

**T.C.**  
**BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ**  
**BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJESİ**  
**SONUÇ RAPORU**

**PROJE ADI:**

BİYO-ALKOL ÜRETİMİNDE KATALİZÖR DESTEK  
MALZEMESİ OLARAK KULLANILMAK ÜZERE BİYO-  
TABANLI MALZEME ÜRETİMİ VE UYGULAMALARI

**PROJE YÜRÜTÜCÜSÜ:** Dr. Öğr. Üyesi Elif YAMAN

**PROJE DANIŞMANI:** Prof. Dr. Nurgül ÖZBAY

**PROJE NOSU:** 2018-02.BŞEÜ.28-01

**ARAŞTIRMACILAR:**

- 1- Dr. Öğr. Üyesi Sinan TEMEL
- 2- Dr. Öğr. Üyesi Fatma Özge GÖKMEN
- 3- Dr. Öğr. Üyesi Gamzenur ÖZSİN

**BAŞLAMA TARİHİ:** 15.02.2019

**BİTİŞ TARİHİ:** 15.08.2020

**BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ**  
**BİLECİK, 2020**



**T.C.**  
**BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ**  
**BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ YÖNERGESİ**  
**ARA/SONUÇ RAPORU FORMU**

**İÇİNDEKİLER**

	<u><b>Sayfa No.</b></u>
İÇİNDEKİLER	2
ÇİZELGELER DİZİNİ	4
ŞEKİLLER DİZİNİ	5
1. GİRİŞ	6
2. LİTERATÜR ÖZETİ	7
3. PROJE KAPSAMINDA YAPILAN DENEYSEL ÇALIŞMALAR	10
3.1. Katalizör Destek Malzemesi Üretimi için Hammadde Seçimi (Gök nar Ağacı Talaşı)	10
3.2. Biyo-alkol Üretimi için Hammadde Seçimi (Kolza Küspesi)	10
3.3. Gök nar Ağacı Talaşı ve Kolza Küspesi Biyokütlelerinin Karakterizasyonu	10
3.3.1. Elementel analiz	11
3.3.2. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR)	11
3.3.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	11
3.4. Katalizör Destek Malzemesi Üretimi için Gök nar Ağacı Talaşının Karbonizasyonu	12
3.5. Gök nar ağacı talaşı, hidro-char ve biyo-char destek malzemelerine Pd metalinin yüklenmesi	12
3.6. Gök nar ağacı talaşı, hidro-char ve biyo-char destek malzemelerine Pt metalinin yüklenmesi	13
3.7. Elde edilen katalizörlerin karakterizasyonu	13
3.7.1. Brunauer, Emmet ve Teller Yüzey alanı ölçüm analizi (BET)	14
3.7.2. X-Işını Kırınım Cihazı (XRD)	14
3.7.3. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM)	14
3.7.4. İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES)	14



**T.C.  
BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ  
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ YÖNERGESİ  
ARA/SONUÇ RAPORU FORMU**

**İÇİNDEKİLER (Devam)**

	<u>Sayfa No.</u>
3.8. Kolza Küspesinin Katalizörsüz ve Katalizörlü Piroliz Deneyleri (Py-GC/MS)	15
4. DENEYSEL ÇALIŞMALARDAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR	17
4.1. Göknar ağacı Talaşına ait Karakterizasyon Sonuçları	17
4.2. Kolza Küspesine ait Karakterizasyon Sonuçları	20
4.3. Sentezlenen Katalizörlerin Karakterizasyon Sonuçları	22
4.3.1. Katalizörlerin sentez yönteminin optimizasyonu	22
4.3.2. Katalizörlere yüklenen metal miktarının optimizasyonu	27
4.4. Kolza küspesinin piroliz deney sonuçları	32
4.4.1. Kolza küspesinin katalitik olmayan piroliz deney sonucu	32
4.4.2. Kolza küspesinin katalitik piroliz deney sonuçları	35
5. MALİ ETKİNLİKLER	37
6. BİLİMSEL ETKİNLİKLER	38
7. SONUÇ	39
8. KAYNAKLAR	41



**T.C.**  
**BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ**  
**BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ YÖNERGESİ**  
**ARA/SONUÇ RAPORU FORMU**

**ÇİZELGELER DİZİNİ**

	<b><u>Sayfa No.</u></b>
<b>Çizelge 3.1.</b> Py-GC/MS analizlerinden elde edilen bileşenlerin gruplandırılması	16
<b>Çizelge 4.1.</b> Gök nar ağacı talaşının ön analiz sonuçları	17
<b>Çizelge 4.2.</b> Gök nar ağacı talaşının elementel analiz sonuçları ve ısı l değeri.	18
<b>Çizelge 4.3.</b> Kolza küspesinin ön analiz sonuçları.	20
<b>Çizelge 4.4.</b> Kolza küspesinin elementel analiz sonuçları ve ısı l değeri	21
<b>Çizelge 4.5.</b> %1 Pt ve % 1 Pd yüklenen katalizörlerin BET analiz sonuçları	24
<b>Çizelge 4.6.</b> Kütlece farklı oranlarda Pt ve Pd yüklenen katalizörlerin BET analiz sonuçları	28
<b>Çizelge 4.7.</b> Kütlece farklı oranlarda Pt ve Pd yüklenen katalizörlerin ICP-OES analiz sonuçları	31
<b>Çizelge 4.8.</b> Kolza küspesinin GC/MS kromatogramından elde edilen bileşenler	33

## ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No.</u>
Şekil 3.1. Py-GC/MS sisteminin şematik olarak gösterilmesi	15
Şekil 4.1. Gök nar ağacı talaşının FTIR spektrumu	18
Şekil 4.2. Gök nar ağacı talaşına ait (a) 100x (b) 500x büyütme lerde alınmış SEM görüntüleri	19
Şekil 4.3. Kolza küspesinin FTIR spektrumu.	21
Şekil 4.4. Kütlece %1 Pt yüklenmiş katalizörlerin FTIR spektrumları	23
Şekil 4.5. Kütlece %1 Pd yüklenmiş katalizörlerin FTIR spektrumları	23
Şekil 4.6. Kütlece %1 Pt yüklenmiş katalizörlerin SEM görüntüleri (a) %1Pt-G (b) %1Pt-BC (c) %1Pt-HC ve elementel haritalama ile elde edilen Pt dağılımları (d) %1Pt-G (e) %1Pt-BC (f) %1Pt-HC	25
Şekil 4.7. Kütlece %1 Pd yüklenmiş katalizörlerin SEM görüntüleri (a) %1Pd-G (b) %1Pd-BC (c) %1Pd-HC ve elementel haritalama ile elde edilen Pd dağılımları (d) %1Pd-G (e) %1Pd-BC (f) %1Pd-HC	26
Şekil 4.8. Kütlece %1 Pt yüklenmiş katalizörlerin XRD kırınım desenleri	27
Şekil 4.9. Kütlece %1 Pd yüklenmiş katalizörlerin XRD kırınım desenleri	27
Şekil 4.10. Kütlece farklı oranlarda Pt metali yüklenen BC örneklerinin SEM görüntüleri (a) %1Pt-BC (b) %3Pt-BC (c) %5Pt-BC	29
Şekil 4.11. Kütlece farklı oranlarda Pd metali yüklenen BC örneklerinin SEM görüntüleri (a) %1Pd-BC (b) %3Pd-BC (c) %5Pd-BC	29
Şekil 4.12. Kütlece farklı oranlarda Pt metali yüklenen BC örneklerinin TEM görüntüleri (a) %1Pt-BC (b) %3Pt-BC (c) %5Pt-BC	30
Şekil 4.13. Kütlece farklı oranlarda Pd metali yüklenen BC örneklerinin TEM görüntüleri (a) %1Pt-BC (b) %3Pt-BC (c) %5Pt-BC	31
Şekil 4.14. Kolza küspesinin Py-GC/MS kromatogramı	32
Şekil 4.15. Kolza küspesinin pirolizinden elde edilen sıvı ürünün sınıflandırılması	34
Şekil 4.16. Kolza küspesinin ısıl bozunmasına ait reaksiyon mekanizması	35
Şekil 4.17. Pt yüklü biyo-char katalizörün kullanıldığı Py-GC/MS deney sonuçları	36
Şekil 4.18. Pd yüklü biyo-char katalizörün kullanıldığı Py-GC/MS deney sonuçları	37



**T.C.**  
**BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ**  
**BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ YÖNERGESİ**  
**ARA/SONUÇ RAPORU FORMU**

## 1. GİRİŞ

Temel ihtiyaç malzemelerinin hammaddesi olan kimyasallar günümüzde genellikle fosil yakıtlardan elde edilmektedir. Gün geçtikçe petrol rezervlerinin tükeniyor olması ve fosil yakıtların çevreye olumsuz etkileri nedeniyle, kimyasal hammaddesi üretimi için alternatif ve yenilenebilir kaynakların araştırılması önemini artırmaktadır. Biyokütle, önemli bir yenilenebilir enerji kaynaklarından birisidir. Ülkemizde yetişiyor olması, küresel bir kaynak olması ve atık dönüşümü açısından da alternatif ve sürdürülebilir bir kaynaktır. Biyokütlenin pirolizi yöntemi ile biyo-alkol üretiminde reaksiyon seçiciliği oldukça önemlidir ve bu reaksiyonların seçiciliğini artırmak için genellikle değerli metaller kullanılmaktadır. Katalizör destek malzemesinin kullanılması ise hem katalizörün yüzey alanının artmasını hem de sürecin daha ekonomik olmasını sağlamaktadır.

Gerçekleştirilen projede göknar ağacı talaşının katalizör destek malzemesi olarak kullanılması ve bu katalizörün kolza küspesinin pirolizi reaksiyonlarında kullanılması gerçekleştirilmiştir. Proje kapsamında öncelikle tarımsal atık olan ve besin değeri bulunmayan göknar ağacı talaşı ve kolza küspesi temin edilmiş, bu biyokütlelerin ön analizleri gerçekleştirilmiştir. Göknar ağacı talaşının katalizör destek malzemesi olarak kullanılması için hammaddeye karbonizasyon ve hidrotermal karbonizasyonu süreci uygulanmıştır. Bu işlemler ile elde edilen hidro-char (HC) ve biyo-charın (BC) fizikokimyasal özellikleri farklı karakterizasyon teknikleri kullanılarak belirlenmiştir. Deneysel çalışmaların bir sonraki aşamasında göknar ağacı talaşına (G) ve üretilen destek malzemelerine %1, %3 ve %5 oranlarında Pt ve Pd metal yüklemesi yapılmış ve elde edilen katalizörler detaylı bir şekilde karakterize edilmiştir. Deneysel çalışmaların son aşamasında katalizörlü ve katalizörsüz piroliz deneyleri gerçekleştirilmiştir. Biyo-alkol üretimi için kolza küspesinin piroliz reaksiyonları Py-GC/MS sisteminde gerçekleştirilmiştir.

## 2. LİTERATÜR ÖZETİ

Py-GC/MS sistemi kullanılan ve değerli metallerin katalizör olarak kullanıldığı biyo-alkol üretimi gerçekleştirilen çalışmalar aşağıda ayrı ayrı özetlenmiştir.

Qiang vd. (2009), göknar ağacı talaşının hızlı pirolizini inceledikleri çalışmalarında, piroliz reaksiyonlarını Py/GC-MS ile incelemişlerdir. Bu çalışmada, mezo gözenekli SBA-15 katalizör ve farklı Si/Al oranlarına sahip dört farklı Al/SBA-15 katalizör hazırlanmış ve bu katalizörlerin piroliz buharlarının krakingi üzerine etkisi incelenmiştir. Sistemde katalizör kullanılması ile hafif furan ve hafif fenollerin sıvı ürün içerisindeki miktarları artmıştır.

Jeon vd. (2013)'te yaptıkları çalışmada, geniş mezogözenekli SBA-15 tipi katalizörlerin hemiselüloz, selüloz ve ligninin pirolizinde ürün verimi ve ürün bileşenleri üzerine etkisini Py/GC-MS tekniğini kullanarak incelemişlerdir. Özellikle, Pt/AlSBA-15, katalizör olarak kullanıldığında furanlar ve aromatikler gibi değerli kimyasallar daha yüksek verimlerle elde edilmişlerdir. Ligninin katalitik pirolizi ile daha az karbonil grupları elde edilirken, fenoliklerin verimi artmıştır.

Mullen ve Boateng (2010), ligninin pirolizini Py-GC/MS tekniğini kullanarak 650 °C'de gerçekleştirdikleri piroliz reaksiyonları ile incelemişlerdir. Piroliz reaksiyonları katalizörsüz ve iki heterojen katalizör varlığında olmak üzere gerçekleştirilmiştir. Katalizör olarak asit katalizörlerden HZSM-5, karışık metal oksit katalizörlerden ise Co/MoO<sub>3</sub> kullanılmıştır. HZSM-5 katalizör üzerinde hidrokarbon üretimi, depolimerizasyon verimini artırmış, böylelikle de lignin yapısındaki alifatik bağlayıcıların aromatisasyon reaksiyonları ile olefinlere dönüşmesini sağlamıştır. CoO/MoO<sub>3</sub> metal katalizörü ise, aromatik hidrokarbonların oluşumunu doğrudan metoksi fenol gruplarının doğrudan deoksijenasyonu ile sağlamaktadır.

Lu vd. (2010), kavak kerestesinin hızlı pirolizi ve ardından elde edilen piroliz buharının katalitik olarak krakingi reaksiyonlarını Py-GC/MS tekniği ile incelemişlerdir. Çalışmada kullanılan katalizörler nano MgO, CaO, TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO ve ZnO'dur. CaO katalizörü, fenol içeriğini düşürürken istenmeyen ürünler olan asitlerin de verimini azaltmıştır. ZnO katalizör, piroliz ürünlerini fazla etkilemeyen zayıf etkili bir

katalizördür. Diğer dört katalizör MgO, TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve NiO ise lineer aldehit verimini oldukça düşürmüş, keton ve siklopentan verimini ise artırmıştır.

Zhou vd. (2014), selülozun düşük yoğunluklu polietilen ile birlikte pirolizinde bor yükledikleri ZSM-5 katalizörün aromatik ürünlerin dağılımı üzerine etkilerini incelemiştir. Kütlece %1 bor yüklenmiş ZSM-5 ile gerçekleştirilen piroliz deneylerinden değerli monomerik hidrokarbonların en yüksek verimde elde edildiği ve istenmeyen ürünler olan poliaromatik hidrokarbonların en düşük verimle elde edildiği belirtilmiştir. Bor yüklenmesi ile gözenek çapı daralan ZSM-5 katalizör, p-ksilen üretimini artırmıştır. Buna göre, ZSM-5'in gözenek çapının daralması, aromatik hidrokarbon oluşumunu artırmaktadır.

Zheng vd. (2017), metal yüklenmiş ZSM-5 katalizörün biyokütlenin katalitik pirolizi ile elde edilen aromatik bileşenlerin verimi üzerine etkilerini incelemiştir. Ga yüklenen ZSM-5 ile en yüksek sıvı verimi elde edilirken, Zn yüklü ZSM-5 katalizör kullanıldığında tek halkalı aromatik verimi kütlece %90,28 olarak en yüksek değerde elde edilmiştir.

Xiang vd. (2018), kobalt yükleyerek modifiye ettikleri ZSM-5 katalizörü biyokütle ve polietilenin birlikte pirolizi reaksiyonlarında kullanmışlardır. Aktivasyon enerjisi hesaplanarak, pirinç kabuğu ve polietilen arasında iyi yönde sinerjik etki olduğu belirlenmiştir. Kobalt yüklenmiş ZSM-5 katalizör kullanıldığında ise hesaplanan aktivasyon enerjisi katalizörsüz piroliz reaksiyonlarına göre daha düşüktür.

Saraçoğlu vd. (2017), kayın ağacı talaşının demir ile modifiye edilmiş ZSM-5 katalizör ile katalitik pirolizini gerçekleştirdikleri çalışmayı sabit yataklı reaktörde gerçekleştirmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, piroliz reaksiyonlarında katalizör kullanılması ile sıvı ürün verimi azalmıştır fakat organik fazdan oksijenin ayrılmasını sağlayan katalizör, fenolik ve aromatik bileşenlerin verimini artırmıştır.

Kobayashi vd. (2014), Pt/karbon katalizörü piroliz yöntemi ile biyokütleden şeker alkollerini üretiminde kullanmışlardır. Buğday atığının katalitik pirolizinin gerçekleştirildiği bu çalışmada kütlece %2,8 sorbitol, %7,3 ksitol ve diğer şeker alkollerini elde edilmiştir.



**T.C.**  
**BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ**  
**BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ YÖNERGESİ**  
**ARA/SONUÇ RAPORU FORMU**

Almeida vd. (2018), mono- ve bi-fonksiyonel olarak hazırladıkları Ru/C ve Ru/Amberlist katalizörleri selobiyozun sorbitole dönüşümünde kullanmışlardır. Asitle fonksiyonel grupların oluşturulması, katalizörün tekrar kullanılabilirliğinin incelenmesi ve hidrotermal kararlılığının da incelendiği çalışmada bi-fonksiyonel katalizör kullanıldığında %81 sorbitol verimi elde edilmiştir.

Yamaguchi vd. (2016), yaptıkları çalışmada lignoselülozik biyokütlenin şeker alkollerine dönüşümü için katalitik piroliz yöntemini kullanmışlardır. Ağaç kabuğu parçalarının platin katalizör varlığında dönüştürülmesi ile %94 verim elde edilmiştir.

Yamaguchi vd. (2014), servi ağacı, okaliptüs, şeker kamışı küspesi ve pirinç kabuğunu biyokütle kaynağı olarak kullanmışlar, bu biyokütleri doğrudan sorbitol, mannitol, galaktikol, ksilitol ve arabitole çevirebilmek için platin katalizör kullanmışlardır. Ayrıca rutenyum ve platini bi-metalik katalizör olarak hazırlamışlar ve lignoselülozik biyokütlenin dönüşümünde bu katalizörün daha etkin olduğunu belirlemişlerdir.

Riberio vd. (2017), pamuk kumaş, pamuk yünü ve kağıt örneklerini Ru/CNT katalizör varlığında sulu ortamda sorbitole dönüştürdükleri çalışmalarında öğütmenin sorbitol verimi üzerine etkilerini incelemişlerdir. Öğütülmemiş hammaddeler ile dönüşüm %38 ve sorbitol verimi %10'un altında iken, hammaddelere öğütme yapılarak dönüşümün nerdeyse %100'e çıktığını ve sorbitol veriminin ise %50 olduğunu vurgulamışlardır.

Han vd. (2012), selülozun doğrudan sorbitole dönüşümünü iki-fonksiyonlu yani hem sülfonat gruplarının hem de Ru nano-parçacıkların yer aldığı bir katalizör varlığında incelemişlerdir. En yüksek sorbitol verimi %71,1 olarak belirlenmiş ve en önemlisi katalizörlerin 5 kez kullanımında bile deaktive olmadıklarını belirtmişlerdir. Çalışmada ayrıca reaksiyon süresi, sıcaklık ve Ru miktarının da sorbitol verimine etkisi incelenmiştir.



**T.C.**  
**BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ**  
**BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ YÖNERGESİ**  
**ARA/SONUÇ RAPORU FORMU**

### **3. PROJE KAPSAMINDA YAPILAN DENEYSEL ÇALIŞMALAR**

Proje kapsamında gerçekleştirilen deneysel çalışmalar bu başlık altında detaylı bir şekilde verilmiştir.

#### **3.1. Katalizör Destek Malzemesi Üretimi için Hammadde Seçimi (Gök nar Ağacı Talaşı)**

Çalışma kapsamında kullanılan gök nar ağacı talaşı örnekleri Bilecik ili Organize Sanayi Bölgesinde faaliyetlerini sürdüren, orman ürünleri ve kereste imalatı yapan Aslanoğlu Kereste San. ve Tic. Ltd. Şti.'den talaş halinde temin edilmiştir.

#### **3.2. Biyo-alkol Üretimi için Hammadde Seçimi (Kolza Küspesi)**

Çalışma kapsamında kullanılan kolza küspesi örnekleri Bilecik ili merkez bölgesinde zahirecilik sektöründe faaliyetlerini sürdüren Selözlüler AŞ.'den temin edilmiştir.

#### **3.3. Gök nar Ağacı Talaşı ve Kolza Küspesi Biyokütlelerinin Karakterizasyonu**

Proje kapsamında kullanılan kolza küspesi çekiçli öğütücü (Armfield FT-7A) kullanılarak öğütülmüş ve parçacık boyutu küçültülmüştür. Ardından gök nar ağacı talaşı ve öğütülmüş kolza küspesi elek sarsma cihazı ve elek seti (RETSCH) kullanılarak yedi farklı parçacık boyutu ( $D_p < 0,212$ ;  $0,212 < D_p < 0,425$ ;  $0,425 < D_p < 0,625$ ;  $0,625 < D_p < 0,800$ ;  $0,800 < D_p < 1,25$ ;  $1,25 < D_p < 1,8$ ;  $1,8 < D_p$ ) elde edilmek üzere elenmiştir.

Bu örneklerin içerdiği nem miktarı nem tayin cihazı (Sartorius, MA 150) ile belirlenmiştir. Örneklerinin ön analizleri kül (ASTM D 1102-84), uçucu madde (ASTM E 897-82) miktarları tayin edilerek tamamlanmıştır.

### 3.3.1. Elementel analiz

Örneklerin azot, karbon, hidrojen ve oksijen içeriğini belirlemek amacıyla elementel analiz cihazı (LECO, CHN/S 628) kullanılmıştır. Örneklerin ısı değerleri eşitlik 3.1’de verilen Dulong Formülü kullanılarak hesaplanmıştır (Harker ve Backhurst 1981).

$$Q_{GVC} = 338,2C + 1442,8 \left( H - \frac{O}{8} \right) + 94,2S \quad (3.1)$$

Eşitlikte;

C: Karbon kütle kesri (%)

H: Hidrojen kütle kesri (%)

O: Oksijen kütle kesri (%)

S: Kükürt kütle kesri (%)

### 3.3.2. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR)

Örneklerin sahip olduğu fonksiyonel grupların belirlenmesi amacıyla FT-IR spektroskopisi (Perkin Elmer, Spektrum 100) kullanılmıştır. Örneklerin spektrumları 4000-380  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyu aralığında, 0,4  $\text{cm}^{-1}$  çözünürlük ile zayıf toplam frekans (ATR) modülü kullanılarak elde edilmiştir.

### 3.3.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Örneklerin SEM görüntüleri, Taramalı Elektron Mikroskobu-Enerji-Dağılımlı X-Işını (SEM-EDX) (ZEISS, SUPRA 40VP) cihazı kullanılarak elde edilmiştir. Numunelerin iletkenliğinin sağlanması için platin ile kaplama işlemi uygulanmıştır. Kaplama cihazında (Quorum, Q300 model) Au/Pd kaynağı altında 1 dakika boyunca kaplanan örneklerin kaplama kalınlığı yaklaşık 100 nm’dir. Biyokütle örneklerine uygulanan tüm SEM çekimlerinde, 15 kV hızlandırma voltajı (EHT), ~10 mm çalışma mesafesi (WD), farklı büyütme oranları ve ikincil elektron (SE) görüntüleme yöntemi kullanılmıştır.

### **3.4. Katalizör Destek Malzemesi Üretimi için Gökmar Ağacı Talaşının Karbonizasyonu**

Gökmar ağacı talaşının “hidrotermal karbonizasyonu” için bilgisayar kontrollü, yüksek sıcaklığa ve yüksek basınca çıkabilen 1 L hacmindeki kesikli bir otoklav reaktör (PARR 4575B Reaktör) kullanılmıştır. Hidrotermal karbonizasyon sıcaklığı 190 °C, katı/su oranı kütlece 1:5, basınç 5 bar ve reaksiyon süresi 10 dk olarak sabit tutulmuştur. Gökmar ağacı talaşı ve su reaktöre konulduktan sonra, reaktörü ısıtmaya başlamadan önce ortamda bulunan havayı gidermek için azot ile süpürme işlemi yapılmıştır. Daha sonra reaktör içerisindeki basıncın 5 bara ulaşması için sistem azot gazı ile basınçlandırılmış ve kontrollü bir şekilde çalıştırılmıştır. Deneyler süresince sıcaklık ve basınç değerleri düzenli aralıklarla kaydedilmiş ve 190 °C sıcaklığa gelindiğinde deney süresi başlatılmıştır. 10 dk boyunca istenen sıcaklık ve basınçta hidrotermal karbonizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonunda katı-sıvı karışımı reaktörden alınarak süzme işlemi uygulanmıştır. Ayrılan katı faz, önce oda koşullarında sonra da 24 saat boyunca 105 °C etüvde kurutulmuştur. Etüvden alınan örnek, oda sıcaklığına gelene kadar desikatörde soğutulmuş ve ardından nem almayacak şekilde saklanmıştır.

Gökmar ağacı talaşının “karbonizasyon işlemi” ise kül fırında (Magma Therm) gerçekleştirilmiştir. Ağzı kapalı toprak kaplara yerleştirilen gökmar ağacı talaşı örneği, 20 °C/dk ısıtma hızında 550 °C’ye ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 10 dk bekletilerek oda sıcaklığına soğutulmuştur. Kül fırınından alınan örnek, oda sıcaklığına gelene kadar desikatörde soğutulmuş ve ardından nem almayacak şekilde saklanmıştır.

### **3.5. Gökmar ağacı talaşı, hidro-char ve biyo-char destek malzemelerine Pd metalinin yüklenmesi**

Gökmar ağacı talaşı (G), gökmar ağacı talaşının hidrocharı (HC) ve gökmar ağacı talaşının biyo-charı (BC) öncelikle %10’luk HNO<sub>3</sub> ile 80 °C sıcaklıkta 3 saat muamele edilmiştir. Asit ile muamele edilen bu örnekler sırası ile AG, AHC ve ABC olarak adlandırılmıştır. Daha sonra paladyum miktarı %1 olacak şekilde PdCl<sub>2</sub> tuzu tartılmış ve bu Pd kaynağı olan bu tuz 1 M’lık 12 mL HCl çözeltisi içerisinde çözülmüştür. AG, AHC ve ABC destek malzemelerinden 1’er gram tartılmış ve Pd çözeltisi katılar üzerine damla

damla eklenmiştir. 30 °C sıcaklıkta 20 saat bekletilen karışıma, bu süre sonunda bazik pH elde edilene kadar %30'luk NaOH çözeltisi eklenmiştir. Bazik haldeyken 3 saat boyunca 30 °C sıcaklıkta karıştırılmaya devam edilmiş, ardından 60 °C'ye ısıtılmış ve 800 µL %37'lik formaldehit eklenmiştir. 2 saat boyunca 60 °C'de bekletilen karışım süzölmüş ve 5 kez saf su ile yıkanmıştır. Süzütüden ayrılan katalizör oda sıcaklığında kurutulmuş ve karakterizasyona hazır hale getirilmiştir. Elde edilen katalizörler sırası ile %1Pd-G, %1Pd-HC ve %1Pd-BC olarak adlandırılmıştır (Casoni vd., 2018; Kubota vd., 2012; Arcanjo vd., 2017).

### **3.6. Gökmar ağacı talaşı, hidro-char ve biyo-char destek malzemelerine Pt metalinin yüklenmesi**

Gökmar ağacı talaşı (G), gökmar ağacı talaşının hidrocharı (HC) ve gökmar ağacı talaşının biyocharı (BC) öncelikle %10'luk HNO<sub>3</sub> ile 80 °C sıcaklıkta 3 saat muamele edilmiştir. Asit ile muamele edilen bu örnekler sırası ile AG, AHC ve ABC olarak adlandırılmıştır. Daha sonra platin miktarı %1 olacak şekilde [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> tuzu tartılmış ve Pt kaynağı olan bu tuz 10 mL saf suda çözülmüştür. AG, AHC ve ABC destek malzemelerinden 1'er gram tartılmış ve Pt çözeltisi katılar üzerine damla damla 50 °C'de eklenmiştir. Ardından 800 µL %37'lik formaldehit eklenip, bu sıcaklıkta bir saat bekletilmiştir. Çözeltiden süzülerek ayrılan katı 5 kez saf su ile yıkanmış ve 100°C'deki etüvde 2 saat boyunca kurutulmuştur (Arcanjo vd., 2017; He vd., 2008; Liang vd., 2009). Elde edilen katalizörler sırası ile %1Pt-G, %1Pt-HC ve %1Pt-BC olarak adlandırılmıştır

### **3.7. Elde edilen katalizörlerin karakterizasyonu**

Elde edilen katalizörlerin karakterizasyonunda Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), Taramalı Elektron Mikroskopu-Enerji-Dağılımlı X-Işını (SEM-EDX), Brunauer, Emmet ve Teller yüzey alanı ölçüm analizi (BET) ve X-Işını Kırınım Cihazı (XRD) teknikleri kullanılmıştır.

Katalizörlerin karakterizasyonunda FT-IR analizi uygulanırken Bölüm 2.3.2'de verilen çekim şartları kullanılmıştır. SEM analizi gerçekleştirilirken ise Bölüm 2.3.3'de verilen çekim şartları kullanılmıştır. Buna ek olarak, elementel haritalama

gerçekleştirilerek yüklenen Pt ve Pd'nin katalizör yüzeyinde homojen bir şekilde dağılıp dağılmadığı incelenmiştir.

### 3.7.1. Brunauer, Emmet ve Teller Yüzey alanı ölçüm analizi (BET)

Hazırlanan katalizörlerin yüzey alanı ölçüm analizleri Brunauer, Emmet ve Teller yüzey alanı tayin cihazı (BET, Micromeritics-ASAP2020) kullanılarak yapılmıştır. BET yüzey alanları ( $m^2/g$ ), gözenek boyutu (nm), mikro gözenek ve mezo-makro gözenek hacimleri ( $cm^3/g$ ) çok noktalı BET analizi ile belirlenmiştir. Analizden önce uygulanan degaz işleminde sıcaklık  $300\text{ }^\circ\text{C}$  ve süre 360 dk'dır.

### 3.7.2. X-Işını Kırınım Cihazı (XRD)

Hazırlanan katalizörlere ait kristal yapıların belirlenmesi için kristal yapı karakterizasyonları X-Işını Kırınım Cihazı (XRD, Panalytical-Empyrean) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Katalizörlere uygulanan XRD analizinde  $CuK\alpha$  ( $\lambda=0,15405\text{ nm}$ ) radyasyonu kullanılarak,  $2\theta$  açısı aralığı  $10-90^\circ$  olacak şekilde  $2^\circ/dk$  tarama hızında X-ışını kırınım desenleri elde edilmiştir.

### 3.7.3. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM)

Hazırlanan katalizörlerin TEM analizi (JEOL, JEM-2100UHR) farklı bölgelerden  $1.000\text{ nm}$  ile  $10\text{ nm}$  arasında değişen çözünürlüklerde görüntüler alınarak gerçekleştirilmiştir.

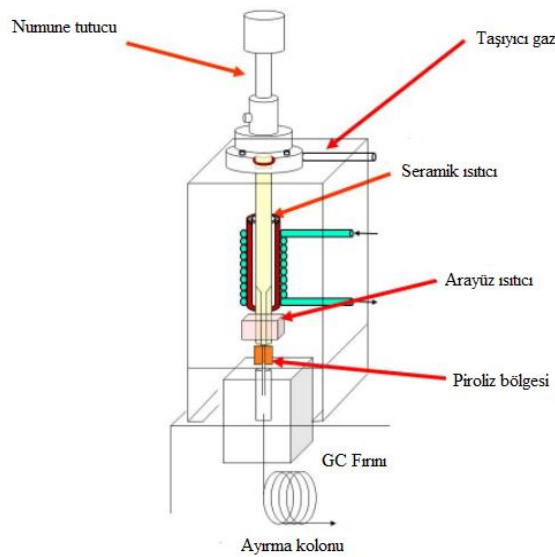
### 3.7.4. İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES)

Hazırlanan katalizörlere teorik olarak yüklenen metal miktarının ölçülebilmesi için gerçekleştirilen ICP-OES analizinde (Shimadzu, ICPE 9000) öncelikle mikrodalgada çözündürme işlemi gerçekleştirilerek Pt ve Pd metalleri sıvı faza alınmış, ardından metal miktar tayini yapılmıştır.

### 3.8. Kolza Küspesinin Katalizörsüz ve Katalizörlü Piroliz Deneyleri (Py-GC/MS)

Piroliz deneyleri için Py-GC/MS (Frontier, PY2020i, QP2010) sistemi kullanılmıştır (Şekil 3.1).

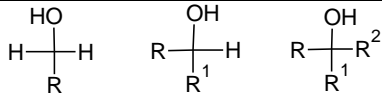
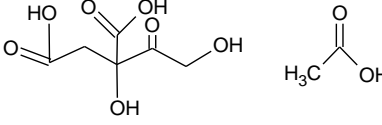
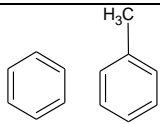

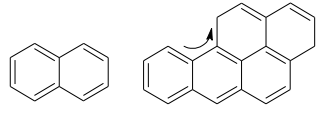
Piroliz deneyleri, 550 °C’de hammaddenin 10 dk boyunca ısıtılarak bozundurulması ile gerçekleştirilmiştir. Katalizörsüz piroliz deneylerinde yaklaşık 5 mg numune platin kroze içerisine konulup, numune tutucuya yerleştirilmiştir. Katalizörlü piroliz deneylerinde ise hammadde:katalizör oranı 10:1 olarak ayarlanmıştır ve toplam 5 mg numune kullanılmıştır. Numune tutucusu bölgesinin oda sıcaklığında kalması ve bozunmanın hemen başlamaması için bu bölgede hava fanı ile soğutma sağlanmıştır. Piroliz bölgesinin sıcaklığı 550 °C’ye geldiğinde numune piroliz bölgesine gönderilmiştir. Piroliz ünitesindeki arayüz sıcaklığı ise piroliz sıcaklığından daha düşük bir sıcaklık olan 320 °C olarak belirlenmiştir. Piroliz işlemi başlatıldıktan sonra yazılım üzerinden GC/MS analizine başlanması için komut verilmiştir. GC sisteminde, kolon uzunluğu, kolon çapı ve film kalınlığı 30 m×0,25 mm×0,25 µm, sabit fazı %5 difenil %95 dimetilpolisiloksan olan *ultra alloy* kapiler kolon (Frontier, Japonya) kullanılmıştır. Kolon sıcaklığı 40 °C, enjeksiyon sıcaklığı ise piroliz sistemi ara sıcaklığı ile aynı olan 320 °C olarak ayarlanmıştır. Hareketli faz olan %99,99 saflıkta kullanılan helyumun kolondan akış hızı ise 1 mL/dk’dır.



Şekil 3.1. Py-GC/MS sisteminin şematik olarak gösterilmesi (Ma, vd., 2014)

Bu deneylerde elde edilen kromatogramlar, elde edilen bileşenlerin alkoller, asitler, aromatikler, ketonlar, poliaromatik hidrokarbonlar (PAH) ve tanımlanamayan bileşikler olmak üzere 6 gruba ayrılması ile aydınlatılmıştır (Çizelge 3.1).

**Çizelge 3.1.** Py-GC/MS analizlerinden elde edilen bileşenlerin gruplandırılması

Bileşen	Grup
	Alkoller
	Asitler
	Aromatik Hidrokarbonlar
	Ketonlar
	Poliaromatik Hidrokarbonlar (PAH)
GC/MS kolonunda belirlenemeyen bileşikler	Tanımlanamayan Bileşikler (T.B.)

#### 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR DAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR

Proje kapsamında gerçekleştirilen deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar bu bölüm altında detaylandırılmıştır.

##### 4.1. Gök nar ağacı Talaşına ait Karakterizasyon Sonuçları

Talaş halinde temin edilen göknar ağacı talaşı oda koşullarında 48 saat kurutulduktan sonra yedi farklı parçacık boyutu ( $D_p < 0,212$ ;  $0,212 < D_p < 0,425$ ;  $0,425 < D_p < 0,625$ ;  $0,625 < D_p < 0,800$ ;  $0,800 < D_p < 1,25$ ;  $1,25 < D_p < 1,8$ ;  $1,8 < D_p$ ) elde edilmek üzere elenmiştir. Elekler üzerinde kalan miktarlar ile hesaplanan kütle kesirlerinden göknar ağacı talaşının ortalama parçacık boyutu 0,948 mm olarak hesaplanmıştır.

Gök nar ağacı talaşına uygulanan ön analiz sonuçları Çizelge 4.1’de verilmiştir. Gök nar ağacı talaşı ağırlıkça %7,01 nem ve %0,21 kül içermektedir. Uçucu madde miktarı %80,74 olan göknar ağacı talaşının sabit karbon miktarı %12,04 olarak hesaplanmıştır.

**Çizelge 4.1.** Gök nar ağacı talaşının ön analiz sonuçları

Analiz	Ağırlık (%)
Nem	7,01
Kül	0,21
Uçucu Madde	80,74
Sabit Karbon *	12,04

\*Sabit Karbon=  $100 - (\text{Nem} + \text{Kül} + \text{Uçucu Madde})$

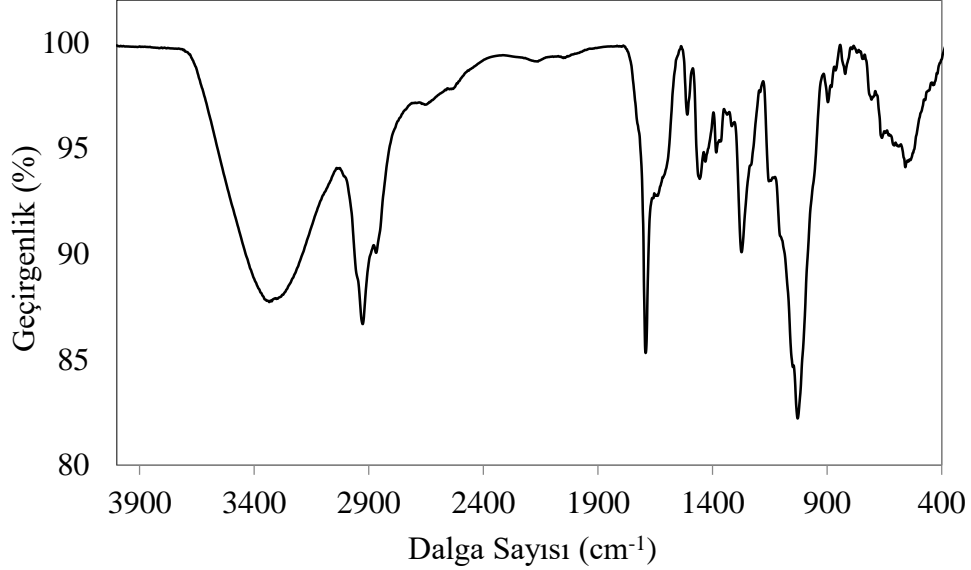
Gök nar ağacı talaşına uygulanan elementel analiz sonuçları, H/C, O/C oranları ve ısıl değer sonuçları Çizelge 4.2’de verilmiştir. Gök nar ağacı talaşının karbon içeriği kütlece %41,34 iken, hidrojen içeriği kütlece %6,86 ve oksijen içeriği ise kütlece %51,56 olarak bulunmuştur. Gök nar ağacı talaşının sahip olduğu ısıl değer ise elementel analiz sonuçları ve Dulong formülü kullanılarak, 14,58 MJ/kg olarak hesaplanmıştır.

**Çizelge 4.2.** Gök nar ağacı talaşının elementel analiz sonuçları ve ısı l değeri

Gök nar ağacı talaşı	
Karbon (%)	41,34
Hidrojen (%)	6,86
Azot (%)	0,24
Oksijen* (%)	51,56
H/C	1,99
O/C	0,91
Isıl Değer (MJ/kg)	14,58

\*Farktan

Gök nar ağacı talaşının farklı fonksiyonel gruplara sahip olduğunu gösteren FTIR spektrumu Şekil 4.1’de verilmiştir.

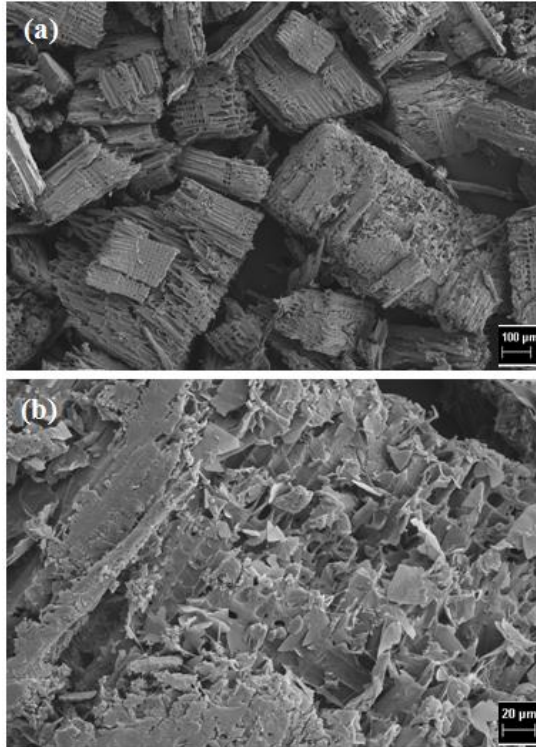


**Şekil 4.1.** Gök nar ağacı talaşının FTIR spektrumu

3356 cm<sup>-1</sup> civarında gözlenen geniş pik hidroksil grubunu ifade etmektedir. 2924-2856 cm<sup>-1</sup> de yer alan bölge metil ve metilen gruplarında yer alan C-H gerilme titreşimlerine aittir. Karbonil grupları (C=O), 1742 cm<sup>-1</sup> bölgesinde yer almaktadır.

Metil, metilen ve karbonil gruplarına ait pikler göknar ağacı talaşında belirgin olarak gözlenmektedir.  $1241\text{ cm}^{-1}$  bölgesinde ve  $1036\text{ cm}^{-1}$  bölgesinde görülen en şiddetli pik alkol, fenol, eter ve ester gruplarına ait C-O gerilme titreşimine aittir. Benzen türevlerindeki C-H bağının düzlem dışı eğilme titreşimi  $894\text{-}841\text{ cm}^{-1}$  de yer almaktadır (Khan vd., 2018). Bu bağların eğilme titreşimine ait piklerin göknar ağacı talaşında görülmesi, biyokütle yapısında benzen türevlerinin olduğunu göstermektedir (Maliutina vd., 2017).

Göknar ağacı talaşının yüzey morfolojisinin belirlenmesi için 100x büyütme ve 500x büyütme alınan SEM görüntüleri sırası ile Şekil 4.2 (a) ve Şekil 4.2 (b)'de verilmiştir. SEM görüntülerinden göknar ağacı talaşının kompleks ve çok tabakalı lifli lignoselülozik yapıda olduğu fakat gözenekliliğinin çok yüksek olmadığı görülmektedir.



**Şekil 4.2.** Göknar ağacı talaşına ait (a) 100x (b) 500x büyütme alınmış SEM görüntüleri

#### 4.2. Kolza Küspesine ait Karakterizasyon Sonuçları

Kolza küspesi ön analizlere hazırlanırken öncelikle öğütücü yardımıyla parçacık boyutu küçültülmüştür. Öğütmeden sonra koşullarında 48 saat kurutulan kolza küspesi yedi farklı parçacık boyutu ( $D_p < 0,212$ ;  $0,212 < D_p < 0,425$ ;  $0,425 < D_p < 0,625$ ;  $0,625 < D_p < 0,800$ ;  $0,800 < D_p < 1,25$ ;  $1,25 < D_p < 1,8$ ;  $1,8 < D_p$ ) elde edilmek üzere elenmiştir. Elekler üzerinde kalan miktarlar ile hesaplanan kütle kesirlerinden kolza küspesinin ortalama parçacık boyutu 0,675 mm olarak hesaplanmıştır.

Kolza küspesine uygulanan ön analiz sonuçları Çizelge 4.3'de verilmiştir. Kolza küspesi ağırlıkça %3,60 nem ve %6,24 kül içermektedir. Uçucu madde miktarı %73,09 olan kolza küspesinin sabit karbon miktarı %17,07 olarak hesaplanmıştır. Uçucu madde miktarının %73,09 olması kolza küspesi biyokütlesinin piroliz, gazlaştırma ve yanma gibi bozunma reaksiyonlarında değerlendirilebilmesi için uygun olduğunu göstermektedir.

**Çizelge 4.3.** Kolza küspesinin ön analiz sonuçları

Analiz	Ağırlık (%)
Nem	3,60
Kül	6,24
Uçucu Madde	73,09
Sabit Karbon*	17,07

\*Sabit Karbon= 100-(Nem+Kül+Uçucu Madde)

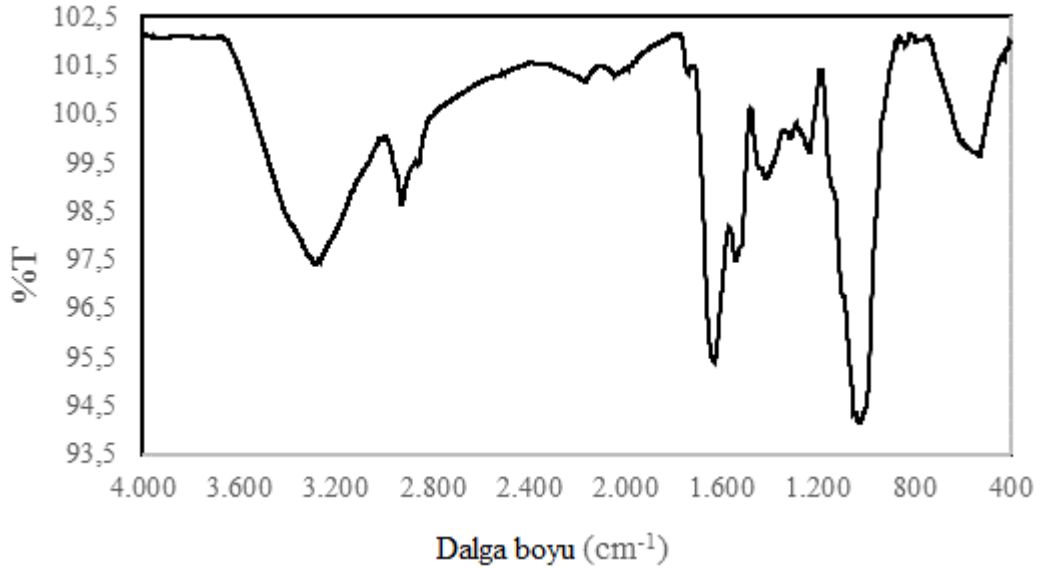
Kolza küspesine uygulanan elementel analiz sonuçları, H/C, O/C oranları ve ısı değer sonuçları Çizelge 4.4'de verilmiştir. Kolza küspesinin karbon içeriği kütlece %45,04 iken, hidrojen içeriği kütlece %6,29 ve oksijen içeriği ise kütlece %44,41 olarak bulunmuştur. Kolza küspesinin sahip olduğu ısı değer ise elementel analiz sonuçları ve Dulong formülü kullanılarak, 16,30 MJ/kg olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.4. Kolza küspesinin elementel analiz sonuçları ve ısı değeri

Kolza küspesi	
Karbon (%)	45,04
Hidrojen (%)	6,29
Azot (%)	5,26
Oksijen* (%)	44,41
H/C	1,68
O/C	0,74
Isıl Değer (MJ/kg)	16,30

\*Farktan

Kolza küspesinin farklı fonksiyonel gruplara sahip olduğunu gösteren FTIR spektrumu Şekil 4.3’de verilmiştir.



Şekil 4.3. Kolza küspesinin FTIR spektrumu

3400–3350  $\text{cm}^{-1}$  aralığında hidroksil gruplarının varlığını gösteren  $\nu(\text{O-H})$  titreşimlerine ait pikler yer almaktadır. 3500  $\text{cm}^{-1}$  bandında gözlenen pikler ise alkol, fenol ve karboksilik asitlere ait bağlanmamış OH gruplarını göstermektedir. 1000  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde görülen şiddetli pik, C–O–H veya C–O–R (alkol veya ester); 2925  $\text{cm}^{-1}$  bandında görülen pik ise 1400  $\text{cm}^{-1}$  bölgesindeki pik ile birlikte alifatik zincirlerdeki ( $-\text{CH}_2$  ve  $-\text{CH}_3$ ) C-H gerilmesini göstermektedir. 1700  $\text{cm}^{-1}$  bölgesindeki pik ise esterlerdeki karboksilik asit ve/veya karbonil gruplarını göstermektedir. 1530  $\text{cm}^{-1}$  bölgesindeki pik aromatik halka varlığını, 1600  $\text{cm}^{-1}$  bölgesindeki pik ise alifatik ve/veya doymamış aromatik bileşikleri göstermektedir (Lopez-Velazquez vd., 2013).

### 4.3. Sentezlenen Katalizörlerin Karakterizasyon Sonuçları

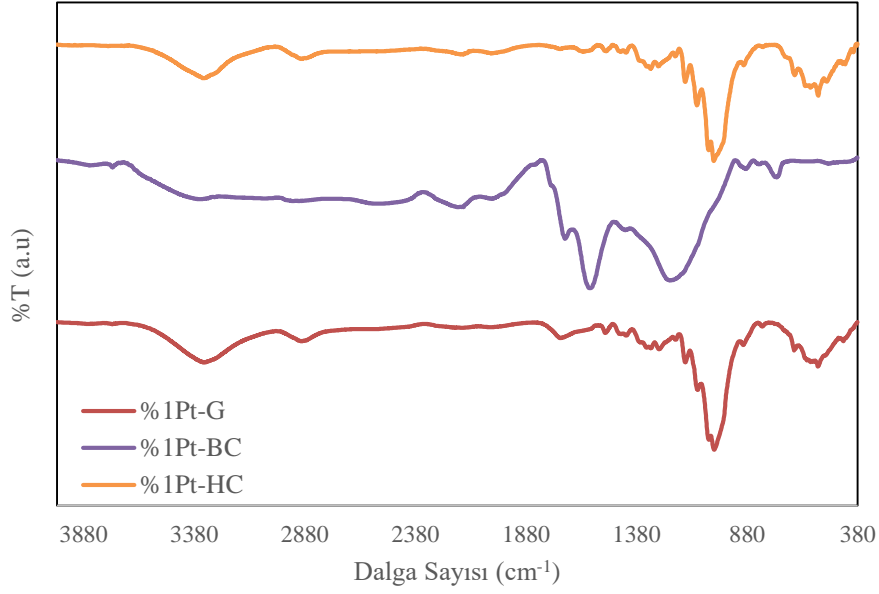
Proje kapsamında, katalizörlerin sentez yöntemi ve yüklenen metal miktarı parametre olarak değiştirilmiştir. Öncelikle yüklenen metal miktarı kütlece %1 olarak sabit tutulup, karbonlu malzeme olarak G, HC ve BC sabit tutulmuştur. Ardından en iyi karakterizasyon sonuçları elde edilen karbonlu malzeme seçilerek metal miktarı kütlece %1, %3 ve %5 olarak değiştirilmiştir.

#### 4.3.1. Katalizörlerin sentez yönteminin optimizasyonu

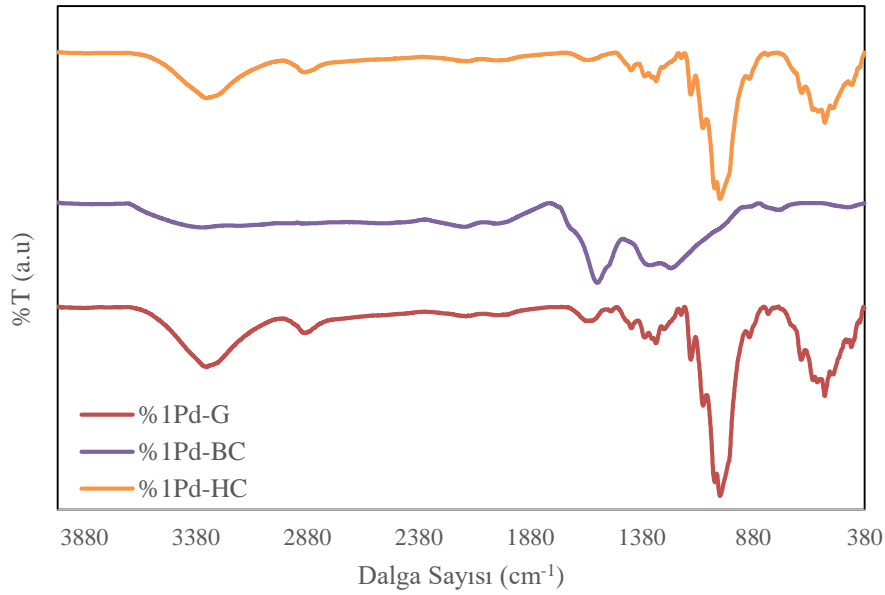
Katalizör destek malzemesinin belirlenmesi için göknarın ham hali (G), biyo-char elde edilmiş hali (BC) ve hidro-char (HC) elde edilmiş hali kullanılmıştır.

Kütlece %1 Pt ve %1 Pd yüklenen G, BC ve HC örneklerine ait FT-IR spektrumu sırası ile Şekil 4.4 ve Şekil 4.5’de verilmiştir. 1000-900  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde gözlemlenen ve yapıdaki C-O bağı varlığını gösteren piklerin %1Pt-BC ve %1Pd-BC örneklerinde görülmediği belirlenmiş ve bu bağların ısı işlem sırasında kırıldığı belirlenmiştir. Ayrıca alkol, fenol ve karboksilik asitlerin varlığını gösteren ve 3500-3200  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde gözlemlenen geniş ve yaygın  $-\text{OH}$  bandının şiddeti ise yine %1Pt-BC ve %1Pd-BC örneklerinde azalmaktadır. %1Pt-G, %1Pt-HC, %1Pd-G ve %1Pd-HC örneklerinden farklı olarak %1Pt-BC örneğinde 1584  $\text{cm}^{-1}$  ve %1Pd-BC örneğinde ise 1573  $\text{cm}^{-1}$

bölgesinde pikler görülmektedir. 1600-1500  $\text{cm}^{-1}$  bölgesindeki bu pikler yapıdaki C=O bağlarını göstermektedir.



Şekil 4.4. Kütlece %1 Pt yüklenmiş katalizörlerin FTIR spektrumları



Şekil 4.5. Kütlece %1 Pd yüklenmiş katalizörlerin FTIR spektrumları

Kütlece %1 Pt ve % 1 Pd yüklenen G, BC ve HC örneklerine ait BET analiz sonuçları Çizelge 4.5’de verilmiştir. Pt yüklenen katalizörlerden en yüksek yüzey alana sahip olan katalizör 17,6335 m<sup>2</sup>/g BET yüzey alanına sahip olan %1Pt-BC örneğidir. % 1Pt-G örneği mikrogözenekliliğe sahip değilken, mikro gözenekliliği de en yüksek olan katalizör 0,0064 cm<sup>3</sup>/g mikrogözenek hacmine sahip olan %1Pt-BC örneğidir. Pd yüklenen katalizörlerden en yüksek yüzey alana sahip olan katalizör 0,8456 m<sup>2</sup>/g BET yüzey alanına sahip olan %1Pd-HC örneğidir. Pd yüklenmiş katalizörlerden en yüksek mikrogözenek hacmine sahip olan katalizör örneği ise 0,0021 cm<sup>3</sup>/g mikrogözenek hacmi ile %1Pd-BC örneğidir.

**Çizelge 4.5.** %1 Pt ve % 1 Pd yüklenen katalizörlerin BET analiz sonuçları

	S <sub>BET</sub> <sup>a</sup> (m <sup>2</sup> /g)	Gözenek boyutu <sup>b</sup> (nm)	V <sub>micro</sub> <sup>c</sup> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>meso/macro</sub> <sup>d</sup> (cm <sup>3</sup> /g)
% 1Pt-G	0,0518	40,60	-	0,0010
% 1Pt-BC	17,6335	47,50	0,0064	0,0037
% 1Pt-HC	0,9920	36,86	0,0003	0,0005
% 1Pd-G	0,0415	32,15	-	0,0010
% 1Pd-BC	0,4256	35,48	0,0003	0,0021
% 1Pd-HC	0,8456	33,48	0,0001	0,0002

<sup>a</sup> Çok nokta BET yüzey alanı.

<sup>b</sup> Azot adsorpsiyonu verilerinden BJH metodu ile hesaplanmıştır.

<sup>c</sup> V-t grafik verilerinden hesaplanmıştır.

<sup>d</sup> P/P<sub>0</sub> =0,99 olduğu anda toplam gözenek hacminden mikro gözenek hacmi çıkarılarak hesaplanmıştır.

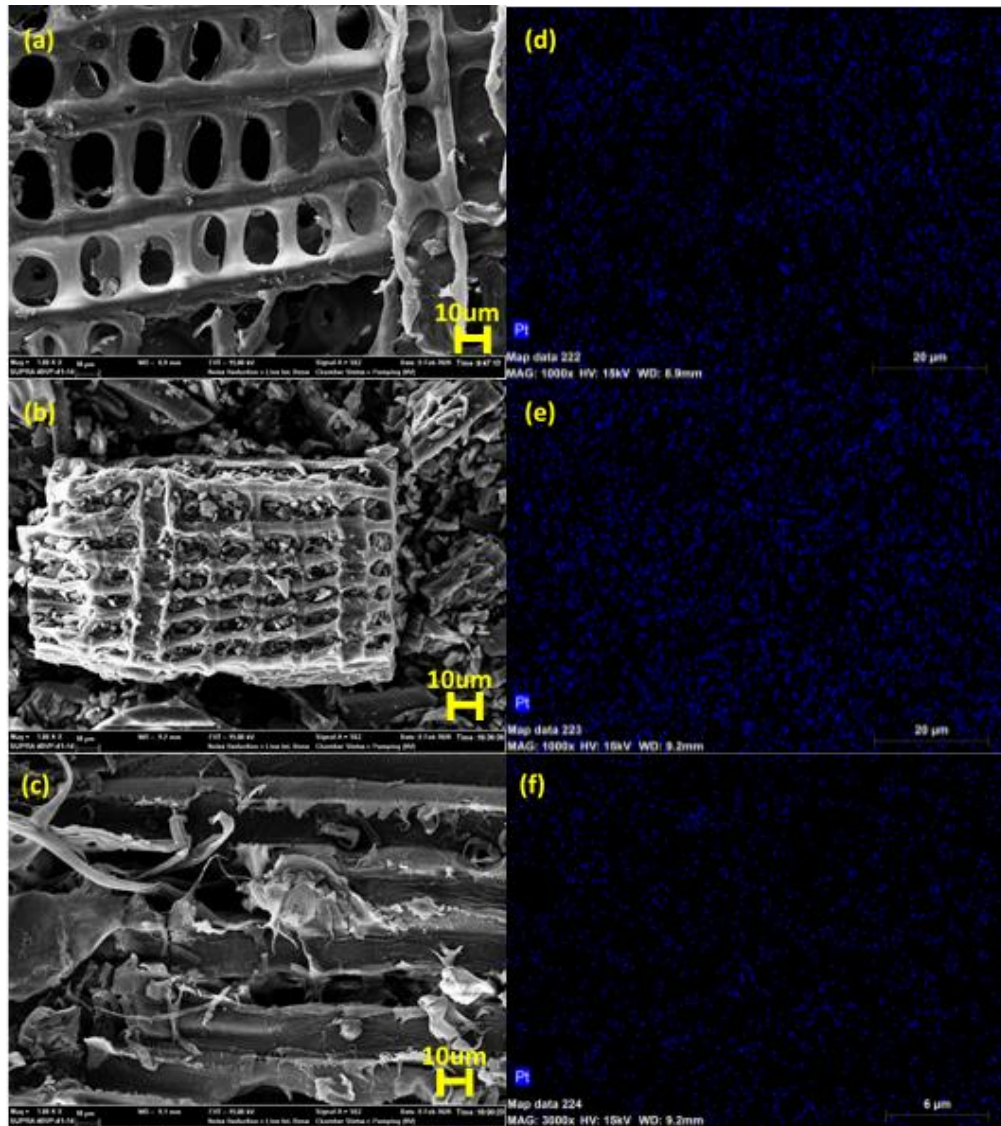
S<sub>BET</sub>: BET yüzey alanı, (m<sup>2</sup>/g)

V<sub>micro</sub>: Mikrogözenek hacmi, (cm<sup>3</sup>/g)

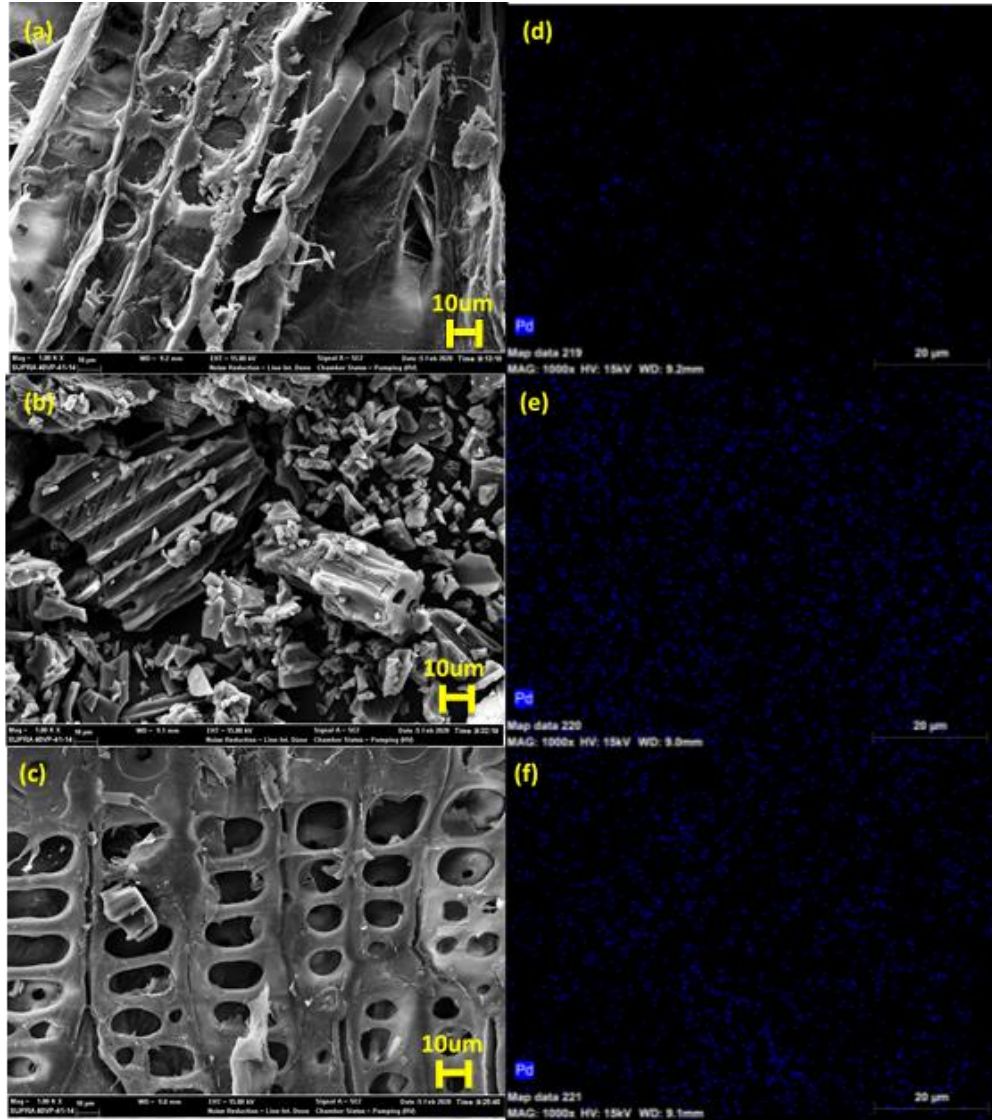
V<sub>meso/macro</sub>: Mezo/makro gözenek hacmi, (cm<sup>3</sup>/g)

Kütlece %1 Pt yüklenmiş katalizörlerin SEM görüntüleri ve elementel haritalama ile elde edilen Pt dağılımları Şekil 4.6’da, kütlece %1 Pd yüklenmiş katalizörlerin SEM görüntüleri ve elementel haritalama ile elde edilen Pd dağılımları ise Şekil 4.7’de verilmiştir. %1 Pt yüklenen katalizör destek malzemelerinden göknar ağacı talaşı (%1Pt-G) ve göknar ağacı talaşının hidro-charına (%1Pt-HC) yükleme yapıldığında, özellikle hidrocharda Pt dağılımının homojen olmadığı görülmektedir. Göknar ağacı talaşının

biyo-charına (%1Pt-BC) Pt yüklenmesi sonucu elde edilen katalizörde ise Pt dağılımı homojendir. %1Pd yüklenen katalizör destek malzemelerinin SEM görüntüleri kıyaslandığında, göknar ağacı talaşının biyocharına (%1Pd-BC) Pd yüklenmesi ile parçacık boyutu daha küçük ve gözenekliliği daha yüksek olan bir katalizör elde edilmiştir. Ayrıca Katalizör yüzeylerindeki Pd dağılımı incelendiğinde bu katalizör yüzeyinde Pd'nin homojen olarak dağıldığı görülmektedir.



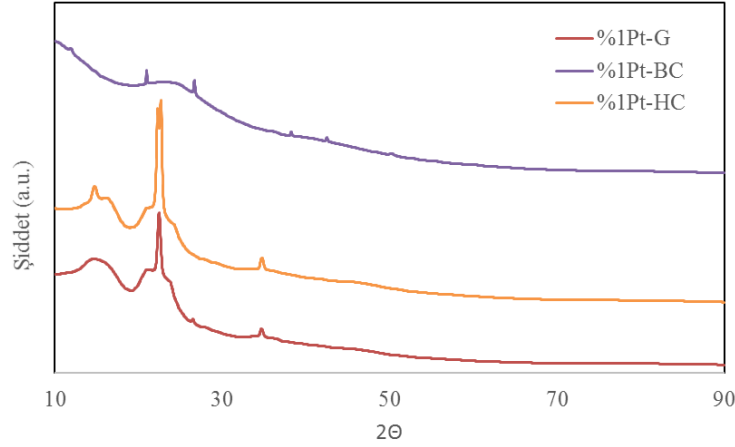
**Şekil 4.6.** Kütlece %1 Pt yüklenmiş katalizörlerin SEM görüntüleri (a) %1Pt-G (b) %1Pt-BC (c) %1Pt-HC ve elementel haritalama ile elde edilen Pt dağılımları (d) %1Pt-G (e) %1Pt-BC (f) %1Pt-HC



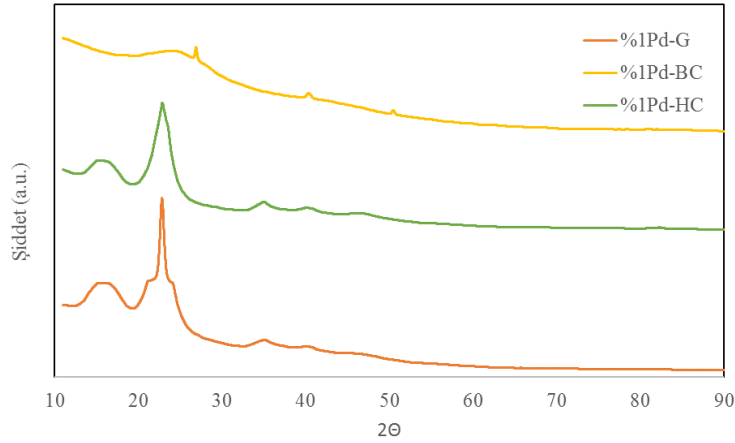
**Şekil 4.7.** Kütlece %1 Pd yüklenmiş katalizörlerin SEM görüntüleri (a) %1Pd-G (b) %1Pd-BC (c) %1Pd-HC ve elementel haritalama ile elde edilen Pd dağılımları (d) %1Pd-G (e) %1Pd-BC (f) %1Pd-HC

Kütlece %1 Pt ve %1 Pd yüklenen G, BC ve HC örneklerine ait XRD kırınım desenleri sırası ile Şekil 4.8 ve Şekil 4.9’da verilmiştir. Malzemelerin amorf olduğunu gösteren 20-30° aralığındaki geniş pik her katalizörde gözlemlenmiştir. Elde edilen katalizörlerde  $2\theta \approx 23^\circ$  de görülen bu pik, hegzagonal grafit karbon (ICDD kart no. 75-1621) yapısını göstermektedir (De Araujo vd, 2010). %1 Pt yüklenmiş katalizörlerde metalik Pt’ye ait (ICDD kart no. 04-0802) (111) piki %1Pt-G ve %1Pt-HC örneğinde

görülmezken, %1Pt-BC örneğinde gözlemlenmiştir.  $2\theta=26,65^\circ$ 'de %1 Pd yüklenmiş katalizörlerden %1Pd-BC örneğinde  $2\theta=40,0^\circ$ 'da (111) ICDD 62-2867 kartına göre metalik Pd'ye ait olan pik açıkça gözlenmektedir.



Şekil 4.8. Kütlece %1 Pt yüklenmiş katalizörlerin XRD kırınım desenleri



Şekil 4.9. Kütlece %1 Pd yüklenmiş katalizörlerin XRD kırınım desenleri

#### 4.3.2. Katalizörlere yüklenen metal miktarının optimizasyonu

Metal miktarı sabit tutularak gerçekleştirilen katalizör sentezi ve karakterizasyonu deneyleri sonucunda, en iyi gözenek yapısı, yüzey özellikleri ve kristal yapının BC karbonlu malzemesine metal yüklenmesi ile elde edildiği belirlenmiştir. Metal miktarı

optimizasyonunda, karbonlu malzeme olarak BC kullanılmış ve metal miktarı %1, %3 ve %5 olarak değiştirilmiş ve karakterizasyon sonuçları bu başlık altında tartışılmıştır.

Kütlece farklı oranlarda Pt ve Pd metali yüklenen BC örneklerinin BET analiz sonuçları Çizelge 4.6'da verilmiştir. Farklı metal yüklenen katalizörlerden, en yüksek BET yüzey alanına sahip olan katalizörler sırası ile %1Pt-BC ve %5Pd-BC katalizörleridir. Farklı türdeki bu katalizörler birbirleri ile kıyaslandığında, Pt yüklenen biyo-char örneklerinin hem BET yüzey alanlarının hem de mikrogözenek hacminin daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

**Çizelge 4.6.** Kütlece farklı oranlarda Pt ve Pd yüklenen katalizörlerin BET analiz sonuçları

	$S_{BET}^a$ ( $m^2/g$ )	Pore size <sup>b</sup> (nm)	$V_{micro}^c$ ( $cm^3/g$ )	$V_{meso/macro}^d$ ( $cm^3/g$ )
%1Pt-BC	17,6335	47,50	0,0064	0,0037
%3Pt-BC	12,4532	28,4	0,0067	0,0009
%5Pt- BC	15,4984	42,7	0,0063	0,0027
%1Pd-BC	0,4256	35,5	0,0003	0,0021
%3Pd-BC	0,4946	49,8	0,0003	0,0004
%5Pd- BC	0,8589	31,4	0,0002	0,0011

<sup>a</sup> Çok nokta BET yüzey alanı.

<sup>b</sup> Azot adsorpsiyonu verilerinden BJH metodu ile hesaplanmıştır.

<sup>c</sup> V-t grafik verilerinden hesaplanmıştır.

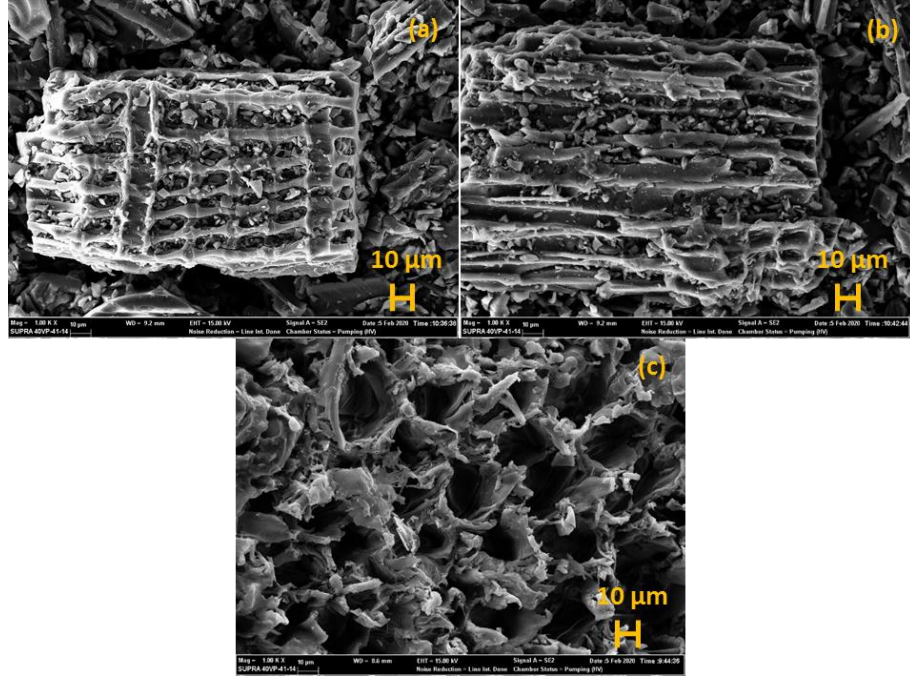
<sup>d</sup>  $P/P_0 = 0,99$  olduğu anda toplam gözenek hacminden mikro gözenek hacmi çıkarılarak hesaplanmıştır.

$S_{BET}$ : BET yüzey alanı, ( $m^2/g$ )

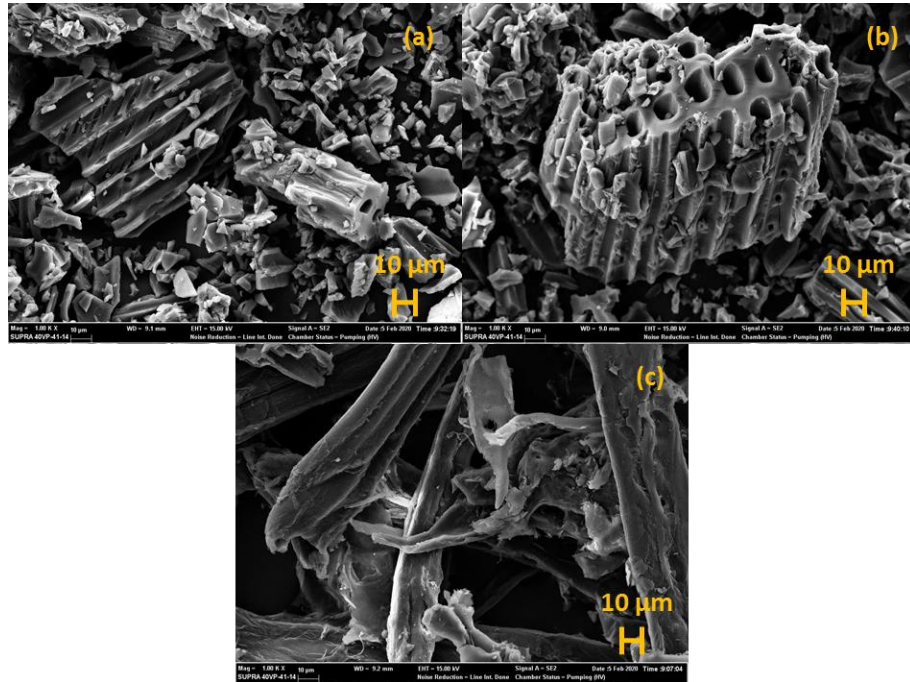
$V_{micro}$ : Mikrogözenek hacmi, ( $cm^3/g$ )

$V_{meso/macro}$ : Mezo/makro gözenek hacmi, ( $cm^3/g$ )

Kütlece %1, %3 ve %5 Pt metali yüklenen BC örneklerinin SEM analiz sonuçları Şekil 4.10'da ve %1, %3 ve %5 Pd metali yüklenen BC örneklerinin SEM analiz sonuçları Şekil 4.11'de verilmiştir. Elde edilen SEM görüntülerine göre hem Pt hem de Pd yüklenen katalizörlerde, yüklenen metal miktarının artışının katalizörlerin morfolojik yapısını bozmadığı belirlenmiştir.

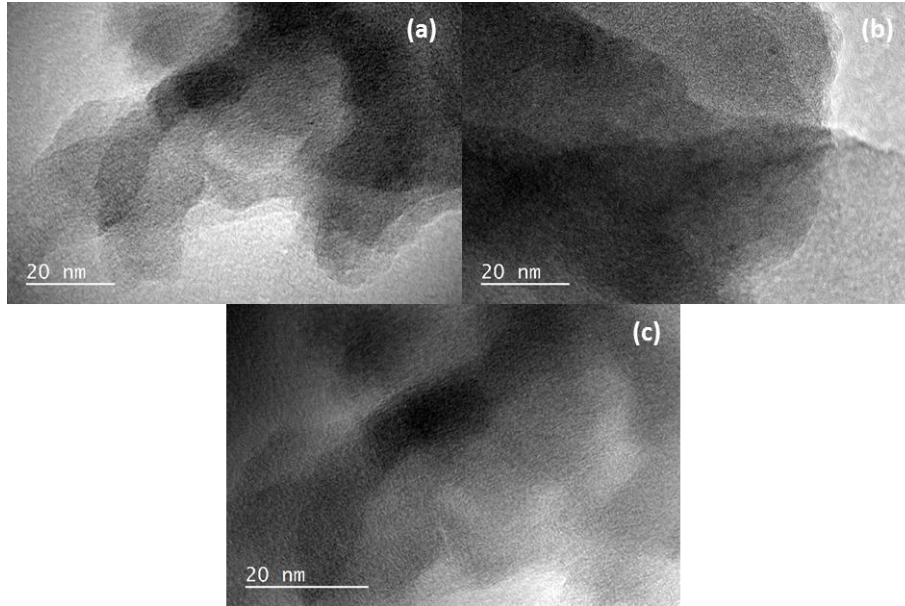


Şekil 4.10. Kütlece farklı oranlarda Pt metali yüklenen BC örneklerinin SEM görüntüleri  
(a) %1Pt-BC (b) %3Pt-BC (c) %5Pt-BC



Şekil 4.11. Kütlece farklı oranlarda Pd metali yüklenen BC örneklerinin SEM görüntüleri  
(a) %1Pd-BC (b) %3Pd-BC (c) %5Pd-BC

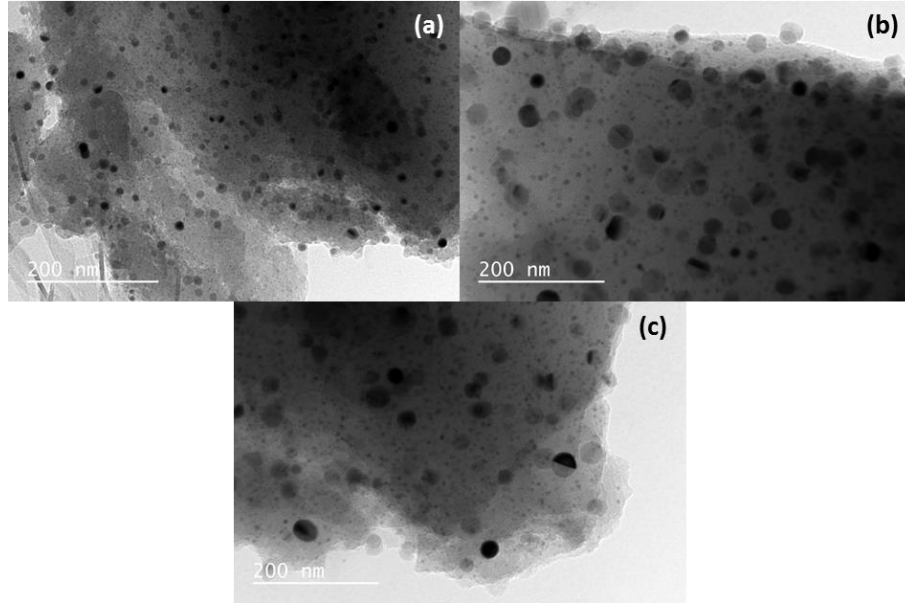
Kütlece %1, %3 ve %5 Pt ve Pd metali yüklenen BC örneklerinin TEM analiz sonuçları sırası ile Şekil 4.12 ve Şekil 4.13’de verilmiştir. Katalizör tabanının organik malzemeden üretilmiş olması sebebiyle çekilen görüntülerde çözünürlüğün düşük olduğu görülmektedir (Johnson vd., 2011). Pd yüklenmiş biyo-char örneğinden elde edilen TEM görüntüleri incelendiğinde, çözünürlüğün yüksek olması ile birlikte Pd metalinin parçacık boyut dağılımının daha belirgin olduğu görülmektedir. Farklı örneklerin görüntüleri, Pd parçacık boyutunun büyük ölçüde yüklenen metal miktarına bağlı olduğunu göstermektedir. Yüklenen metal miktarı kütlece arttıkça, Pd metalinin parçacık boyutunun da arttığı belirlenmiştir (Casoni vd., 2018).



**Şekil 4.12.** Kütlece farklı oranlarda Pt metali yüklenen BC örneklerinin TEM görüntüleri (a) %1Pt-BC (b) %3Pt-BC (c) %5Pt-BC

Kütlece farklı oranlarda Pt ve Pd yüklenen katalizörlerin ICP-OES analiz sonuçları Çizelge 4.7’de verilmiştir. Düşük metal oranlarında, kullanılan kuru emdirme yönteminin daha verimli olduğu ve standart sapma değerinin de daha düşük olduğu görülmektedir. Çizelgeden görüldüğü üzere, genellikle deneysel olarak yüklenmiş metal değeri teorik olarak yüklenmek istenen metal değerinden daha düşüktür. Özellikle yüksek metal emdirmelerde daha fazla olan aradaki fark, hem metallerin çözücü

içerisinde az çözüldüğünden hem de kuru emdirme metodu sırasında kullanılan beher, büret ve diğer laboratuvar ekipmanlarında metal kaybı olmasından kaynaklanmaktadır. (Yaman vd., 2018).



**Şekil 4.13.** Kütlece farklı oranlarda Pd metali yüklenen BC örneklerinin TEM görüntüleri (a) %1Pt-BC (b) %3Pt-BC (c) %5Pt-BC

**Çizelge 4.7.** Kütlece farklı oranlarda Pt ve Pd yüklenen katalizörlerin ICP-OES analiz sonuçları

	Pt (%)	Pd (%)
%1Pt-BC	1,56 ±0,05	T.E.
%3Pt-BC	2,52±0,07	T.E.
%5Pt- BC	4,21±0,10	T.E.
%1Pd- BC	T.E.	1,03±0,05
%3Pd-BC	T.E.	2,94±0,07
%5Pd- BC	T.E.	4,59±0,09

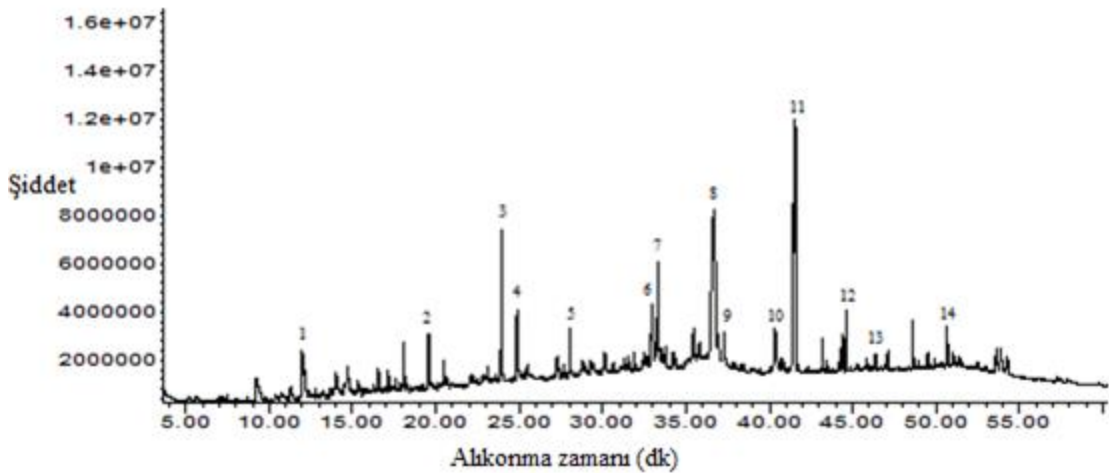
\*T.E: Tespit edilmedi.

#### 4.4. Kolza küspesinin piroliz deney sonuçları

Kolza küspesinin Py-GC/MS sisteminde gerçekleştirilen piroliz deneylerinden elde edilen sonuçlar bu bölüm altında verilmiştir.

##### 4.4.1. Kolza küspesinin katalitik olmayan piroliz deney sonucu

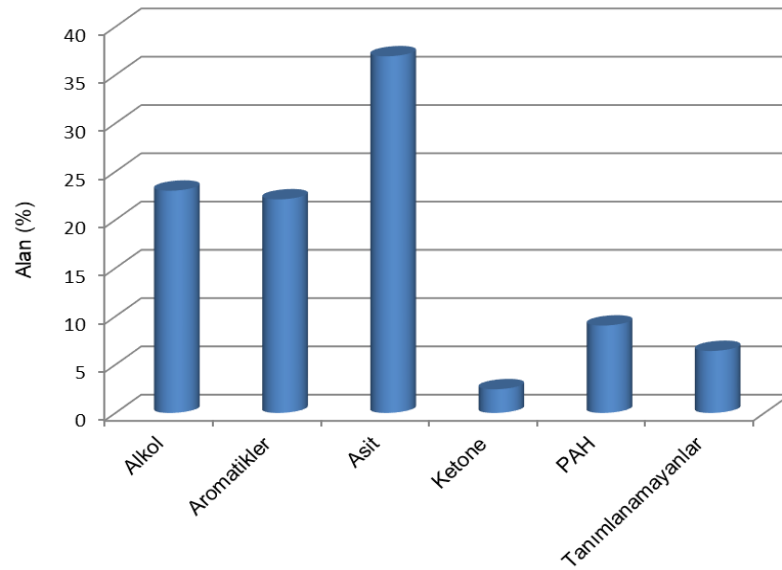
Kolza küspesinin katalitik olmayan şartlarda gerçekleştirilen Py-GC/MS deneyinden elde edilen GC kromatogramı Şekil 4.14'de ve bu kromatogramdan elde edilen GC/MS bileşenleri Çizelge 4.8'de verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, piroliz ürünleri alifatik, asidik, fenolik bileşenler ile alkollerden oluşmaktadır. Poliaromatik hidrokarbonlar (PAH) kanserojenik olmalarından dolayı sıvı ürün içerisinde istenmeyen ürünlerdir. Bunun yanı sıra, alkoller, ketonlar ve aromatik hidrokarbonlar ise yakıt ve biyo-alkol gibi değerli kimyasalların üretiminde kullanılabilir istenen ürünlerdir (Yaman vd., 2018). İstenen ürün olan alkolün pik alanı %23,02 olarak hesaplanmıştır (Şekil 4.15) fakat istenmeyen ürün olan asit ise sıvı ürün içerisinde en yüksek pik alanına sahiptir (%36,94). Sıvı ürün içerisindeki asit miktarı mutlaka azaltılmalıdır. Bu amaçla çalışmada katalizörlü piroliz deneyleri de yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar ise bir sonraki bölümde tartışılmıştır.



Şekil 4.14. Kolza küspesinin Py-GC/MS kromatogramı

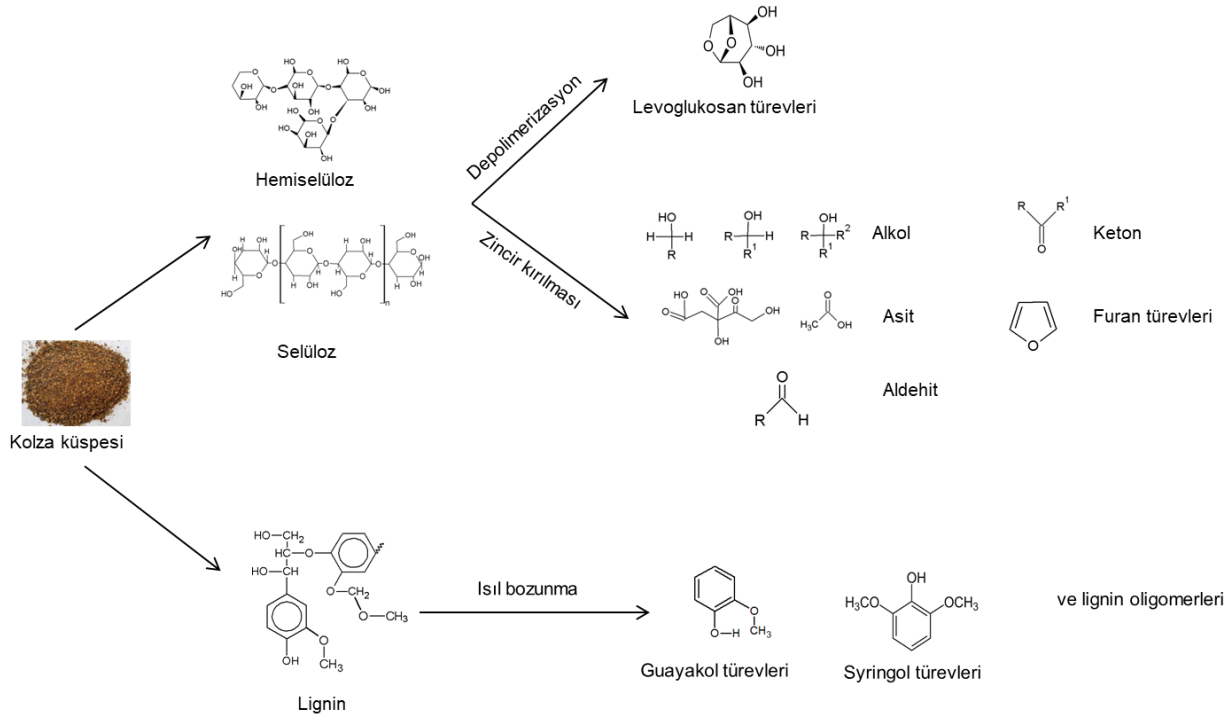
**Çizelge 4.8.** Kolza küspesinin GC/MS kromatogramından elde edilen bileşenler

Pik numarası	Alınma zamanı	Bileşen adı	Molekül formülü	Kimyasal Grup	Alan %
1	11,990	P-Kresol	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	Alkol	3,19
2	19,578	Siringol	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	Alkol	4,29
3	23,944	2,3,5-Trimetoksitoluen	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	Aromatik	6,34
4	24,876	Izoeugenol	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	Alkol	4,43
5	28,165	Izoeugenol	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	Alkol	4,11
6	32,967	5,10-Dietoksi-2,3,7,8-tetrahidro-1 H,6H-dipirolo pirazin	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Aromatik	6,68
7	33,345	Palmitik asit	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	Asit	10,82
8	36,635	Oleik asit	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	Asit	17,69
9	36,721	Oleik asit	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	Asit	11,33
10	40,430	Ftalik asit	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	Asit	11,10
11	41,556	1,2-Propandiol, 3-benziloksi-1,2-diasetil	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> O <sub>5</sub>	Aromatik	13,87
12	44,588	Longikamfenilon	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	Keton	2,45
13	46,605	Trifenilbenzen	C <sub>24</sub> H <sub>18</sub>	Aromatik	1,91
14	50,671	Stigmastan-3,5-dien	C <sub>29</sub> H <sub>48</sub>	PAH	2,37



**Şekil 4.15.** Kolza küspesinin pirolizinden elde edilen sıvı ürünün sınıflandırılması

Kolza küspesinin Py-GC/MS sistemi kullanılarak pirolizi sonucunda elde edilen sıvı ürün içerisinde bulunan asit ve alkol bileşenleri, kolza küspesinin yapısındaki hemiselüloz ve selülozun ısıl bozunması ile elde edilmektedir (Gu vd., 2013). Piroliz sürecinin değerli metal katkı katalizörler varlığında katalitik olarak gerçekleştirilmesi ile istenmeyen ürün olan asit miktarı azaltılırken, istenen ürün olan alkol miktarı artırılabilir (Yamaguchi vd., 2016). Kolza küspesinin ısıl bozunmasına ait reaksiyon mekanizması Şekil 4.16’da verilmiştir.

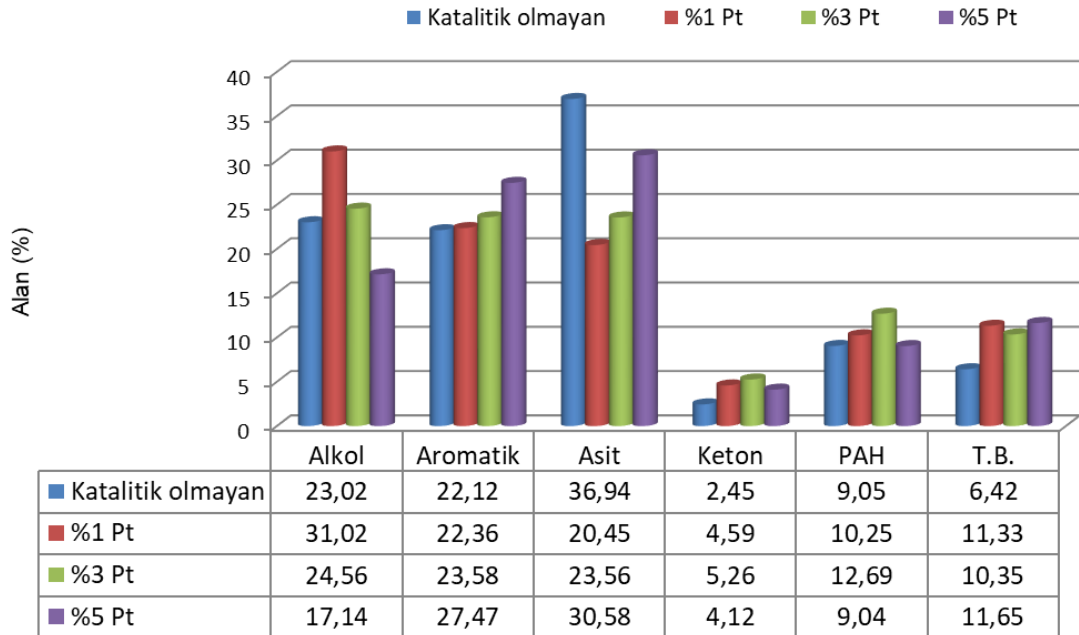


Şekil 4.16. Kolza küspesinin ısıl bozunmasına ait reaksiyon mekanizması

#### 4.4.2. Kolza küspesinin katalitik piroliz deney sonuçları

Kolza küspesinin pirolizinde istenmeyen ürün olan asit miktarının azaltılması amacıyla deneyler katalizör eşliğinde gerçekleştirilmiştir. Öncelikle taban malzemesinin katalizör kristal yapısına etkisi incelenmiş ve değerli metallerin biyo-chara yüklenmesi gerektiğine karar verilmiştir. Biyo-chara yüklenen metal miktarının sıvı ürün içeriğine etkisinin incelenmesi için kütlece %1, %3 ve %5 Pt ve Pd yüklenen katalizörler karakterize edilmişlerdir. Elde edilen tüm bu katalizörler ayrıca Py-GC/MS sisteminde kolza küspesinin pirolizinde kullanılarak, metal miktarının istenmeyen ürün olan asit ve istenen ürün olan alkol miktarına etkileri belirlenmiştir.

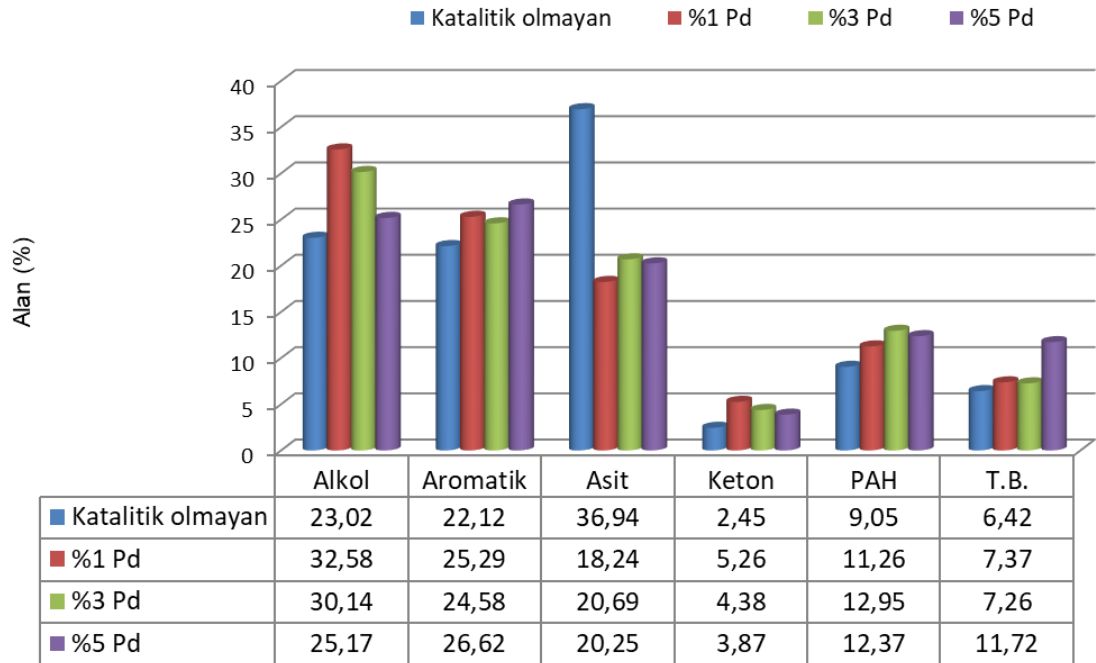
Göknaar ağacı talaşının biyo-charına %1 Pt, %3 Pt ve %5 Pt yüklenerek elde edilen katalizörlerin kullanıldığı Py-GC/MS deneylerinden sentezlenen sıvı ürün bileşenlerinin sınıflandırılması ile elde edilen sonuçlar Şekil 4.17’de verilmiştir. %1 Pt yüklü katalizör ile en yüksek alkol miktarına ait pik alanı %31,02 olarak elde edilmiştir. Asit miktarı ise metal katalizör kullanılması ile azalmış olmakla beraber metal miktarı arttıkça artmaktadır.



\*T.B.: Tanımlanamayan bileşikler

Şekil 4.17. Pt yüklü biyo-char katalizörün kullanıldığı Py-GC/MS deney sonuçları

Gökmar ağacı talaşının biyo-charına %1 Pd, %3 Pd ve %5 Pd yüklenerek elde edilen katalizörlerin kullanıldığı Py-GC/MS deneylerinden sentezlenen sıvı ürün bileşenlerinin sınıflandırılması ile elde edilen sonuçlar Şekil 4.18’de verilmiştir. İstenmeyen ürün olan asit miktarını en fazla düşüren katalizör %1 Pd yüklenen biyo-char katalizördür. Destek malzemesine yüklenen metal miktarı arttıkça kütüphane tarafından belirlenemeyen bileşiklerin miktarı da artmaktadır. Pt ve Pd metallerinin sıvı ürün içeriğine etkileri karşılaştırıldığında ise, sıvı ürün içerisindeki alkol miktarını en çok artıran katalizör %32,58 pik alanı ile %1 Pd yüklenen katalizördür. Aynı şekilde sıvı ürün içerisindeki asit miktarını da en çok azaltan katalizör yine %18,24 pik alanı değeri ile %1 Pd yüklü katalizördür. Fakat metal yüklü katalizörler istenmeyen ürünlerden biri olan PAH’ın artmasına sebep olmuştur. Yalnızca % 5 Pt yüklü katalizörün PAH miktarına etkisi azaltma yönündedir. Bu sebeple de sonraki çalışmalarda bi-metalik katalizör uygulamaları denenerek, PAH miktarının azaltılması da hedeflenebilir.



\*T.B.: Tanımlanamayan bileşikler

**Şekil 4.18.** Pd yüklü biyo-char katalizörün kullanıldığı Py-GC/MS deney sonuçları



**T.C.**  
**BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ**  
**BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ YÖNERGESİ**  
**ARA/SONUÇ RAPORU FORMU**

## 5. MALİ ETKİNLİKLER

Proje kapsamında kullanılan biyokütleler ve sentezlenen katalitik malzemenin karakterizasyonu için gerekli olan SEM, FTIR, BET, XRD, elementel analiz ve piroliz deneylerinin gerçekleştirilmesi için gerekli olan Py-GC/MS analizlerinin yapılabilmesi için Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezinden hizmet alımı yapılmıştır (2.110,00 TL).

Sentezlenen olan platin ve paladyum yüklü karbon destekli katalizörlerde metal kaynağı olarak kullanılmak üzere Tetraaminplatin (II) nitrat ve Paladyum (II) klorür kimyasalları satın alınmıştır (6.886,44 TL).

Katalizör karakterizasyonunda ihtiyaç duyulan TEM analizi için Selçuk Üniversitesi İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinden hizmet alımı yapılmıştır (991,20 TL).

Katalizör karakterizasyonunda ihtiyaç duyulan ICP-OES analizi için Yıldız Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarından hizmet alımı yapılmıştır (658,44 TL).



**T.C.**  
**BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ**  
**BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ YÖNERGESİ**  
**ARA/SONUÇ RAPORU FORMU**

## **6. BİLİMSEL ETKİNLİKLER**

Proje kapsamında yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar 10-13 Ekim 2019'da Sousse-TUNUS'ta gerçekleşecek olan "Euro-Mediterranean Conference for Environmental Integration" konferansında "Efficient conversion of rapeseed cake into bio-alcohol through pyrolysis" başlığı ile tam metin ve sözlü sunum olarak sunulmuştur. Bu konferansın seçilme sebebi, basılacak olan tam metinlerin Springer'de taranıyor olmasıdır. Yapılan sunumdan sonra çalışma, genişletilmek şartı ile kitap bölümü olarak basılmaya değer görülmüştür. Genişletilen çalışma "Recent Advances in Environmental Science From the Euro-Mediterranean Surrounding Regions (2nd Edition)" kitabında 239. Bölüm olarak basılacaktır. Kitap bölümünün son kontrolleri (proof) yapılmış olup, Ekim 2020'de çevrimiçi olarak basılması beklenmektedir. Ayrıca projenin katalizörlü ve katalizörsüz piroliz deneylerine ait tüm sonuçları kullanılarak yazılan "Evaluation of rapeseed cake to obtain eco-friendly bio-alcohol" başlıklı makale SCI-Exp bir dergiye gönderilmiş ve hakemde değerlendirilme aşamasındadır.

## 7. SONUÇ

Biyo-alkol üretiminde katalizör destek malzemesi olarak kullanılmak üzere biyotabanlı malzeme üretimi ve uygulamaları projesinin ilk altı aylık bölümünde öncelikle biyotabanlı malzeme üretiminde kullanılacak olan göknar ağacı talaşı temin edilmiştir. Ardından nem, kül, uçucu madde ve sabit karbon miktarları belirlenerek ön analizleri tamamlanmıştır. Göknar ağacı talaşının karbon, hidrojen, azot ve oksijen miktarı elementel analiz ile belirlenmiş ve bu değerlerden yararlanılarak üst ısıl değeri hesaplanmıştır. Biyokütlenin sahip olduğu fonksiyonel grupların belirlenmesi için FTIR, morfolojik yapısının belirlenmesi için ise SEM analizi gerçekleştirilerek göknar ağacı talaşına ait karakterizasyon çalışmaları tamamlanmıştır. Ardından, biyo-alkol üretiminde kullanılacak hammadde olan kolza küspesi temin edilmiş ve bu biyokütlenin öncelikle parçacık boyutu küçültülmüş ve elek analizi gerçekleştirilmiştir. Ortalama parçacık boyutu hesaplanan biyokütle örneğinin nem, kül, uçucu madde ve sabit karbon içerikleri belirlenmiştir. Karbon, hidrojen, azot ve oksijen miktarı elementel analiz ile belirlenmiş ve bu değerlerden yararlanılarak üst ısıl değeri hesaplanmıştır. Sahip olduğu fonksiyonel grupların belirlenmesi için FTIR analizi uygulanmıştır. Bu karakterizasyon sonuçlarına göre kolza küspesinin piroliz yöntemi ile sıvı ürün üretimine uygun bir biyokütle olduğu ve göknar ağacı talaşının ise yüzey özelliklerinden dolayı gözenekli karbon malzeme üretimine uygun olduğu belirlenmiştir.

Projenin ikinci altı aylık bölümünde ise göknar ağacı talaşının (G) karbonizasyonu ve hidrotermal karbonizasyonu işlemleri ile biyo-char (BC) ve hidro-char (HC) örnekleri elde edilmiştir. G, BC ve HC destek malzemelerine kütlece %1 oranında Pt ve Pd metalleri yüklenmiştir. Elde edilen katalizörler FTIR, SEM, BET ve XRD teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre BC'nin destek malzemesi olarak kullanıldığı katalizörlerin BET yüzey alanının daha yüksek olduğu, metal dağılımının homojen olduğu ve kristal yapısının daha iyi olduğu görülmüştür. Proje kapsamında farklı metal miktarının parametre olarak çalışılacağı ileriki aşamalarda ise destek malzemesi olarak BC'nin kullanılmasına karar verilmiştir. Ardından kolza küspesinden biyo-alkol üretimi amaçlı katalitik olmayan piroliz deneyleri Py-GC/MS



**T.C.**  
**BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ**  
**BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ YÖNERGESİ**  
**ARA/SONUÇ RAPORU FORMU**

sisteminde gerçekleştirilmiş, piroliz ürünlerinin alifatik, asidik, fenolik bileşenler ile alkollerden oluştuğu belirlenmiştir.

Son altı aylık dönemde ise metal yüklü biyo-tabanlı katalizörler biyo-chara kütlece farklı oranlarda Pt ve Pd yüklenerek elde edilmiş ve karakterizasyonları tamamlanan bu katalizörlerin piroliz sıvı ürün içerisindeki istenen ve istenmeyen ürünlerin verimleri üzerine etkisi belirlenmiştir. Pt yüklü katalizörler arasında Py-GC/MS sonuçlarına göre en yüksek pik alanı %31,02 ile %1 Pt yüklenen katalizör ile elde edilmiştir. Asit miktarı ise metal katalizör kullanılması ile azalmış olmakla beraber metal miktarı arttıkça artmaktadır. Kolza küspesinin katalizörlü pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürün içerisindeki alkol miktarını en çok artıran katalizör %32,58 pik alanı ile %1 Pd yüklenen katalizördür. Aynı şekilde sıvı ürün içerisindeki asit miktarını da en çok azaltan katalizör yine %18,24 pik alanı değeri ile %1 Pd yüklü katalizördür. Sıvı ürün içerisinde istenmeyen ürünlerden bir tanesi de PAH'dır ve katalizörlü piroliz deneylerinde PAH miktarının arttığı belirlenmiştir. Yalnızca % 5 Pt yüklü katalizör sıvı ürün içerisindeki PAH miktarını azaltma yönünde etkilemiştir. Bu sonuçlar göz önünde bulundurulduğunda ileriki çalışmalarda bi-metalik katalizör uygulamaları denenerek, hem alkol miktarının artırılması hem de asit ve PAH miktarının azaltılması hedeflenmektedir.



**T.C.**  
**BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ**  
**BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ YÖNERGESİ**  
**ARA/SONUÇ RAPORU FORMU**

## **8. KAYNAKLAR**

- Almeida, J. M. A. R., Da Vià, L., Carà, P. D., Carvalho, Y., Romano, P. N., Peña, J. A. O., Lopez-Sanchez, J. A. (2017). Screening of mono-and bi-functional catalysts for the one-pot conversion of cellobiose into sorbitol. *Catalysis today*, 279, 187-193.
- Arcanjo, M. R. A., Silva Jr, I. J., Rodríguez-Castellón, E., Infantes-Molina, A., & Vieira, R. S. (2017). Conversion of glycerol into lactic acid using Pd or Pt supported on carbon as catalyst. *Catalysis Today*, 279, 317-326.
- ASTM (1983), Standart test method for volatile matter in analysis sample refuse derived fuel-3, In *ASTM Annual Book of Ame. Soc. for Testing and Materials Standarts*, Easton, M.D., USA, E-897-82.
- ASTM (1983), Standart test method for ash in wood, In *ASTM Annual Book of Ame. Soc. for Testing and Materials Standarts*, Easton, M.D., USA, D-1102-84.
- Casoni, A. I., Hoch, P. M., Volpe, M. A., & Gutierrez, V. S. (2018). Catalytic conversion of furfural from pyrolysis of sunflower seed hulls for producing bio-based furfuryl alcohol. *Journal of Cleaner Production*, 178, 237-246.
- De Araujo, J. C., Sousa, C. B., Oliveira, A. C., Freire, F. N., Ayala, A. P., & Oliveira, A. C. (2010). Dehydrogenation of ethylbenzene with CO<sub>2</sub> to produce styrene over Fe-containing ceramic composites. *Applied Catalysis A: General*, 377(1-2), 55-63.
- Gu X., Ma X., Li L., Liu C., Cheng K., Li Z. (2013), Pyrolysis of poplar wood sawdust by TG-FTIR and Py-GC/MS, *Journal of the Analytical and Applied Pyrolysis*, 102, 16-23.



**T.C.**  
**BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ**  
**BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ YÖNERGESİ**  
**ARA/SONUÇ RAPORU FORMU**

- Han, J. W., & Lee, H. (2012). Direct conversion of cellulose into sorbitol using dual-functionalized catalysts in neutral aqueous solution. *Catalysis Communications*, 19, 115-118.
- Harker, J.H., Backhurst, J.R. (1981), *Fuel and Energy* 120, Academic Press Inc., London.
- He, S., Sun, C., Du, H., Dai, X., & Wang, B. (2008). Effect of carbon addition on the Pt-Sn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for long chain paraffin dehydrogenation to olefin. *Chemical Engineering Journal*, 141(1-3), 284-289.
- Jeon, M.J., Jeon, j.K., Suh, D.J., Park, S.H., Sa, Y.J., Joo, S.H., Park, Y.K., Catalytic pyrolysis of biomass components over mesoporous catalysts using Py-GC/MS, *Catalysis Today* 204 (2013) 170– 178.
- Johnson, L., Thielemans, W., & Walsh, D. A. (2011). Synthesis of carbon-supported Pt nanoparticle electrocatalysts using nanocrystalline cellulose as reducing agent. *Green chemistry*, 13(7), 1686-1693.
- Khan, A. S., Man, Z., Bustam, M. A., Nasrullah, A., Ullah, Z., Sarwono, A., Muhammad, N. (2018). Efficient conversion of lignocellulosic biomass to levulinic acid using acidic ionic liquids. *Carbohydrate polymers*, 181, 208-214.
- Kobayashi, H., Yamakoshi, Y., Hosaka, Y., Yabushita, M., & Fukuoka, A. (2014). Production of sugar alcohols from real biomass by supported platinum catalyst. *Catalysis today*, 226, 204-209.
- Kubota, T., Ogawa, H., Okamoto, Y., Misaki, T., & Sugimura, T. (2012). Preparation of Pd/C designed for chiral modified catalyst: Comparison with Pd/TiO<sub>2</sub> in enantioselective hydrogenation of  $\alpha$ -phenylcinnamic acid. *Applied Catalysis A: General*, 437, 18-23.



**T.C.**  
**BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ**  
**BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ YÖNERGESİ**  
**ARA/SONUÇ RAPORU FORMU**

- Liang, D., Gao, J., Wang, J., Chen, P., Hou, Z., & Zheng, X. (2009). Selective oxidation of glycerol in a base-free aqueous solution over different sized Pt catalysts. *Catalysis Communications*, 10(12), 1586-1590.
- Lopez-Velazquez, M. A., Santes, V., Balmaseda, J., Torres-Garcia, E. Pyrolysis of orange waste: a thermo-kinetic study. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 99, 170-177 (2013).
- Lu, Q., Tang, Z., Zhang, Y., & Zhu, X. F. (2010a). Catalytic upgrading of biomass fast pyrolysis vapors with Pd/SBA-15 catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49(6), 2573-2580.
- Maliutina, K., Tahmasebi, A., Yu, J., & Saltykov, S. N. (2017). Comparative study on flash pyrolysis characteristics of microalgal and lignocellulosic biomass in entrained-flow reactor. *Energy Conversion and Management*, 151, 426-438.
- Ma, X. M., Lu, R., Miyakoshi, T., “Application of Pyrolysis Gas Chromatography/Mass Spectrometry in Lacquer Research: A Review”, *Polymers*, 6: 132-144 (2014).
- Mullen, C.A., Boateng, A.A., Catalytic pyrolysis-GC/MS of lignin from several sources, *Fuel Processing Technology* 91 (2010) 1446–1458.
- Qiang, L., Wen-Zhi, L., Dong, Z., & Xi-Feng, Z. (2009). Analytical pyrolysis–gas chromatography/mass spectrometry (Py–GC/MS) of sawdust with Al/SBA-15 catalysts. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 84(2), 131-138.
- Ribeiro, L. S., de Melo Órfão, J. J., & Pereira, M. F. R. (2017). Direct catalytic production of sorbitol from waste cellulosic materials. *Bioresource technology*, 232, 152-158.



**T.C.**  
**BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ**  
**BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ YÖNERGESİ**  
**ARA/SONUÇ RAPORU FORMU**

- Saraçoğlu, E., Uzun, B. B., & Apaydın-Varol, E. (2017). Upgrading of fast pyrolysis bio-oil over Fe modified ZSM-5 catalyst to enhance the formation of phenolic compounds. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(33), 21476-21486.
- Xiang, Z., Liang, J., Morgan Jr, H. M., Liu, Y., Mao, H., & Bu, Q. (2018). Thermal behavior and kinetic study for co-pyrolysis of lignocellulosic biomass with polyethylene over Cobalt modified ZSM-5 catalyst by thermogravimetric analysis. *Bioresource Technology*, 247, 804-811.
- Yamaguchi, A., Sato, O., Mimura, N., Hirosaki, Y., Kobayashi, H., Fukuoka, A., & Shirai, M. (2014). Direct production of sugar alcohols from wood chips using supported platinum catalysts in water. *Catalysis Communications*, 54, 22-26.
- Yamaguchi, A., Sato, O., Mimura, N., & Shirai, M. (2016). Catalytic production of sugar alcohols from lignocellulosic biomass. *Catalysis Today*, 265, 199-202.
- Yaman E., Yargic A.S., Ozbay N., Uzun B.B., Kalogiannis K.G., Stefanidis S.D., Lappas, A.A. (2018), Catalytic upgrading of pyrolysis vapours: Effect of catalyst support and metal type on phenolic content of bio-oil, *Journal of Cleaner Production*, 185, 52-61. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.03.033>.
- Zheng, Y., Wang, F., Yang, X., Huang, Y., Liu, C., Zheng, Z., & Gu, J. (2017). Study on aromatics production via the catalytic pyrolysis vapor upgrading of biomass using metal-loaded modified H-ZSM-5. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 126, 169-179.
- Zhou, G., Li, J., Yu, Y., Li, X., Wang, Y., Wang, W., & Komarneni, S. (2014). Optimizing the distribution of aromatic products from catalytic fast pyrolysis of cellulose by ZSM-5 modification with boron and co-feeding of low-density polyethylene. *Applied Catalysis A: General*, 487, 45-53.