



Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi

<https://dergipark.org.tr/tr/pub/yyufbed>



Araştırma Makalesi

Crambe Orientalis Bitkisinin Metal Destekli MCM-41 Katalizörü Varlığında Piroliz: Sıvı Ürün Bileşimine Katalizör Oranının Etkisi

Salih GENEL^{*1}, Halil DURAK²

¹ Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Özalp Meslek Yüksekokulu, Van, Türkiye

² Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu, Van, Türkiye

Salih GENEL, ORCID No: [0000-0003-4279-9976](https://orcid.org/0000-0003-4279-9976), Halil DURAK, ORCID No: [0000-0003-3052-6751](https://orcid.org/0000-0003-3052-6751)

*Sorumlu yazar e-posta: sgenel@yyu.edu.tr

Makale Bilgileri

Geliş: 18.04.2023
Kabul: 27.09.2023
Online Aralık 2023

DOI:[10.53433/yyufbed.1284921](https://doi.org/10.53433/yyufbed.1284921)

Anahtar Kelimeler

Crambe orientalis,
MCM-41,
MCM-41/Al,
MCM-41/Fe,
Piroliz

Öz: Piroliz, organik maddelerin oksijensiz ortamda ısıtılması neticesinde meydana gelen ısıl parçalanma olayıdır. Biyokütle katalitik piroliz prosesi ile enerji değeri yüksek sıvı ürünlere dönüştürülmektedir. Katalizör olarak metal destekli/desteksiz MCM-41 katalizörleri kullanılmıştır. Katalizör sentezinde hidrotermal yöntem kullanılmıştır. Bu amaçla bu çalışmada crambe orientalis bitkisi 400 °C sıcaklıkta ve kütlece %5 ve %25'lik MCM-41, MCM-41/Al, MCM-41/Fe katalizörleri varlığında piroliz edilmiştir. Kütlece %5 ve %25 oranları için en yüksek üst ısıl değeri MCM-41 katalizörü varlığında sırasıyla 23.87, 23.95 olarak elde edilmiştir. Katalizörler X-Ray diffraction (XRD), Scanning electron microscopy (sem) with energy dispersive x-ray analysis (EDX) ve energy dispersive spectroscopy (EDS) yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Elde edilen sıvı ürünler gas chromatography- mass spectrometry (GC-MS), Elementel ve fourier transform infrared spektrofotometre (FT-IR) analiz yöntemleri ile incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre Crambe orientalis bitkisi biyokütle kaynağı olarak kullanım potansiyeline sahiptir. Katalizörler ürün bileşimi üzerine etkilidir.

Pyrolysis of Crambe Orientalis Plant in the Presence of Metal Supported MCM-41 Catalyst: The Effect of Catalyst Ratio on Liquid Product Composition

Article Info

Received: 18.04.2023
Accepted: 27.09.2023
Online December 2023

DOI:[10.53433/yyufbed.1284921](https://doi.org/10.53433/yyufbed.1284921)

Keywords

Crambe orientalis,
MCM-41,
MCM-41/Al,
MCM-41/Fe,
Pyrolysis

Abstract: Pyrolysis is a thermal decomposition event that occurs as a result of heating organic materials in an oxygen-free environment. Biomass is converted into liquid products with high energy value by the catalytic pyrolysis process. Metal supported/unsupported MCM-41 catalysts were used as catalysts. Hydrothermal method was used for catalyst synthesis. For this purpose, in this study, crambe orientalis plant was pyrolyzed at 400 oC in the presence of 5% and 25% by mass MCM-41, MCM-41/Al, MCM-41/Fe catalysts. The highest upper calorific value for 5% and 25% by mass was obtained as 23.87 and 23.95 in the presence of MCM-41 catalyst, respectively. The catalysts were characterized by X-Ray diffraction (XRD), Scanning electron microscopy (SEM) with energy dispersive x-ray analysis (EDX) and energy dispersive spectroscopy (EDS) methods. The liquid products obtained were analyzed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), elemental and fourier transform infrared spektrofotometre (FT-IR) analysis methods. According to the results obtained, Crambe orientalis plant has the potential to be used as a biomass source. Catalysts are effective on product composition.

1. Giriş

Sürdürülebilir kalkınma, insan ile doğa arasında denge kurarak doğal kaynakları tüketmeden, gelecek nesillerin ihtiyaçlarının karşılanmasına imkân verecek şekilde bugünün ve geleceğin yaşamını ve kalkınmasını programlama anlamını taşımaktadır. Bu bağlamda, Birleşmiş Milletler'in küresel kalkınma ağı oluşturmak için kurduğu bir program olan Birleşmiş Milletler Kalkınma Programı (UNDP), 2030 sonuna kadar ulaşılmaya amaçlanan hedefleri içeren 17 adet madde belirlemiştir. Bu maddelerden 7.si olan temiz enerjinin teşvik edilmesi amacı doğrultusunda erişilebilir temiz enerji amacını ifade etmişlerdir. Erişilebilir temiz enerji amacı, enerjiye herkesin erişilebilmesini sağlamak için güneş, rüzgâr ve termal gibi temiz enerji kaynaklarına yönelimin gerekliliğini ifade etmektedir (Genel, 2022). Yenilenebilir enerji, doğal rezervleri kendiliğinden artan, en önemlisi çevreye sera gazı emisyonu bırakmayan temiz, sürdürülebilir ve güvenilir kaynaklar olarak tanımlanmaktadır. Fosil kaynakların zamanla tükenmesi, fiyatlarındaki sürekli artış; CO₂ salınımı, zararlı gaz emisyonu (CO, SO_x, NO_x, PbO_x) ve bunun sonucunda oluşan sera gazı etkisi yenilenebilir enerjiye olan talebi artırmıştır. Yenilenebilir enerji kaynakları ile CO₂ emisyonu sonucu oluşan sera gazı gibi insan ve çevreye zararlı maddelerin salınımının azalması amaçlanmaktadır. Aynı zamanda fosil kaynaklı enerjiye olan bağımlılık azalacak ve yenilenebilir enerji kaynakları ile ekonomik yönden de önemli gelişmeler elde edilecektir (Kıncay ve ark., 2009). Bu bağlamda, biyokütle, yaygın bulunabilirliği, düşük maliyeti ve organik yapısı nedeniyle umut verici bir alternatif olarak ortaya çıkmaktadır. Biyokütleden elde edilen biyoyakıt, yenilenemeyen fosil yakıtlara bağımlılığı azaltmak için sürdürülebilir bir çözüm sunar ve ayrıca tüm yaşam döngüsü boyunca karbon emisyonlarının azaltılmasına katkıda bulunur (Aysu & Durak, 2016). Biyokütlenin yakıtla dönüştürülmesi için iki ana yaklaşım vardır: termokimyasal ve biyolojik yöntemler. Termokimyasal yöntemler arasında yakma, gazlaştırma, piroliz ve sıvılaştırma bulunurken, fermantasyon birincil biyolojik yöntemdir. Piroliz, organik maddelerin oksijensiz ortamda ısıtılması neticesinde meydana gelen ısıl parçalanma olayıdır. Bu yöntem biyokütleyi daha faydalı yakıtlara dönüştürmede kullanılan temel termokimyasal işlemlerden biridir. Biyokütlenin pirolizi ile katı, sıvı ve gaz ürünleri elde edilir. Biyokütle piroliz prosesi sonunda sıvı, katı ve gaz ürünlere dönüşür (Chen ve ark., 2008). Piroliz reaksiyon şartlarına göre farklı teknikleri vardır. Bu teknikler arasında geleneksel piroliz, yavaş piroliz, hızlı piroliz ve flash piroliz sayılabilir. Ayrıca vakum ve hidropiroliz gibi ileri tekniklerde kullanılabilir. Pirolizde reaksiyon şartlarına farklı kimyasal bileşimde ürünler elde edilebilmektedir (Bridgwater, 1994; Li ve ark., 1999).

Ayrıca, piroliz, yakıt üretimi için yararlı olan, hidrokarbonca zengin bir gaz karışımı ve karbonca zengin bir katı kalıntı oluşumuyla sonuçlanır. Hidrokarbon açısından zengin gaz karışımı, hidrojen, metan ve çeşitli hidrokarbonlar gibi geniş bir ürün yelpazesi elde etmek için daha fazla işlenebilirken, karbon açısından zengin katı kalıntı, katı bir yakıt olarak veya aktifleştirilmiş gazlar gibi diğer uygulamalar için kullanılabilir (Yu ve ark., 2012). Pirolizde enerji tüketimi daha azdır ve piroliz işlemi sonunda elde edilen yanıcı gazlar sistemin kendisinden enerji sağlayabilir. Bu nedenle piroliz, biyokütlenin yakıtla dönüştürülmesi için oldukça sürdürülebilir ve çok yönlü bir teknoloji olma potansiyeline sahiptir (Islam ve ark., 2004). Biyokütlenin pirolizinden elde edilen biyo-y yağlar, yenilenebilir, karbon nötr oldukları ve yenilenemeyen kaynaklara bağımlılığı azaltma potansiyeline sahip oldukları için petrol bazlı yakıtlara umut verici bir alternatif olarak görülmektedir. Bununla birlikte, biyokütle dönüşümü için hammadde olarak gıda bazlı malzemelerin kullanılması, gıda kıtlığına ve diğer sosyo-ekonomik zorluklara yol açabilir. Sonuç olarak, biyo-y yağ üretimi için gıda dışı biyokütle kaynaklarının kullanımına artan bir ilgi vardır. Bu gıda dışı kaynaklar, gıda üretimi ile rekabet etmeyen çeşitli tarımsal ve ormancılık atıklarının yanı sıra enerji mahsullerini içerir. Gıda dışı biyokütle kaynaklarının kullanımı, yalnızca gıda güvenliği sorununu ele almakla kalmaz, aynı zamanda atık azaltma, toprak iyileştirme ve karbon tutma gibi başka faydalar da sağlar. Bu nedenle, gıda dışı biyokütle kaynaklarının araştırılması ve kullanılması, biyo-y yağların ve diğer biyo-esaslı ürünlerin sürdürülebilir üretimi için önemli bir potansiyele sahiptir (Park ve ark., 2014). Literatürde odun, orman atıkları, yosun, otsu bitkiler gibi birçok farklı biyokütle kaynağının pirolizi çalışılmıştır (Ozbay ve ark., 2019). Elde edilen biyo-y yağların yüksek oksijen içeriği, aşındırıcılık ve düşük pH gibi istenmeyen yakıt özelliklerine sahip olduğu gözlemlenmiştir. Katalitik piroliz işlemi, biyo-y yağların yakıt özelliklerini iyileştirmek için kullanılır. Asidik, alkali ve gözenekli katalizörlerin biyo-y yağ özelliklerini iyileştirdiği belirlenmiştir (Iliopoulou ve ark., 2007; Kawale & Kishore, 2021). Katalitik yükseltme, pirolizden sonra yatağa yerleştirilen katalizörle veya kuru karışımla yerinde piroliz yoluyla gerçekleştirilebilir (Williams &

Horne, 1995; Torri ve ark., 2009). Biyokütle, piroliz ile dönüştürüldüğünde çok çeşitli yapı taşlarına ve ürünlere ayrışır. Bu maddeler arasında su, karbo”qksilik asitler, lignin parçaları, fenoller, furfural, ketonlar, alkoller ve karbonhidratlar bulunur. Biyo-yağ, ticari petrol bazlı yakıtlarla karşılaştırıldığında, birçok bileşeni nedeniyle daha düşük bir enerji değerine sahiptir ve piroliz sonrası açığa çıkan asitler nedeniyle asitlik değeri petrol bazlı yakıtlara göre çok daha yüksektir. Teknolojinin ve uygulamaların gelişmesine bağlı olarak piroliz sonrası açığa çıkan biyo-yağlardan çok daha çeşitli ve katma değeri yüksek ürünler elde edilebilmektedir (Ateş & Işıkdag, 2009). Biyokütlenin katalitik pirolizini araştıran birçok çalışmada HZSM-5, HY ve HBeta gibi mikro gözenekli zeolit katalizörleri kullanılmıştır (Park ve ark., 2010; Dhal ve ark., 2020). Lignoselülozik biyokütlenin pirolizi ile elde edilen biyo-yağ, büyük moleküler yapılaraya sahip birçok bileşikten oluşur. Daha büyük gözenek yapılarına sahip katalizörlerin kullanılmasının biyo-yağ kalitesini iyileştirebileceği düşünülmektedir. Yapılan araştırmalarda gözenekli yapıya sahip malzemelerin daha aktif katalitik yüzeyler sağlayabileceği, özellikle MCM-41 tipinin katalitik yükseltmede faydalı olacağına inanılmaktadır (Corma, 1997). Bu tip katalizörlerin aktivitesi birçok piroliz çalışmasında araştırılmıştır. Saf silikat MCM-41'in asidik bölgeleri yoktur, bu yapıya eklenen metaller önemlidir ve katalizörün aktivitesini artırır. MCM-41 yapısına geçiş metallerinin (Al, Cu, Fe, Zn) eklenmesinin katalizörün aktivitesini iyileştirdiği bulunmuştur (Adam ve ark., 2006; Dobrzynski ve ark., 2009). MCM-41 düzenli gözenek dağılımına, yüksek BET yüzey alanına (> 700 m²/g), geniş gözenek hacmine ve 1,5-10 nm arasında gözenek çapına sahiptir. Tek boyutlu ve altıgen gözenekli bir malzemedir (Beck ve ark., 1992). Katalizörün biyokütlenin pirolizinde çok etkili olduğu birçok çalışmada bilinmektedir. Bir çalışmada selüloz, MCM-41 ve Al-MCM-41 katalizörü ile pirolize edilmiştir. Yapılan deneyler sonucunda MCM-41 ile Furan veriminin arttığı, Al-MCM-41 ile olefin ve aromatik bileşiklerin veriminin arttığı tespit edilmiştir (Chi ve ark., 2018). Başka bir çalışmada selülozun MCM-41 katalizörü ile pirolizinde olefinler, aromatikler ve çoğunlukla alkolden oluşan oksijenli bileşikler elde edilmiştir (Xue ve ark., 2017). Piroliz işleminde daha verimli ve yüksek verimli dönüşüm sağlamak için yeni tip katalizörler kullanılmaktadır. Destek malzemeleri ve destek malzemelerine eklenen metal katalizörler büyük ilgi görmektedir. Bu çalışmada, crambe orientalis bitkisi sabit yataklı bir reaktörde MCM-41, Fe-MCM-41, Al-MCM-41 katalizörleri ile pirolize edilmiştir.

2. Materyal ve Yöntem

2.1. Materyal

Bu çalışmada biyokütle kaynağı olarak Crambe orientalis bitkisinin kullanılmıştır. Crambe orientalis, 40-120 cm boylarında, çok dallı, gevşek çiçek salkımına sahip 500-2800 metre rakımda tarıma açılmamış yerlerde, nadas alanları ve kuru yamaçlar gibi geniş bir alanda doğal olarak yetişebilen çok yıllık bir bitkidir. Ülkemizde Crambe orientalis İç Anadolu, Doğu Anadolu ve Güney-Doğu Anadolu'da yetişmektedir. Crambe orientalis bitkisi Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi yerleşkesinde (Coğrafi koordinatlar, Enlem: 38° 34' 34" K Boylam: 43° 17' 78" D) toplanmıştır. Çalışmalarda biyokütle kaynağı olarak kullanılan crambe orientalis bitkisi denemelerde kullanılmadan önce çeşitli ön işlemlerden geçirilerek kullanıma hazır hale getirilmiştir. Öncelikle toplanan bitki sapsarı yapraklarından ayrılmış ve küçük parçalara bölünerek gölgede yaklaşık 45 gün süreyle kurutulmuştur. Daha sonra kurutulmuş bu numuneler çelik bıçaklı bitki öğütücü değirmende öğütülerek 40 ve 60 mesh'lik elekten geçirilerek eleme işlemi yapılmıştır. Ardından 60 mesh elek üzerinde kalan numuneler plastik kaplarda hava almayacak şekilde saklanmıştır. Denemelere başlamadan önce hammadde farklı analiz yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Biyokütlenin nem, ekstraktif, lignin, selüloz, hemiselüloz ve kül analizleri yapılmıştır. Bu analizlerde tappi T222, T202, T264 ve T211 yöntemleri kullanılmıştır (Genel, 2022).

Hammaddenin (Crambe Orientalis) ısıl davranışının belirlenmesi amacıyla yapılan TGA analiz sonucuna göre 300, 400 ve 500 °C bu bitkinin pirolizi için uygundur (Genel, 2022). Bu araştırmada piroliz denemelerinde reaksiyon sıcaklığı 400 °C katalizör oranı ise %5 ve %25 olarak belirlenmiştir.

2.2. Yöntem

2.2.1. Katalizör sentezi

Pirolyz çalışmalarında ürün verimini ve kalitesini arttırmak için MCM-41, MCM-41/Al, MCM-41/Fe katalizörleri sentez yöntemi literatür çalışmalarındaki optimum şartlar dikkate alınarak belirlenmiştir (Gedikli, 2017). MCM-41 sentezinde yüzey aktif madde olarak setiltrimetilamonyumbromür (CTMABr) kullanılmıştır. Sodyum silikat çözeltisi kullanılarak hidrotermal metotla yaklaşık 100 g sentez çözeltisi elde edilecek şekilde MCM-41 katalizörünün sentezi için 13.2 g yüzey aktif madde (CTMABr), 70 ml deiyonize su mekanik karıştırıcı yardımıyla iki saat karıştırılmış ve yüzey aktif madde çözeltisi hazırlanmıştır. Elde edilen çözeltiye 11.3 ml sodyum silikat yavaş yavaş eklenerek yaklaşık iki saat daha karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi sonucunda jel halinde bir karışım elde edilmiştir.

Çizelge 1. Metal desteksiz/destekli MCM-41 katalizörleri sentezinde kullanılan kimyasal maddeler

Sentez Bileşeni	Kaynak
Silika Kaynağı	Sodyum silikat çözeltisi (kütlece %27 SiO ₂ , %8 Na ₂ O, %65 H ₂ O, d= 1,391g/mL, Merck)
Yüzey Aktif Madde	Setil trimetil amonyum bromür (CTMABr) (toz, %99 saflıkta, Merck)
Çözücü	Deiyonize su
Metal Desteği Kaynağı	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O (%95 saflıkta, Merck) Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O (%99 saflıkta, Merck)

Saf MCM-41 katalizörü sentezinde silika kaynağı, yüzey aktif madde ve çözücü temel olarak kullanılan maddelerdir. MCM-41 numunesinin katalitik aktivitesini arttırmak amacıyla yapıya metal kaynağı eklenebilmektedir (Gedikli, 2017; Genel, 2022).

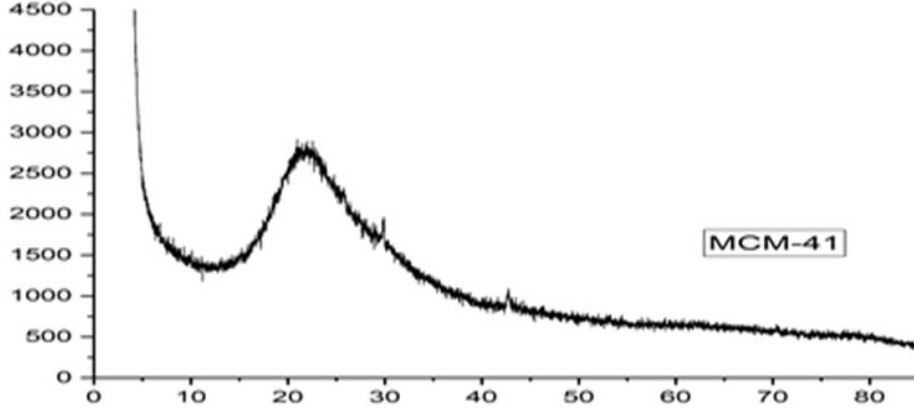
Her iki metal destekli katalizör için ayrı ayrı hesaplanan Al-Fe/Si oranına göre tartılan Al(NO₃)₃.9H₂O (5.3 gr) ve Fe(NO₃)₃.9H₂O (5.7 gr) deiyonize suda çözülmüş ve çözelti elde edilen jele eklenmiştir. Karışım iki saat daha manyetik karıştırıcı ile karıştırılmaya devam edilmiştir. Jel kıvamına gelmiş karışım teflon kaba konulmuş ve 120 °C sıcaklıktaki etüvde dört gün bekletilmiştir. Etüvden çıkarılan numune vakumlu filtrasyon sistemi yardımıyla süzölmüş, üzerinden deiyonize su geçirilerek yıkanmıştır. Saat camına alınan katı ürün oda sıcaklığında bir gün bekletilerek kurutulmuş ve daha sonra 500 °C sıcaklıkta ve altı saat boyunca kalsine edilmiştir (Gedikli, 2017).

3. Bulgular

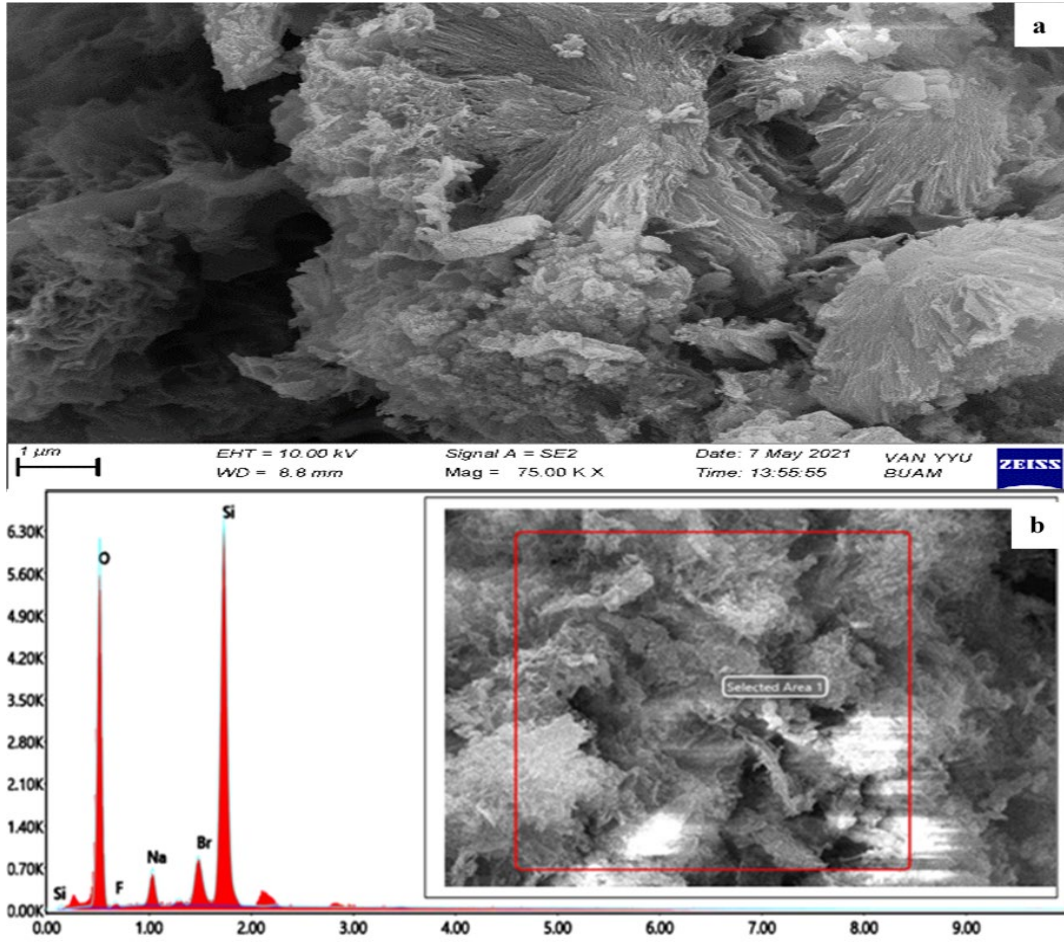
Denemelerde kullanılan crambe orientalis bitkisine ait içerik ve elementel analiz sonuçları yapılan analizler ve hesaplamalar ile bulunmuştur. Elementel analiz sonucunda dulong formülüne göre enerji değeri 13.89 Mj/kg olarak hesap edilmiştir (Genel, 2022). Yapılan sentez çalışmaları sonunda MCM-41, MCM-41/Al ve MCM-41/Fe katalizörleri sentezlenmiştir. Yapılan sentez işlemlerinin başarılı olduğu karakterizasyon analizleri sonucunda tespit edilmeye çalışılmıştır. Bu amaçla saf MCM-41 katalizörüne XRD ve SEM-EDX, MCM-41/Al ve MCM-41/Fe katalizörlerine ise XRD, SEM-EDX ve SEM-EDS analiz yöntemleri uygulanmıştır (Genel, 2022).

Aşağıda MCM-41 katalizörüne ait XRD ve SEM-EDX sonuçları görülmektedir. Şekil 1’de XRD sonucu incelendiğinde daha önceki çalışmalarda elde edilmiş MCM-41’in karakteristik pikleri ile uyumlu olduğu gözlemlenmiştir (Gedikli, 2017).

MCM-41 katalizörünün morfolojik yapısı hakkında bilgi edinebilmek amacıyla Şekil 2’de SEM ve SEM-EDX analizi yapılmıştır. MCM-41 SEM görüntüleri, MCM-41’in gözenek yapısı hakkında bilgi vermektedir. SEM analiz sonuçları çekilen bölge ve kullanılan yöntemle değişiklik gösterebilmektedir. Elde edilen katalizörün SEM görüntüleri literatür ile benzerlik göstermektedir (Genel, 2022).



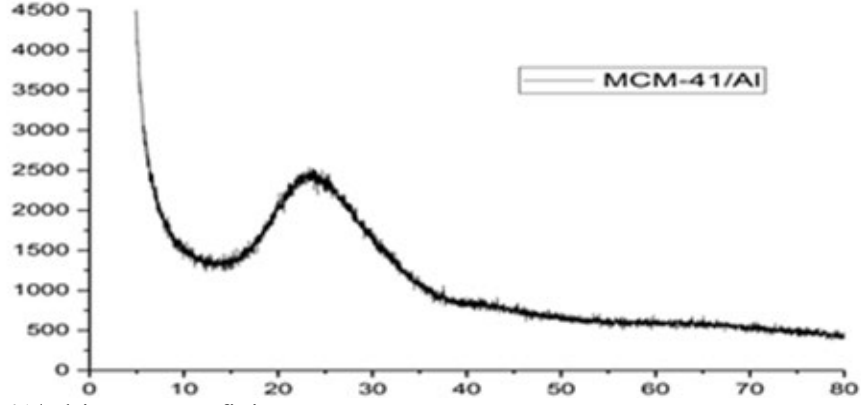
Şekil 1. MCM-41'in XRD grafiği.



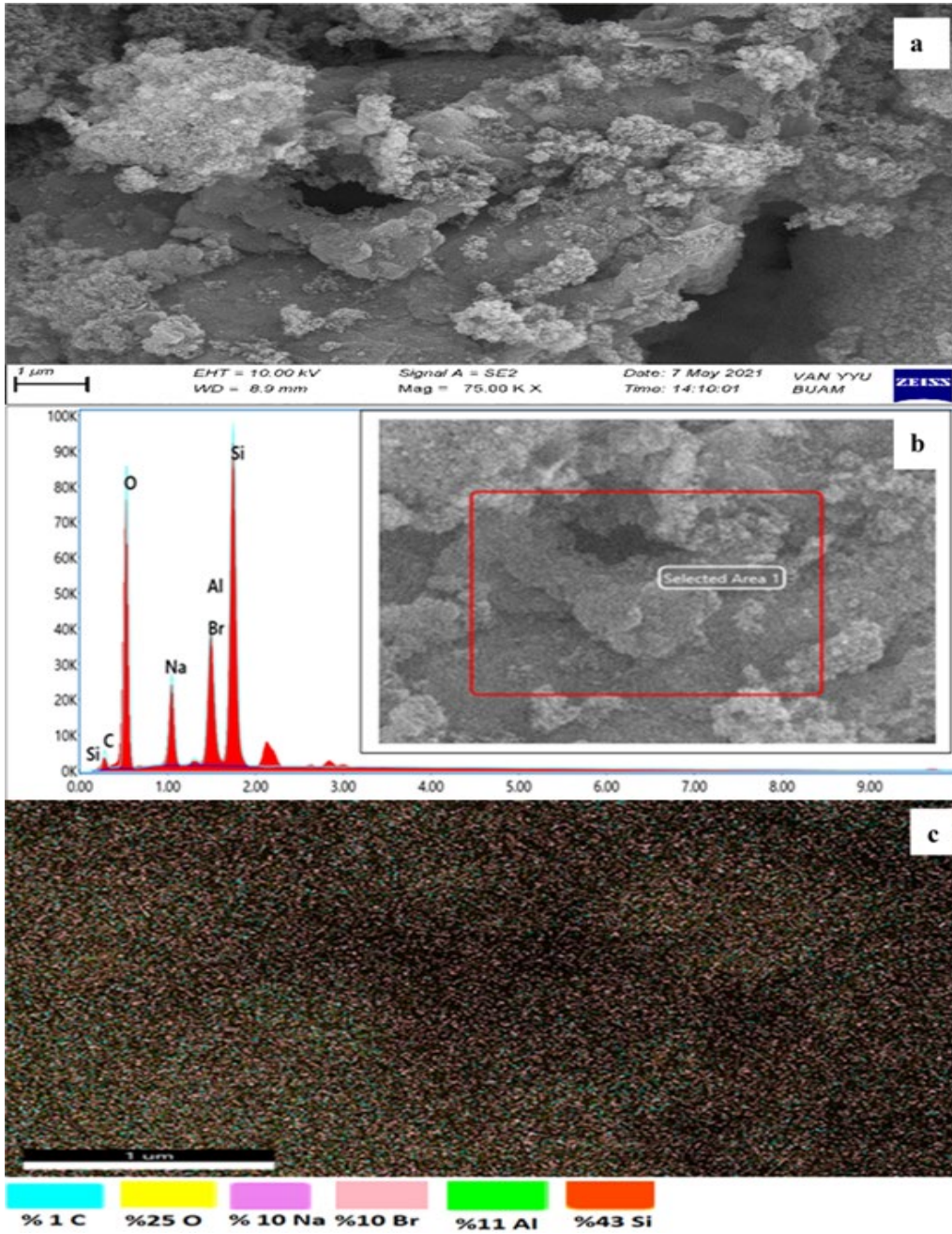
Şekil 2. a) MCM-41 SEM analizi, b) MCM-41 SEM-EDX analizi.

Hidrotermal metotla sentezlenen MCM-41/Al katalizörüne ait XRD, SEM-EDX ve SEM-EDS sonuçları incelendiğinde MCM-41 yapısına ait ana pik gözlemlenirken, alüminyum yapısına ait pik ($2\theta = 38.10^\circ$, 78° , 44.37°) veya Al_2O_3 yapısına ait pikler ($2\theta = 43.36^\circ$, 35.14° , 57.52°) gözlemlenmemektedir. Şekil 3'de yapılan XRD analiz sonuçlarına göre MCM-41 yapısına eklenen alüminyumun MCM-41 karakteristik yapısını bozmadığı, alüminyumun MCM-41 kristal örgü ağına homojen şekilde yerleştiği düşünülmektedir. Elde edilen sonuçlar literatür ile uyumludur (Gedikli, 2017; Genel, 2022).

SEM analizleri sentezlenen katalizörlerin morfolojik yapıları hakkında bilgi edinebilmek amacıyla yapılmıştır. Şekil 4'de SEM-EDX ve SEM-EDS analizleri yapılmış ve MCM-41 yapısına yüklenen alüminyumun atomik ve kütle dağılımı incelenmiştir.

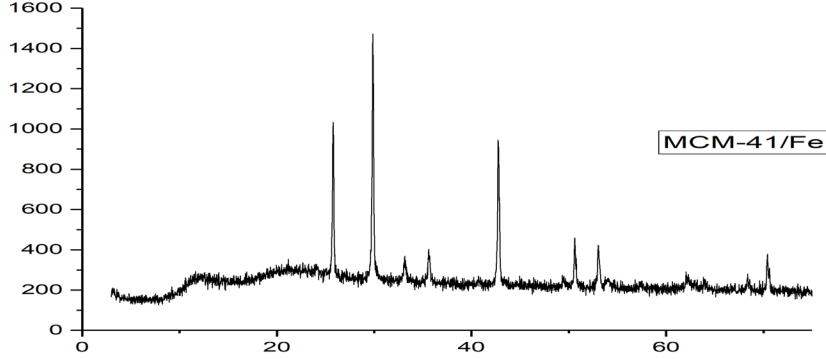


Şekil 3. MCM-41/Al'in XRD grafiği.



Şekil 4. a) MCM-41/Al'in SEM görüntüleri b) MCM-41/Al'in SEM-EDX görüntüleri c) MCM-41/Al'in SEM-EDS görüntüleri.

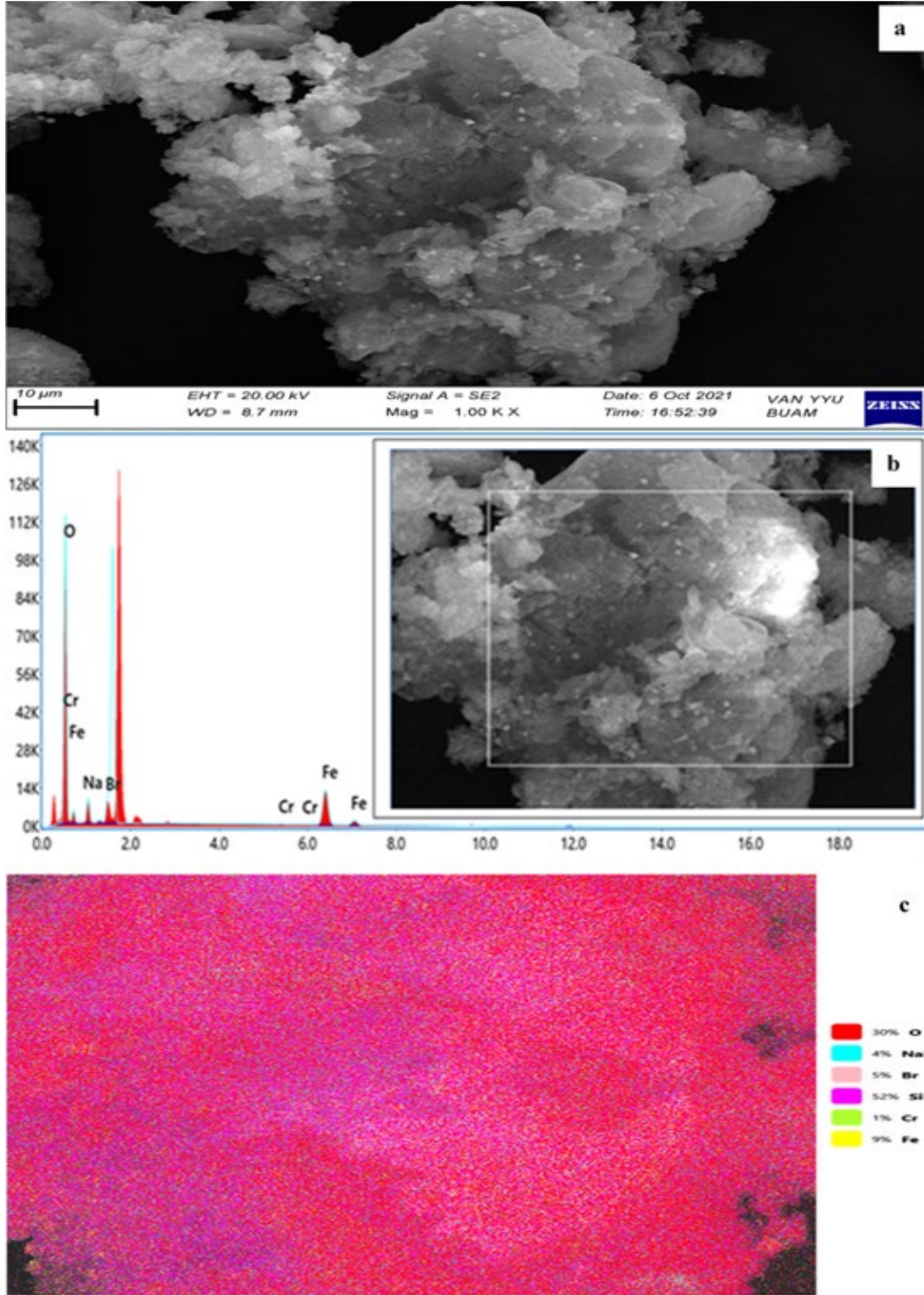
MCM-41 yapısına demir eklenmesi ile oluşan Fe_2O_3 fazına ait pikler $30-40^\circ$ aralığında görülmektedir. Şekil 5'te XRD grafiğinde numunenin yapısındaki Fe/Si oranı arttıkça, eklenen demirin kristal örgü içine yerleşmediği ve katalizörün dış yüzeyinde Fe_2O_3 fazı oluşturduğu gözlemlenmiştir. Fe_2O_3 ait karakteristik pikler (012, 104,110,113,116) gözlenmiştir ().



Şekil 5. MCM-41/Fe'in XRD grafiği.

Sentez sonrası katı numune yapısına yerleştirilen demir ve silisyum oranlarını incelemek amacıyla MCM-41/Fe katalizörlerine ait SEM, SEM-EDS ve SEM-EDX analizlerinden faydalanılmış ve sonuçlar Şekil 6'da verilmiştir.

MCM-41/Fe katalizörü için yapılan SEM-EDS analizleri sonucunda bu katalizörlerin sentezi sırasında hazırlanan Fe/Si molar oranının, SEM-EDS analizi sonucunda MCM-41 yapısına yüklenen Fe/Si molar oranıyla tutarlı olduğu belirlenmiştir. Ayrıca hazırlanan Fe-MCM-41 numunelerinde SEM-EDS analizi ile belirlenen Fe/Si molar oranlarının sentez esnasında hazırlanan Fe/Si molar oranlarından daha yüksek çıktığı görülmektedir. Yapıdaki Fe/Si oranındaki bu artışın hidrotermal metot basamaklarından biri olan yıkama işlemi esnasında, numuneler için silisyum kaybının fazla olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Gedikli, 2017; Genel, 2022).



Şekil 6. a) MCM-41/Fe'in SEM görüntüleri, b) MCM-41/Fe'in SEM-EDX görüntüleri ve c) MCM-41/Fe'in SEM-EDS görüntüleri.

Yapılan 400 °C, %5 ve %25 katalizör oranı denemelerinde elde edilen sıvı ürünler GC-MS, elementel ve FT-IR analizleri ile incelenmiştir. Çizelge 2 ve 3'te GC-MS analiz sonuçları görülmektedir.

Çizelge 2. 400 °C'de katalizör miktarı kütlece %5'lik katalizörlü piroliz denemelerinden elde edilen sıvı ürünlerde bulunan kimyasal bileşikler

No	Bileşik adı	Formülü	MCM-41	MCM-41/Al	MCM-41/Fe
			Sıvı Ürün	Sıvı Ürün	Sıvı Ürün
Monoaromatikler					
1	m-Cresol	C ₇ H ₈ O	3.34	4.86	3.17
2	o-Cresol	C ₇ H ₈ O	2.7	4.84	3.28
3	Guaiacol	C ₇ H ₈ O ₂	2.42	3.17	2.14
4	Phenol, 2-Ethyl-	C ₈ H ₁₀ O	-	2.28	1.53
5	Phenol, 2,4-dimethyl-	C ₈ H ₁₀ O	0.42	-	0.29
6	2-Ethylphenol	C ₈ H ₁₀ O	-	0.87	-
7	Phenol, 2,3-dimethyl-	C ₈ H ₁₀ O	1.60	-	-
8	Phenol, 3-ethyl-	C ₈ H ₁₀ O	-	1.20	-
9	Phenol, 2-methoxy-4-methyl-	C ₈ H ₁₀ O ₂	0.61	2.51	0.90
10	2,6-Dimethoxyphenol	C ₈ H ₁₀ O ₃	2.86	3.53	2.41
11	1H-Inden-5-ol, 2,3-dihydro-	C ₉ H ₁₀ O	-	1.14	-
12	2-Methoxy-4-vinylphenol	C ₉ H ₁₀ O ₂	0.94	1.24	0.76
13	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-	C ₉ H ₁₂ O ₂	0.97	1.84	1.03
14	Eugenol	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	0.51	-	-
15	Isoeugenol	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	2.25	2.75	1.85
16	Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl)-	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	-	-	0.49
17	3,6 Dimethoxy-2-Ethylbenzaldehyde	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	6.10	-	-
18	Phenol, 2-methoxy-4-propyl-	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	-	1.03	1.00
19	Benzene,1,2,5-Trimethoxy-3-Methyl	C ₁₀ H ₁₄ O ₃	2.04	1.89	1.33
20	Phenol, 2,6-Dimethoxy-4-(2-Propenyl)-	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	0.64	4.27	3.32
21	2,6-Dimethyl-4-Propylphenol	C ₁₁ H ₁₆ O	0.80	-	-
22	Phenol, 2-Methoxy-4-(2-Propenyl)-	C ₁₂ H ₁₄ O ₃	-	0.77	-
Poliaromatikler					
23	1,4-Dihydrophenanthrene	C ₁₄ H ₁₂	-	1.92	-
24	1-Methyl-9H-Fluorene	C ₁₄ H ₁₂	-	-	1.12
25	4-Propyl-1,1'-diphenyl	C ₁₅ H ₁₆	-	-	0.79
Oksijenli					
26	Acetic Acid	C ₂ H ₄ O ₂	3.74	4.56	4.24
27	2(5H)-Furanone	C ₄ H ₄ O ₂	0.77	1.82	-
28	2-Furylmethanol	C ₅ H ₆ O ₂	1.78	2.75	-
29	1,2-Cyclopentanedione, 3-methyl-	C ₆ H ₈ O ₂	1.12	2.05	1.48
30	1-Methyl-2,3-cyclohexadione	C ₇ H ₁₀ O ₂	-	1.37	-
31	2-Cyclopenten-1-one, 3-ethyl-2-hydroxy-	C ₇ H ₁₀ O ₂	0.30	-	0.86
32	3-Methylcyclopenten-1-Carboxylic Acid	C ₇ H ₁₂ O ₂	0.90	-	-
33	2,3,4-Trimethyl-2-Cyclopenten-1-One	C ₈ H ₁₂ O	-	-	0.18
34	Furan, 2-butyltetrahydro-	C ₈ H ₁₆ O	0.81	-	-
35	2,6,8-Trimethylbicyclo[4.2.0]oct-2-ene-1,8-diol	C ₁₁ H ₁₈ O ₂	-	0.12	-
36	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecane	C ₁₂ H ₂₄ O ₆	27.53	14.05	31.98
37	18,18'-Bi-1,4,7,10,13,16-hexaoxacyclononadecane	C ₂₆ H ₅₀ O ₁₂	6.08	1.26	2.44

Çizelge 2. 400 °C'de katalizör miktarı kütlece %5'lik katalizörlü piroliz denemelerinden elde edilen sıvı ürünlerde bulunan kimyasal bileşikler (devam)

Alifatikler					
38	Propanoic Acid	C ₃ H ₆ O ₂	0.53	2.06	1.59
39	Butanoic Acid	C ₄ H ₈ O ₂	0.86	1.46	1.01
40	4-Hexenal	C ₆ H ₁₀ O	-	-	2.32
41	Oxirane, Butyl-	C ₆ H ₁₂ O	1.07	-	-
42	2-Hydroxy-2-Methyl-4-Pentanone(Diacetone)	C ₆ H ₁₂ O ₂	0.97	-	1.06
43	2-Pentanone, 4-Hydroxy-4-Methyl-	C ₆ H ₁₂ O ₂	-	1.55	-
44	1,2-Hexadiene, 5-methyl-	C ₇ H ₁₂	-	1.56	-
45	Butyl 2-Methylpropanoate	C ₈ H ₁₆ O ₂	-	1.09	-
46	2-[2-[2-[2-[2-[2-[2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy]ethoxy]ethoxy]ethoxy]ethoxy]ethoxy]ethoxy]ethanol	C ₈ H ₁₈ O ₄ S	-	3.76	-
47	2-Dodecylcyclobutanone	C ₁₆ H ₃₀ O	-	-	-
48	n-Hexadecanoic acid	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	18.91	11.63	14.60
49	Hexanethioic acid, S-decyl ester	C ₁₆ H ₃₂ OS	-	-	-
50	Octaethylene glycol	C ₁₆ H ₃₄ O ₉	5.83	6.34	10.07
Diğerleri					
51	Silane, Triethyl-	C ₆ H ₁₆ Si	-	-	1.06
52	3,5-Dimethyl Cyclopentenolone	C ₇ H ₁₂	0.64	1.64	0.89

Çizelge 3. 400 °C'de katalizör miktarı kütlece %25'lik katalizörlü piroliz denemelerinden elde edilen sıvı ürünlerde bulunan kimyasal bileşikler

No	Bileşik adı	Formülü	MCM-41	MCM-41/Al	MCM-41/Fe
			Sıvı Ürün	Sıvı Ürün	Sıvı Ürün
Monoaromatikler					
1	Phenol	C ₆ H ₆ O	-	-	5.11
2	m-Cresol	C ₇ H ₈ O	4.72	5.18	4.53
3	o-Cresol	C ₇ H ₈ O	4.59	5.2	-
4	Guaiacol	C ₇ H ₈ O ₂	2.65	2.92	2.62
5	Phenol, 2-Ethyl-	C ₈ H ₁₀ O	0.77	-	2.79
6	Phenol, 3,4-dimethyl-	C ₈ H ₁₀ O	0.56	1.17	0.93
7	Phenol, 2,4-dimethyl-	C ₈ H ₁₀ O	-	-	0.33
8	Phenol, 2,3-dimethyl-	C ₈ H ₁₀ O	0.39	0.39	-
9	Phenol, 4-ethyl-	C ₈ H ₁₀ O	-	2.41	-
10	Phenol, 3-ethyl-	C ₈ H ₁₀ O	2.06	0.77	-
11	Phenol, 2-methoxy-4-methyl-	C ₈ H ₁₀ O ₂	1.23	1.41	0.78
12	2,6-Dimethoxyphenol	C ₈ H ₁₀ O ₃	2.25	-	2.33
13	Dimethyl(Phenyl)Phosphine	C ₈ H ₁₁ P	-	-	0.63
14	1,2-Benzenedicarboxylic Acid	C ₈ H ₆ O ₄	-	3.39	-
15	1H-Indole, 5-methyl-	C ₉ H ₉ N	-	-	1.20
16	2-Methoxy-4-vinylphenol	C ₉ H ₁₀ O ₂	0.65	1.12	0.94

Çizelge 3. 400 °C'de katalizör miktarı kütlece %25'lik katalizörlü piroliz denemelerinden elde edilen sıvı ürünlerde bulunan kimyasal bileşikler(devam)

17	Benzeneacetic Acid, 4-Hydroxy-3-Methoxy-	C ₉ H ₁₀ O ₄	-	-	3.12
18	3,5-Dimethoxybenzyl alcohol	C ₉ H ₁₂ O ₃	-	-	0.31
19	Phenol, 3-Ethyl-5-Methyl-	C ₉ H ₁₂ O	0.31	-	0.46
20	Phenol, 2,3,5-trimethyl-	C ₉ H ₁₂ O	-	-	0.42
21	Phenol, 2,4,6-Trimethyl-	C ₉ H ₁₂ O	0.32	-	-
22	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-	C ₉ H ₁₂ O ₂	1.28	1.36	1.28
23	2-Butanone, 4-(4-Hydroxyphenyl)-	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	0.72	-	0.69
24	Isoeugenol	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	1.83	2.61	1.98
25	Methyl Acetate (4-Hydroxy-3-Methoxyphenyl)	C ₁₀ H ₁₂ O ₄	0.86	-	-
26	Phenol, 2-methoxy-4-propyl-	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	0.50	3.41	0.72
27	Benzene, 1,2,5-Trimethoxy-3-Methyl	C ₁₀ H ₁₄ O ₃	1.50	2.21	1.57
28	Phenol, 2,6-Dimethoxy-4-(2-Propenyl)-	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	3.12	3.11	2.37
29	2,6-Dimethyl-4-Propylphenol	C ₁₁ H ₁₆ O	1.01	-	-
30	3H-Benz[e]indene, 2-methyl-	C ₁₄ H ₁₂	-	-	1.34
31	2,5-Dimethoxy-4-ethylamphetamine	C ₁₃ H ₂₁ NO ₂	0.87	-	-
Poliaromatikler					
32	Ethylene, 1,1-diphenyl-	C ₁₄ H ₁₂	-	2.36	-
33	Benzene, 1,1'-propylidenebis-	C ₁₅ H ₁₆	-	1.61	-
Oksijenli bileşikler					
34	Acetic Acid	C ₂ H ₄ O ₂	4.33	5.93	4.86
35	N-Nitrosodimethylamine	C ₂ H ₆ N ₂ O	-	-	0.22
36	4-Pyranone, 2,3-Dihydro-	C ₅ H ₆ O ₂	-	-	0.33
37	2-Furylmethanol	C ₅ H ₆ O ₂	1.72	3.14	2.86
38	N-Methyl Succinimide	C ₅ H ₇ NO ₂	-	-	1.39
39	2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl-	C ₆ H ₈ O	0.62	0.84	0.84
40	1,2-Cyclopentanedione, 3-methyl-	C ₆ H ₈ O ₂	1.52	2.04	2.03
41	1-Piperidinecarboxaldehyde	C ₆ H ₁₁ NO	1.07	-	-
42	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-	C ₇ H ₁₀ O	-	-	0.48
43	2-Cyclopenten-1-one, 3-ethyl-2-hydroxy-	C ₇ H ₁₀ O ₂	0.56	1.28	1.29
44	3,4-Dimethyl-1,2-cyclopentadione	C ₇ H ₁₀ O ₂	-	-	1.61
45	5-[3-Methyl-2-furyl]hydantoin	C ₈ H ₈ N ₂ O ₃	0.26	-	-
46	Furan, 2-butyltetrahydro-	C ₈ H ₁₆ O	-	2.37	1.13
47	1-methyl-4-(1-Methylethylidene)Cyclohexanol	C ₁₀ H ₁₈ O	-	-	0.27
48	4-Isopropyl-1-methylcyclohexanol	C ₁₀ H ₂₀ O	-	-	0.48
49	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecane	C ₁₂ H ₂₄ O ₆	24.79	13.87	20.35
50	18,18'-Bi-1,4,7,10,13,16-hexaoxacyclononadecane	C ₂₆ H ₅₀ O ₁₂	1.25	3.71	4.05

Çizelge 3. 400 °C'de katalizör miktarı kütlece %25'lik katalizörlü piroliz denemelerinden elde edilen sıvı ürünlerde bulunan kimyasal bileşikler (devam)

Alifatikler						
51	Propanoic Acid		C ₃ H ₆ O ₂	1.81	-	-
52	Butanoic Acid		C ₄ H ₈ O ₂	1.16	1.48	1.41
53	2-Propanone, 1-(Acetyloxy)-		C ₅ H ₈ O ₃		-	0.48
54	Butyl aldoxime, 3-methyl-, anti		C ₅ H ₁₁ NO	0.92	-	-
55	Propanedioic acid, methyl-, dimethyl ester		C ₆ H ₁₀ O ₄	-	-	0.55
56	2-Hydroxy-2-Methyl-4-Pentanone (Diacetone)		C ₆ H ₁₂ O ₂	1.21	2.07	1.70
57	4-Octyne		C ₈ H ₁₄	-	-	2.00
58	3-Hexanone, 4-ethyl-		C ₈ H ₁₆ O	0.49	-	-
59	2-[2-[2-[2-[2-[2-[2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy]ethoxy]ethoxy]ethoxy]ethoxy]ethoxy]ethanol		C ₈ H ₁₈ O ₄ S	4.61	-	-
60	2,2,3-Trimethyloxetane		C ₉ H ₂₀	-	1.78	1.09
61	n-Hexadecanoic acid		C ₁₆ H ₃₂ O ₂	14.99	11.45	11.63
62	Octaethylene glycol		C ₁₆ H ₃₄ O ₉	2.96	3.71	1.72
63	Acetic acid, 10,11-dihydroxy-3,7,1-trimethyl-dodeca-2,6-dienyl este		C ₁₇ H ₃₀ O ₄	0.77	1.14	-
64	Octaethylene glycol monododecyl ether		C ₂₈ H ₅₈ O ₉	-	1.64	-
Diğerleri						
65	3,5-Dimethyl Cyclopentenolone		C ₇ H ₁₂	1.26	1.51	-
66	Methyl ethyl cyclopentene		C ₈ H ₁₄	2.02	-	-
67	Bicyclo[4.1.0]Heptane, 1-Methyl-		C ₈ H ₁₄	-	-	0.93

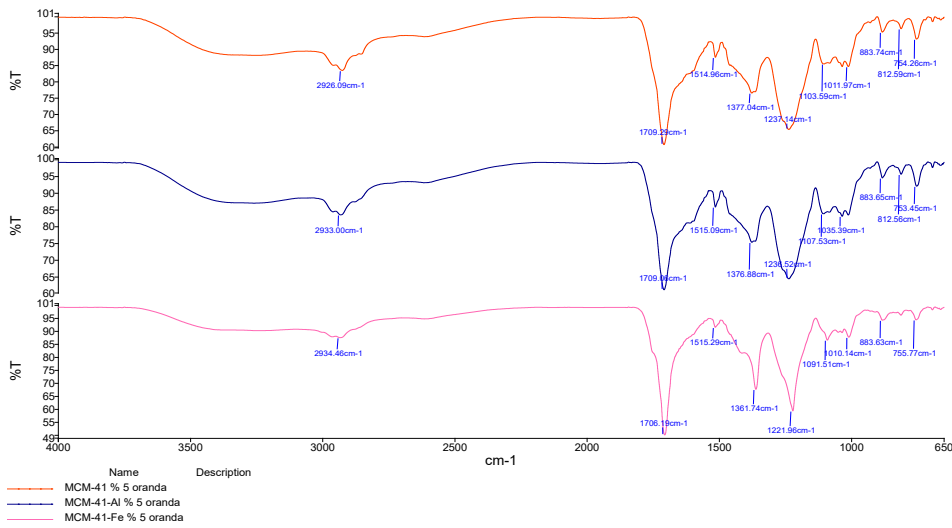
GC-MS analiz sonuçlarına göre piroliz prosesinde elde edilen sıvı ürünlerin içerisinde çok sayıda C, H, O, N, F, S, Cl, P, Si içeren bileşikler mevcuttur. Sıvılaştırma prosesinde yapılan denemelerde elde edilen biyo-yag içerisinde 2-28 (C₂-C₂₈) karbonlu bileşikler bulunmuştur.

Çizelge 4. 400 °C, kütlece oranı %5'lik, %25'lik katalizörler ile pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin elementel analiz sonuçları

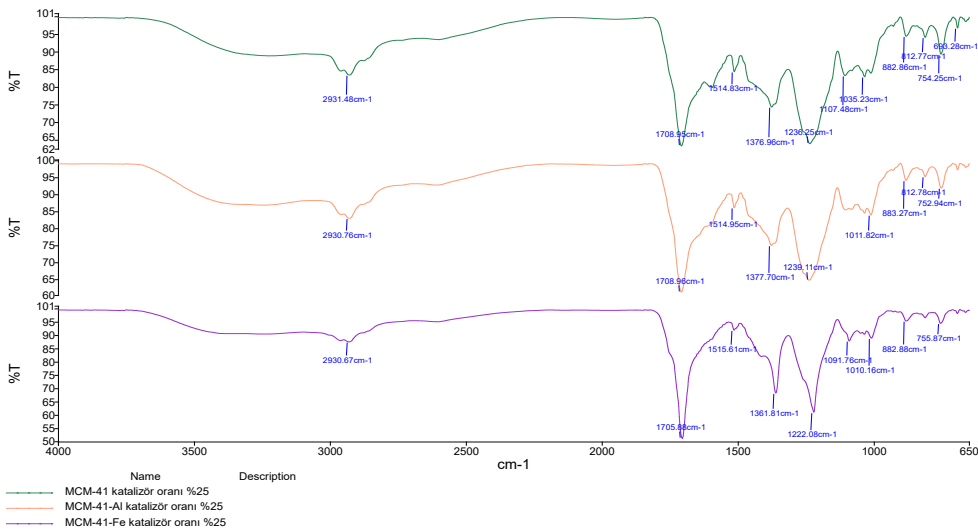
400 °C	MCM-41 %5 Sıvı ürün (%)	MCM-41 %25 Sıvı ürün (%)	MCM-41/Al %5 Sıvı ürün (%)	MCM-41/Al %25 Sıvı ürün (%)	MCM-41/Fe %5 Sıvı ürün (%)	MCM-41/Fe %25 Sıvı ürün (%)
C	58.25	58.35	57.66	57.79	55.82	55.27
H	6.85	6.82	6.84	6.67	6.87	7.05
N	3.17	3.64	3.43	3.56	2.75	2.86
O	31.73	31.19	32.08	31.98	34.55	34.82
H/C Molar oran	1.40	1.39	1.41	1.38	1.47	1.52
O/C Molar oran	0.41	0.40	0.42	0.42	0.46	0.47
Üst ısı değeri Mj/kg	23.87	23.95	23.59	23.42	22.57	22.60

Çizelge 4'de 400 °C'de, kütlece %5'lik ve %25'lik katalizör oranlarındaki denemelerden elde edilen sıvı ürünlerin elementel analiz sonuçları ve ısı değeri görülmektedir. Bu denemelerde elde edilen sıvı ürünlerde biyo-yagın karbon değerleri en yüksek kütlece %25 MCM-41(%58.35) katalizöründe olduğu görülmektedir.

Crambe Orientalis bitkisinin 400 °C’de kütlece %5 ve %25 lik oranlarda piroliz sonucu elde edilen sıvı ürünlerin FT-IR spektrumları Şekil 7-8’de gösterilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, FT-IR analizleri Crambe Orientalis bitkisinin FT-IR analizi (bkz. Genel, 2022) ile metal destekli/desteksiz MCM-41 katalizörlerin varlığında elde edilen ürünlerin FT-IR spektrumları benzerlik göstermektedir. Ayrıca sıvı ürünlerin FT-IR karakterizasyonu ile elde edilen sonuçlar GC-MS analizi ile uyum içerisindedir. Bu durum ürünlerin aynı fonksiyonel gruba sahip olması ile açıklanabilir. Hammadde ve biyo-yağların spektrumlarında 3300-3400 cm^{-1} aralığında O-H gerilme titreşimlerine ait karakteristik pikler görülmektedir. Piklerin geniş durumda olması yapıdaki hidrojen bağlarını işaret eder. 2870-2960 cm^{-1} aralığında gözlenen pikler alifatik CH_3 ve CH_2 ’deki C-H gerilme titreşimlerini temsil etmektedir. 1680-1840 cm^{-1} civarında gözlenen keskin ve genel olarak şiddetli pik C=O grubunun varlığını göstermektedir. Bu grup ürünlerin bileşimdeki keton ve aldehitlerin varlığını gösterir. 1500-1600 cm^{-1} aralığında gelen pikler aromatik C=C fonksiyonel grubunun varlığını göstermektedir. Biyo-çarılarda gözlenen bu pik, hidrotermal sıvılaştırmadaki aromatik çekirdeğin yapısı ile açıklanabilir. 650-900 cm^{-1} ’de gelen pikler ise aromatik yapıdaki C-H titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. FT-IR spektrumlarından biyo-çarılardaki aromatikliğin daha fazla olduğu anlaşılmaktadır (Durak, 2016).



Şekil 7. Sıvı ürünün 400 °C kütlece %5 oranında MCM-41, MCM-41/Al, MCM-41/Fe katalizörleri FT-IR spektrumları.



Şekil 8. Sıvı ürünün 400 °C kütlece %25 oranında MCM-41, MCM-41/Al, MCM-41/Fe katalizörleri FT-IR spektrumları.

4. Tartışma ve Sonuç

MCM-41, yüksek yüzey alanına ve düzenli gözenek boyutu dağılımına sahip gözenekli bir malzemedir. Bu malzeme, piroliz dönüşümü de dahil olmak üzere çeşitli kimyasal reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılabilir. Piroliz dönüşümünde MCM-41 katalizörlerinin kullanılmasının çeşitli avantajları vardır. İlk olarak, MCM-41'in yüksek yüzey alanı ve düzenli gözenek boyutu dağılımı, katalitik reaksiyon için geniş bir aktif yüzey alanı sağlar. İkincisi, MCM-41'in mezogözenekli yapısı, reaktanların ve ürünlerin katalizör yoluyla difüzyonuna izin vererek dönüştürme sürecinde yüksek verimlilik sağlar. Metal destekli/desteksiz kütlece %5 lik MCM-41 katalizörü varlığında 52 adet ve %25 lik MCM-41 katalizörü varlığında 67 adet farklı bileşik tespit edilmiştir. Metal destekli/desteksiz kütlece %5'lik ve %25'lik MCM-41 katalizörü varlığında hesaplanan üst ısıl değerleri arasında çok ciddi bir fark gözlenmemiştir. Bu sebeple katalizör oranının düşük alınması daha uygun olacaktır. [Ratnasari ve ark. \(2020\)](#) piroliz yöntemi kullandıkları çalışmalarında MCM41 katalizörü varlığında hesaplanan üst ısıl değerinin bu çalışmada elde edilen üst ısıl değerleri ile benzer sonuçlar elde edildiği görülmüştür. Ek olarak, piroliz dönüşümünde MCM-41 katalizörlerinin kullanımının ürün seçiciliğini iyileştirdiği ve istenmeyen yan ürünlerin oluşumunu azalttığı gösterilmiştir. Bu nedenle, MCM-41 katalizörlerinin kullanımı, prosesin etkinliğini ve seçiciliğini artırarak değerli ürünlerin veriminin artmasına yol açtığı için piroliz dönüşümü alanında büyük önem taşımaktadır. Yapılan denemeler sonunda biyokütle kaynağı olarak crambe orientalis bitkisinin kullanılabilmesi için MCM-41 grubu katalizörlerin bileşik çeşidi ve enerji değeri yüksek sıvı ürün eldesinde etkili olduğu sonucuna varılmıştır.

Teşekkür

Yapılan bu çalışma Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında Doktora çalışması olarak yürütülmüş ve bu çalışmadaki öncül veriler kullanılarak hazırlanmıştır. Bu çalışma, YYÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Başkanlığı tarafından FDK-2020-9219 no'lu proje olarak desteklenmiştir.

Kaynakça

- Adam, J., Antonakou, E., Lappas, A., Stöcker, M., Nilsen, M. H., Bouzga, A., ... & Øye, G. (2006). In situ catalytic upgrading of biomass derived fast pyrolysis vapours in a fixed bed reactor using mesoporous materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, 96(1), 93-101. doi:10.1016/j.micromeso.2006.06.021
- Ateş, F., & Işıkdag, M. A. (2009). Influence of temperature and alumina catalyst on pyrolysis of corncob. *Fuel*, 88(10), 1991-1997. doi:10.1016/j.fuel.2009.03.008
- Aysu, T., & Durak, H. (2016). Bio-oil production via catalytic supercritical liquefaction of Syrian mesquite (*Prosopis farcta*). *The Journal of Supercritical Fluids*, 109, 26-34. doi:10.1016/J.SUPFLU.2015.11.002
- Beck, J. S., Vartuli, J. C., Roth, W. J., Leonowicz, M. E., Kresge, C. T., Schmitt, K. D., ... & Schlenker, J. L. (1992). A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *Journal of the American Chemical Society*, 114(27), 10834-10843. doi:10.1021/ja00053a020
- Bridgwater, A. V. (1994). Catalysis in thermal biomass conversion. *Applied Catalysis A: General*, 116(1), 5-47. doi:10.1016/0926-860X(94)80278-5
- Chen, M., Wang, J., Zhang, M., Chen, M., Zhu, X., Min, F., & Tan, Z. (2008). Catalytic effects of eight inorganic additives on pyrolysis of pine wood sawdust by microwave heating. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 82(1), 145-150. doi:10.1016/j.jaap.2008.03.001
- Chi, Y., Xue, J., Zhuo, J., Zhang, D., Liu, M., & Yao, Q. (2018). Catalytic co-pyrolysis of cellulose and polypropylene over all-silica mesoporous catalyst MCM-41 and Al-MCM-41. *Science of The Total Environment*, 633, 1105-1113. doi:10.1016/j.scitotenv.2018.03.239
- Corma, A. (1997). From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis. *Chemical Reviews*, 97(6), 2373-2420. doi:10.1021/cr960406n
- Dhal, J. P., Dash, T., & Hota, G. (2020). Iron oxide impregnated mesoporous MCM-41: synthesis, characterization and adsorption studies. *Journal of Porous Materials*, 27(1), 205-216. doi:10.1007/s10934-019-00803-0

- Dobrzynski, P., Fabbri, D., Torri, C., Kasperczyk, J., Kaczmarczyk, B., & Pastusiak, M. (2009). A novel hydroxy functionalized polyester obtained by ring opening copolymerization of L-lactide with a pyrolysis product of cellulose. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 47(1), 247-257. doi:10.1002/pola.23149
- Durak, H. (2016). Pyrolysis of *Xanthium strumarium* in a fixed bed reactor: Effects of boron catalysts and pyrolysis parameters on product yields and character. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 38(10), 1400-1409. doi:10.1080/15567036.2014.947446
- Genel, S. (2022). *Biyokütleinin piroliz ve hidrotermal yöntemle farklı katalizör sistemleri kullanılarak sıvılaştırılması, elde edilen ürünlerin karakterizasyonu.* (Doktora tezi), Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van, Türkiye.
- Gedikli, Ü. (2017). *Metal destekli/desteksiz mcm-41 katalizörlerinin sentezi ve karakterizasyonu.* (Doktora tezi), Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, Türkiye.
- Iliopoulou, E. F., Antonakou, E. V., Karakoulia, S. A., Vasalos, I. A., Lappas, A. A., & Triantafyllidis, K. S. (2007). Catalytic conversion of biomass pyrolysis products by mesoporous materials: Effect of steam stability and acidity of Al-MCM-41 catalysts. *Chemical Engineering Journal*, 134(1), 51-57. doi:10.1016/j.ccej.2007.03.066
- Islam, M. N., Islam, M. N., & Beg, M. R. A. (2004). The fuel properties of pyrolysis liquid derived from urban solid wastes in Bangladesh. *Bioresource Technology*, 92(2), 181-186. doi:10.1016/j.biortech.2003.08.009
- Kawale, H. D., & Kishore, N. (2021). Comprehensive study on thermochemical putrefaction of *Delonix Regia* in non-catalytic, catalytic and hydro-catalytic pyrolysis atmospheres. *Renewable Energy*, 173, 223-236. doi:10.1016/j.renene.2021.03.139
- Kıncay, O., Utlu, Z., Ağustos, H., Akbulut, U., & Açıkgöz, Ö. (2009). Combining trend of renewable energy sources. *Sigma*, 27, 60-82.
- Li, A. M., Li, X. D., Li, S. Q., Ren, Y., Chi, Y., Yan, J. H., & Cen, K. F. (1999). Pyrolysis of solid waste in a rotary kiln: influence of final pyrolysis temperature on the pyrolysis products. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 50(2), 149-162. doi:10.1016/S0165-2370(99)00025-X
- Ozbay, N., Yargic, A. S., Yarbay Sahin, R. Z., & Yaman, E. (2019). Valorization of banana peel waste via in-situ catalytic pyrolysis using Al-Modified SBA-15. *Renewable Energy*, 140, 633-646. doi:10.1016/j.renene.2019.03.071
- Park, H. J., Heo, H. S., Jeon, J.-K., Kim, J., Ryoo, R., Jeong, K.-E., & Park, Y.-K. (2010). Highly valuable chemicals production from catalytic upgrading of radiata pine sawdust-derived pyrolytic vapors over mesoporous MFI zeolites. *Applied Catalysis B: Environmental*, 95(3), 365-373. doi:10.1016/j.apcatb.2010.01.015
- Park, Y.-K., Jun, B. R., Park, S. H., Jeon, J.-K., Lee, S. H., Kim, S.-S., & Jeong, K.-E. (2014). Catalytic conversion of cellulose over mesoporous Y zeolite. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 14(7), 5120-5123. doi:10.1166/jnn.2014.8406
- Ratnasari, D. K., Yang, W., Jönsson, P. G. (2020). Catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass: The influence of the catalyst regeneration sequence on the composition of upgraded pyrolysis oils over a H-ZSM-5/Al-MCM-41 catalyst mixture. *ACS omega*, 5(45), 28992-29001. doi:10.1021/acsomega.0c03272
- Torri, C., Lesci, I. G., & Fabbri, D. (2009). Analytical study on the pyrolytic behaviour of cellulose in the presence of MCM-41 mesoporous materials. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 85(1), 192-196. doi:10.1016/j.jaap.2008.11.024
- Williams, P. T., & Horne, P. A. (1995). The influence of catalyst type on the composition of upgraded biomass pyrolysis oils. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 31, 39-61. doi:10.1016/0165-2370(94)00847-T
- Xue, J., Zhuo, J., Liu, M., Chi, Y., Zhang, D., & Yao, Q. (2017). Synergetic effect of Co-pyrolysis of cellulose and polypropylene over an all-silica mesoporous catalyst MCM-41 using thermogravimetry–fourier transform infrared spectroscopy and pyrolysis–gas chromatography–mass spectrometry. *Energy & Fuels*, 31(9), 9576-9584. doi:10.1021/acs.energyfuels.7b01651
- Yu, F., Ji, D., Nie, Y., Luo, Y., Huang, C., & Ji, J. (2012). Study on the pyrolysis of cellulose for bio-oil with mesoporous molecular sieve catalysts. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 168(1), 174-182. doi:10.1007/s12010-011-9398-5