kaliaguine, S., "Mesoporous silica supported LaCoO_3 perovskites as catalysts for methane oxidation", *Microporous and Mesoporous Materials*, 54(1): 51-61(2002).
- Ooi, Y.-S., and Subhash, B., "Aluminum-containing SBA-15 as cracking catalyst for the production of biofuel from waste used palm oil", *Microporous and Mesoporous Materials*, 102(1): 310-317(2007).
- Özbay, N., Apaydın-Varol, E., Uzun, B. B., & Pütün, A. E., "Characterization of bio-oil obtained from fruit pulp pyrolysis", *Energy*, 33(8): 1233-1240(2008).
- Özbay, N., Yargic A.S., and Yarbay Sahin R. Z., "Tailoring Cu/ Al_2O_3 catalysts for the catalytic pyrolysis of tomato waste", *Journal of the Energy Institute*, Article in press (2017).
- Özer, E.E., " $\text{La}_x\text{A}'_y\text{Co}_{(2-x-y)}\text{O}_{3+\delta}$ tipi perovskit katalizörlerde Ce ve Ag yer değiştirmesinin metanın yanma performansına ve katalitik yapıya etkisinin incelenmesi", *Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli (2008).

KAYNAKLAR (Devam Ediyor)

- Pang, X., Guo, Y., Zhang, Y., Xu, B., & Qi, F., "LaCoO₃ perovskite oxide activation of peroxymonosulfate for aqueous 2-phenyl-5-sulfobenzimidazole degradation: Effect of synthetic method and the reaction mechanism", *Chemical Engineering Journal*, 304: 897-907(2016).
- Parada, C., and Morán E., "Microwave-assisted synthesis and magnetic study of nanosized Ni/NiO materials.", *Chemistry of Materials*, 18(11): 2719-2725(2006).
- Pasqua, L., Cundari, S., Ceresa, C., & Cavaletti, G., "Recent development, applications, and perspectives of mesoporous silica particles in medicine and biotechnology", *Current Medicinal Chemistry*, 16(23): 3054-3063(2009).
- Pavan, F. A., Lima, I. S., Lima, E. C., Airoidi, C., & Gushikem, Y. "Use of Ponkan mandarin peels as biosorbent for toxic metals uptake from aqueous solutions", *Journal of Hazardous Materials*, 137(1): 527-533(2006).
- Prado-Gonjal, J., A. M. Arevalo-Lopez, and E. Morán., "Microwave-assisted synthesis: a fast and efficient route to produce LaMO₃ (M= Al, Cr, Mn, Fe, Co) perovskite materials", *Materials Research Bulletin*, 46(2): 222-230(2011).
- Prado-Gonjal, J., Villafuerte-Castrejon, M. E., Fuentes, L., & Moran, E., "Microwave-hydrothermal synthesis of the multiferroic BiFeO₃", *Materials Research Bulletin*, 44(8): 1734-1737(2009).
- Pütün, A. E., Önal, E., Uzun, B. B., & Özbay, N., "Comparison between the "slow" and "fast" pyrolysis of tobacco residue", *Industrial Crops and Products*, 26(3): 307-314(2007).
- Pütün, A. E., Özbay, N., Önal, E. P., & Pütün, E., "Fixed-bed pyrolysis of cotton stalk for liquid and solid products", *Fuel Processing Technology*, 86(11): 1207-1219(2005).
- Pütün, E., Uzun, B. B., and Pütün, A.E., "Production of bio-fuels from cottonseed cake by catalytic pyrolysis under steam atmosphere", *Biomass and Bioenergy*, 30(6): 592-598 (2006).
- Rahmat, N., Abdullah, A.Z., & Mohamed, A.R., "A review: Mesoporous Santa Barbara Amorphous-15, types, synthesis and its applications towards biorefinery production", *American Journal of Applied Sciences*, 7(12): 1579-1586(2010).
- Rao, K. J., Vaidhyanathan, B., Ganguli, M., & Ramakrishnan, P. A., "Synthesis of inorganic solids using microwaves.", *Chemistry of Materials*, 11(4): 882-895(1999).
- Retuerto, M., Pereira, A. G., Pérez-Alonso, F. J., Peña, M. A., Fierro, J. L. G., Alonso, J. A., ... & Rojas, S., "Structural effects of LaNiO₃ as electrocatalyst for the oxygen reduction reaction", *Applied Catalysis B: Environmental*, 203: 363-371(2017).
- Rivas, I., Alvarez, J., Pietri, E., Pérez-Zurita, M. J., & Goldwasser, M. R., "Perovskite-type oxides in methane dry reforming: Effect of their incorporation into a mesoporous SBA-15 silica-host", *Catalysis Today*, 149(3): 388-393(2010).

KAYNAKLAR (Devam Ediyor)

- Ruggiero, A., Valášek, P., & Müller, M., "Exploitation of waste date seeds of Phoenix dactylifera in form of polymeric particle biocomposite: Investigation on adhesion, cohesion and wear", *Composites Part B: Engineering*, 104: 9-16 (2016).
- Sánchez, J. D., Ramírez, G. E., & Barajas, M. J., "Comparative kinetic study of the pyrolysis of mandarin and pineapple peel", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 118: 192-201 (2016).
- Sarikaya, Y., "Fizikokimya", *Gazi Büro Kitabevi*, Ankara, (1993).
- Sekirifa, M. L., Hadj-Mahammed, M., Pallier, S., Baameur, L., Richard, D., & Al-Dujaili, A. H., "Preparation and characterization of an activated carbon from a date stones variety by physical activation with carbon dioxide", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 99: 155-160(2013).
- Shahad, H. A., Farhan, A. M., & Saleh, H. A. "Using date stone charcoal as a filtering medium for automobile exhaust gases", *Energy Conversion and Management*, 39(12): 1215-1222(1998).
- Sharma, A., Pareek, V., & Zhang, D., "Biomass pyrolysis—a review of modelling, process parameters and catalytic studies", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 50: 1081-1096(2015).
- Sing, K.S.W, Everett, D.H., Haul, R.A.W., Moscou, L., Pierotti, R.A., Rouquerol, J. ve Siemieniewska, "Reporting physisorption data for gas–solid systems", T., *Pure Applied Chemistry*, 57, 603, (1985).
- Song, X., Wu, Y., Cai, F., Pan, D., & Xiao, G., "High-efficiency and low-cost Li/ZnO catalysts for synthesis of glycerol carbonate from glycerol transesterification: The role of Li and ZnO interaction", *Applied Catalysis A: General*, 532: 77-85(2017).
- T.C. Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı Tarımsal Ekonomi ve Politika Geliştirme Enstitüsü Müdürlüğü, "2010-2011 Turunçgiller Durum – Tahmini", Intl.: <http://www.tepge.gov.tr/upload/attachments/durum%20tahmin%202010%20-%202011.pdf>, (Ziyaret Edilme Tarihi, 19.06.2014).
- T.C. Millî Eğitim Bakanlığı Mesleki Eğitim Ve Öğretim Sisteminin Güçlendirilmesi Projesi(MEGEP), "Bahçecilik Mandarin Yetiştiriciliği" 2008 Intl.: http://hbogm.meb.gov.tr/modulerprogramlar/kursprogramlari/bahcecilik/moduller/mandarin_yetistiriciligi.pdf, Ankara (Ziyaret Edilme Tarihi, 02.04.2017).
- T.C. Türkiye İstatistik Kurumu, "İstatistiksel Tablolar ve Dinamik Sorgulama, Meyveler, İçecek ve Baharat Bitkileri, Turunçgiller", Intl.: http://www.tuik.gov.tr/PreTablo.do?alt_id=1001, (Ziyaret Edilme Tarihi, 06.04.2017).
- Taallah, B., & Guettala, A. "The mechanical and physical properties of compressed earth block stabilized with lime and filled with untreated and alkali-treated date palm fibers", *Construction and Building Materials*, 104: 52-62(2016).

KAYNAKLAR (Devam Ediyor)

- Taghizadeh-Alisaraei, A., Hosseini, S. H., Ghobadian, B., & Motevali, A., "Biofuel production from citrus wastes: A feasibility study in Iran", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 69: 1100-1112 (2017).
- Tanaka, H., and M. Misono., "Advances in designing perovskite catalysts", *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 5(5): 381-387(2001).
- Triantafyllidis, K., Lappas, A., & Stöcker, M. (Eds.). "The Role of Catalysis for the Sustainable Production of Bio-fuels and Bio-chemicals". *Newnes Elsevier*, Great Britain(2013).
- United States Department of Agriculture Foreign Agricultural Service January 2017, Citrus: World Markets and Trade, Intl.: <https://apps.fas.usda.gov/psdonline/circulars/citrus.pdf>., (Ziyaret Edilme Tarihi, Örn, 05.03.2017).
- Uzun, B. B., Pütün, A. E., & Pütün, E., "Fast pyrolysis of soybean cake: product yields and compositions", *Bioresource Technology*, 97(4): 569-576(2006).
- Uzun, B.B., Pirinanın iki kademeli pirolizi ve ürünlerinin karakterizasyonu, *Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Doktora Tezi, (2005).
- Wan, S., Pham, T., Zhang, S., Lobban, L., Resasco, D., & Mallinson, R., "Direct catalytic upgrading of biomass pyrolysis vapors by a dual function Ru/TiO₂ catalyst", *AIChE Journal*, 59(7): 2275-2285(2013).
- Wang N., Yu X., Wang Y., Chu W., Liu M., "A comparison study on methane dry reforming with carbon dioxide over LaNiO₃ perovskite catalysts supported on mesoporous SBA-15, MCM-41 and silica carrier", *Catalysis Today*, 212: 98-107, (2013).
- Xi, J., and Tang X., "Novel composite polymer electrolyte comprising poly (ethylene oxide) and triblock copolymer/mesostructured silica hybrid used for lithium polymer battery", *Electrochimica Acta*, 50(27): 5293-5304(2005).
- Xiao, P., Hong, J., Wang, T., Xu, X., Yuan, Y., Li, J., & Zhu, J., "Oxidative degradation of organic dyes over supported perovskite oxide LaFeO₃/SBA-15 under ambient conditions", *Catalysis Letters*, 143(9): 887-894(2013).
- Xu, X., Lu, P., Zhou, Y., Zhao, Z., & Guo, M., "Laccase immobilized on methylene blue modified mesoporous silica MCM-41/PVA", *Materials Science and Engineering: C*, 29(7): 2160-2164 (2009).
- Yaman, S., "Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks.", *Energy Conversion and Management*, 45(5): 651-671(2004).
- Yamina, G., Abdeltif, A., Youcef, T., Mahfoud, H. M., & Fatiha, G., "A comparative study of the addition effect of activated carbon obtained from date stones on the biological filtration efficiency using sand dune bed", *Energy Procedia*, 36: 1175-1183(2013).

KAYNAKLAR (Devam Ediyor)

- Yanagisawa, T., Shimizu, T., Kuroda, K., & Kato, C., "The preparation of alkyltriethylammonium–kaneinite complexes and their conversion to microporous materials.", *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 63(4): 988-992(1990).
- Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D. H., & Zheng, C., "Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis", *Fuel*, 86(12): 1781-1788(2007).
- Yang, X., Yang, L., Fan, W., & Lin, H., "Effect of redox properties of LaCoO₃ perovskite catalyst on production of lactic acid from cellulosic biomass", *Catalysis Today*, 269: 56-64(2016).
- Yarbay, R. Z., Figen H. E., and Baykara S. Z., "Effects of Cobalt and Nickel Substitution on Physical Properties of Perovskite Type Oxides Prepared by the Sol-Gel Citrate Method", *Acta Physica Polonica-Series A General Physics* 121(1): 44-46(2012).
- Yi, N., Cao, Y., Su, Y., Dai, W. L., He, H. Y., & Fan, K. N. "Nanocrystalline LaCoO₃ perovskite particles confined in SBA-15 silica as a new efficient catalyst for hydrocarbon oxidation", *Journal of Catalysis*, 230(1): 249-253(2005).
- Zhang, L., Zhang, Y., Dai, H., Deng, J., Wei, L., & He, H., "Hydrothermal synthesis and catalytic performance of single-crystalline La_{1-x}Sr_xCuO₄ for methane oxidation", *Catalysis Today*, 153(3): 143-149 (2010).
- Zhang, R., Li, P., Liu, N., Yue, W., & Chen, B., "Effect of hard-template residues of the nanocasted mesoporous LaFeO₃ with extremely high surface areas on catalytic behaviors for methyl chloride oxidation", *Journal of Materials Chemistry A*, 2(41): 17329-17340(2014).
- Zhang, S., Yan, Y., Li, T., & Ren, Z., "Upgrading of liquid fuel from the pyrolysis of biomass", *Bioresource Technology*, 96(5): 545-550(2005).
- Zhao, D., Feng, J., Huo, Q., Melosh, N., Fredrickson, G.H., Chmelka, B.F., Stucky, G.D., "Triblock copolymer synthesis of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores", *Science*, 279: 548-552, (1998a).
- Zhao, D., Huo, Q., Feng, J., Chmelka, B. F., & Stucky, G. D., "Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures.", *Journal of the American Chemical Society*, 120(24): 6024-6036 (1998b).
- Zornoza, B., Irusta, S., Téllez, C., & Coronas, J. "Mesoporous silica sphere-polysulfone mixed matrix membranes for gas separation.", *Langmuir*, 25(10): 5903-5909(2009).

Ek-1: Hurma çekirdeği ve mandalina kabuğunun katalitik olmayan pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin içerisindeki bileşiklerin GC/MS ile bulunan alan yüzdeleri.

Bileşik Adı	Hurma Çekirdeği	Mandalina Kabuğu
Propanoik Asit	1,08	1,15
3-Hidroksi-2-Bütanon	-	0,37
1- Hidroksi-2-Bütanon	0,25	0,30
Siklopentanon	-	0,82
Siklopentenon	-	2,70
Bütanoik Asit	0,56	-
2- Furankarboksaldehit	4,29	-
2-Furanmetanol	5,97	3,04
2-Propanon	1,26	-
1-Asetilohsi-2-Propanon	-	3,04
2-Metil-2-Siklopentenon	1,06	1,76
1-(2-Furanil)-Etanon	3,12	2,71
2,5-Hekzanedion	0,52	0,96
5,6-Dihidro-3,5,5-Trimetil-2H-Piran-2-On	-	0,67
3,4-Dimetilsikloheksanol	-	0,08
1-Etil-1-Metil-Sikloheksan	-	0,07
5-Metil-2(5H)-Furanon	0,56	-
5-Metil Furfural	6,48	4,61
1-Asetiloks-2-Butanon	1,71	0,66
Metil Ester Furankarboksilik Asit	-	0,63
3-Metil-2(5H)-Furanon	0,10	-
Fenol	1,40	6,17
2,3-Dimetil-2,4-Hekzadien	-	0,15
2-Furanmetanol, Asetat	0,47	0,77
1-Metoksi-4-Metil-Benzen	-	0,54
2-Hidroksi-3-Metil-2-Siklopenten-1-On	2,96	2,39
2,3-Dimetil-2-Siklopenten-1-On	0,64	1,95
1h-Inden	-	0,40
3-Hepten-1-Ol	0,70	-
2-Metil Fenol	0,80	2,19
3-Metil Fenol	1,32	-
4-Metil Fenol	-	3,77
2,3-Dihidro-5-Hidroksi-6-Metil-4H-Piran-4-On	0,81	0,68
2-Metoksi Fenol	0,51	1,94
1,1-Dimetil-4-Metilensikloheksan	-	0,79
2,6-Dimetil Fenol	-	0,73
3-Etil-2-Hidroksi-2-Siklopenten-1-On	-	0,97
1-Dodekanol	0,28	-
Undekan	1,61	-
2,3-Dihidro-3,5-Dihidroksi-6-Metil-4H-Piran-4-On	0,37	1,14

2,4-Dimetil Fenol	0,62	2,16
2-Etil Fenol	0,76	-
3-Etil Fenol	-	2,75
2-Metoksi-5-Metilfenol	-	0,78
1,4-Dimetoksi-Benzen	-	1,10
Octanoik Asit	0,41	-
3,5-Dihidroksi-2-Metil-4H-Piran-4-On	0,70	-
Dodekan	0,23	-
1,3-Benzendiol	1,76	-
4,7-Dimetil- Benzofuran	0,51	0,44
3-Etil-5-Metilfenol	-	0,45
Fenol, 4-(1-Metiletil)-	-	0,70
2,3,6-Trimetilfenol	-	0,54
4-Etil-2-Metoksi-Fenol	-	4,72
2,6-Dimetoksifenol	0,30	0,24
Tridekan	1,40	-
Dekanoik Asit	0,28	-
1-Trideken	0,23	-
Tetradekan	0,47	-
Pentadekan	1,41	0,24
Dodekanoik Asit	17,81	-
7-Metil-4-Oktil Asetat	0,45	-
3-Heptadeken	3,49	-
Heptadekane	0,55	-
Tetradekanoik Asit	7,55	-
2-Hidroksi-1-(Hidroksimetil)Etilester Dodekanoik Asit	0,24	-
2-Propenil Ester Oktadekanoik Asit	1,33	-
2-Nonadekanon	0,40	-
Pentadekanoik Asit	3,89	0,50
Tetrakontan	-	13,21
Nonadekan	-	4,35
Furfuril Oktanoat	0,33	-
Oleik Asit	7,20	-
2,4-Dekadienal	0,21	-
Dotriakontan	1,01	-

Ek-2: Hurma çekirdeği ve mandalina kabuğunun perovskit tipi tipi katalizör kullanıldığı katalitik pirolizlerinden elde edilen sıvı ürünlerin içerisindeki bileşiklerin GC/MS ile bulunan alan yüzdeleri.

Bileşik Adı	Hurma Çekirdeği				Mandalina Kabuğu			
	a	b	c	d	e	f	g	h
2- Furankarboksaldehit	-	-	0,63	-	0,26	1,69	1,23	-
4-Hidroksi-4-Metil-2-Pentanon	-	-	-	-	0,18	-	-	-
3-Furaldehit	-	-	-	-	-	-	-	1,07
2-Furanmetanol	0,90	1,08	3,08	-	0,79	2,67	1,66	2,58
1-Asetiloksi-2-Propanon	-	0,31	0,38	-	0,21	2,30	1,98	1,00
2-Metil-2-Siklopentenon	-	-	-	-	-	0,66	0,70	1,35
Metoksi Sikloheksan	-	-	-	-	-	-	-	1,52
2,5-Oktandion	-	-	-	-	-	-	0,32	-
5-Metil-2(5H)-Furanon	-	-	0,26	-	0,38	-	-	-
3-Metil-2(5H)-Furanon	-	-	-	-	-	-	-	0,22
1-Asetoksi-2-Popionoksietane	0,16	-	0,33	-	-	-	-	-
5-Metil-2-Furankarboksaldehit	0,86	1,12	2,42	-	0,38	6,15	5,92	-
Fenol	1,36	0,60	0,49	0,98	5,06	9,56	10,82	3,02
3,4-Dimetil-Siklopent-2-On	-	-	-	-	-	0,45	-	-
2-Hidroksi-3-Metil-2-Siklopenten-1-On	1,85	1,88	2,65	3,69	2,17	4,61	4,61	10,85
2,3-Dimethyl-2-Siklopenten-1-On	0,38	0,21	-	-	0,92	2,36	2,17	-
2-Metil Fenol	-	0,75	0,82	1,55	2,35	6,08	5,79	1,63
Hidroksi Dimetil Furanone	-	-	0,23	2,90	-	-	-	-
3-Metil Fenol	-	-	1,52	-	-	-	-	5,19
2,2-Dimetil-3-Heptin	0,20	-	-	-	-	-	-	-
4-Metil Fenol	1,93	-	-	-	4,25	7,99	8,57	-
2,3-Dihidro-5-Hidroksi-6-Metil-4H-Piran-4-On	-	-	-	-	-	0,35	-	-
3-Hidroksi-2-Metil-4H-Piran-4-On	-	0,67	-	-	-	-	-	-
2-Metoksi Fenol	0,21	-	0,12	-	0,71	1,87	1,75	-
2-Metil-1-Oktanol	-	-	-	-	-	0,81	-	-

3-Etenil-Sikloheksanon	-	-	-	-	-	0,66	0,52	-
1-Tridekene	-	-	-	-	-	-	-	1,91
Tridekane	-	-	-	-	-	-	-	3,74
6-Metil-Tridekan	0,17	-	-	-	-	-	-	-
2,6-Dimetil Fenol	0,09	-	-	-	-	0,54	-	-
2,6-Dimetoksi-Fenol	-	-	-	1,27	-	-	-	-
3-Etil-2-Hidroksi-2-Siklopenten-1-On	0,14	-	0,19	-	-	0,91	0,70	1,39
Undekane	-	-	0,56	-	-	-	-	-
2,4-Dimetil Fenol	-	-	-	-	-	1,07	-	-
2,5-Dimetil Fenol	-	0,53	1,37	2,97	2,80	5,81	5,30	1,19
3-Metil-1H-Inden	-	-	-	-	-	-	-	0,24
2,3-Dihidro-1H-Inden-1-On	0,22	-	-	-	-	-	-	-
2,3-Dihidro-3,3-Dimetil-1H-Inden-1-On	0,36	-	-	-	-	-	-	-
2,3-Dihydro-1-Methyl-1H-Indene-1,2-Diol	0,53	-	-	-	-	-	-	-
3,4-Dihidro-2H-1-Benzopiran-2-On	0,24	-	-	-	-	-	-	-
2-Etil Fenol	1,97	-	-	-	-	-	-	0,25
3,5-Dimetil Fenol	1,21	-	1,10	-	-	-	-	1,21
2-(2-Furanilmetil)-5-Metil- Furan	-	-	0,45	-	-	-	-	-
3-Etil Fenol	0,24	-	-	-	4,47	8,75	9,04	-
2,3-Dimetil Fenol	-	-	-	-	-	-	1,00	-
Oktanoik Asit	-	0,37	-	-	-	-	-	-
Siklopropan	-	-	-	-	-	-	-	0,78
Dodekan	-	-	-	-	-	-	-	0,78
1-Dodekanol	0,20	-	0,33	-	-	-	-	-
5-Hidroksimetil 2-Furankarboksaldehit	-	-	1,10	-	-	-	-	-
1,2-Benzendiol	2,63	-	-	-	-	-	1,85	-
4,7-Dimetil-Benzofuran	0,51	-	-	-	-	1,33	-	1,71
2-Etil-4-Metil-Fenol	0,12	-	-	-	0,36	1,12	1,22	-
3-Etil-5-Metilphenol	-	-	-	-	-	-	0,54	-
4-Etil-2-Metoksi-Fenol	-	-	-	-	3,65	3,76	2,16	-
1-Metil-Nafthalen	-	-	-	-	-	-	-	0,35
2-Metil-Nafthalen	-	-	-	-	0,36	-	-	0,33
4-Etenil-2-Metoksi-Fenol	-	-	-	-	0,50	10,90	7,35	-
1,4-Dimetil-Nafthalen	-	-	-	-	-	-	2,43	-
Dekanoik Asit	1,08	-	1,01	-	-	-	-	-

3-Metil-1,2-Doddiol	0,54	-	-	-	-	-	-	-
Metil-Siklodekane	0,36	-	-	-	-	-	-	-
1-Tridekanol	-	-	0,59	-	-	-	-	-
Etil-4-Metil-Benzenpropanal	-	-	-	-	-	-	-	0,14
1-Tetradeken	-	-	-	-	-	-	-	1,18
Tetradekan	2,56	3,13	2,25	-	-	-	-	1,18
Nonil-Siklopentan	-	-	-	-	-	-	-	0,38
1-Nonadeken	-	-	0,48	-	-	-	-	-
2,4-Dimetil Undekan	-	-	-	-	-	-	-	0,16
4,8-Dimetil Undekan	-	-	0,44	-	-	-	-	-
3-Metil-4-Fenil-3-Buten-2-On	0,44	0,30	-	-	-	-	-	0,29
1-Tetradekanol	0,53	0,16	0,51	-	0,69	-	-	-
Heptadekan	2,76	-	1,79	2,69	-	-	-	-
Hekzadekan	-	-	-	1,12	0,74	-	-	-
1,2,4-Trimethoksibenzen	-	-	-	0,60	-	-	-	-
Heptil-Benzen	-	-	-	-	-	-	-	0,24
Pentadekan	-	-	-	5,90	-	-	-	-
Sikloheksan	-	-	-	0,62	-	-	-	0,42
Metil Ester Dodekanoik Asit	0,70	-	-	1,07	-	-	-	-
Etenil Ester Dodekanoik Asit	-	-	-	2,26	-	-	-	-
Dodekanoik Asit	17,84	27,16	18,58	9,93	9,18	1,83	0,95	-
3-Eikosen	-	-	-	15,41	-	-	-	-
3,7,11,15-Tetrametil-Asetik Asit	-	-	-	-	-	-	0,78	-
2-Propenyl Ester Octadecanoic Acid	0,81	-	0,83	5,51	-	-	-	-
3-Heptadeken	-	-	1,44	3,71	-	-	-	-
1-Heptadekanol	2,20	-	-	-	-	-	-	-
Heneikosan	1,43	-	0,87	-	-	-	-	-
1-Nonadeken	-	-	-	-	1,52	-	-	-
4-Metil-3-Fenil-Pent-1-İn-3-En	-	-	-	-	-	-	-	0,21
Nonadekan	-	-	-	-	-	-	-	0,90
7-Metil-1-Undeken	-	-	-	-	-	-	-	0,80
Tetradecanoik Asit	0,63	14,96	10,04	-	5,34	1,76	1,42	0,76
Metil Ester Tetradekanoik Asit	12,03	-	-	-	-	-	-	-
Etenil Ester Dodekanoik Asit	0,63	-	0,43	-	-	-	-	-

Metil Ester Hexadecanoic Asit	-	-	-	-	-	0,68	0,55	-
9,12-Octadekadien-1-Ol	-	-	-	-	-	-	6,04	-
Dotriakontan	-	-	-	-	10,72	0,68	0,55	-
Pentakosan	-	-	-	-	-	-	-	0,54
Dodekanoik Asit 3- Dodekanoyloksi-Propil Ester	-	-	-	-	-	-	-	13,79
(4E,8E)-5,9,13- Trimetil-4,8,12- Tetradekatrien-1-Ol	-	-	-	-	-	-	-	0,62
Dodekanoik Asit,1- (Hydroksimetil)-1,2- Etanedil Ester	-	-	-	-	-	-	-	1,73
Tetrapentakosan	-	-	-	-	9,79	11,14	0,25	-
Nonaheksakontanoik Asit	-	-	-	-	-	0,39	-	-
2-Propenil Ester Oktadekanoik Asit	1,19	1,82	1,86	5,41	-	-	-	-
9-Oktadekenoik Asit	-	-	-	-	-	-	-	2,45
Metil Ester 9- Oktadekenoik Asit	-	-	1,01	-	-	-	-	-
19,19-Dimetil-Eikosa-8, 11-Dienoik Asit	-	-	-	-	-	-	-	0,55
13-Oktadeken-1-Ol	-	-	-	-	-	-	-	11,54
2-Pentadekanon	-	-	0,34	-	-	-	-	-
2-Nonadekanon	-	-	-	2,93	-	-	-	-
Octadekanoik Asit	1,23	0,90	-	-	0,88	-	-	0,80
Metil Ester 9,12- Oktadekadieniok Asit	-	-	-	-	-	-	-	0,38
1-Metil-7-(1-Metiletil) Fenanteren	-	-	-	-	-	-	-	0,50
3- Oktiloksirandodekanoik Asit	-	-	-	-	-	-	-	0,53
Oleik Asit	-	20,46	-	-	-	-	-	-
Metil Ester Pentadekanoik Asit	-	-	-	-	-	-	-	0,74
Pentadekanoikasit	-	0,97	1,18	-	6,05	-	-	-
9-Oktadekenamit	-	-	-	3,22	-	-	-	-

a) LaMnO_3 , b) LaNiO_3 , c) LaCoO_3 , d) $\text{LaMn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3$, e) LaMnO_3 , f) LaNiO_3 , g) LaCoO_3 , h) $\text{LaMn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3$.

Ek-3: Hurma çekirdeği ve mandalina kabuğunun Perovskit/SBA-15 tipi katalizör kullanıldığı katalitik pirolizlerinden elde edilen sıvı ürünlerin içerisindeki bileşiklerin GC/MS ile bulunan alan yüzdeleri

Bileşik Adı	Hurma Çekirdeği				Mandalina Kabuğu			
	a	b	c	d	e	f	g	h
2- Furankarboksaldehit	-	6,01	-	-	0,12	0,26	-	-
2-Okso-3-Siklopenten-1-Asetaldehit	-	-	-	-	9,19	-	-	-
2-Asetil-5-Metilfuran	-	-	-	-	-	0,59	0,79	-
Furfural	-	-	2,69	-	-	-	-	-
2-Furanmetanol	8,31	1,23	2,79	-	-	-	0,34	-
10-Metil-Z-11-Trideken-1-Ol Asetat	-	-	-	-	-	-	0,35	-
2-Furanmetanol Asetat	-	-	-	-	0,42	0,80	0,22	-
1-Asetiloksi-2-Propanon	-	0,97	1,16	-	11,02	9,80	2,51	-
3-Penten-2-On	-	-	-	-	0,36	0,56	0,17	-
Propanoik Asit	-	-	-	-	-	0,30	-	-
1-Metil-Etil Ester- Propanoik Asit	-	0,49	-	-	-	-	-	-
2-Metil-Metil Ester- Propanoik Asit	-	-	-	0,05	-	-	-	-
3,3-Dimetil-2-Butanon	-	-	-	-	-	-	0,62	-
1- Hidroksi-2-Bütanon	-	-	-	-	0,37	0,55	0,46	-
1-Asetiloksi-2-Bütanon	2,77	-	8,27	-	-	-	-	-
Siklopentanon	2,57	-	-	-	0,45	0,75	0,43	-
Siklopentadekanon	0,80	-	-	-	-	-	-	0,67
2,4-Hekzadienal	-	-	-	-	-	9,86	-	-
2-Siklopenten-1-On	-	-	-	-	-	-	5,88	-
2-Metil-2-Siklopentenon	1,14	-	0,43	-	1,68	2,50	1,89	0,14
Diasetonil 2,5-Hekzanedion	-	-	-	-	-	-	0,23	-
2-Hekzen	-	-	-	-	-	1,58	-	-
2,5-Hekzanedion	-	-	-	-	-	0,30	-	-
1-(2-Furanyl)-Etanon	-	1,15	-	-	1,12	1,60	0,88	-
1-(2-Metilfenil)-Etanon	-	-	-	-	0,45	0,66	0,67	-
1-Siklopentil-Etanon	-	-	-	-	0,64	0,54	-	-
1-(3,4-Dimetoksifenil)-Etanon	-	-	-	-	-	1,20	0,46	-
1-(2,5-Dimetoksifenil)-Etanon	-	-	-	-	0,46	-	-	-
Methoksi Sikloheksan	0,89	-	-	-	-	-	-	-
N-Nonil Sikloheksan	-	0,50	0,52	0,20	-	-	-	0,47
1-Fenilheptan	-	-	0,24	-	-	-	-	-

5-Metil-2-Furankarboksaldehit	-	12,30	-	-	5,81	6,03	3,87	-
Heptanal	-	-	-	1,06	-	-	-	-
2-Metil-3-Pentanol	-	-	-	0,04	-	-	-	-
Fenol	0,82	3,20	-	0,77	5,83	4,82	8,20	4,64
2-Hidroksi-3-Metil-2-Siklopenten-1-On	-	-	8,41	1,42	4,08	0,59	5,81	-
2,3-Dimetil-2-Siklopenten-1-On	8,64	5,01	-	-	0,60	2,66	1,00	5,81
3-Metil-2-Siklopenten-1-On	0,40	-	-	0,06	1,45	1,35	1,71	0,69
2-Metil Fenol	-	-	5,82	0,61	4,02	2,99	3,15	1,47
4-Metil-5H-Furan-2-On	-	-	-	-	-	-	0,39	-
3,5-Dimetil-1,2-Siklopentadion	-	-	-	-	-	-	0,58	-
3-Metil Fenol	6,15	-	-	1,11	6,91	-	-	3,52
4-Metil Fenol	-	4,14	-	-	-	-	8,65	-
1-Dodeken	1,30	0,97	-	-	-	-	-	-
2,3-Dihidro-5-Hidroksi-6-Metil-4H-Piran-4-On	-	-	-	-	-	2,52	-	-
3-Hidroksi-2-Metil-4H-Piran-4-On	-	-	-	-	-	0,70	0,76	-
2-Methoxy Fenol	-	-	-	-	2,61	2,16	2,00	-
4-Methoxy Fenol	-	-	-	-	-	-	-	0,46
3-Etenil-Sikloheksanon	-	-	-	-	-	0,22	-	-
1-Trideken	3,36	0,76	1,12	-	-	-	-	-
Tridekan	3,85	4,74	4,05	0,90	-	-	-	-
2,6-Dimetil Fenol	-	-	-	-	-	0,63	0,57	-
3-Etil-2-Hidroksi-2-Siklopenten-1-On	1,51	-	0,82	0,77	2,88	0,88	0,84	0,75
3-Etil- Siklopent-2-En-1-On	-	-	-	-	-	0,31	-	-
Undekan	2,09	2,50	1,13	-	-	-	-	-
2,4-Dimetil Fenol	-	-	-	-	1,40	5,57	-	-
2,5-Dimetil Fenol	3,32	-	-	0,56	4,53	-	-	-
3-Metil-1H-Inden	-	-	-	-	-	-	0,58	2,43
2,3-Dihidro-3,3-Dimetil-1H-Inden-1-One	-	-	0,56	-	1,34	0,39	-	-
2,3-Dihidro-1-Metil-1H-Inden-1,2-Diol	-	-	-	-	-	0,56	-	-
2-Etil Fenol	-	-	-	0,60	0,98	0,94	1,21	0,55
3,5-Dimetil Fenol	-	-	1,42	-	-	-	-	0,54
2-(2-Furanilmetil)-5-Metil-Furan	-	-	0,28	-	-	-	-	-
2,5-Dihidro-2,5-Dimetil-Furan	-	-	-	-	-	-	0,82	-
3-Etil Fenol	-	-	-	-	5,30	5,94	-	3,36
3-(1-Metiletil) Fenol	-	-	-	-	-	0,51	-	-

2-Metil-5-(1-Metiletil) Fenol	-	-	-	-	-	-	-	0,65
2,3-Dimetil Fenol	-	-	-	-	-	-	5,37	-
Octanoic Asit	-	-	-	0,18	-	-	0,37	-
2-Furanilmetil Ester Oktanoik Asit	0,63	0,45	0,67	-	-	-	-	-
Dodekan	2,07	-	1,12	-	-	-	0,15	-
5,9-Dimetil-5,8-Dekadien-2-On	2,33	-	-	-	-	-	-	-
3,7,11-Trimetil-1-Dodekanol	-	-	-	-	0,51	0,33	0,22	-
5-Hidroksimetil 2- Furankarboksaldehit	-	-	-	-	0,77	2,28	-	-
2-Metil-1,3-Benzendiol	-	-	-	0,18	-	-	-	-
1,2-Benzendiol	-	-	-	0,37	0,64	-	2,20	-
4,7-Dimetil- Benzofuran	-	1,84	1,17	-	-	1,87	2,85	-
2-Metil- Benzofuran	-	-	-	-	-	0,42	-	-
2,6,6-Trimetil-2,4- Sikloheptadien-1-On	-	-	-	-	0,37	0,25	0,49	-
Benzoik Asit	-	-	-	0,28	0,30	-	-	2,40
2,3,5-Trimetil Fenol	-	-	-	-	0,48	-	-	-
2-Pentadesil Siklopentane karboksilik Asit	-	-	-	-	-	-	0,45	-
2-Etil-4-Metil-Fenol	-	-	-	0,11	0,48	-	-	0,33
4-Etil-2-Metoksi-Fenol	-	-	-	-	1,25	1,32	1,41	1,21
2- -4-Metil-Fenol	-	-	-	-	0,75	1,14	1,13	0,87
2,3-Dihidro-1H-Inden-1-On	-	-	-	-	0,31	-	-	0,72
4-Etil-Fenol	-	-	-	-	-	-	6,49	-
2-Metoksi-4-Vinil-Fenol	-	-	-	-	0,79	0,67	0,75	1,14
2,3,4,5-Tetrametil- Benzenmetanol	-	-	-	-	0,49	-	-	-
1-Metil-Naftalen	-	-	-	0,09	-	-	-	-
2-Metil-Naftalen	-	-	-	-	0,50	0,83	0,73	0,21
4-Etenil-2-Metoksi-Fenol	-	-	-	-	1,47	1,89	2,00	-
1,7-Dimetil-Naftalen	-	-	-	-	-	-	0,36	0,08
2,6-Dimetil-Naftalen	-	-	-	-	0,48	1,39	-	-
1-Hekzadeken	2,63	-	1,12	-	0,12	0,29	-	1,95
Dekanoik Asit	-	-	-	0,21	-	-	-	-
Metil-Siklododekan	-	-	-	0,60	-	-	-	-
Siklododekanon	-	-	-	-	0,26	0,25	0,36	-
1-Tetradeken	1,19	0,92	1,06	0,48	-	-	-	-
Tetradekan	6,97	1,57	1,39	0,45	-	0,24	-	-
3-Etil-2-Metil Pentan	-	-	-	-	-	-	-	0,67
Nonil-Siklopentan	0,61	-	-	-	-	-	-	-
1-Tetradekanol	-	-	-	0,39	-	-	-	-
Heptadekan	2,26	2,37	2,09	0,70	0,34	-	0,49	1,96
2,6,10,15-Trimetil-	-	-	-	-	-	-	0,71	-

Heptadekan								
Hekzadekan	-	0,78	-	-	-	-	-	-
2,6,10,14-Tetrametil-Hekzadekan	-	-	-	-	0,13	-	0,15	-
1,2,4-Trimetoksibenzen	-	-	-	0,11	-	-	-	-
1,2-Dimethoksi-4-Metil-Benzen	-	-	-	-	-	-	-	0,19
1,2,3-Trimetoksi-5-Metil-Benzen	-	-	-	-	-	-	0,36	-
Heptil-Benzen	-	1,05	-	0,35	-	-	-	-
1-Fenilhekzan	-	-	0,67	-	-	-	-	-
1-Etil-4-Metoksi- Benzen	-	-	-	-	0,50	-	0,54	-
1-Fenyloktan	-	-	-	0,21	-	-	-	0,57
Pentadecan	-	6,29	6,31	-	0,52	0,46	0,45	5,87
Siklohekzan	-	-	-	-	-	-	0,32	-
Metil Ester Dodekanoik Asit	-	0,62	0,64	-	-	-	-	0,67
Etenil Ester Dodekanoik Asit	0,38	0,67	-	-	-	-	-	0,81
Dodekanoik Asit	-	4,05	5,04	17,23	-	-	0,84	3,84
9-Trikosen	-	6,15	-	-	-	-	-	4,92
Eikosen	0,62	-	-	-	-	-	-	-
9-Eikosen	-	-	7,40	-	-	-	-	-
Hekzakosan	-	-	-	-	1,66	1,44	1,38	-
5-Oktadesin	-	-	-	-	-	-	-	0,80
3-Heptadeken	2,09	3,22	3,07	0,47	-	-	-	3,20
Ortadesen	1,72	-	-	-	-	-	-	-
1-Heptadekanol	4,51	-	-	-	-	-	-	-
Eikosan	-	-	-	-	0,18	-	0,64	-
Heneikosan	0,58	-	-	0,28	1,53	1,31	1,47	-
1-Nonadeken	-	-	-	-	-	0,14	0,22	-
Nonadekan	-	-	0,65	4,05	0,08	0,33	-	0,60
Tridekanoik Asit	-	-	-	-	-	-	0,32	-
Tetradekanoik Asit	-	-	-	16,03	-	-	-	-
Metil Ester Tetradekanoik Asit	-	-	-	-	-	-	-	0,81
2-Hidroksi-1,3-Propan-Tetradekanoik Asit	0,22	1,02	-	-	-	-	-	0,41
Etenil Ester Dodekanoik Asit	-	-	1,27	0,41	-	-	-	-
Hekzadekanoik Asit	-	-	-	-	0,41	-	0,46	-
Metil Ester Hekzadekanoik Asit	-	0,40	-	0,14	0,63	1,04	0,88	0,47
Dodekanoik Asit 3-Dodekanoyloksi-Propil Ester	-	2,85	-	-	-	-	-	-
2,3,6-Trimetil Fenol	-	-	-	-	-	-	0,43	-
3-(1-Metiletil)-Fenol	-	-	-	-	-	-	-	0,51
2-Propenil Ester Oktadekanoik Asit	0,74	2,88	2,01	2,97	-	-	0,09	1,82

Metil Ester 9-Oktadekenoik Asit	0,49	0,37	0,58	-	-	-	-	0,65
4-Dodesil-Fenol	-	-	-	-	-	-	-	0,26
2-Pentadekanon	1,58	-	-	-	-	-	-	-
6,10,14-Trimetil-2-Pentadekanon	1,68	1,51	0,78	-	0,34	0,33	0,49	1,36
2-Nonadekanon	-	-	1,65	0,51	-	-	-	1,90
Oktadekanoik Asit	-	-	-	0,56	-	-	-	-
Metil Ester 9,12-Oktadekadieniok Asit	-	-	-	-	-	0,55	-	-
9,12-Oktadekadieniok Asit	-	-	-	2,91	-	-	-	-
Oktadek-9-Enoik Asit	-	-	-	16,69	-	-	-	-
Metil Ester Pentadekanoik Asit	-	-	-	0,23	-	-	-	-
Pentadekanoik Asit	-	-	-	-	-	-	-	-
9-Oktadekenamit	1,22	-	-	-	1,21	0,81	1,92	0,67
2,6,10,15,19,23-Hekzametil-2,6,10,14,18,22-Tetrakosaheksan	-	-	-	-	0,38	0,43	0,37	-
Tetratetrakontan	-	-	-	-	0,73	-	1,01	0,95
Nonakosan	-	-	-	-	-	0,85	-	-

a) %30 LaMnO₃/SBA-15, b) %30 LaNiO₃/SBA-15, c) %30 LaCoO₃/SBA-15 d)%30 LaMn_{0,5}Ni_{0,5}O₃/SBA-15, e) %30 LaMnO₃/SBA-15, f) %30 LaNiO₃/SBA-15, g) %30 LaCoO₃/SBA-15 h)%30 LaMn_{0,5}Ni_{0,5}O₃/SBA-15.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı :Rahmiye Zerrin
YARBAY ŞAHİN
Doğum Yeri ve Tarihi :Tekirdağ, 08.10.1984



Eğitim Durumu

Lisans Öğrenimi :Kocaeli Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi,
Kimya Mühendisliği Bölümü/2003-2007
Yüksek Lisans Öğrenimi :Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji
Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü/2008-2010
Bildiği Yabancı Diller :İngilizce, Almanca

İş Deneyimi

Stajlar :Marshall Boya ve Vernik San.
A.Ş.(Gebze/Kocaeli)/2005
Paşabahçe Cam Sanayii ve Tic.
A.Ş.(Lüleburgaz/Kırklareli)/2006
Çalıştığı Kurumlar :Araştırma Görevlisi/ Bilecik Şeyh Edebali
Üniversitesi/Mühendislik Fakültesi/Kimya ve
Süreç Mühendisliği Bölümü/Kimya ve Süreç
Mühendisliği Anabilim Dalı)/2010-Devam ediyor.
Editör/Artkim Fuarcılık Tic. Ltd. Şti.
(4.Levent/İstanbul)/2008-2009

İletişim

E-posta Adresi :zerrinyarbay@gmail.com, zerrin.yarbay@bilecik.edu.tr

Akademik Çalışmaları

- Uluslararası hakemli dergilerde yayımlanan makaleler:

1. Özbay Nurgül, Yargıç Adife Şeyda, **Yarbay Şahin Rahmiye Zerrin** (2017). Tailoring Cu/Al₂O₃ Catalysts For The Catalytic Pyrolysis of Tomato Waste. Journal of The Energy Institute (Article in press)
2. Pehlivan Eylem, Özbay Nurgül, Yargıç Adife Şeyda, **Yarbay Şahin Rahmiye Zerrin** (2017). Production And Characterization Of Chars From Cherry Pulp Via Pyrolysis. Journal of Environmental Management (Article in press)
3. Özbay Nurgül, **Yarbay Şahin Rahmiye Zerrin** (2017). Preparation And Characterization of LaMnO₃ and LaNiO₃ Perovskite Type Oxides By The Hydrothermal Synthesis Method. Aip Conference Proceedings (Yayın No: 3517056)
4. Yargıç Adife Şeyda, **Yarbay Şahin Rahmiye Zerrin**, Özbay Nurgül, Pehlivan Eylem (2015). Assessment of Toxic Copper (II) Biosorption From Aqueous Solution By Chemically Treated Tomato Waste. Journal of Cleaner Production, 88, 152-159., Doi: 10.1016/J.Jclepro.2014.05.087 (Yayın No: 1892718)
5. **Yarbay Şahin Rahmiye Zerrin**, Yargıç Adife Şeyda, Özbay Nurgül, Pehlivan Eylem (2014). Removal of Phenol From Aqueous Solution Using Sugar Beet Pulp Activated Carbon. Chemical Engineering Transactions, Doi: 10.3303/Cet1442029 (Yayın No: 2241515)
6. Özbay Nurgül, Yargıç Adife Şeyda, **Yarbay Şahin Rahmiye Zerrin**, Pehlivan Eylem (2013). Full Factorial Experimental Design Analysis of Reactive Dye Removal By Carbon Adsorption. Journal Of Chemistry, 2013, 1-13., Doi: 10.1155/2013/234904 (Yayın No: 363606)
7. **Yarbay Şahin Rahmiye Zerrin**, Figen Halit Eren, Baykara Zeynep Sema (2012). Effects Of Co and Ni Substitution on Physical Properties Of Perovskite Type Oxides Prepared By The Sol Gel Citrate Method. Acta Physica Polonica A, 121(1), 44-46. (Yayın No: 363245)

-Projeler:

1. Gıda Fabrikası Atıklarından Yavaş Piroliz Yöntemi İle Sentetik Yakıt Üretiminin Araştırılması Ve Ürünlerin Karakterizasyonu, Yükseköğretim Kurumları Tarafından Destekli Bilimsel Araştırma Projesi, Araştırmacı, 01/01/2013 - 01/01/2014 (Ulusal)
2. Biyokütleden Hızlı Piroliz Yöntemiyle Sentetik Yakıt Eldesi Ve Piroliz Parametrelerinin Etkisi, Yükseköğretim Kurumları Tarafından Destekli Bilimsel Araştırma Projesi, Araştırmacı, 01/01/2013 - 01/01/2014 (Ulusal)
3. Lignoselülozik Biyokütlenin İyileştirilmesi İçin Ön İşlemlerin Geliştirilmesi, Yükseköğretim Kurumları Tarafından Destekli Bilimsel Araştırma Projesi, Araştırmacı, 16/01/2017 (Devam Ediyor) (Ulusal)
4. Al/SBA 15 Tipi Katalizörlerin Sentezi Karakterizasyonu ve Katalitik Pirolizde Kullanılması, Yükseköğretim Kurumları Tarafından Destekli Bilimsel Araştırma Projesi, Araştırmacı, 01/08/2014 - 15/03/2016 (Ulusal)
5. Alümina Destekli Metal Katalizörlerin Sentezi ve Katalitik Pirolizde Uygulanabilirliğinin Araştırılması, Yükseköğretim Kurumları Tarafından Destekli Bilimsel Araştırma Projesi, Araştırmacı, 01/01/2015 - 15/04/2017 (Ulusal)
6. Mühendislik Bilim Okulu, Tübitak Projesi, Eğitimci, 01/03/2012 - 01/09/2012 (Ulusal)
7. Muhtelif Yakıtlı Düşük Emisyonlu Yakıt İşlemci Geliştirilmesi Ve Seyir Hali Koşullarında Denenmesi, Yükseköğretim Kurumları Tarafından Destekli Bilimsel Araştırma Projesi, Araştırmacı, Yıldız Teknik Üniversitesi, 01/01/2007 - 31/12/2009 (Ulusal)

- Uluslararası bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitaplarında (proceedings) basılan bildiriler :

1. Pehlivan Eylem, Yargıç Adife Şeyda, Özbay Nurgül, **Yarbay Şahin Rahmiye Zerrin** (2016). Characteristics of Pyrolysis Bio Chars Derived From Cherry Pulp. 2nd South East Europe Conference on Sustainable Development of Energy Water and Environment Systems (SDEWES) (2nd SEE SDEWES) (Tam Metin Bildiri/Poster)(Yayın No:3123606)

2. Özbay Nurgül, **Yarbay Şahin Rahmiye Zerrin** (2016). Preparation And Characterization of LaMnO_3 and LaNiO_3 Perovskite Type Oxides by the Hydrothermal Synthesis Method. 6 th International Advances in Applied Physics and Materials Science Congress & Exhibition (APMAS 2016) (Tam Metin Bildiri/Sözlü Sunum)(Yayın No:3124600)
3. Özbay Nurgül, Yaman Elif, Yargıç Adife Şeyda, **Yarbay Şahin Rahmiye Zerrin** (2016). Characterization of bio oil obtained from a food industry waste pyrolysis. 8th International Exergy, Energy and Environment Symposium (IEEES-8) (Tam Metin Bildiri/Sözlü Sunum)(Yayın No:3124018)
4. Özbay Nurgül, **Yarbay Şahin Rahmiye Zerrin** (2016). Synthesis and Characterization of Perovskite Catalyst and Its Catalytic Activity in Pyrolysis. Uluslararası Kataliz Kongresi (NCC6) (Özet Bildiri/Poster)(Yayın No:3124480)
5. Özbay Nurgül, Yargıç Adife Şeyda, **Yarbay Şahin Rahmiye Zerrin**, Yaman Elif (2016). Production of upgraded bio oils by biomass catalytic pyrolysis using low cost food industry waste. 8th International Exergy, Energy and Environment Symposium (IEEES-8) (Tam Metin Bildiri/Poster)(Yayın No:3124244)
6. Özbay Nurgül, Yargıç Adife Şeyda, **Yarbay Şahin Rahmiye Zerrin** (2015). Synthesis and Characterization of Activated Carbons from Tomato Waste *Solanum Lycopersicum* by Chemical Activation with K_2CO_3 and KOH. The Annual World Conference on Carbon-CARBON 2015 (Özet Bildiri/Poster)(Yayın No:1892891)
7. Özbay Nurgül, Yargıç Adife Şeyda, Pehlivan Eylem, **Yarbay Şahin Rahmiye Zerrin**, Kara Yaprak (2014). Use of Fenton Reagent in the Degradation of Reactive Turquoise in Aqueous Medium. the 2nd International Conference on Environmental Science and Technology (Tam Metin Bildiri/Poster)(Yayın No:2246144)
8. Yargıç Adife Şeyda, **Yarbay Şahin Rahmiye Zerrin**, Pehlivan Eylem, Özbay Nurgül (2014). Equilibrium Kinetic and Thermodynamic Studies for the Biosorption of Lead II by HCl Modified Sunflower Pulp. the 2nd International Conference on Environmental Science and Technology (Tam Metin Bildiri/Poster)(Yayın No:2245989)

9. **Rahmiye Zerrin Yarbay Şahin**, Adife Şeyda Yargıç, Nurgül Özbay, Eylem Önal (2013). Sugar Beet Pulp Activated Carbon Synthesis Characterization and Application For The Removal of Phenol From Aqueous Solution. The 8th Conference on Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems – SDEWES Conference-2013 (Tam Metin Bildiri/)(Yayın No:543653)
10. Adife Şeyda Yargıç, **Rahmiye Zerrin Yarbay Şahin**, Nurgül Özbay, Eylem Önal (2013). Assessment of Toxic Cu II Biosorption from Aqueous Solution by Chemically Treated Tomato Waste *Solanum lycopersicum*. The 8th Conference on Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems – SDEWES Conference-2013 (Tam Metin Bildiri/)(Yayın No:543675)
11. Adife Şeyda Yargıç, **Rahmiye Zerrin Yarbay Şahin**, Nurgül Özbay, Eylem Önal (2013). The Synthesis and Characterization of Ni SiO₂ Catalysts by Sol Gel Method Effect of Metal Loading. 1st International Porous and Powder Materials Symposium and Exhibition (Özet Bildiri/)(Yayın No:543638)
12. Eylem Önal, Nurgül Özbay, **Rahmiye Zerrin Yarbay Şahin**, Adife Şeyda Yargıç (2013). Production Chemically Activated Carbon From Industrial Waste Material and Its Adsorption Behavior In The Dye Removal. 1st International Porous and Powder Materials Symposium and Exhibition (Tam Metin Bildiri/)(Yayın No:543610)
13. **Rahmiye Zerrin Yarbay Şahin**, Nurgül Özbay, Eylem Önal, Adife Şeyda Yargıç (2013). Preparation and Characterization of Activated Carbons Derived From Tomato Waste. 1st International Porous and Powder Materials Symposium and Exhibition (Özet Bildiri/)(Yayın No:543620)
14. Eylem Önal, Nurgül Özbay, Adife Şeyda Yargıç, **Rahmiye Zerrin Yarbay Şahin**, Özgül Gök (2013). performance evaluation of the biochar heavy metal removal produced from tomato factory waste. The Sixth International Exergy, Energy and Environment Symposium (IEEEES6) (Tam Metin Bildiri/)(Yayın No:543588)
15. **Rahmiye Zerrin Yarbay Şahin**, Adife Şeyda Yargıç, Eylem Önal, Nurgül Özbay (2013). Removal of Co II by adsorption using activated carbon prepared from tomato waste Effect of carbonization temperature. International Conference

- on Environmental Science and Technology-2013 (ICOEST'2013-Cappadocia) (Tam Metin Bildiri/)(Yayın No:543787)
16. Eylem Önal, **Rahmiye Zerrin Yarbay Şahin**, Adife Şeyda Yargıç, Nurgül ÖzbayÖzgül Gök (2013). Biosorption of zinc II from aqueous solution by impregnated with hydrochloric acid sunflower pulp. International Conference on Environmental Science and Technology-2013 (ICOEST'2013-Cappadocia) (/)(Yayın No:543547)
 17. Nurgül Özbay, Adife Şeyda Yargıç, Eylem Önal, **Rahmiye Zerrin Yarbay Şahin** (2012). Three main thermochemical processes to produce fuel from cotton A review. European Workshop on Renewable Energy Systems (EWRES) (Tam Metin Bildiri/)(Yayın No:365348)
 18. Eylem Önal, **Rahmiye Zerrin Yarbay Şahin**, Nurgül Özbay, Adife Şeyda Yargıç (2012). Almond shell as a biomass material. European Workshop on Renewable Energy Systems (EWRES) (Tam Metin Bildiri/)(Yayın No:365125)
 19. **Rahmiye Zerrin Yarbay**, Sema Z Baykara (2011). Partial Substitution of Lanthanum with Silver and Strontium in the LaNiO₃ Perovskite Effect of the Preparation Method. Energy Challenges for Advanced Materials and Processes: Harvesting, Storage and Efficient Utilization" (EnCAMP 2011) (Özet Bildiri/)(Yayın No:364758)
 20. Adife Şeyda Yargıç, **Rahmiye Zerrin Yarbay Şahin**, Nurgül Özbay, Eylem Önal (2011). The Effect of Different Operating Conditions on Removal of Reactive Dye by Green Carbon Adsorption. International Conference on Environmental Science and Technology-2013 (ICOEST'2013-Cappadocia) (/)(Yayın No:543561)
 21. **Yarbay Şahin Rahmiye Zerrin**, Yargıç Adife Şeyda, Yaman Elif (2011). Renewable Energy Sources and Policies in Turkey. 6th International Advanced Technologies Symposium (IATS'11), 185-190. (Tam Metin Bildiri/)(Yayın No:2341315)
 22. Eylem Önal, **Rahmiye Zerrin Yarbay** (2010). Biomass Energy in Turkey. 10th International Conference on Clean Energy (ICCE-2010) (Tam Metin Bildiri/)(Yayın No:364573)

-Yazılan ulusal/uluslararası kitaplardaki bölümler:

1. Progress in Exergy Energy and the Environment, Bölüm adı:(Performance Evaluation of the Bio-char Heavy Metal Removal Produced from Tomato Factory Waste) (2014)., Pehlivan Eylem,Özbay Nurgül,Yargıç Adife Şeyda,**Yarbay Şahin Rahmiye Zerrin**,Gök Özgül, Springer International Publishing, Editör:Diñer İbrahim, Midilli Adnan, Küçük Haydar, İngilizce(Bilimsel Kitap), (Yayın No: 2240294)

-Ulusal hakemli dergilerde yayımlanan makaleler:

1. Özbay Nurgül, Yargıç Adife Şeyda, Pehlivan Eylem,**Yarbay Şahin Rahmiye Zerrin**,Kara Yaprak (2014). Use of Fenton Reagent in the Degradation of Reactive Turquoise in Aqueous Medium. Journal of Selcuk University Natural and Applied Science, 838-48. (Kontrol No: 2241964)
2. **Yarbay Şahin Rahmiye Zerrin**,Yargıç Adife Şeyda,Pehlivan Eylem,Özbay Nurgül (2013). Removal of Co II by Adsorption Using Activated Carbon Prepared from Tomato Waste Effect of Carbonization Temperature. Journal of Selcuk University Natural and Applied Science, 580-593. (Kontrol No: 364231)
3. Eylem Önal, **Rahmiye Zerrin Yarbay Şahin**, Adife Şeyda Yargıç, Nurgül Özbay (2013). Biosorption of Zinc II from Aqueous Solution by Impregnated with Hydrochloric Acid Sunflower Pulp. Journal of Selcuk University Natural and Applied Science, 594-605. (Kontrol No: 364379)
4. Yargıç Adife Şeyda, **Yarbay Şahin Rahmiye Zerrin**, Özbay Nurgül,Pehlivan Eylem (2013). The Effect of Different Operating Conditions on Removal of Reactive Dye by Green Carbon Adsorption. Journal of Selcuk University Natural and Applied Science, 498-510. (Kontrol No: 2242267)
5. Eylem Önal, **Rahmiye Zerrin Yarbay** (2010). Türkiye de Yenilenebilir Enerji Kaynakları Potansiyeli ve Geleceği. İstanbul Ticaret Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 18, 77-96. (Kontrol No: 363784)

- Ulusal bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitaplarında basılan bildiriler:

1. Özbay Nurgül,**Yarbay Şahin Rahmiye Zerrin**,Yargıç Adife Şeyda,Pehlivan Eylem,Çelik İlkay (2014). Influence Of Preparation Method On Structure Of Cu

Al₂O₃ Catalyst For Biomass Pyrolysis. Nationalcatalysis Conference-5 (Ncc-5) (Özet Bildiri/)(Yayın No:2246541)

2. Özbay Nurgül, Yargıç Adife Şeyda, **Yarbay Şahin Rahmiye Zerrin**, Gözükızıl Mehmet Fatih (2014). Decolorization Of The Reactive Dye Remazol Yellow By Fenton And Photo Fenton Oxidation Processes. Nationalcatalysis Conference-5 (Ncc-5) (Özet Bildiri/)(Yayın No:2246413)
3. Eylem Önal, Nugül Özbay, **Rahmiye Zerrin Yarbay Şahin**, Adife Şeyda Yargıç (2012). Fabrika Domates Atığından Üretilen Aktif Karbon İle Sulu Çözeltilerden Cu Iı Metalinin Adsorpsiyonu. Uluslararası Katılımlı 26. Ulusal Kimya Kongresi (Özet Bildiri/)(Yayın No:365482)
4. Nurgül Özbay, Eylem Önal, Adife Şeyda Yargıç, **Rahmiye Zerrin Yarbay Şahin** (2012). Şeker Pancarı Küspesinden Düşük Sıcaklıkta Elde Edilen Katı Ürün Kullanılarak Fenol Gideriminin Araştırılması. Uluslararası Katılımlı 26. Ulusal Kimya Kongresi (Özet Bildiri/)(Yayın No:365605)
5. **Rahmiye Zerrin Yarbay**, Halit Eren Figen, Sema Z Baykara (2012). Synthesis And Characterization Of Laxme1 Xcoo3 Catalyst Prepared By Sol Gel Method. 4th National Catalysis Conference (Ncc-4) (Özet Bildiri/)(Yayın No:364902)