T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

GLİSEROLÜN HETEROJEN KATALİTİK DEHİDRASYON İLE DEĞERLENDİRİLMESİ

Büşra KAYA

DANIŞMAN
Prof. Dr. İsmail BOZ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Proses ve Reaktör Tasarımı Programı

Mart, 2023

TEZ KABUL VE ONAYI

Büşra KAYA tarafından, **Prof. Dr. İsmail BOZ** danışmanlığında hazırlanan **''GLİSEROLÜN HETEROJEN KATALİTİK DEHİDRASYON İLE DEĞERLENDİRİLMESİ "** başlıklı bu çalışma, jürimiz tarafından **21/03/2023** tarihinde yapılan sınav sonucunda **oy birliği** ile başarılı bulunarak **Doktora Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

		İmza	**Sonuç**
DANIŞMAN	Prof. Dr. İsmail BOZ İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı		☒ Kabul ☐ Ret
ÜYE	Prof. Dr. Sevil YÜCEL Yıldız Teknik Üniversitesi Biyomühendislik Anabilim Dalı		☒ Kabul ☐ Ret
ÜYE	Doç. Dr. Mehtap ŞAFAK BOROĞLU İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı		☒ Kabul ☐ Ret
ÜYE	Doç. Dr. Özge KERKEZ KUYUMCU Marmara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı		☒ Kabul ☐ Ret
ÜYE	Doç. Dr. Alper SARIOĞLAN İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı		☒ Kabul ☐ Ret

BEYAN

Bu tez çalışmasının kendi çalışmam olduğunu, tezin planlanmasından yazımına kadar bütün aşamalarda etik dışı davranışımın olmadığını, bu tezdeki bütün bilgileri akademik ve bilimsel etik kuralları içinde elde ettiğimi, bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara kaynak gösterdiğimi ve bu kaynakları da kaynaklar listesine aldığımı, yine bu tezin çalışılması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını ve her türlü hukuki sorumluluğu aldığımı kabul ederim.

Büşra KAYA

Eğitim olanakları engellenen ve şiddet mağduru kadın ve çocuklara ithaf ediyorum…

BÜTÇE DESTEKLERİ

GLİSEROLÜN HETEROJEN KATALİTİK DEHİDRASYON İLE DEĞERLENDİRİLMESİ

Bu tez çalışması, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'nun (TÜBİTAK) 119M433 ve 118C143 numaralı projeler ile desteklenmiştir.

TEŞEKKÜR

Doktora öğrenimim sırasında ve tez çalışmalarım boyunca gösterdiği her türlü destek ve maddi manevi yardımlarında dolayı Prof. Dr. İsmail BOZ'a en içten dileklerimle teşekkür ederim. Değerli hocam Doç. Dr. Mehtap ŞAFAK BOROĞLU'ya tüm yardımları ve destekleri için çok teşekkür ederim.

Yıldız Teknik Üniversitesi Biyomühendislik Bölümü öğretim üyelerinden Prof. Dr. Sevil Yücel'e ve araştırma ekibine sağladıkları teknik imkanlardan ve faydalı bilgilerinden dolayı en içten dileklerimle teşekkür ederim. Ayrıca proje kapsamında destek veren HAYAT KİMYA'ya da teşekkür ederim.

Tez çalışmam boyunca yardımlarını esirgemeyen değerli proje arkadaşlarım, Aynur GÜNBAY'a, Yaşar ZENGİN'e, Elaf ABDELİLLAH, MOHAMMED FATİH HAMID'e ve Samah DAFALLAH'a çok teşekkür ederim

Ayrıca tez çalışmam boyunca yardımlarını ve desteklerini esirgemeyen değerli arkadaşlarım Alaattin USLU'ya, Gözde TİRKAYİ'ye, Ali AKPELVAN'a, Merve DOĞAN ÖZCAN'a, Orhan ÖZCAN, Ayça MÜFTÜLER'e, Yeşim CENGİZ'e, Oğuz YÜCEL'e ve Eren YILDIRIM'a, çok teşekkür ederim.

Maddi ve manevi her türlü desteği hiçbir zaman esirgemeyen sevgili ailem Muzaffer KAYA, Halime KAYA, Esra KAYA'ya ve Sevinç AKSU'ya çok teşekkür ederim ama en çok da en son nefesine kadar eğitimim için uğraşan babama sonsuz teşekkürler.

Mart 2023 Büşra KAYA

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

TEZ KABUL VE ONAYI ..... **ii**
BEYAN ..... **iii**
BÜTÇE DESTEKLERİ ..... **v**
TEŞEKKÜR ..... **vi**
İÇİNDEKİLER ..... **vii**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **x**
TABLO LİSTESİ ..... **xiv**
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ ..... **xv**
ÖZET ..... **xvii**
ABSTRACT ..... **xviii**
1. GİRİŞ **1**
1.1. Arka plan ve sorun tanımlama 1
1.2. Amaçlar 1
2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE **3**
2.1. GLİSEROL 3
2.2. AKROLEİN 6
2.3. GLİSEROLDEN AKROLEİN SENTEZİ İÇİN KULLANILAN KATALİZÖRLER 8
2.3.1. Zeolit Katalizörlerinin Literatür Özeti 9
2.3.2. Heteropoli Asit Katalizörlerinin Literatür Özeti 13
2.3.3. Metal Oksit Katalizörlerinin Literatür Özeti 18
2.3.4. Katalizör Deaktivasyonu 23
3. YÖNTEM **28**
3.1. KIT-6 DESTEK MALZEMESİ TEMELLİ KATALİZÖRLERİN SENTEZİ 28
3.1.1. Non Hidrolitik Sol Gel (NHSG) Metodu ile KIT-6 Destekli Katalizör Sentezi 28
3.1.2. Hidrolitik Sol Gel Metodu (HSG) ile KIT-6 Destekli Katalizör Sentezi 29
3.1.3. HSG Metodu ile Farklı Gözenek Çaplarına Sahip KIT-6 Destekli Katalizör Sentezi 29

3.2. SERT ŞABLON YÖNTEMİ İLE MEZOGÖZENEKLİ KATALİZÖRLERİNİN SENTEZİ 30
3.2.1. Sert Şablon Yöntemi ile Mezogözenekli WO_3 ve WO_3-Nb_2O_5 Katalizörlerinin Sentezi 30
3.2.2. Yığın Hal WO_3 Katalizörünün Sentezi 30
3.3. YÜZEY AKTİF MALZEME ile MEZOGÖZENEKLİ Nb_2O_5 ve Nb_2O_5-PO_4 KATALİZÖRLERİNİN SENTEZİ 31
3.3.1. Mezogözenekli Nb_2O_5 ve Solvotermal İşlem Süresinin Değişimi ile Nb_2O_5-PO_4 Katalizörlerinin Sentezi 31
3.3.2. Yüzey Aktif Malzeme Konsantrasyon Değişimi ile Nb_2O_5-PO_4 Katalizörlerinin Sentezi 31
3.4. KATALİZÖR KARAKTERİZASYON TEKNİKLERİ 32
3.5. KATALİTİK REAKSİYON SİSTEMİ 33
4. BULGULAR 35
4.1. KIT-6 DESTEK MALZEMESİ TEMELLİ KATALİZÖRLERİN SONUÇLARI 35
4.1.1. Sentezlenen KIT-6 Destek Malzemelerinin XRD Sonuçları ve FTIR Sonuçları 35
4.1.2. Non Hidrolitik Sol Gel (NHSG) Metodu ile KIT-6 Destekli Katalizörlerin Karakterizasyon ve Reaksiyon Sonuçları 36
4.1.3. Hidrolitik Sol Gel Metodu (HSG) ile KIT-6 Destekli Katalizörlerin Karakterizasyon ve Reaksiyon Sonuçları 51
4.1.4. HSG Metodu ile Farklı Gözenek Çaplarına Sahip KIT-6 Destekli Katalizörlerin Karakterizasyon ve Reaksiyon Sonuçları 63
4.2. MEZOGÖZENEKLİ WO_3 (m-WO_3) ve m-WNb KATALİZÖRLERİN KARAKTERİZASYON VE REAKSİYON SONUÇLARI 69
4.2.1. m-WO_3 ve m-WNb Katalizörlerinin XRD Sonuçları 69
4.2.2. m-WO_3 ve m-WNb Katalizörlerinin BET Sonuçları 70
4.2.3. m-WO_3 ve m-WNb Katalizörlerinin Piridin FTIR ve NH_3-TPD Sonuçları 72
4.2.4. m-WO_3 ve m-WNb Katalizörlerinin Raman Sonuçları 73
4.2.5. m-WO_3 ve m-WNb(1:0,01) Katalizörlerinin SEM Sonuçları 74
4.2.6. m-WO_3 ve m-WNb Katalizörlerinin Reaksiyon Sonuçları 75
4.3. YÜZEY AKTİF MALZEME İLE MEZOGÖZENEKLİ Nb_2O_5 VE Nb_2O_5-PO_4 KATALİZÖRLERİNİN SENTEZİ 82
4.3.1. Mezogözenekli Nb_2O_5 ve Nb_2O_5-PO_4 Katalizörlerinin XRD Sonuçları 82
4.3.2. Mezogözenekli Nb_2O_5 ve Nb_2O_5-PO_4 Katalizörlerinin BET Sonuçları 83
4.3.3. Mezogözenekli Nb_2O_5 ve Nb_2O_5-PO_4 Katalizörlerinin NH_3-TPD ve Piridin FTIR Sonuçları 86
4.3.4. Mezogözenekli Nb_2O_5 ve Nb_2O_5-PO_4 Katalizörlerinin Reaksiyon Sonuçları 88

5. TARTIŞMA **94**
6. SONUÇ VE ÖNERİLER **102**
KAYNAKLAR **103**
İNTİHAL RAPORU İLK SAYFASI **110**
ETİK KURUL İZİN YAZISI **111**
KURUM İZNİ YAZILARI **112**
ÖZGEÇMİŞ **113**

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: Transesterifikasyon reaksiyonu [1]. 3

Şekil 2.2: Gliserol üretim miktarları ve fiyat durum değişimi[2]. 4

Şekil 2.3: Gliserolün Katma Değerli Moleküllere Dönüştürme Yolları[4] 6

Şekil 2.4: Akroleinin kullanım alanları. 7

Şekil 2.5: Propenin selektif oksidasyon reaksiyonu ile akrolein eldesi. 7

Şekil 2.6: Bronsted asit bölgeleri (a) ve Lewis asit bölgeleri (b) üzerindeki Gliserol dehidrasyonunun reaksiyon mekanizması [5]. 8

Şekil 2.7: ZSM-5, H-Y, H-BEA zeolit türleri[6]. 9

Şekil 2.8: Keggin yapısındaki heteropoli asit[12]. 13

Şekil 2.9: Bir katalizörün iç yüzeyinde (A) poliglikollerin ve bir katalizörün dış yüzeyinde (B) poliaromatiklerin oluşumu sırasında katalitik gliserol dehidrasyonu [34] 24

Şekil 3.1: Reaksiyon Sistemi 34

Şekil 4.1: KIT-6 destek malzemesinin düşük açılı XRD sonucu 35

Şekil 4.2: Kurutma ve kalsinasyon sonrası saf KIT-6 yapısına ait FTIR spektrumları. 36

Şekil 4.3: NHSG yöntemi ile sentezlenen katalizörlerin XR difraktogramları a:KIT-6, b:%5W-KIT6, c:%15W-KIT6, d:%25W-KIT6, e:%35W-KIT6. 37

Şekil 4.4: NHSG yöntemi ile sentezlenen katalizörlerin XR difraktogramları a:%15W-KIT-6, b:%15W-%5Nb-KIT-6, c:%15W-%5Zr-KIT-6. 37

Şekil 4.5: KIT-6 destekli NHSG metodu ile sentezlenen katalizörlere ait izoterm eğrileri ve gözenek dağılım grafikleri. 38

Şekil 4.6: NHSG katalizörlerin A: piridin FTIR , B:NH_3-TPD grafikleri. 40

Şekil 4.7: NHSG metoduna göre sentezlenen katalizörlerin FTIR spektrumları: A:%15W-KIT-6, B:%15W-5Zr-KIT-6, C:%15W-5Nb-KIT-6. 41

Şekil 4.8: Genel tarama, W ve O'e bağlı XPS Sonuçları 25%W-KIT-6 (NHSG metot, reaksiyon öncesi). 42

Şekil 4.9: NHSG yöntemi ile sentezlenen katalizörlerin Raman sonuçları A: a:%5W-KIT-6, b:%15W-KIT-6, c:%25W-KIT-6, d:%35W-KIT-6, B: a:%15W-KIT-6, b:%15W-%5Nb-KIT-6. 44

Şekil 4.10: KIT-6 destek malzemesinin emdirme öncesi (üst) ve NHSG metodu ile emdirilme sonrası (alt). 45

Şekil 4.11: NHSG metodu ile sentezlenen katalizörlerin reaksiyon sonuçları A: 5, 15, 25, %35W-KIT-6(NHSG) katalizörleri için, B: %15W-KIT-6, %15W-%5Zr-KIT-6, %15W-%5Nb-KIT-6 katalizörü 46

Şekil 4.12: NHSG katalizörleri için orta asit kuvveti, B/(B+L) oranı ve akrolein verimi arasındaki ilişki grafiği. 47

Şekil 4.13: Orta asit gücüμmol /m^2, dönüşüm ve akrolein verimi arasındaki ilişki grafiği. 48

Şekil 4.14: Ortalama gözenek boyutu ve akrolein verimi arasındaki ilişki grafiği. 49

Şekil 4.15: Kullanılan katalizörler için TGA eğrileri, (a) %5W-KIT-6,z (b) %15W-KIT-6, (c) %25W-KIT-6, (d) %35W-KIT-6 (üst), Kok miktarı (% ağırlık), toplam asitlik (μmol/g), gözenek boyutu (nm) vb. arasındaki ilişki grafiği (alt). 50

Şekil 4.16: HSG yöntemi ile sentezlenen katalizörlerin XR difraktogramları a:%5W-KIT6, b:%15W-KIT6, c:%25W-KIT6, d:%35W-KIT6. 51

Şekil 4.17: HSG yöntemi ile sentezlenen katalizörlerin XR difraktogramları a:%15W-KIT-6, b:%15W-%5Nb-KIT-6, c:%15W-%5Zr-KIT-6. 52

Şekil 4.18: HSG katalizörlerinin izoterm eğrileri ve gözenek boyut dağılım grafikleri. 53

Şekil 4.19: HSG katalizörlerin A: piridin FTIR ve B: NH_3-TPD grafikleri. 55

Şekil 4.20: HSG metoduna göre sentezlenen katalizörlerin FTIR spektrumları: A:%15W-KIT-6, B:%15W-5Zr-KIT-6, C:%15W-5Nb-KIT-6. 56

Şekil 4.21: Genel tarama, W ve O'e bağlı XPS Sonuçları A: 25%W-KIT-6 (HSG metot, reaksiyon öncesi), B: 25%W-KIT-6 (HSG metot, reaksiyon sonrası). 57

Şekil 4.22 :HSG yöntemi ile sentezlenen katalizörlerin Raman sonuçları A: a:%5W-KIT-6, b:%15W-KIT-6, c:%25W-KIT-6, d:%35W-KIT-6, B: a:%15W-KIT-6, b:%15W-%5Nb-KIT-6. 59

Şekil 4.23: Emdirme öncesi KIT-6 destek malzemesi(üstte), HSG metot (aşağıda) SEM görüntüleri. 60

Şekil 4.24: HSG metodu ile sentezlenen katalizörlerin reaksiyon sonuçları A: 5, 15, 25, %35W-KIT-6 katalizörleri için, B: %15W-KIT-6, %15W-%5Zr-KIT-6, %15W-%5Nb-KIT-6. 61

Şekil 4.25: HSG katalizörleri için orta asit kuvveti, B/(B+L) oranı ve akrolein verimi arasındaki ilişki grafiği. 62

Şekil 4.26: %25W-KIT-6(HSG) katalizörünün farklı reaksiyon sıcaklığına göre reaksiyon sonuçları. 63

Şekil 4.27: Farklı yaşlandırma sıcaklıkları ile sentezlenen KIT-6 destek malzemelerine ait XRD difraktogramları..... 64

Şekil 4.28: Farklı yaşlandırma sıcaklıkları ile sentezlenen %25W-KIT-6 destek malzemelerine ait XR difraktogramları. 64

Şekil 4.29: Farklı yaşlandırma sıcaklıkları ile sentezlenen KIT-6 destek malzemelerine ait izoterm eğrileri ve ortalama gözenek boyutu dağılımları 65

Şekil 4.30: Farklı yaşlandırma sıcaklıkları ile sentezlenen KIT-6 destek malzemelerinin %25W emdirme sonrası ait izoterm eğrisi (A) ve ortalama gözenek boyutu dağılımları. 66

Şekil 4.31: Farklı gözenek çaplarına sahip %25W-KIT-6'ların NH_3-TPD sonuçları..... 67

Şekil 4.32: Çeşitli gözenek çaplarına (□ ≡ 4,4 nm), (△≡ 5,3 nm), (▷≡ 7,9 nm) sahip 25wt%W-KIT-6 katalizörleri üzerinde gliserol dönüşümündeki (kapalı sembol) ve akrolein verimlerindeki (açık sembol) değişiklikler (◇≡ 8,4 nm). 68

Şekil. 4.33: Reaksiyon sonrası katalizörlerin TG analiz grafiği. 69

Şekil 4.34: m-WO_3 ve m-WO_3/Nb_2O_5 katalizörlerin A: düşük açılı ve B: geniş açılı XR difraktogramları. 70

Şekil 4.35: Sert şablon yöntemi ile sentezlenen katalizörlerin A: İzoterm eğrileri ve B. Gözenek boyut dağılımları. 71

Şekil 4.36: Sert şablon yöntemi ile sentezlenen katalizörlerin A: NH_3-TPD sonuçları ve B:piridin FTIR sonuçları. 73

Şekil 4.37: Sert şablon yöntemi ile sentezlenen katalizörlerin Raman sonuçları. 74

Şekil 4.38: m-WO_3 ve m-WNb(1:0,01) katalizörlerinin SEM görüntüleri**.** 75

Şekil 4.39: b-WO_3 ve m-WO_3 katalizörlerinin reaksiyon sonuç karşılaştırılması. 76

Şekil 4.40: m-WNb katalizörlerinin 12 saatlik reaksiyon sonuçları A:m-WNb(1:0), B: m-WNb(1:0,005)…….. 77

Şekil 4.41: m-WNb katalizörlerinin 12 saatlik reaksiyon sonuçları A: m-WNb(1:0,01), B: m-WNb(1:0,02). 78

Şekil 4.42: m-WNb katalizörlerinin akrolein veriminin asitlik türü(A) ve miktarı ile değişimi(B). 79

Şekil 4.43: m-WNb(1:0,01) katalizörünün farklı akış hızlarında reaksiyon sonuçları. 80

Şekil 4.44: m-WNb(1:0,01) katalizörünün farklı reaksiyon sıcaklıklarında reaksiyon sonuçları. 81

Şekil 4.45: m-WNb(1:0,01) katalizörünün 40 saatlik reaksiyon sonuçları. 81

Şekil 4.46: m-Nb_2O_5 ve m-Nb_2O_5-PO_4 katalizörlerin XRD sonuçları. 82

Şekil 4.47: Farklı P123 konsantrasyonuna sahip m-Nb_2O_5-PO_4 katalizörlerin XRD sonuçları. 83

Şekil 4.48: m-Nb_2O_5 ve m-Nb_2O_5-PO_4 katalizörlerinin izoterm eğrileri ve gözenek boyut dağılım grafiği. 84

Şekil 4.49 : Farklı P123 konsantrasyonuna sahip m-Nb_2O_5-PO_4 katalizörlerin izoterm eğrileri ve gözenek boyut dağılım grafiği. 86

Şekil 4.50 : m-Nb_2O_5-6saat ve m-Nb_2O_5-PO_4-6saat katalizörlerinin piridin sonuçları. 87

Şekil 4.51 : Katalizörlerin reaksiyon sonuçları A: m-Nb_2O_5-6sa, B: m-Nb_2O_5-PO_4-6sa. 90

Şekil 4.52: Katalizörlerin reaksiyon sonuçları A: m-Nb_2O_5-PO_4-12sa, B: m-Nb_2O_5-PO_4-24sa. 91

Şekil 4.53: Farklı P123 konsantrasyonuna sahip katalizörlerin reaksiyon sonuçları A: m-Nb_2O_5-PO_4-(0,01M P123), B: m-Nb_2O_5-PO_4-(0,005M P123), C: m-Nb_2O_5-PO_4-(0,002M P123). 92

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1: Zeolit katalizörlerin literatür özeti.....12

Tablo 2.2: Heteropoli asit literatür çalışmalarının özet tablosu.....17

Tablo 2.3: Metal oksit katalizörlerinin özet tablosu… 22

Tablo 2.4: Deaktivasyon türler ve nedenleri.....23

Tablo 2.5: Gliserol Dehidrasyonu Sırasında Çeşitli Katalizörlere Göre Su ve Kok İçeriği Arasındaki İlişki. 26

Tablo 2.6: Çeşitli katalizörler üzerindeki reaksiyon sıcaklığının kok üzerindeki etkisi. 26

Tablo 4.1: NHSG metodu ile sentezlenen katalizörlerin BET sonuçları.....39

Tablo 4.2: NHSG metodu ile sentezlenen katalizörlerin (B/(B+L)) oranları ve NH_3-TPD değerleri.....41

Tablo 4.3: HSG Metodu ile Sentezlenen Katalizörlerin BET Sonuçları.....53

Tablo 4.4: HSG metodu ile sentezlenen katalizörlerin yüzey asitlik oranları ve NH_3-TPD sonuçları. 54

Tablo 4.5: Saf KIT-6'ların ve %25W emdirme sonrası KIT-6'ların yüzey alanları, gözenek hacimleri ve gözenek boyutları.....66

Tablo 4.6: Sentezlenen farklı gözenek çaplarına sahip %25W-KIT-6'ların NH_3-TPD ve piridin sonuçları.....67

Tablo 4.7: m-Nb_2O_5 ve m-Nb_2O_5-PO_4 katalizörlerinin yüzey alanları, gözenek hacimleri ve gözenek boyutları. 85

Tablo 4.8: Farklı P123 konsantrasyonuna sahip m-Nb_2O_5-PO_4 katalizörlerin yüzey alanları, gözenek hacimleri ve gözenek boyutları. 85

Tablo 4.9: Mesogözenek gözenekli Nb_2O_5 ve Nb_2O_5-PO_4 katalizörlerinin NH_3-TPD ve piridin FTIR sonuçları 88

Tablo 4.10: Farklı P123 konsantrasyonuna sahip m-Nb_2O_5-PO_4 katalizörlerin NH_3-TPD ve piridin FTIR sonuçları. 88

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
Al	: Alüminyum
Al_2O_3	: Alüminyum oksit
A°	: Angstrom
BEA	: Beta Zeolit
BiMoOx	: Bizmut molibden oksit
Cs	: Sezyum
HPMo	: $H_3PMo_{12}O_4$
HPW	: $H_3PW_{12}O_{40}$
HSiW	: $H_4SiW_{12}O_{40}$
H-Y	: Hidrojenlenmiş Y Zeolit
H-ZSM-5	: Hidrojenlenmiş Zeolit
La	: Lantanyum
Na	: Sodyum
Nb	: Niyobyum
Nb_2O_5	: Niyobyum pentaoksit
Nb_2O_5 nH_2O	: Niobik asit
P123	: PEO-PPO-PEO.
PEG	: Polietilenglikol
PO_4	: Fosfat
Rb	: Rubidyum
SAPO	: Silikoalüminofosfat
Si	: Silika
SiO_2	: Silisyum dioksit
TiO_2	: Titanyum dioksit
UO_2	: Uranyum dioksit
W	: Tungsten
WO_3	: Tungsten oksit
Zr	: Zirkonyum
ZrO_2	: Zirkonyum dioksit

ZSM-5 : Zeolit

Kısaltmalar	**Açıklama**
(B)	: Bronsted
BET	: Taramalı Elektron Mikroskubu
EPR	: Sıvı Saatlik Akış Hızı Hidrolitik Sol Gel
FTIR	: Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektroskopisi
GHSV	**:** Gaz Saatlik Akış Hızı
HSG	: Hidrolitik Sol Gel
(L)	: Lewis
LHSV	: Sıvı Saatlik Akış Hızı Hidrolitik Sol Gel
NHSG	: Non Hidrolitik Sol Gel
SAP	: Süper Absorban Polimer
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskubu
TPD	: Sıcaklık programlı desorpsiyon
XPS	: X-Ray fotoelektron Spektroskopisi
XRD	: X Işını Kırınımı

ÖZET

DOKTORA TEZİ

GLİSEROLÜN HETEROJEN KATALİTİK DEHİDRASYON ile DEĞERLENDİRİLMESİ

Büşra KAYA

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Proses ve Reaktör Tasarımı Programı

Danışman: Prof. Dr. İsmail BOZ

Niyobyum ve fosfat ile desteklenen heterojen asidik katalizörler üzerinden gliserolden değerli kimyasalların, özellikle akroleinin sentezi, sabit yataklı reaktörlerde sıkça araştırılmıştır. Gliserolün dehidrasyonu için WO_3-KIT-6 (NHSG yöntemi ve HSG yöntemi), m-WNb (sert şablon yöntemi) ve m-Nb_2O_5-PO_4'ün (yumuşak şablon yöntemi) katalitik performansı değerlendirilmiştir. Çalışma koşullarımızın bir sonucu olarak, tüm katalizörlerde, her zaman reaksiyonun ana ürünü olarak akrolein elde edilmiştir. Katalizörler, gliserolün aerobik dönüşümü sırasında akrolein için yüksek katalitik aktiviteler ve seçimlilikler sergilemiş ve katalizör bileşimi üzerinde %40 ila %91 arasında akrolein verimi elde edilmiştir. En iyi akrolein seçimliliği, daha yüksek oranda ((Bronsted asit bölgesi)/(Bronsted asit bölgesi+Lewis asit bölgesi)) oranı, daha yüksek oranda orta asit kuvveti ve mezogözeneklilik sunan katalizörlerde elde edilmiştir. Katalizörlerin asit özellikleri, tungsten, niyobyum ve fosfat türleri ile ilişkili olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, farklı gözenek boyutlu KIT-6 desteklerinin akrolein seçiciliği ve koklaşma üzerindeki etkileride araştırılmıştır. Katalizörlerin asidik özelliklerinin katalitik performanslarının yanı sıra çeşitli reaksiyon sıcaklıklarının ve çeşitli sıvı saatlik uzay hızının gliserol dehidrasyonu sırasında katalitik işlevsellikler üzerindeki etkisi tespit edilmiştir. Katalizörlerin yapısal ve dokusal özellikleri, amonyaklı sıcaklık programlı desorpsiyon (NH_3-TPD), Fourier dönüşümleri kızılötesi spektroskopisi (FTIR), adsorbe edilmiş piridin FTIR'ı, N_2 adsorpsiyonu (BET), Raman spektroskopisi, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Termogravimetrik analiz (TGA),X ışını kırınımı (XRD) ve X ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ile belirlenmiştir.

Mart 2023 , 132 sayfa.

Anahtar kelimeler: Akrolein, Bronsted asitliği, Gliserol, Mezopor, NH_3-TPD

ABSTRACT

Ph.D. THESIS

EVALUATION OF GLYCEROL VIA HETEROGENEOUS CATALYTIC DEHYDRATION

Busra KAYA

Istanbul University-Cerrahpaşa

Institute of Graduate Studies

Department of Chemical Engineering

Process and Reactor Design

Supervisor : Ismail BOZ

The synthesis of valuable chemicals, particularly acrolein, from glycerol over heterogeneous acidic catalysts, promoted with niobium and phosphate, has been investigated in fixed-bed reactors. We have evaluated the catalytic performance of WO_3-KIT-6 (NHSG method and HSG method), m-WNb (hard template method), and m-Nb_2O_5-PO_4 (soft template method) for the dehydration of glycerol. As a result of our operating conditions, all the catalysts were active and selective in the transformation of glycerol to acrolein, which was always the main product of the reaction. The catalysts exhibit high catalytic activities and selectivity for acrolein during the aerobic transformation of glycerol, with yields of acrolein between 40 and 91% on the catalyst composition. The high selectivity to acrolein was achieved on catalysts that presented a higher proportion of ((Bronsted acid sites)/ (Bronsted acid sites+ Lewis acid sites)) ratio, a higher proportion of medium acid strength, and mesoporosity. The acid properties of the catalysts were related to the superficial species of tungsten, niobium and phosphate. In addition, different pore-size KIT-6 supports were investigated for their effect on acrolein selectivity and coke content. As well as the catalytic performance of the acidic properties of the catalysts, the effect of various reaction temperatures and liquid hourly space rates on the catalytic functionalities during glycerol dehydration was determined. The structural and textural characteristics of catalysts were determined by Temperature Programmed Desorption (NH_3-TPD), Fourier transforms infrared spectroscopy (FTIR), FTIR of adsorbed pyridine, N_2 adsorption (BET), Raman spectroscopy, Scanning Electron Microscopy (SEM), Thermogravimetric analysis(TGA), X-ray diffraction (XRD), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS).

March 2023, 132 pages.

Keywords: Acrolein, Bronsted acidity, Glycerol, Mesoporosity, NH_3-TPD

1. GİRİŞ

1.1. Arka plan ve sorun tanımlama

Fosil yakıtların sınırlı rezervleri ve sera gazları ile ilgili endişeler, akademik ve endüstriyel araştırmacıları biyodizel, biyoetanol vb. gibi sürdürülebilir kimyasalların araştırılmasını zorunlu kılmıştır. Özellikle biyodizel üretimi ile paralel olarak artan gliserol üretimi, araştırmacıları bu faydalı yan malzemenin değerli kimyasallara dönüştürülmesi konusunda teşvik etmektedir. Gliserolün farklı reaksiyonlar ile farklı değerli ara ürünlere dönüşebilmektedir. Özellikle akrilik sanayinin temeli olan akrolein üretimi en başta gelmektedir. Dünya pazarında akroleinin mevcut ticari süreci çok borulu sabit yataklı reaktörlerde propilenin Bi/Mo karışık oksit katalizörleri üzerinde tek aşamalı oksidasyonunu ile gerçekleşmektedir. Bu süreçte, yüksek akrolein seçiciliği sağlamak ve daha uzun katalizör ömrünü korumak için borular arasında bir soğutma sıvısı dolaştırılır. Akroleinin çoğu, ikinci sabit yatak reaktöründe akrilik aside oksitlenmektedir. Fakat günümüzde, çevresel kaygılar, dalgalı ve artan propilen fiyatları nedeniyle propilenin biyo-hammadde ile değiştirilmesi endüstri için bir öncelik olmuştur. Yüksek akrolein verimleri elde edilebilirse ve gliserolün propilene göre fiyatı düşük kalması ile gliserolün akroleine dehidre edilmesi propilen oksidasyonuna bir alternatif oluşturabilecektir. Ülkemiz şartlarında ise propan kaynaklarına sahip olmaması fakat büyüyen akrilik pazarının talebini karşılaması için yerli ve milli ham madde ile akrolein üretimi yapması zorunlu hale gelmiştir.

1.2. Amaçlar

Bu çalışmanın amacı biyodizel üretimin yan ürünü olan gliserolün asit katalizör varlığında buhar fazı reaksiyonu ile değerli kimyasal ürünlere dönüştürülmesidir. Gliserolden akrolein sentezi için asidik heterojen katalizör ile dehidrasyon reaksiyonu ile gerçekleştirilecektir. Bu amaç doğrultusunda iyi seçicilik, iyi dönüşüm ve iyi kararlılığa sahip olan heterojen katalizörlerin geliştirilmesi, bu katalizörlerin farklı deney koşulları (sıcaklık, % gliserol çözeltisi vb.) altında reaksiyonlarının gerçekleştirilmesi ve yanı sıra reaksiyon yolunun, yan ürünlerin ve katalizörlerin özellikleri ile bunların özellikle akrolein oluşumu üzerindeki

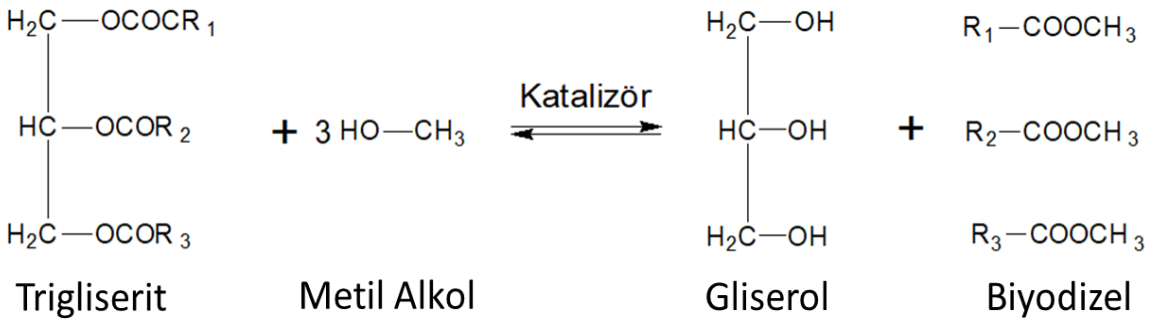
performansları arasındaki ilişkilerin araştırılması bu çalışmanın kapsamını oluşturmaktadır. Teze has hedefler aşağıda sıralanmıştır.

1. Farklı sentez metotları (NHSG ve HSG) ile sentezlenen farklı %W-KIT-6 katalizörlerin akrolein verimi ve kararlılık üzerine etkisi
2. Nb ve Zr promotörlerinin akrolein verimi ve kararlılık üzerine etkisi
3. Farklı gözenek çaplarına sahip KIT-6 destek malzemesinin akrolein verimi ve kararlılık üzerine etkisi
4. Mezogözenekli W temelli katalizörlerinin sentezlenmesi ve farklı %'lerde Nb promotörlerinin akrolein verimi ve kararlılık üzerine etkisi
5. Mezogözenekli Nb_2O_5-PO_4 katalizörlerinin farklı solvotermal işlem sürelerinin akrolein verimi ve kararlılık üzerine etkisi
6. Farklı P123 konsantrasyonlarına sahip mesogözenekli Nb_2O_5-PO_4 katalizörlerinin sentezlenmesi ve akrolein verimi ile kararlılık üzerine etkisinin incelenmiştir.

2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE

2.1. GLİSEROL

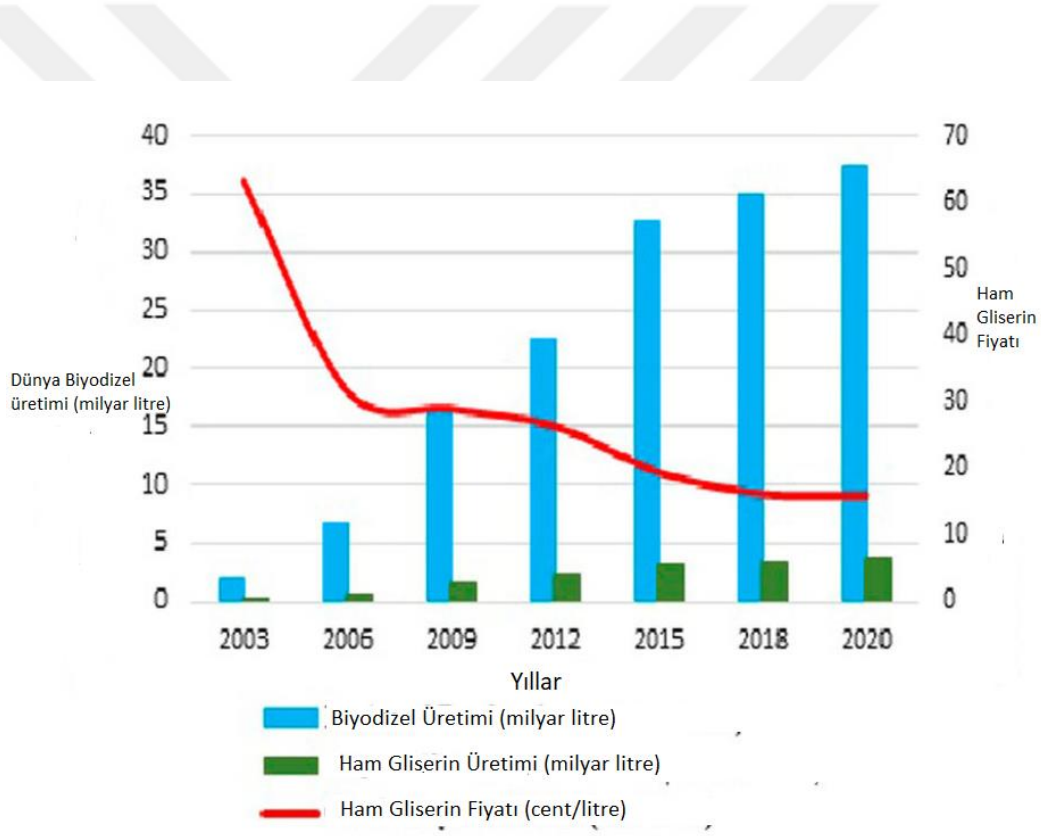
Fosil yakıt kaynaklı kimyasal üretiminin sürdürülemez oluşu ve getirdiği çevresel zorluklar, son yıllarda bilim insanlarını yenilenebilir hammadde kaynaklarına geçiş için tetiklemiştir. Bu nedenle biyo yakıtlar zorlukların ele alınmasına yardımcı olabilecek temel perspektif alternatifleri olarak kabul edilmektedir. Biyodizel, bitkisel, hayvansal ya da atık yağların sodyum veya potasyum hidroksit katalizörü varlığında transesterifikasyon reaksiyonu sonucu üretilmektedir. Bu reaksiyon sonucunda yan ürün olarak kütlece %10 gliserol sentezlenmektedir[1]. Şekil 2.1'de transesterifikasyon reaksiyonu gösterilmiştir.



Şekil 2.1: Transesterifikasyon reaksiyonu [1].

Biyodizel üretimi dünyanın birçok bölgesinde yükseliş göstermektedir. 2000 yılına gelindiğinde, toplam küresel biyodizel üretimi 0,8 milyar galon iken, sürekli artışla ile 2005 ve 2010'da sırasıyla 4 ve 16 milyar galona yükselmiş ve 2050'ye kadar da artması öngörülmektedir. Örneğin, son istatistiklere göre, Amerika Birleşik Devletleri'ndeki biyodizel üretimi 2003'te 20 milyon galon iken 2008'de 700 milyon galona yükselmiştir. 2011 yılında ise üretim 1,1 milyar galona ve daha sonra 2013'te 1,8 milyar galona ulaşmıştır. Biyodizel üretimi dünya çapında artmakta ve buna bağlı olarak üretilen gliserol miktarı da artmaktadır. Buna paralel, ham gliserol pazarında üretime bağlı olarak fiyat düşüşü yaşanmaktadır. Gliserolün katma değerli

ürünlere dönüştürülebileceği bir süreç gerçekleştirmek hem biyodizel üretiminin katma değerini artıracak hem de daha sürdürülebilir hale getirecektir. Şekil 2.2'de gliserol ve biyodizel üretim miktarları ve fiyat durum değişim grafiği verilmiştir. Grafiğe bakıldığında 2012 yılında biyodizel üretimi 22,7 milyar litreye ulaşmış, 2020 yılında ise bu rakamın 36,9 milyar litreye ulaşılması beklenilmektedir. Buna bağlı olarak 2012 yılında ham gliserol fiyatı 15 cent/litre iken, 2020 yılında 9 cent/litre olması beklenmektedir. Gliserolün düşük maliyeti kimyasal olarak değerlendirilmesi için hem çevresel hem de ekonomik anlamda iyi bir alternatif olmaktadır. Türkiye bakıldığında da yıllara göre artan bir biyodizel üretimi gerçekleşmektedir. 2007 yılında 666 milyon ton biyodizel üretimi gerçekleştirilirken, 2019 yılında 140.000 milyon ton biyodizel üretilmiştir.

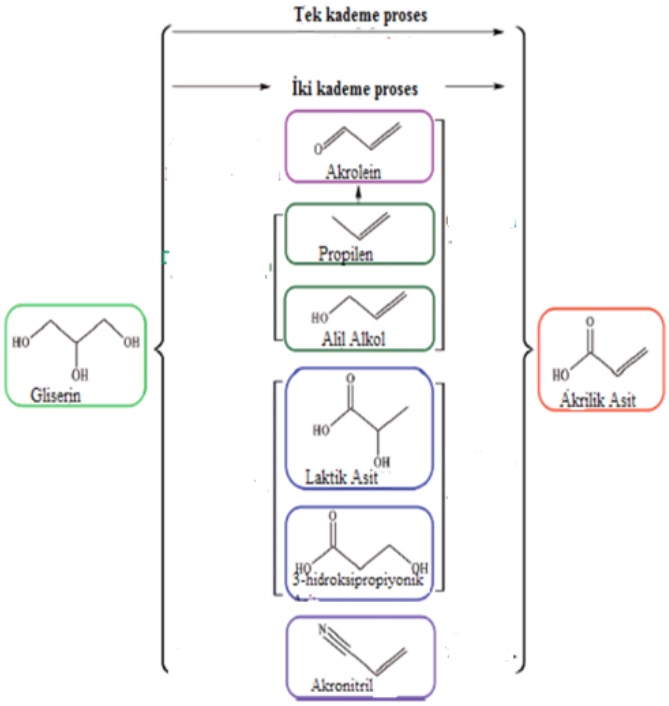


Şekil 2.2: Gliserol üretim miktarları ve fiyat durum değişimi[2].

Gliserol (1,2,3-Propan triol veya gliserol), $C_3H_8O_3$ formülüne sahip bir C-3 trioldür. Toksik olmayan, tatlı tadı olan, renksiz ve viskoz bir sıvıdır. Gliserol su ile her oranda tamamen karışabilmektedir. Saf gliserolün kaynama noktası 290°C'dir ve sulu çözeltisinin % ağırlığına

bağlı olarak kaynama noktası değişim gösterir, örneğin %20 ağırlıkça gliserol sulu çözeltisinin kaynama noktası 101°C'ye düşmektedir. Günümüzde gliserol ticari olarak birçok alanda kullanılmaktadır. Gliserol fenol solüsyonları, öksürük ilaçları ve anesteziklerde ve kulak tedavilerinde kullanılır. Ayrıca gliserol, yüksek kaynama noktası ve tadı nedeniyle gıda ve tütün endüstrisinde nemlendirici olarak kullanılır. Tütünün yanma hızı ve kuruluktan korunması %2 gliserol kullanılmasıyla sağlanır. Yağ asitli gliserollerin mono ve diesterleri de gıda endüstrisinde kullanılmaktadır. Bir patlayıcı olan nitrogliserin de gliserol bazlı bir bileşiktir. Boya üretiminde alkid reçineleri boya endüstrisinde bağlayıcı madde olarak kullanılmaktadır. Bu reçineler, ftalik asit anhidritin gliserol ile reaksiyona girmesiyle üretilir. Gliserol için ayrı ayrı toplam tüketimin ihmal edilebilir bir bölümünü oluşturan 1500'den fazla farklı uygulama da vardır. Bu sektörler dışında, sahip olduğu üç hidroksil grubu nedeniyle gliserol, hidroksi aseton, akrilik asit ve akrolein vb. gibi çeşitli yüksek değerli kimyasallar için potansiyel bir başlangıç malzemesidir. Bir kimyasalın daha büyük miktarlarda değerlendirilmesi gerekiyorsa, kimyasalın endüstriyel bir ara ürün haline geldiği bu tür işlemler gerekir.

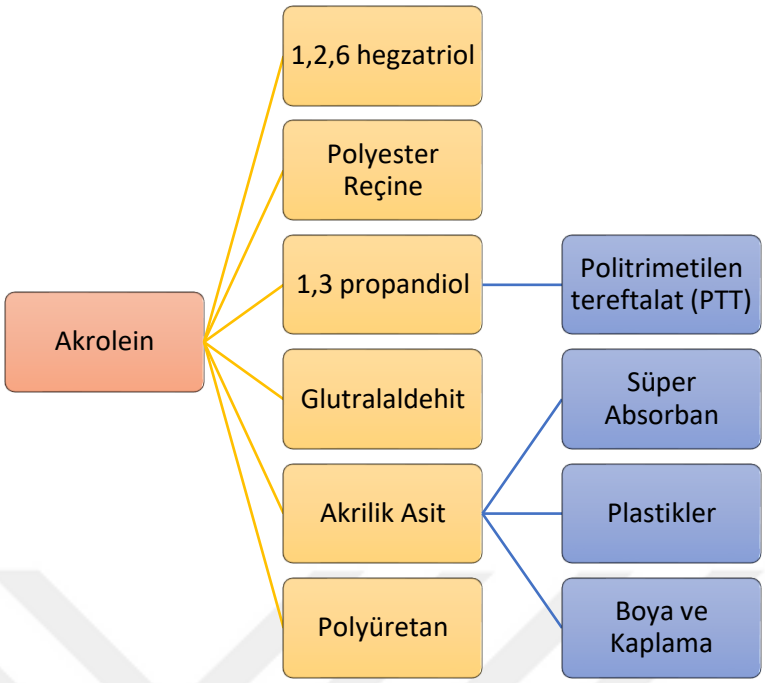
Bu nedenle, gliserolün değerlendirilmesi için mevcut olanların dışında birçok yeni uygulama alanı geliştirilmesi amaçlanmaktadır. Gliserolün çeşitli reaksiyonlarla istenen diğer kimyasallara dönüştürülmesi birçok araştırmacı tarafından denenmiştir. Gliserol temelli reaksiyonlarda kullanılan katalizör tipine bağlı olarak farklı kimyasal ürünler elde edilebilmektedir. Şekil 2.3’te gliserolün katma değerli moleküllere dönüştürme yolları gösterilmiştir[3].



Şekil 2.3: Gliserolün Katma Değerli Moleküllere Dönüştürme Yolları[4] .

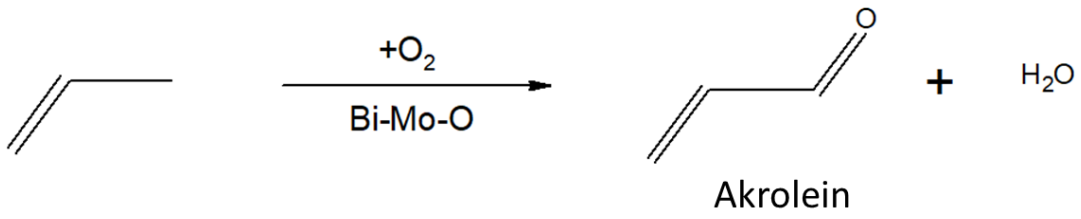
2.2. AKROLEİN

Akrolein en basit doymamış aldehittir. Akrolein oldukça toksik bir malzemedir ve belirgin keskin bir kokuya sahip sarımsı bir sıvıdır. Akrolein, plastik, kaplama, yapıştırıcı vb. üretiminde kullanılan akrilik asidin sentezi için kullanılır[1]. Şekil 2.4'te akroleinin kullanım alanları gösterilmiştir.



Şekil 2.4: Akroleinin kullanım alanları.

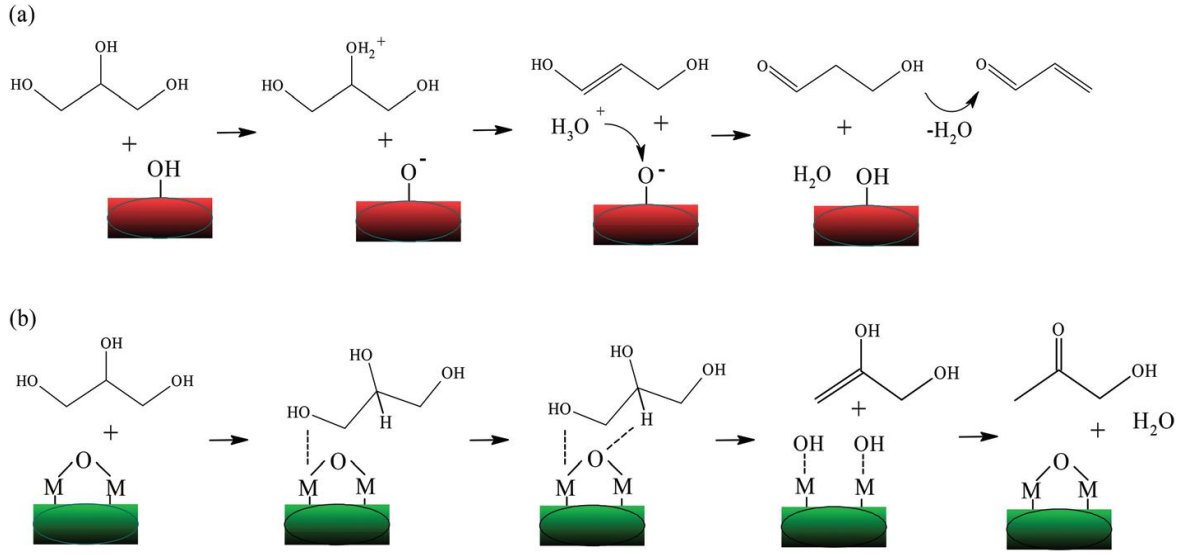
Şu anda kullanılan ticari akroleinin sentezi 1-2 bar basınç altında 300-370 ºC'de propenin karmaşık çok bileşenli BiMoOx bazlı katalizörler üzerinde seçici oksidasyonuna dayanmaktadır (Şekil 2.5). Bu süreçte ulaşılan seçicilik, 95 dönüşümde %85 olarak elde edilmektedir. Fakat, artan propen fiyatları, çevre kirliliği ve SAP olan arzın sürekli artması nedeniyle bu prosese süreklilik aranmaktadır.



Şekil 2.5: Propenin selektif oksidasyon reaksiyonu ile akrolein eldesi.

Akrolein, gliserolün çift dehidrasyonu ile elde edilebilmektedir. Biyokütle türevli gliserolden akrolein sentezi ile petrole olan bağımlılığı azaltılmasına ve sürdürülebilir kimyasal hammadde kaynağının olması beklenmektedir. Gliserolün dehidrasyon reaksiyonu için kullanılacak katalizörün asitlik değerleri, morfolojik özellikleri reaksiyon kinetiğini etkilemekte ve farklı ürünlerin oluşumuna neden olmaktadır. Gliserolün dehidrasyon mekanizması, gliserole ait olan ikincil hidroksil grubunun Bronsted asit siteleri sayesinde protonlanması ile başlar ve 1,3-

dihidroksipropen oluşturmak üzere bir sonucunda H_3O^+ salınmaktadır. Daha sonra keto-enol düzenlemesi ile 3-hidroksipropionaldehid yapısı ve bu yapının dehidrasyonu sonucunda akrolein elde edilmektedir. Diğer taraftan gliserolün birinci OH grubu ile Lewis asit sitelerinin M arasında etkileşim ve iskelet sisteminde C atomunun H atomu ile O atomu arasında köprü kurulması sonucunda 2,3-dihidroksipropen ara ürünü oluşur ve sonunda 2,3-dihidroksipropenin daha da tautomerleştirilmesi ile asetol, oluştuğu düşünülmektedir[5]. Şekil 2.6'da farklı asit sitelerinde gerçekleşen gliserolün dehidrasyonunun reaksiyon mekanizması gösterilmiştir.



Şekil 2.6: Bronsted asit bölgeleri (a) ve Lewis asit bölgeleri (b) üzerindeki Gliserol dehidrasyonunun reaksiyon mekanizması [5].

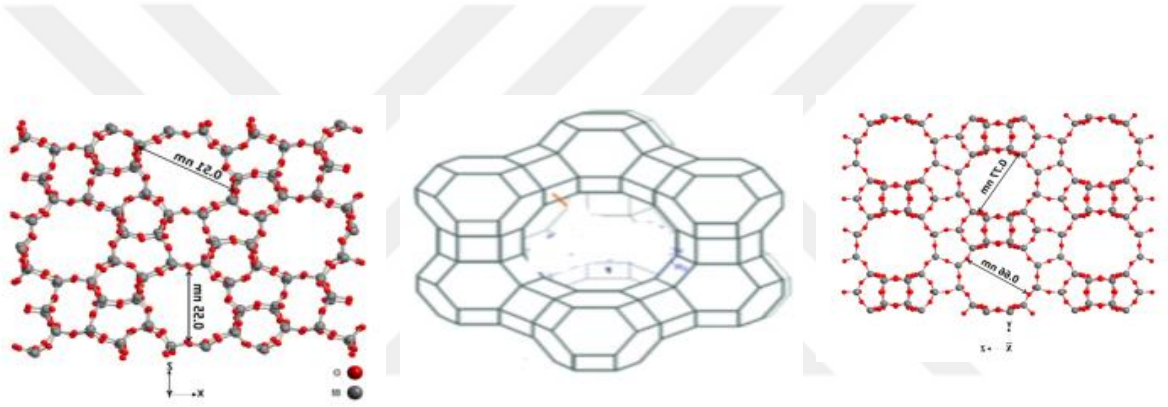
2.3. GLİSEROLDEN AKROLEİN SENTEZİ İÇİN KULLANILAN KATALİZÖRLER

Gliserolden akrolein sentezinde en önemli yapı asidik heterojen katalizörlerdir. Bu reaksiyonda kullanılan katalizörler katı formda olup kullanılan reaktanlarda sıvı veya buhar formundadır. Reaksiyonda kullanılan ana katalizörler türleri;

- Zeolitler
- Heteropoliasitler
- Metal oksitlerdir.

2.3.1. Zeolit Katalizörlerinin Literatür Özeti

Zeolitler, iyi tanımlanmış yapıları olan alkali veya toprak alkali metal mikro gözenekli sulu alümina silikatlı yapılardır. Yapıları $M^1M^2_{0,5}$ $[(AlO_2)_x (SiO_2)_y (H_2O)_z]$ olup M yapıları alkali veya toprak alkali metaller (Na, Ca, Mg), x ve y oksit durumu, z ise moleküler su durumunu temsil etmektedir. Zeolit yapıları, uzun kanalların geçtiği üç boyutlu bir ağ oluşturan ortak oksijen atomları ile bağlanan SiO_4 ve AlO^{-4} tetrahedradan oluşurlar. SiO_4 ve AlO^{-4} molar oranları zeolitin yapısını belirlemektedir. Yüksek yüzey alanına sahip olmaları ve farklı gözenek boyutları ile bileşen ayırımında iyi bir moleküler elek olmaktadırlar[6,7]. Kimya sanayisinde adsorbent, katalizör, iyon değişiminin yüksek olması ile iyon değiştirici olarak vb. olarak çokça kullanılmaktadırlar. Şekil 2.7'de farklı zeolitler gösterilmiştir.



Şekil 2.7: ZSM-5, H-Y, H-BEA zeolit türleri[6].

Gliserolden akrolein sentezi, temel olarak asitlik özelliklerini artırarak yüksek akrolein verimleri elde etmeye yöneliktir. Bir başka önemli konu da asit bölgelerinin (yani Bronsted veya Lewis) hangi konsantrasyonunun bu katalizörler için en uygun olarak kabul edilmesi gerektiği açık değildir. Oksitlere dayalı katalizörlerle, Bronsted asit bölgeleri, akrolein oluşumu için gerekli ana aktif merkezler olarak kabul edilmektedir. Fakat Wang ve diğ. [7] zeolitleri içeren çalışması hem Bronsted hem de Lewis asit bölgelerinin bu reaksiyona katılımını savunmuştur. Gliserolün ikincil –OH grubunun önce Bronsted asit bölgeleri üzerinde dehidrojene edildiğini, ardından akrolein üretmek için Lewis asit bölgelerini içeren dehidrasyonun takip ettiğini öne sürmüşlerdir. Çalışmada değişen asitlik özelliklerine sahip bir dizi ZSM-5 zeolit katalizörü ile yürütülmüştür. Al/H-ZSM-5 katalizörü 0,956 mmol/g ile en yüksek asitliğe sahipken, Al/Na-ZSM-5 katalizörü 0,434 mmol/g ile en düşük asitliğe sahiptir. Reaksiyon ağırlıkça %36 gliserol kullanılarak 315 °C'de gerçekleştirildiğinde, artan asitlikle gliserol dönüşümü artığı tespit edilmiştir. En az asitliğe sahip Al/Na-ZSM-5 katalizörü için

gliserol dönüşümü %36 olarak elde edilirken, reaksiyon veriminde de benzer bir eğilim gözlendi. Al/Na-ZSM-5 ile verim %23 olarak H-ZSM-5 ve Al/H-ZSM-5 için sırasıyla %36 ve %54'e olarak elde edilmiştir. Al türlerinin zeolitlere dahil edilmesi, yüzeydeki Lewis asit bölgelerinin yoğunluğunu artırmış ve aktif Bronsted asit bölgelerinin gücünü arttırdığı tespit edilmiştir. Bu faktör, akroleinin aktivasyonunu olumlu şekilde arttırdığı görülmüştür. Dalla ve diğ. [8], La modifikasyonunun H-BEA katalizörünün aktivitesi üzerindeki rolünü değerlendirmiştir. Toplam asitlik ve B/L oranı bu modifikasyona bağlı olduğunu düşünmüşlerdir. Saf H-BEA ve iki La modifiye katalizörün (yani La/H-BEA-1 ve La/H-BEA-2) ilgili toplam asitlikleri 1,08, 1,00 ve 0,66 mmol/g, B/L asitlik oranları sırasıyla 1,86, 2,09 ve 4,05 olarak tespit etmişlerdir. Sonuçlar, La türlerinin dahil edilmesiyle azalan bir toplam asitlik ve B/L oranını arttırdığını göstermiştir. 275 °C'de ve 0.75 h^{-1}'de 7 saat gerçekleştirilen reaksiyon sonunda, katalizörlerin zamanla önemli ölçüde deaktive olduğu görülmüştür. İlk 30 dakika da H-BEA, La/HBEA-1 ve La/H-BEA-2 için gliserol dönüşümleri sırasıyla %98, %95 ve %95 olarak elde edilirken 7 saat sonra bu değerler sırasıyla %29, %51 ve %20'ye düşmüştür. Akrolein verimleri de paralel bir model göstermiştir. İlgili ilk verimler %76, %83 ve %31, ancak 7 saat sonra sırasıyla %13 %33 ve %4'e düşmüştür. Bu sonuçlara göre, orta asitlik ve B/L oranına sahip La/H-BEA-1 katalizörü en iyi akrolein verimini ve stabilite özelliklerini üretmiştir. Katalizörün deaktivasyonunun, kok oluşumuna bağlı olduğu düşünülmüştür. Bronsted asit sitelerinde (yani B/L = 4.05) daha zengin olan La/H-BEA-2'nin deaktivasyonuna karşı yüksek duyarlılığı, bu sitelerin deaktivasyona Lewis asit sitelerinden daha fazla eğilimli olduğunu göstermiştir. Kim ve diğ. [9] silika/alümina oranının gliserol dönüşümü ve akrolein seçimliliğine etkisini incelemek için Si/Al atom oranları 23 ila 1000 arasında değişen ticari H-ZSM-5 katalizörleri üzerinde çalışma yapmışlardır. Silika/alümina oranının değişimi ile toplam asitlik değişiminin incelemişlerdir. Silika/alümina oranı 30 olan katalizörün toplam asitlik değerini 66 mmol NH_3. g^{-1} olarak, silika/alümina oranı 500 olan katalizörün toplam asitlik değerini 7 mmol NH_3. g^{-1} olarak tespit etmişlerdir. Kim ve diğ. düşük silika/alümina oranlarının daha yüksek sayıda güçlü asit bölgesi ile sonuçlandığını göstermişlerdir. Bununla birlikte, asitliği yüksek katalizörlerin akrolein için zayıf seçicilik gösterdiğini söylemişlerdir ayrıca düşük silika/alümina oranlarının Lewis asitliğine yol açtığını, daha yüksek oranların ise Bronsted asitliğini verdiğini söylemişlerdir. En iyi dönüşüm ve seçimliliği silika/alümina oranı 150 olan HZSM-5 katalizöründe, 315 ºC'de gliserol dönüşümü %76, akrolein seçimliliği %64 olarak elde edilmiştir. Buna benzer bir çalışmayı da Carrico ve diğ. [10] H-MCM-22 zeolitinin Si/Al oranını (30, 50 ,80) farklı konsantrasyonlarda NaOH kullanılarak değiştirmişler ve

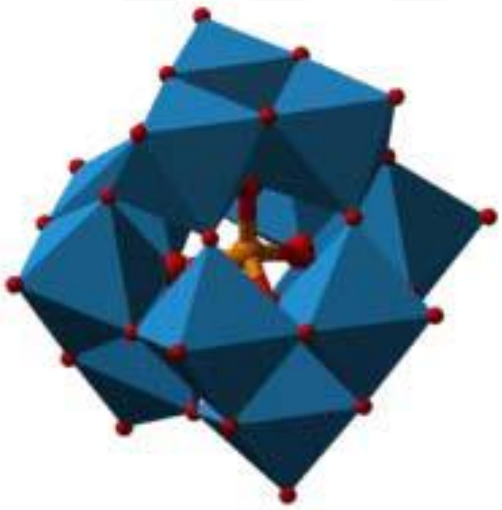
katalizör asitliğine etkisine bakmışlardır. Si/Al oranları 30, 50 ve 80 için toplam asitlik değerleri sırasıyla 1,19, 0,76 ve 0,70mmol NH_3/g olarak tespit etmişler Kim ve ark çalışmasına benzer olarak Si/Al oranının artması katalizör asitliğini azalttığı söylemişlerdir. Zeolit katalizörlerin gözenek yapısının rolünü Gu ve diğ. [6] tarafından H-ZSM-5, H-BEA ve H-Y zeolitlerini kullanılarak incelenmiştir. Gliserolün dönüşümü H-Y(%47) < H-BEA(70) < H-ZSM-5 (%72) şeklinde olurken, kok oluşumuna duyarlılık ise ters sırayı takip ettiğini söylemişlerdir. Artan katalizör asitliği nedeniyle kok oluşumu gerçekleştiğini ve bunlarında zeolitlerin gözenekleri tıkamasından dolayı katalitik aktivitede azalma meydana geldiğini söylemişlerdir. Deaktive olmayan zeolitlerde gözlemlendiği gibi, gözenek yapısı ve boyutlarının ve bunlara bağlı difüzyon direnci reaksiyon sırasında önemli bir rol oynadığını söylemişlerdir. Ayrıca en yüksek difüzyon direncine sahip H-Y zeolitinin katalizörü, en düşük katalitik aktiviteyi vermiştir. Zhang ve diğ. [11], gliserol dehidrasyonunda mikro ve mezogözenekli yaklaşık aynı asitliğe sahip ZSM-5 zeolitlerini (CZS, H-Z5-1, H-Z5-2, H-Z5-3, H-Z5-4) çalışmışlardır. Bu katalizörlerle elde edilen en iyi sonuç H-Z5-3 katalizöründe %100 gliserol dönüşümü, %86 akrolein seçimliliği ile olmuştur. Dokusal parametrelerin etkisi için, mezogözeneklerin mikro gözeneklerden daha uygun olduğunu iddia etmişler çünkü mikro gözeneklerin difüzyon kısıtlamalarına neden olacağını söylemişlerdir. Yığın halde sentezlenen CZS katalizörü 5. Saat sonunda deaktive olurken, mezogözeneklerin olduğu H-Z5-3, H-Z5-4 katalizör 25 saat sonunda deaktive olmaya başlamıştır. Tablo 2.1'de farklı zeolit ile yapılan çalışmaların özeti verilmiştir. Zeolitler dehidrasyon reaksiyonlarında ilk saatlerde iyi akrolein seçimliliğine sahip olmasına rağmen, mikro gözenek yapılarının ve yüksek asitlik değerleri nedeniyle kolay deaktive olmaktadırlar.

Tablo 2.1: Zeolit katalizörlerin literatür özeti.

Katalizör	Reaksiyon Sıcaklığı(°C)	Gliserol çözelti Konsantrasyonu (kütlece)	Katalizör miktarı(g)	Asitlik (mmol/g)	Gliserol Dönüşüm(%)	Akrolein Seçimliliği(%)	Referans
H-ZSM-5	315	%36	0,05	0,076	46	78	[7]
Al/H-ZSM-5	315	%36	0,05	0,078	85	64	[7]
Al/Na-ZSM5	315	%36	0,05	0,039	36	63	[7]
H-BEA	275	%20	0,4	1,08	98	78	[8]
La-H-BEA-1	275	%20	0,4	1,00	95	87	[8]
La-H-BEA-2	275	%20	0,4	0,66	95	33	[8]
H-ZSM-5 (30)	315	%10	0,3	0,66	52	42	[9]
H-ZSM-5 (60)	315	%10	0,3	0,32	49	56	[9]
H-ZSM-5 (150)	315	%10	0,3	0,18	76	64	[9]
H-ZSM-5 (500)	315	%10	0,3	0,07	39	44	[9]
H-ZSM-5 (1000)	315	%10	0,3	0,01	9	5	[9]
MCM-22 (30)	320	%36,6	0,1	1,19	100	50	[10]
MCM-22 (50)	320	%36,6	0,1	0,76	45	25	[10]
MCM-22 (80)	320	%36,6	0,1	0,70	51	16	[10]
HZSM-11	320	%20	1	0,071			[6]
Nano-HZSM-11	320	%20	1				[6]
H-BEA	320	%20	1				[6]
HY	320	%20	1				[6]
CSZ	320	%20	-	0,166	100	81	[11]
H-Z5-1	320	%20	-	0,166	100	81	[11]
H-Z5-2	320	%20	-	0,148	100	83	[11]
H-Z5-3	320	%20	-	0,145	100	86	[11]
H-Z5-4	320	%20	-	0,155	100	85	[11]

2.3.2. Heteropoli Asit Katalizörlerinin Literatür Özeti

Heteropoli asitler güçlü Bronsted bölgelerine sahip iyi bilinen katalizörlerdir. $H_3PW_{12}O_{40}$, $H_4SiW_{12}O_{40}$ ve $H_3PMo_{12}O_{40}$ gibi çeşitli heteropoli asitleri SiO_2 destekli ve desteksiz olarak gliserolden akrolein oluşumu için test edilmiştir ve SiO_2 destekli $H_4SiW_{12}O_{40}$'ın gliserolden akrolein oluşumu için etkili olduğunu bulunmuştur. Heteropoli asit katalizörler diğer katalizörlere nispeten daha yüksek akrolein seçicilik sağlamaktadır. Fakat heteropoliasit katalizörler güçlü asitlikleri nedeniyle hızlı bir şekilde genellikle deaktive olmakta ve katalizör yapısı reaksiyon ortamında kolayca ayrıştığı için kalsinasyonla yenilenmeleri zordur[4]. Şekil 2.8'de Keggin yapısındaki heteropoli asit yapısı gösterilmiştir.



Şekil 2.8: Keggin yapısındaki heteropoli asit[12].

Güçlü Bronsted asit bölgelerini içeren heteropoli asit bileşikler gliserol dönüşümü için kullanılmaktadır. Heteropoli asitler geliştirilmiş katalitik performansı sağlamak için genellikle Cs gibi alkali metaller ile modifiye edilir veya ZrO_2, SiO_2, Al_2O_3, TiO_2 vb. gibi oksitler üzerinde desteklenmektedir[4]. Tsukuda ve diğ. [13], SiO_2 destekli katalizörlerin aktiviteleri üzerindeki heteropoli asit doğasının rolünü araştırmışlardır. HSiW ($H_4SiW_{12}O_{40}$,), HPW ($H_3PW_{12}O_{40}$,) ve HPMo ($H_3PMo_{12}O_{40}$,) her biri ağırlıkça %30'u, ticari SiO_2'nin üzerine emdirilmiştir. Gliserol dehidrasyonu, 0.3 g katalizör ve 1.8 mol/saat besleme akışı ile 325 °C'de gerçekleştirilmiştir. %30-HSiW/SiO_2, %100 ile en yüksek gliserol dönüşümü, ancak %33 ile en düşük akrolein seçimliliği vermiştir. %30-HPW/SiO_2 ve %30-HPMo/SiO_2 katalizörlerinin gliserol dönüşümleri %100 ve %99 olarak, akrolein seçimliliği sırasıyla %65 ve %74 olarak elde

edilmiştir. %30-HSiW/SiO_2 katalizörün akrolein oluşumu için uygun daha güçlü Bronsted asitliği sergilemiştir fakat reaksiyon sonunda deaktive olmuştur. Deaktivasyon nedeninin aktif yüzey bölgelerinin oligomerizasyon türevleri veya diğer yüksek kaynama noktalı doymamış türler tarafından bloke edilmesinden meydana geldiğini söylemiştirler. Lili ve diğ.[14] çalışmalarında HSiW heteropoli asit yapısını aktif karbon (AC) üzerinde emdirmişler ve gliserol dehidrasyon reaksiyonunda incelemiştirler. Aktif karbon, yüksek yüzey alanı (1068 m^2/g), farklı pH ortamlarında stabil davranış, Kolomb kuvvetleri nedeniyle heteropoli asitin destek üzerindeki kararlılığı büyük ölçüde geliştirilebilmesi nedeniyle seçmişlerdir. HSiW yüklemesinin ağırlıkça %5'ten %10'a yükseltilmesi, gliserol dönüşümünü %72,6'dan %92,6'ya ve akrolein seçiciliğini %66,7'den %75,1'e yükseltmiştir fakat ağırlıkça %30'a emdirme sonunda hem dönüşüm hem de akrolein seçimliliği olumsuz etkilenmiş ve sırasıyla %76,6 ve %66,2 olarak elde etmişlerdir. İyi HSiW dağılımı ve daha güçlü asit bölgeleri oluşumuna ve katalizörün iyi performansından sorumlu olduğunu söylemiştirler. Shen ve diğ. [15] bir dizi heteropoli asitler ile çalışma yürütmüştür; HSiW, HPW ve HPMo katalizörleri. için toplam asitliği sırasıyla 5,40, 4,02 ve 3,52 mol.NH_3/mol.kat olarak tespit edilmiştir. Katalitik aktivitenin HSiW> HPW> HPMo şeklinde gerçekleşmiştir. Akrolein verimleri ile ilgili olarak, gliserol dönüşümü ile benzer bir eğilim gözlenmiştir. HSiW, HPW ve HPMo katalizörleri ile elde edilen sırasıyla %79, %69 ve %56 akrolein verimleri elde edilmiştir. HSiW katalizörünün en iyi sonuç vermesinin nedeni olarak reaksiyon için istenilen yüksek güçlü Bronsted asit bölgelerine sahip olmasına bağlanmıştır. Ayrıca, çalışma sonucunda. HSiW katalizörün daha yüksek su/buhar stabilitesine sahip olduğu görülmüştür. HPW ve HPMo katalizörlerinin düşük katalitik performansının nedeninin düşük Bronsted asitliği ve sulu ortamda gösterdikleri zayıf stabiliteden kaynaklandığını söylemişlerdir. Haider ve diğ. [16] çalışmasında farklı oranlarda %0,05 ve %0,25 mol Cs ve Rb alkali metallerinin $HSiW_{12}O_{40}$ katalizörü için promotör etkisinin katalitik aktiviteyi nasıl etkilediğini araştırmışlardır. Reaksiyonlar 250 °C'de, kütlece %20 gliserol-su çözeltisi kullanılarak ve 24.000 h^{-1}'de gerçekleştirilen reaksiyonla sonucunda, artan metal mol %'si ile hem gliserol dönüşümü hem de akrolein seçiciliğinin azaldığı görülmüştür. %0,05 mol Cs/HSW ve %0,05 mol Rb/HSW için gliserol dönüşümleri her ikisi için %100 olarak, hem de akrolein seçicilikler sırasıyla %96 ve %94 olarak elde edilmiştir. Aynı reaksiyon sırasıyla %0,25 mol Cs/HSW ve %0,25 mol Rb/HSW ile tekrarlandığında bu değerler dönüşümler için %97 ve %82'ye ve seçicilikler için %93 ve %90'a düşmüştür. Cs metalinin Rb metaline göre daha iyi katalitik aktivite verdiğini ve düşük %mol oranlarında metal kullanılmasını söylemişlerdir. Ayrıca desteklenmemiş katalizörler, düşük bir gliserol besleme

konsantrasyonu (kütlece %0,5) ile bile reaksiyon süreleri boyunca stabil olmadığını söylemişlerdir. Kang ve diğ. [17] çalışmalarında HPW katalizörünün asitliğini ve katalitik özelliklerini destek olarak karışık SiO_2 ve Al_2O_3'ün dahil edilmesinin etkisini araştırmışlardır. FTIR piridin sonuçlarına göre HPW/SiO_2 ve HPW/Al_2O_3, sırasıyla 0,10 ve 0,05 mmol/g Bronsted asitliğine sahip olduğunu tespit etmişlerdir. HPW/%15 mol SiO_2–Al_2O_3 ve HPW/%50 mol SiO_2–Al_2O_3 katalizörleri için Bronsted asitliği ise sırasıyla 0,16 ve 0,44 mmol/g'ye yükseldiğini görmüşlerdir. SiO_2'nin Al_2O_3'e dahil edilmesinin ardından Bronsted asitliği arttığı görülmüştür. 275 °C'de 10 saatlik bir süre boyunca %7 mol gliserol-su çözeltisi kullanılarak gerçekleştirilen gliserol dönüşümleri, reaksiyonun Bronsted asitliğine bağlı olduğunu gösterdi. Ayrı SiO_2 ve Al_2O_3 destekli katalizörler, sırasıyla %16,4 ve %13,2'lik gliserol dönüşümleri ve %25,7 ve %23,3'lük karşılık gelen akrolein seçicilikleri elde edilmiştir. Öte yandan, %15 ve 50 mol SiO_2 içeren katalizörler, sırasıyla %15,7 ve %22,9'luk gliserol dönüşümleri ve %27,3 ve %34,3'lük karşılık gelen akrolein seçimliliği vermiştir. Liu ve diğ. [18], emdirme yöntemiyle sentezlenen Al_2O_3 destekli HSiW'nin kalsinasyon sıcaklığının (350 ila 650 °C) aktivite üzerinde rolünü araştırmışlardır. Reaksiyon, 300 °C, su içinde ağırlıkça %20 gliserol koşulları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Toplam asitlik ve B/L oranı, kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak değiştiğini tespit etmişlerdir. 350 °C kalsinasyon sıcaklığında katalizör B/L oranı ve toplam asitlik 0,67 ve 0,674 mmol/g iken, kalsinasyon sıcaklığı 550 °C'ye yükseltildiğinde 0,33 ve 0,362 mmol/g'ye düşmüştür. Bununla birlikte, kalsinasyon sıcaklığının 650 °C'ye yükseltilmesi ile B/L oranını 0,56'ya yükselmiş ve toplam asitlik 0,319 mmol/g'ye düşmüştür. Viswanadham ve diğ. [19] farklı yüzdelerde $H_4PMo_{11}VO_{40}$ (%10-%50) SBA-15 destek malzemesi ile emdirme metodu ile sentezlemişler ve gliserol dehidrasyonu üzerinde çalışma yapmışlardır. Karakterizasyon verileri ile Bronsted asitliğinin ve toplam asitliğin, heteropoli asit yüklemesi ile arttığını göstermişlerdir. Ayrıca emdirme sonrası da SBA-15 desteğinin mezogözenekli özelliklerini koruduğu görülmüştür. Reaksiyonlar, gaz fazında su içinde ağırlıkça %10 gliserol kullanılarak gerçekleştirildiğinde, katalizörler %100 dönüşüm sergilediler, ancak daha yüksek yoğunlukta Bronsted asit bölgelerine sahip katalizörlerin akrolein seçimliliği daha yüksek olarak elde edilmiştir. En iyi akrolein verimliği %40 $H_4PMo_{11}VO_{40}$-SBA-15 katalizöründe %74 olarak elde edilmiştir. X-ışını kırınım verilerinden gözlemlendiği gibi, SBA-15 desteği üzerinde heteropoli asidin yüksek dağılımı ile de desteklenmiştir. Modifiye/desteklenmiş heteropoli asitlerle gliserol dönüşümü, reaksiyon başlarında iyi aktiviteler sağlarken düşük katalizör ömrü nedeniyle kolay deaktive olmaktadırlar. Aktif yüzey bölgelerinin oligomerizasyon türevleri veya diğer yüksek kaynama

noktalı doymamış türler tarafından bloke edilmesinden meydana gelmektedir. Bununla birlikte, son çalışmalar, heteropoli asitlerin zeolitler, nano-ZrO_2 ve silika-alümina gibi şekil seçici malzemelerle desteklenmesinin, aktif bölgelerin tıkanma olasılığını azaltabileceğini ve genel katalitik stabilite ve aktivite özelliklerini iyileştirebileceğini göstermektedir.

Tablo 2.2: Heteropoli asit literatür çalışmalarının özet tablosu.

Katalizör	Reaksiyon Sıcaklığı(°C)	Gliserol çözelti Konsantrasyonu	Katalizör miktarı(g)	Asitlik (mmol/g)	Gliserol Dönüşüm(%)	Akrolein Seçimliliği(%)	Referans
$H_3PW_{12}O_{40}/Al_2O_3$	275	%7 mol gliserol su çözeltisi	0.1	0.75 (0.05 Bronsted)	13.2	23.3	[17]
$H_3PW_{12}O_{40}$/15 mol%SiO_2– Al_2O_3	275	%7 mol gliserol su çözeltisi	0.1	0.78 (0.16 Bronsted)	15.7	27.3	[17]
$H_3PW_{12}O_{40}$/50 mol%SiO_2– Al_2O_3	275	%7 mol gliserol su çözeltisi	0.1	1.03 (0.44 Bronsted)	22.9	34.3	[17]
$H_3PW_{12}O_{40}/SiO_2$	275	%7 mol gliserol su çözeltisi	0.1	0,19(0.10 Bronsted)	16.4	25.7	[17]
%5$Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$/ Nb_2O_5	300	%20 kütlece	0,5	-	98	72	[20]
%20$Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$/ Nb_2O_5	300	%20 kütlece	0,5	-	98	75	[20]
%40$Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$/ Nb_2O_5	300	%20 kütlece	0,5	-	97	80	[20]
%0.05Cs/ $HSiW_{12}O_{40}$	250	%20 kütlece		-	100	96	[16]
%0.25Cs/ $HSiW_{12}O_{40}$	250	%20 kütlece		-	97	93	[16]
%0.05Rb/ $HSiW_{12}O_{40}$	250	%20 kütlece		-	100	94	[16]
%0.25Rb/ $HSiW_{12}O_{40}$	250	%20 kütlece		-	82	90	[16]
%5$HSiW_{12}O_{40}$/AC	330		0,38		27	67	[14]
%10$HSiW_{12}O_{40}$/AC	330		0,38		73	75	[14]
%30$HSiW_{12}O_{40}$/AC	330		0,38		93	66	[14]
%30$H_3PW_{12}O_{40}/SiO_2$	325		0,3		100	65	[13]
%30$HSiW_{12}O_{40}/SiO_2$	325				100	33	[13]
%30 $H_4PMo_{12}O_{40}/SiO_2$	325				98	74	[13]

2.3.3. Metal Oksit Katalizörlerinin Literatür Özeti

Metal oksitler, aktif faz veya destek olarak önemli ve yaygın olarak kullanılan katı katalizör kategorilerinden birini temsil etmektedir. Geçiş ve asil grup metalleri d kabuğundaki kısmen doldurulmuş elektron konfigürasyonundan dolayı katalizör olarak kullanılırlar. Oksidasyon, dehidrasyon, dehidrojenasyon ve izomerizasyon gibi çok farklı organik reaksiyon türlerinde kullanılırlar. Düşük üretim maliyetleri, kolay rejenerasyon ve iyi katalitik özellikleri metal oksitlerin avantajlarıdır. Gliserolden akrolein reaksiyonu açısından metal oksitlere bakıldığında metal oksitlerin dezavantajları düşük yüzey alanlarına sahip olması, gözeneklerinin olmamasıdı[21]. Gliserolden akrolein reaksiyonu açısından metal oksitlere geniş bir literatüre sahiptir. Gliserolün dehidrasyonu için kullanılan son bir katalizör grubu olarak, metal oksitler, fosfatlar ilgili çeşitli çalışmaların sonuçlarını özetlenmiştir. Chai ve diğ. [22] Nb_2O_5 katalizörünün kalsinasyon sıcaklığının değişiminin gliserol dehidrasyonu üzerindeki etkisini çalışmışlardır. Nb_2O_5. nH_2O başlangıç tuzunu 350-700 ºC kalsinasyon sıcaklığı ile asitlik, yüzey alanı vb. değişimi ve bunlara bağlı olarak akrolein seçimliliğine bakmışlarıdır. 350-400 ºC kalsinasyon sıcaklığında amorf yapılı, yüksek asitliğe sahip olan ve asitlik fraksiyonu $-8.2 \leq H_0 \leq -3.0$ olacak şekilde Nb_2O_5 sentezlenmiştir. Artan kalsinasyon sıcaklığı kristalinitenin artmasına ve asitlik miktarında azalma meydana geldiğini söylemişlerdir. Bununda akrolein seçimliliğinde olumsuz etki yarattığını söylemişlerdir. Nb_2O_5 katalizörlerinin tümü için deaktivasyon gözlemlenmiş, reaksiyon ortamına ilave edilen hava ile deaktive olan katalizörleri orijinal aktivitelerine döndürmek için yeterli olduğu söylemişlerdir. Suprun ve diğ. [23] fosfat modifiyeli titanya, alümina ve silika/alümina (SAPO) katalizörleri üzerine bir çalışma yapmışlardır. Destekli inorganik asitlerde de zeolitlerde olduğu gibi, toplam asitlik ile akrolein seçiciliği arasında bir ilişki gözlemlemişlerdir. En asidik katalizör olan silika-alümina fosfat, akrolein için %72'ye kadar seçimlilik göstermiştir. Ayrıca, mikro gözenekli malzemelerin (5-6 A˚) dahili difüzyon sınırlamaları nedeniyle daha az aktif olduğuna ve SAPO-34'te gözlemlendiği gibi artan karbon birikimine neden olma eğiliminde olduğuna dikkat çekmişlerdir. Ulgen ve diğ. [24] ise farklı tipteki titanyum üzerindeki % tungsten oksit kombinasyonun (P25, Hombifine, UV-100 vb.) akrolein verimi üzerine etkisini incelemişlerdir. Tungsten oksit miktarı arttıkça Bronsted asitliğinin arttığını ve destek olarak kullanılan titanyum oksit özellikleri ile katalitik performans arasında korelasyonlar gözlemişlerdir. Ağırlıkça %19 tungsten oksit içeren katalizör için, %74'lük bir akrolein verimi elde etmişlerdir Feng ve diğ. [25] çalışmalarında vanadyum fosfat oksit katalizörlerini sentezlenmişler ve sentez sırasında PEG) kullanımının katalitik aktivite üzerindeki etkisini araştırmışlardır.

Karakterizasyon verileri, tüm katalizörlerde hem zayıf hem de orta ila güçlü asit bölgelerinin varlığını göstermiştir. Ancak PEG kullanılarak hazırlanan katalizörlerin toplam asit bölgelerinde daha yoğun olduğu tespit edilmiştir. Artan asit kuvvetlerinin ise reaksiyonda istenmeyen ürün oluşumuna neden olduğu ifade edilmiştir. Metal pirofosfat oksitlere dayalı katalizörler, sentez metot değişimi, farklı reaksiyon koşulları altında gliserolden akrolein üretimi için iyi sistemler oluşturabilmektedir. Fakat bu katalizörlerle ilgili en büyük problemleri, zamanla yüzey asitliğin azalması, katalizör zehirlerine karşı hassasiyet ve kok oluşumuna yatkınlıklarıdır. Chai ve diğ. [26] WO_3 katalizörünün farklı oksit desteklerinde (ZrO_2, Al_2O_3 ve SiO_2) üzerinde sentezlemişler ve desteğin W metali üzerindeki dağılım etkisine bakmışlardır. Dehidrasyon reaksiyonu 315 °C'de, %10 kütlece gliserol-su çözeltisinde GHSV 400 h^{-1}'de gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın genel sonuçları, katalizör yüzeyindeki W türlerinin yoğunluğunun, optimal katalitik performansın elde edilmesi için çok kritik olduğunu göstermiştir. Ayrıca destek olarak zirkonya veya alümina kullanılmasından bağımsız olarak, W türlerinin yoğunluğunun 0,5 ila 1,0 gibi tek tabaka kaplamaya karşılık geldiği katalizör en iyi akrolein seçiciliğini vermiştir (yani %69 ila %72). Bu parametre (W'nin yüzey yoğunluğu), destekli WO_3 katalizörlerini içeren reaksiyonlar için çok etkili olarak tanımlanan bir faktör olarak tanımlanmıştır. W atomlarının yüzey yoğunluğu ile Bronsted asit bölgeleri yoğunluğu arttığını, ancak yoğunluk 6W/nm^2'den yüksek olduğunda ise azalmaya döndüğünü görmüşlerdir. Ginjupalli ve diğ. [27] çalışmalarında farklı zirkonya yapısı (tetragonal ve monoklinik) üzerinde kütlece %10 WO_3 katalizörünün akrolein seçimliliği üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Karakterizasyon verilerine göre, tetragonal ve monoklinik zirkonya desteklerinin, Bronsted/Lewis (B/L) asit siteleri oranları sırasıyla 0,307 ve 0,975'lik olarak toplam asit bölgesi yoğunlukları1,20 ve 1,82 µmol/m^2 olarak tespit edilmiştir. Bu desteklere %10 WO_3 yüklenmesi ile ilgili asit bölgesi yoğunlukları 4,39 ve 6,38 µmol/m^2'ye yükselmiş ve benzer şekilde, B/L oranları da 1,43 ve 2,30'a yükselmiştir. Sonuçlar monoklinik fazın Bronsted asit siteleri oluşumuna daha fazla katkı sağladığını söylemişlerdir. Artan bu asitlik eğilimi ile gliserol dönüşümü ve akrolein seçiciliği, iyi bir korelasyon göstermiştir. 300 °C'de ve kütlece %20 gliserol-su çözeltisi kullanılarak yürütülen reaksiyonlar için, tetragonal ve monoklinik zirkonyanın saf formları sırasıyla %65 ve %70 gliserol dönüşümleri ve %15 ve %22 akrolein seçimliliği vermiştir. Reaksiyonlar ağırlıkça %10 WO_3 yüklü katalizörlerle tekrarlandığında, dönüşüm %100'e yükselirken, akrolein seçicilikleri sırasıyla %70 ve %75'e yükselmiştir. Massa ve diğ. [28] Nb ve W oksitlerini TiO_2, Al_2O_3 ve SiO_2 destekleri üzerinde emdirme yöntemi kullanarak sentezlemişlerdir. Reaksiyon koşulları, 305 °C'de, kütlece %20

gliserol-su çözeltisi ve 0,94 saat^{-1} boşluk hızı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Piridin FTIR sonuçları, diğer tüm katalizörlere kıyasla, sırasıyla alümina ve titanya üzerinde desteklenen WO_3 için 0,58 ve 0,60 μmol/m^2'lik en yüksek Bronsted asit bölgeleri yoğunluğunu tespit edilmiştir. Alümina üzerinde desteklenen kütlece %1 NbOx ve kütlece %1 WO_3'ün reaksiyonları sırasıyla %97,1 ve %98,6 gliserol dönüşümü, %59,9 ve %67 akrolein seçimliliği elde edilmiştir. Reaksiyonlar destek olarak silika ile tekrarlandığında, ilgili dönüşümlerin %82 ve %28,2'ye düşerken, akrolein seçiciliği %57,2 ve %49,3'e düşmüştür. Titanyumun destek olduğu durumda kütlece %1 NbO_x ve kütlece %1 WO_3 destekli katalizörler için sırasıyla %98,9 gliserol dönüşümü ve %55.4 ve %66.2 akrolein seçimliliği elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre W için en iyi desteği titanya oluştuğu bunun nedeninde desteğin izo elektrik noktasının metal oksit dağılımlarını etkilediğini söylemişlerdir. Gan ve diğ. [29], zirkonyum fosfat (P/ZrO_2) katalizörlerinin farklı sentez metotlarının (hidrotermal, birlikte çöktürme ve emdirme) gliserol aktivitesi üzerindeki rolünü araştırmışlardır. Asitlik sonuçlarına göre, hidrotermal ve emdirme yöntemleriyle hazırlanan katalizörler, 46 ve 47 μmol/m^2 asitlik yoğunluklarına sahipken, birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanan katalizör 13 μmol/m^2 asitlik yoğunluğu olduğu tespit edilmiştir. Katalizör asit yoğunluğunun, sentez metodu ile ilişki olduğunu söylenmiştir. Dehidrasyon reaksiyonları 315°C'de kütlece %10 gliserol-su çözeltisinde gerçekleştirildiğinde, emdirme, hidrotermal ve birlikte çöktürme yöntemleri yoluyla geliştirilen katalizörler için ilgili gliserol dönüşümleri %52, %63,3 ve %100, akrolein seçimliliği %18,1, %33,9 ve %70,9 olarak elde edilmiştir. Nadji ve diğ. [30] $\%WO_3–SiO_2$ ve $\%WO_3–\%ZrO_2–SiO_2$ katalizörlerini non hidrolitik sol jel metodu ile farklı sentezlemişlerdir. Akrolein verimi ile katalizörlerin ((B)/ (B +L)) oranları arasında bir bağlantı olduğunu tespit etmişlerdir. Ayrıca, akrolein veriminin, katalizörlerdeki Zr içeriği arttırıldığında, düşük ((B)/(B +L)) oranı nedeniyle azalmıştır. Buna göre, artan Zr içeriği ne kadar yüksek olursa, akrolein seçiciliğinde bir azalmaya yol açan, karbon oksitlerin ve diğer oksijenli yan ürünlerin oluşumunu destekleyen Bronsted asit bölgelerinin oranı o kadar düşük olduğunu söylemişlerdir. Liu ve diğ. [31] çalışmasında MoP katalizörünün eş zamanlı H_2-TPR metodu ile sentezlemişler ve farklı reaksiyon parametrelerinin akrolein seçimliliğine etkisini incelemişlerdir. MoP katalizörünün orta kuvvetli asitlik gösterdiğini ve P-OH ve Mo-OH gruplarının, Bronsted asit bölgelerini oluşturduğunu söylemişlerdir. Artan reaksiyon sıcaklığının gliserol dönüşümüne olumlu etkisi olurken, akrolein seçimliliği üzerinde olumsuz bir etkiye sahip olduğunu tespit etmişlerdir. Akrolein seçimliliği, sıcaklık 240˚C'den 285 ˚C'ye yükseltildiğinde seçimlilik %89'dan %59'a düşmüştür. Bunun nedeninin daha yüksek sıcaklıklarda, akrolein kolayca ikincil bir reaksiyona

girerek asetol, propanal ve diğer ağır bileşikler oluşmasından kaynaklı olduğunu söylemişlerdir. Ayrıca, taşıyıcı gazın akış hızının, gliserolün kalış süresi üzerinde nasıl bir etkiye sahip olduğunu da araştırmışlardır. Daha düşük bir taşıyıcı gaz akış hızının, gliserolün katalizör yatağında kalma süresini uzattığı için hem gliserolün dönüşümü hem de akroleine seçimliliğini artmasına neden olduğunu söylemişlerdir. Araştırmalar sonucunda yüksek verimde akrolein üretmek için sadece Bronsted asiditesinin ihtiyaç duyulmamaktadır, asitlik miktarı, içsel asitlik miktarı ve gözenek boyutu vb. özelliklerinde verim üzerinde etkisi bulunmaktadır. Fakat yüksek Bronsted asitliği, küçük gözenek boyutu, yüksek asitlik katalizör deaktivasyonu hızlandırdığı çalışmalar sonucunda elde edilmiştir. Metal oksit katalizörler üzerinde gliserolden akrolein sentezi bu nedenle yalnızca katalizör asitliğine değil, aynı zamanda katalizörün dokusal özellikleri, sentez yöntemi koşulları, taşıyıcı olarak hava veya azotun etkisi, reaksiyon sıcaklığına ve gliserol besleme konsantrasyonu gibi diğer parametrelere de bağlı olduğu görülmektedir. Tüm bu çalışmalar sonucunda günümüzde halen en iyi akrolein verimine sahip ve deaktivasyon sorunu olmayan katalizörler bulunamamıştır. Bu motivasyondan yola çıkarak, bu tez kapsamında hidrolitik dayanımı yüksek olan KIT-6 destek malzemesine farklı konsantrasyonlarda W metali farklı sentez metotları ile yüklenmesi yapılmıştır. NHSG ve oksalik asit HSG metotu ile destekli katalizörlerin reaksiyon aktivitesine etkisine bakılmıştır. NHSG metotu metallerin hidroliz hızının daha kontrollü olması sağlaması ve HSG metotun da ise oksalik asitin metal partiküllerinin morfolojik olarak daha küçük olmasına neden olduğu için seçilmiştir. NHSG ve HSG metot farklılığı ile metalin destek üzerinde dağılımını nasıl etkilediği araştırılmıştır. Ayrıca HSG metotu ile sabit %25W konsantrasyonunda destek olan KIT-6'ın gözenek boyutunun katalitik aktiviteye ve deaktivasyona etkisi araştırılmıştır. Buradan elde edilen sonuçlar ile mesopor metal oksit sentezi için sert şablon yöntemi kullanılarak katalizör sentez yapılmıştır. Sert şablon yöntemi ile mesopor katalizör sentezi diğer reaksiyonlarda yoğun kullanıma sahip iken bilgimiz dahilinde akrolein için kullanılmamıştır. Sert şablon olarak daha önce sentezlenen KIT-6 kullanılmıştır. Bu metot kullanımında W metali ve asitlik promatör olarak Nb metalinin konsantrasyon değişiminin reaksiyon aktivitesine etkisine bakılmıştır. Artan katalitik aktive nedeniyle daha yüksek yüzey alanlara sahip olan katalizörler için P123 yüzey aktif maddesi ile sentez gerçekleştirilmiştir. Bu metotta Nb metali ve asitlik promatör olarak P kullanılmış ve solvotermal işlem süresinin değişiminin ayrıca P123 konsantrasyon değişiminin reaksiyon aktivitesine etkisine bakılmıştır.

Tablo 2.3: Metal oksit katalizörlerinin özet tablosu.

Katalizör	Reaksiyon Sıcaklığı(°C)	Gliserol çözelti Konsantrasyonu	Katalizör miktarı(g)	Asitlik (mmol/g)	Gliserol Dönüşüm(%)	Akrolein Seçimliliği(%)	Referans
%50SiO_2–TiO_2	315	%10mol	-	1,10	30	40	[32]
% 10ZrO_2–SiO_2	315	%10mol	-	1,87	75	35	[33]
%50TiO_2–Zr_2O	315	%10mol	-	1,54	78	40	[32]
%5WOx/P-ZrO_2	300	%20 kütlece	0,2	3,72	97	57	[33]
%10WOx/P-ZrO_2	300	%20 kütlece	0,2	3,84	100	62	[33]
%30WOx/P-ZrO_2	300	%20 kütlece	0,2	4,91	100	82	[33]
Nb_2O_5-350ºC kalsine	315	%36 kütlece	-	-	75	47	[22]
Nb_2O_5-400ºC kalsine	315	%36 kütlece	-	-	88	51	[22]
Nb_2O_5-500ºC kalsine	315	%36 kütlece	-	-	92	35	[22]
Nb_2O_5-700ºC kalsine	315	%36 kütlece	-	-	32	28	[22]
%18WO_3-P25	280	%20 kütlece	5	-	90	71	[24]
%18WO_3-Hombifine	280	%20 kütlece	5		95	66	[24]
%18WO_3-UV-100	280	%20 kütlece	5		95	66	[24]
%18WO_3-Hombifine Tip 2	280	%20 kütlece	5		91	68	[24]
15W-Al_2O_3	315	%10 kütlece	0.63ml		89	60	[26]
15W-ZrO_2	315	%10 kütlece	0.63ml		73	71	[26]
15W-SiO_2	315	%10 kütlece	0.63ml		19	58	[26]
10WO_3-t-ZrO_2	300	%20 kütlece	0,2	0,439	100	70	[27]
10WO_3-m-ZrO_2	300	%20 kütlece	0,2	0,638	100	75	[27]
WNb- Al_2O_3	305	%20 kütlece	0,8	0,165	100	72	[28]
WNb- SiO_2	305	%20 kütlece	0,8	0,046	99	47	[28]
WNb- TiO_2	305	%20 kütlece	0,8	0,437	99	60	[28]
P/ZrO_2(hidrotermal)	305	%10 kütlece	0,5	0,93	63	54	[29]
P/ZrO_2(birlikte çöktürme)	305	%10 kütlece	0,5	1,03	100	82	[29]
P/ZrO_2(emdirme)	305	%10 kütlece	0,5	0,19	52	35	[29]
15W-Si	-	%10 kütlece	0,3	0,564	100	82	[30]
35W-Si	-	%10 kütlece	0,3	0,371	100	90	[30]
15W–10ZrSi	-	%10 kütlece	0,3	0,817	99	79	[30]
35W–10ZrSi	-	%10 kütlece	0,3	0,790	99	84	[30]
MoP	240	%10 kütlece	0,3	-	50	87	[31]
MoP	285	%10 kütlece	0,3	-	40	59	[31]

2.3.4. Katalizör Deaktivasyonu

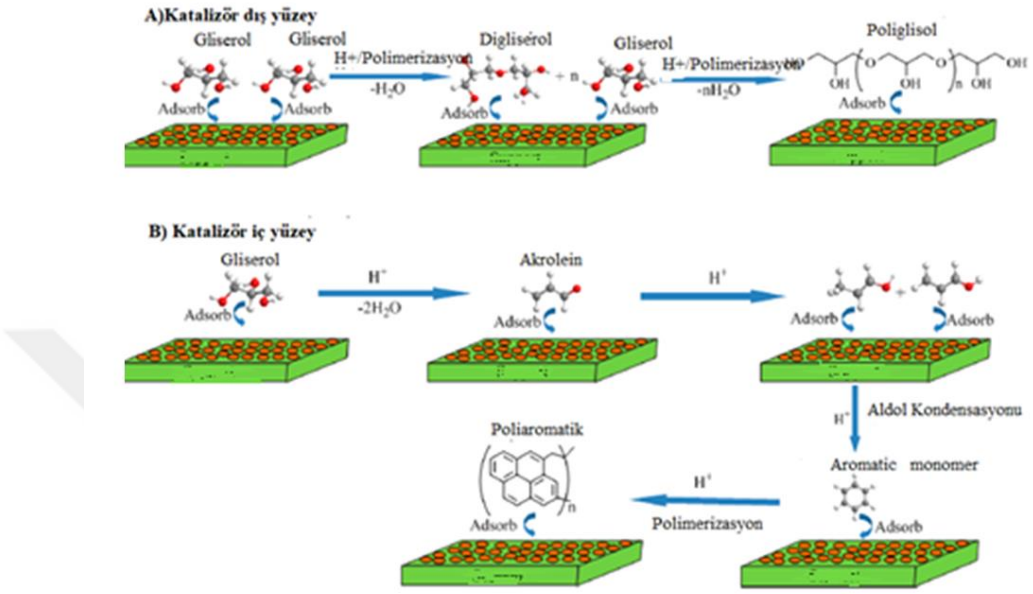
Katalitik aktivitenin ve/veya ürün seçiciliğin zamanla kaybı olarak tanımlanan katalizör deaktivasyonu, prosesin durdurulması ve katalizörün değiştirilmesi masrafları nedeniyle endüstriyel katalitik reaksiyonlarda istenmemektedir. Katalizör deaktivasyonunun zaman ölçeği, saniyelerden yıllara kadar değişmektedir; örneğin kimyasal kraking katalizörleri saniyeler içinde deaktive olurken, amonyak sentezi katalizörü 5-10 yıl sürebilmektedir. Katalizör deaktivasyonu çoğu sistemde kaçınılmaz olsa da iyi kontrol edilen bir sistemde geciktirilebilmektedir. Katalizörler kimyasal, fiziksel ve termal sebepler ile deaktive olmaktadırlar[31]. Deaktivasyon nedenleri Tablo 2.4'de verilmiştir.

Tablo 2.4: Deaktivasyon türler ve nedenleri.

Mekanizma	**Tip**	**Açıklama**
Zehirlenme	Kimyasal	Katalitik sitelerde kirleticilerin kemisorpsiyonu aktif sitelerin tıkanmasına neden olur
Kok oluşumu	Mekanik	Sıvı fazdan türlerin fiziksel desorpsiyonu katalizör yüzeyinde ve gözeneklerinde
Termal Bozunma	Termal	Katalitik yüzey alanı kaybı ve aktif termal etkilerden dolayı faz destek reaksiyonu
Buhar Oluşumu	Kimyasal	Reaksiyonla uçucu bileşiklerin oluşumu katalizör ile gaz fazının
Buhar-katı ve katı-katı reaksiyonları	Kimyasal	Gaz fazı, destek veya promotör reaksiyonu inaktif faz üretmek
Yıpratma/ezilme	Mekanik	Erozyon nedeniyle katalitik malzeme kaybı Katalizörün mekanik olarak ezilmesinin neden olduğu iç yüzey alanı

Gliserolün dehidrasyon reaksiyonlarında katalizörlerin deaktivasyonu genellikle kok oluşumuna bağlı olarak gerçekleşir. Jiang ve diğ. [34] yaptıkları çalışmada reaksiyon ilerledikçe, üretilen akrolein, yüksek sıcaklıkta ve güçlü asitlik varlığında polimerize olmakta ve kanalları tıkayan kok oluşturmaktadır. Ek olarak, ara ürün asetol, asitler, tanımlanamayan ağır hidrokarbonlar veya oksijenatlar da kok ürününe yol açabilmektedirler. Ayrıca gliserolün reaksiyon ortamında oligomerleşmesi de yüzeyde kok oluşumuna neden olmaktadır. Asit bölgelerinin gücünün koklaşma üzerindeki etkisi için Talebian-Kiakalaieh ve diğ. [5] bir dizi seri üzerinde katalitik gliserol dehidrasyonu sırasında asit bölgelerinin yoğunluğunun ve asidik bölgelerin gücünün koklaşma üzerindeki etkisini incelemiştir. HSiW: Ağırlıkça %10, 20, 30 ve 40 olacak şekilde HSiW yapısı ZrO_2 üzerine emdirerek katalizörler sentezlenmiş ve asit bölgelerinin kuvveti, HSiW yüklemesindeki ile artmıştır. Buna karşılık, zirkonya üzerindeki

ağırlıkça %10'dan HSiW yüklemesinin %40'a çıkarılması ile kok miktarı ağırlıkça %1,01'den %2,10'a yükselmesine yol açtığı tespit etmişlerdir. Şekil 2.9'da gliserolün katalizör yüzeyinde koklaşması gösterilmiştir



Şekil 2.9: Bir katalizörün iç yüzeyinde (A) poliglikollerin ve bir katalizörün dış yüzeyinde (B) poliaromatiklerin oluşumu sırasında katalitik gliserol dehidrasyonu [34] .

Beslemedeki hem gliserol hem de su, yüzey konsantrasyonlarında koklaşmayı etkiler, gliserol molekülleri daha çok polimerleşme ve bir kok öncüsü olan poliglikoller oluşturma eğilimindedir. Literatürde bildirilen çalışmalardan, gliserolün akroleine dehidrasyonu için çok etkili katalizörlerin hazırlanabileceği açıktır. Fakat bu katalizörler, şu anda endüstriyel tesislerde doğrudan kullanılmasını zorlaştıran kok oluşumu nedeniyle hızla devre dışı kalmaktadır. Şimdiye kadar, karbon birikintilerinin karakterizasyonuna ve bu katalitik sistemlerde sorumlu bölgelere yalnızca birkaç çalışma ayrılmıştır. Erfle [35] harcanan katalizörü karakterize etmek için EPR spektroskopisini kullanmışlar ve C=O ve C=C sinyallerini gözlemlemişlerdir. Bu sinyalleri siklik anhidrit türlerine atfetmişler ve Bronsted asit bölgelerinin kok oluşum merkezleri olduğunu iddia etmişlerdir. Bronsted asit tip katalizörlerin yüksek akroleine seçimliliği neden olurken, katalizörün deaktivasyonunu hızlandırdığını bazı literatür çalışmaları söylemiştirler.

Beslemedeki gliserol konsantrasyonları koklaşmayı etkilemektedir, yüksek konsantrasyondaki gliserol molekülleri daha çok polimerleşme ve bir kok öncüsü olan poliglikoller oluşturma eğilimindedir. Ayrıca, gliserol konsantrasyonu arttığında, eterleşme, esterleşme, oksidasyon ve hidrojenoliz dahil olmak üzere daha fazla yan reaksiyon oluşma ihtimali de artırmaktadır. Bu yan reaksiyonlar eterler, monoglisitler, hidroksi aseton, asetaldehit, propandiol ve benzerlerine yol açar. Bu bileşiklerin tümü koklaşmaya neden olabilmektedir, örneğin aldol yoğunlaşmasıdır. Martinuzzi ve diğ. [36] endüstriyel bir heteropoliasit katalizörü (ZR24) kullanarak gliserol dehidrasyon reaksiyonunu çeşitli gliserol konsantrasyonlarında 270 °C'de gerçekleştirmiştir. Gliserol konsantrasyonu %2'den %4'e yükseldiğinde, gliserol dönüşümü %100'den %95'e düştüğü ve siklik bileşiklerin seçiciliği %2,5'ten %5,4'e yükseldiğini tespit etmişlerdir. Gliserol dönüşümündeki azalmanın, esas olarak katalizör üzerinde biriken büyük siklik bileşiklerden kaynaklanan mevcut asit bölgelerinin azalmasından kaynaklandığını söylemiştirler. Tablo 2.5'te farklı zeolit katalizör ile su içeriği ve kok miktarı arasındaki ilişki gösterilmiştir.

Kok oluşumunda diğer önemli parametre gözenek yapısı ve boyutlarıdır. Gözenek boyutu, katalizörlerin iç kanallarının mesafesi, katalitik sistemdeki türlerin difüzyonunu ve adsorpsiyon-desorpsiyonunu önemli ölçüde etkilemektedir. Literatür çalışmaları sonucunda [37], eğer bir katalizörün gözenek boyutları, gliserol, akrolein ve yan ürünlerin (hidroksi aseton, monogliseritler ve digliseritler ve asetaldehit) difüzyonunu yavaşlatacak kadar küçükse, polikondenzasyon ile hacimli moleküllerin oluşumu ve siklizasyon artmakta dolayısıyla daha fazla koklaşmaya neden olmaktadır. Bu açıdan bakıldığında, gözenek boyutları ve kanalın büyütülmesi, gliserol ve akroleinin hızlı bir şekilde yayılmasını sağlayarak koklaşmayı bir dereceye kadar azalttığı tespit edilmiştir. Örneğin, Znaiguia ve diğ. [38], farklı gözenek boyutlu WSi/ZrO_2 katalizörlerinin aktivasyonuna etkisini araştırmışlardır. 7 nm'den büyük gözenek boyutuna sahip katalizörün 70 saate kadar %100 gliserol dönüşümünü verdiğini bunun nedenini bu tür büyük mezogözeneklerin (>7 nm), gliserol ve akroleinin içlerine hızla yayılmasını sağlayarak karbon birikimini engellediğini söylemişlerdir. Buna karşılık, daha düşük gözenek çapına sahip katalizör (4.2 nm) hızla deaktive olmuştur.

Tablo 2.5: Gliserol Dehidrasyonu Sırasında Çeşitli Katalizörlere Göre Su ve Kok İçeriği Arasındaki İlişki.

Katalizör	Çözelti Su Konsantrasyonu (%)	Gliserol Dönüşümü (%)	Akrolein Seçimliliği (%)	Deaktivasyon Süresi(sa)	Kok miktarı(%kütlece)	Kaynak
H-β (25)	15,7	74,9(26,5)	8,8(1,5)	12	21,5	[39]
	51,9	68,1(26,6)	21,6(5,8)	12	21,5	
	91,7	74,1(29,8)	44,5(14,5)	12	19,9	
H-ZSM-5 (150)	15,7	69,0(16,8)	9,3(0,8)	12	9,6	[9]
	51,9	65,9(15,4)	22,6(4,6)	12	9,6	
	91,7	72,7(28,5)	53,2(23,2)	12	8,9	

Reaksiyon sıcaklığının kok oluşumu üzerine literatür çalışması [34]en çok araştırılan alanlarından biri olmuştur. Artan reaksiyon sıcaklığı gliserol dönüşümü artırırken artan sıcaklık katalizörün deaktive olmasını ve kok miktarının artışına neden olmaktadır. Reaksiyon sıcaklığına göre oluşan kok yapıları (<200 °C) ve 300 °C sıcaklıkları arasında oluşan yapıyı hafif kok, >350 °C ağır kok olarak sınıflandırılmıştır. Düşük sıcaklıkta oluşan koklaştırma esas olarak gliserol veya akroleinin polimerizasyonunu ve asetaldehit ve asetolün aldol yoğunlaşmasından kaynaklanmaktadır. Buna karşılık, yüksek sıcaklıklarda (>350 °C) oluşan kok yapısı, polimerizasyon ve yoğunlaştırmaya ek olarak, oksijenatlar kok oluşturmak için daha fazla dehidrasyon ve yoğunlaşma geçirmesi ile oluşmaktadır. Tablo 2.6'da çeşitli katalizörler üzerindeki reaksiyon sıcaklığının kok üzerindeki etkisi gösterilmiştir.

Tablo 2.6: Çeşitli katalizörler üzerindeki reaksiyon sıcaklığının kok üzerindeki etkisi.

Katalizör	Reaksiyon Sıcaklığı (ºC)	Gliserol Dönüşümü (%)	Akrolein Seçimliliği (%)	Deaktivasyon Süresi(sa)	Kok miktarı(%kütlece)	Kaynak
H-ZSM-5 (150)	265	21	3	12	8,6	[9]
	290	50	25	12	9,1	
	340	94	54	12	10,1	
HPW/SiO_2	280	95	42	10	6,4	[40]
	300	98	40	10	7,9	
	330	100	30	10	14,9	

Kok oluşumu ile ilgili diğer parametre, taşıyıcı gazın akış hızı dahil olmak üzere gliserol besleme hızıdır. Genel olarak, taşıyıcı gazın akış hızı arttığında gliserol dönüşümü azalır. Bunun nedeni, taşıyıcı gazın akış hızının arttırılmasının, gliserolün katalizör yüzeyinde kalma süresini kısaltmasıdır. Buna göre, taşıyıcı gazın akış hızları arttığında, reaktantın molekül içi siklizasyon ve moleküller arası yoğuşma reaksiyonlarının olasılığı azalmasıdır. Ek olarak, daha yüksek bir taşıyıcı gaz akış hızı, akroleinin reaktörde daha kısa kalma süresine ve akroleinin

katalizörün yüzeyinden daha hızlı desorpsiyonunu yol açar. Böylece kok oluşumu engellenmektedir. Örneğin, Lauriol ve diğ. [41] 300 °C'de zirkonyum-niyobyum oksit katalizörü ile yaptıkları çalışmalarında azot akış hızını 75'ten 200 mL/dk'ya yükseldiğinde ve buna bağlı olarak gliserolün temas süresi 1,9'dan 1,0 s'ye düşürdüklerinde, akrolein seçimliliğinde kayda değer bir etkisi olmadığını fakat deaktivasyon hızının yavaşladığını tespit etmişlerdir.

3. YÖNTEM

3.1. KIT-6 DESTEK MALZEMESİ TEMELLİ KATALİZÖRLERİN SENTEZİ

KIT-6 sentezi için Pluronic P123 (Sigma Aldrich, Bioreagent), bütanol (Merck, %99), hidroklorik asit (Sigma Aldrich, %35), tetraetil ortosilikat (TEOS, Merck, %98), etanol (Sigma Aldrich, %99) ve destile su kullanılmıştır. Molar oranları [P123 0,017: TEOS 1: HCl 1,83: H_2O 195: Bütanol 1,3] olacak şekilde belirlenmiştir. İlk olarak 7,7 g HCl ve 177 ml destile su yarım saat karıştırılır ve bu çözelti için 5 g P123 ilave edilerek 6 saat boyunca 35 °C'de karıştırılmaya devam edilir. Hazırlanan karışıma ilk olarak bütanol eklenerek 1 saat daha karıştırmaya devam edilir, daha sonra ise TEOS damla damla ilave edilerek 1 saat boyunca homojen çözelti elde edilinceye kadar karıştırılmıştır. Nihai karışım 35 °C'de 24 saat manyetik karıştırıcıda ağzı kapalı cam beherde karıştırmaya bırakılmıştır. Daha sonra karışım otoklava alınarak 100 °C'de 24 saat boyunca hidrotermal işleme tabi tutulmuştur. 24 saat sonunda otoklavdan alınan karışım, süzme işlemine tabi tutulmuş ve 100 °C'de 12 saat etüvde kurutulmuştur. Kurutulmuş örnekler son olarak mastar uzaklaştırma işlemine yapılmıştır. Bunun için 47,5 ml etanol ve 2,5 ml HCl asit çözeltisi kullanılarak kurutulmuş numune manyetik karıştırıcıda 30 dakika karıştırılmış ve tekrar süzme işlemi yapılmıştır. Bu işlem sonra oluşan yapı oda sıcaklığında kurutulmuş ve 550 °C'de (1°C/dk.) hava ortamında 6 saat boyunca kalsine edilmiştir[42].

3.1.1. Non Hidrolitik Sol Gel (NHSG) Metodu ile KIT-6 Destekli Katalizör Sentezi

NHSG metodunda diisopropil eter (Sigma Aldrich, %99,5), diklorometan (Sigma Aldrich, %99,8) ve tungsten klorür (Alfa Aesar, %99), niyobyum klorür (Alfa Aesar, %99), zirkonyum klorür (Alfa Aesar, 99.8%) kimyasalları ve destile su kullanılmıştır. Katalizör sentezi nemin (<%10) olduğu kabinde gerçekleştirilmiştir. Sentez karışımında diisopropil eter ve tungsten klorür molar oranı 1:1 kullanılmıştır. xW-KIT-6 sentezi için, belirli gram destek malzemesi KIT-6, belirli gram tungsten klorür ve belirli hacim dietil eter otoklava konularak baget yardımıyla iyice karıştırılmıştır. Daha sonra karışım üzerine belirli hacim diklorometan damla damla eklenerek cam bagetle karıştırmaya devam edilmiştir. Otoklava alınan çözelti etüvde 110°C 24 saat bekletilmiş ve süre sonunda oda sıcaklığına soğutulmuş, 3 defa diklorometan ile yıkanarak yüksek devirli santrifüjde çöktürülerek çözeltiden ayrılmıştır. Elde edilen süzüntü

vakum etüvünde azot atmosferinde 20°C 12 saat kurutulmuştur. Kalsinasyon işlemi için 500°C'de tüp fırında 3 saat boyunca 3°C/dk. olarak gerçekleştirilmiştir [29]. Bu yönteme göre, gram KIT-6 başına %5-15-25-35W (metal oranında) ve %15W olacak şekilde %5Nb ve %5Zr (metal oranında) ilave edilerek katalizör sentezi yapılmıştır. %15W-%5Nb ve %15W-%5Zr katalizörlerinin sentezi içinde ilk kademe olan kimyasal karışımlarına niyobyum klorür ve zirkonyum klorür tuzlarının ilavesi yapılmış ve diğer işlemler aynı şekilde gerçekleşmiştir.

3.1.2. Hidrolitik Sol Gel Metodu (HSG) ile KIT-6 Destekli Katalizör Sentezi

HSG metodunda, amonyum paratungstat (Sigma Aldrich, %99,5), okzalik asit (Sigma Aldrich, %99,8), niyobyum oksalat dihidrat (Alfa Aesar, %99), zirkonyum oksihidrat (Alfa Aesar, 99.8%) kimyasalları ve destile su kullanılmıştır. Kullanılan W tuzu ile oksalik asit molar oranı 1:3 olarak kullanılmıştır. İlk olarak 8.1 mmol oksalik asit, 25 ml deiyonize su ve 25 ml etanol karışımında çözünmüştür. Ayrı bir beherde 2.7 mmol amonyum paratungstat benzer şekilde 50 ml deiyonize su ve 50 ml etanol karışımında tamamen çözününceye kadar oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Homojen çözelti elde edildikten sonra oksalik asit çözeltisi amonyum paratungstat çözeltisine damla damla ilave edilerek 900 rpm karıştırma hızında 10 dakika boyunca karıştırılmaya devam edilmiştir. Süre sonunda 1 gram KIT-6 çözelti içine ilave edilmiş ve 10 dakika daha 900 rpm hızında karıştırmaya devam edilmiştir. Daha sonra karışım etüvde 100˚C'de gece boyu kurutulmuştur. Kalsinasyon için tüp fırında 500˚C'de 2˚C/dk. ısıtma hızında 4 saat boyunca kalsine edilmiştir [43]. Bu yönteme göre, gram KIT-6 başına %5-15-25-35W (metal oranında) ve %15W olacak şekilde %5Nb ve %5Zr (metal oranında) ilave edilerek katalizör sentezi yapılmıştır. %15W-%5Nb ve %15W-%5Zr katalizörlerinin sentezi içinde ilk kademe olan kimyasal karışımlarına niyobyum okzalat dihidrat ve zirkonyum oksihidrat tuzlarının ilavesi yapılmış ve diğer işlemler aynı şekilde gerçekleşmiştir.

3.1.3. HSG Metodu ile Farklı Gözenek Çaplarına Sahip KIT-6 Destekli Katalizör Sentezi

KIT-6 destek malzemesinin farklı gözenek çaplarında sentezlenmesi için 3.1.'de kullanılan yöntem modifiye edilerek sentez gerçekleştirilmiştir. Bölüm 3.1.'e göre hazırlanan çözelti 35ºC'de 24 saat boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra otoklavlara aktarılmıştır. Otoklavlar etüv ortamında 4 farklı sıcaklıkta (40-80-100-140º) 24 saat boyunca bekletilmiştir. Oda sıcaklığına soğutulan otoklavlar filtrasyon işlemi yapılmıştır ve 100 °C'de 12 saat etüvde kurutulmuştur. Kurutulmuş örnekler son olarak mastar uzaklaştırma işlemine yapılmıştır.

Bunun için 47,5 ml etanol ve 2,5 ml HCl asit çözeltisi kullanılarak kurutulmuş numune manyetik karıştırıcıda 30 dakika karıştırılmış ve tekrar süzme işlemi yapılmıştır. Bu işlem sonra oluşan yapı oda sıcaklığında kurutulmuş ve 550 °C'de (1°C/dk.) hava ortamında 6 saat boyunca kalsine edilmiştir.[44] Elde edilen destek malzemeleri KIT-6-40, KIT-6-80, KIT-6-100, KIT-6-140 olarak etiketlenmiştir. Destek malzemelerinin sentezi sonunda Bölüm 3.1.2.'de anlatılan metoda uygun olarak %25W yüklemesi KIT-40, KIT-80, KIT-100, KIT-140 gerçekleştirilmiş ve diğer işlemler aynı şekilde yapılmıştır. Sentezlenen katalizörler %25W-KIT-6-40, %25W-KIT-6-80, %25W-KIT-6-100, %25W-KIT-6-140 şeklinde etiketlenmiştir.

3.2. SERT ŞABLON YÖNTEMİ İLE MEZOGÖZENEKLİ KATALİZÖRLERİNİN SENTEZİ

3.2.1. Sert Şablon Yöntemi ile Mezogözenekli WO_3 ve WO_3-Nb_2O_5 Katalizörlerinin Sentezi

Mezogözenek WO_3 -Nb_2O_5 için ise W-Nb mol oranı (1:0, 1:0,005, 1:0,01, 1:0,02) olacak şekilde belli miktarda $H_3O_{40}PW_{12}\cdot xH_2O$ ve $Nb(HC_2O_4)_5\cdot xH_2O$ tuzları 50 ml etanol ile çözülmüştür. Daha sonra 1 g KIT-6 (gözenek boyutu 5,7 nm) çözeltiye eklenerek 1 saat daha karıştırıldı. Karışım 105 °C'de 24 saat kurutuldu ve 350 °C'de 4 saat boyunca (5°C/dakika ısıtma hızında) kalsine edildi. Kalsinasyon sonrası belli miktarda $H_3O_{40}PW_{12}\cdot xH_2O$ ve $Nb(HC_2O_4)_5\cdot xH_2O$ tuzları 50 ml etanol ile çözeltisi oluşturuldu ve 1. Kademe emdirilmesi yapılan KIT-6 ilave edildi ve 1 saat boyunca karıştırıldı. Bu işlem sonrası 105 °C'de 24 saat kurutuldu ve 550 °C'de 4 saat boyunca (5°C/dk. ısıtma hızında) kalsine edildi. Son olarak, katalizör, 2M HF çözeltisi ile 24 saat boyunca karıştırıldı ve daha sonra birkaç defa destile su ile yıkandı ve 105 °C'de kurutuldu. Mezopor yapılı WO_3[45] için (m-WO_3 ya da m-WNb(1:0)) etiketi kullanılmıştır.

3.2.2. Yığın Hal WO_3 Katalizörünün Sentezi

Yığın haldeki WO_3 katalizörü (b-WO_3 ya da b-WNb(1:0)) için $H_3O_{40}PW_{12}\cdot xH_2O$ tuzu 550 °C'de 4 saat boyunca (5°C/dk. ısıtma hızında) kalsine edilmiştir.

3.3. YÜZEY AKTİF MALZEME ile MEZOGÖZENEKLİ Nb_2O_5 ve Nb_2O_5-PO_4 KATALİZÖRLERİNİN SENTEZİ

3.3.1. Mezogözenekli Nb_2O_5 ve Solvotermal İşlem Süresinin Değişimi ile Nb_2O_5-PO_4 Katalizörlerinin Sentezi

Sentez için ilk olarak 1 nolu çözelti olarak 2 g P123 ve 2 g HNO_3 35ºC'de manyetik karıştırıcıda 4 saat boyunca karıştırılmıştır. Diğer bir beherde 2 nolu çözelti olarak 3,5 g $NbCl_5$ tuzu ve 30 ml C_4H_9OH 35ºC'de manyetik karıştırıcıda 4 saat boyunca karıştırılır. Daha sonra 2 nolu çözelti, 1 nolu çözeltiye damla damla ilave edilmiş ve 24 saat boyunca karıştırmaya bırakılmıştır. Süre sonunda elde edilen çözelti otoklava alınarak 120ºC'de 6 saat boyunca solvotermal işleme bırakılmıştır. Otoklav sonrasın elde edilen yapı, 1ºC/dk. ısıtma hızında 500ºC'de 3 saat boyunca kalsine edilmiştir[46].

Nb_2O_5-PO_4 katalizörlerinin sentezi için, 1 nolu çözelti olarak 2 g P123 ve 2 g HNO_3 35ºC'de manyetik karıştırıcıda 4 saat boyunca karıştırılmıştır. Diğer bir beherde 2 nolu çözelti olarak 3,5 g $NbCl_5$ tuzu ve 30 ml C_4H_9OH 35ºC'de manyetik karıştırıcıda 4 saat boyunca karıştırılır. Daha sonra 2 nolu çözelti, 1 nolu çözeltiye damla damla ilave edilmiş ve 4 saat boyunca karıştırmaya bırakılmıştır. Bu karışıma 1,22 g H_3PO_4 ilave edilerek 24 saat boyunca karıştırmaya bırakılmıştır. Süre sonunda elde edilen çözelti otoklava alınarak 120ºC'de 6, 12, 24 saat olarak farklı işlem sürelerinde solvotermal işleme bırakılmıştır. Otoklav sonrasın elde edilen yapı, 1ºC/dk. ısıtma hızında 500ºC'de 3 saat boyunca kalsine edilmiştir.

3.3.2. Yüzey Aktif Malzeme Konsantrasyon Değişimi ile Nb_2O_5-PO_4 Katalizörlerinin Sentezi

Nb_2O_5-PO_4 katalizörlerinin yüzey aktif madde konsantrasyonunun değişimi ile sentezi için, 2 g P123, 1g P123 ve 0,5 g P123 olacak şekilde sırasıyla ve 2 g HNO_3 ile 35ºC'de manyetik karıştırıcıda üç adet çözelti hazırlanmış ve 4 saat boyunca karıştırılmıştır. Diğer bir üç beherde P123 karışımlarına ilave edilmek üzere 3,5 g $NbCl_5$ tuzu ve 30 ml C_4H_9OH 35ºC'de manyetik karıştırıcıda 4 saat boyunca karıştırılır. Daha sonra hazırlanan Nb çözeltileri, P123 içeren çözeltilere damla damla ilave edilmiş ve 4 saat boyunca karıştırmaya bırakılmıştır. Bu karışımlara 1,22 g H_3PO_4 ilave edilerek 24 saat boyunca karıştırmaya bırakılmıştır. Süre sonunda elde edilen çözelti otoklava alınarak 120ºC'de 6, 12, 24 saat olacak şekilde solvotermal işleme bırakılmıştır. Otoklav sonrasın elde edilen yapılar, 1ºC/dk. ısıtma hızında 500ºC'de 3 saat boyunca kalsine edilmişlerdir.

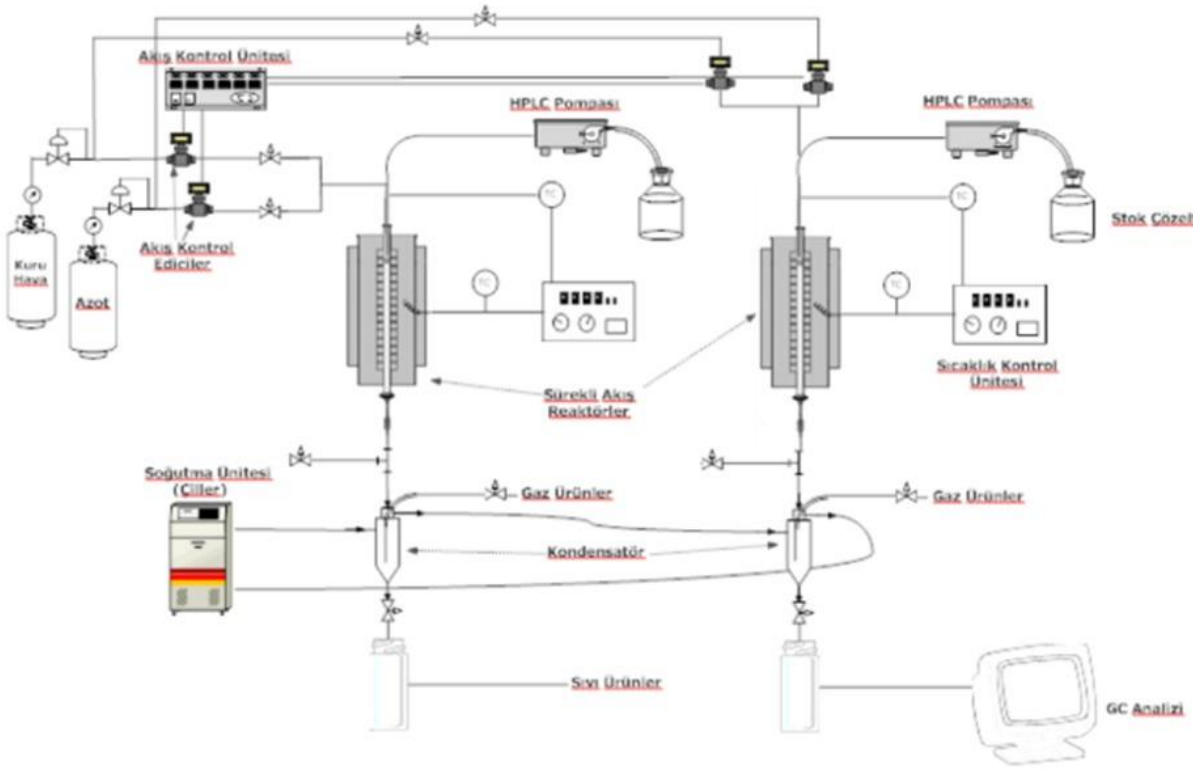
3.4. KATALİZÖR KARAKTERİZASYON TEKNİKLERİ

X-ışını kırınım desenleri, Rigaku Dmax 2200 difraktometre kullanılarak (CuKα radyasyonlu, λ = 1.5418 A, 30 kV ve 30 mA'da) geniş açılı ölçümlerde 10º ila 80º aralığında 2 dk^{-1}ve düşük açılı ölçümler için 0,5º-4º aralığında 0,02 dk^{-1} olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Yüzey alanı, gözenek boyutu ve gözenek hacmi ölçülmüş ve çok noktalı BET analizörü (TriStar II 3020)kullanılarak nitrojen adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri ile hesaplanmıştır. Analizden önce numuneler 400 °C'de 2 saat degaz işlemine tabi tutulmuştur. KIT-6 destek malzemesi Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisinin (FTIR) bir Thermo Nicolet 380 FTIR spektrometrede gerçekleştirilmiştir. Tipik olarak, 10 mg KIT-6, 200 mg potasyum bromür (KBr) ile karıştırıldı ve bir plaka elde etmek üzere preslenmiştir. Spektrumlar, 128 taramada 400–4000 cm^{-1} bölgesinde toplanmıştır. Katalizörlerin asitlik tayini için adsorbe edilen piridin ölçümü Thermo Nicolet 380 FTIR Smart Diffuse Reflectance ünitesi ile gerçekleştirilmiştir. 10 mg katalizör preslenmiş ve vakumda 400 °C'de 1 saat aktive edilmiştir, ardından 25 °C'ye soğutulmuştur. Numunelere 5 uL sıvı piridin enjekte edilmiş ve 150 °C'ye yeniden ısıtıldıktan sonra oda sıcaklığına soğutulmuştur. Spektrumlar 4 cm^{-1} çözünürlükte, 1400-1700 cm^{-1} bölgesinde ve 128 taramanın ortalaması olarak elde edilmiştir. SEM ölçümleri, bir Zeiss Ultra Plus alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu ile gerçekleştirilmiştir. Yüzey resimleri elde etmek için bir SE2 dedektörü görevlendirilmiştir. 5.00 kV hızlanma gerilimi ve 5.0-5.1 mm çalışma mesafesi ayarlanmıştır. Sentezlenen katalizörlerin XP spektrumları, 90º'lik bir elektron çıkış açısında (numunenin ekseni ile analizör merceği arasında) bir Alüminyum anot (Al Ka = 1468.3 eV) kullanılarak bir Thermo Scientific K-Alpha spektrometresi ile alınmıştır. Spektrumlar, bir Avantage 5.9 veri sistemi kullanılarak kaydedilmiş ve bağlanma enerjisi ölçeği, 284.5 eV'de bir C1s sinyali atanarak kalibre edilmiştir. Raman spektroskopik ölçümleri, Bruker el tipi iki lazer ışını kaynağı ile 200-1500 cm^{-1} bölgesinde gerçekleştirilmiştir. Amonyak desorpsiyon (NH_3-TPD) çalışması ile katalizörlerin toplam yüzey asitliğini ölçmek için Agilent 5973 kütle spektrometresi ile birleştirilmiş bir ChemBet-3000 model (QuantaChrome) TPD cihazı kullanılmıştır. İlk olarak 200 mg katalizör 400 ˚C'de hava atmosferinde 6 saat ısıl işleme tabi tutulmuş ve yüzeyindeki ve gözeneklerdeki nem içeriği uzaklaştırılmıştır. Amonyak adsorpsiyonu için 5 (%kütlece) NH_3/He karışımı 100 ˚C'de 30 dakika katalizör üzerinden geçirilmiştir. Daha sonra fizosorbe edilmiş NH_3 uzaklaştırmak için saf He gazı ile 100 ˚C'de 60 dakika boyunca katalizöre beslenmiştir. Bu işlem sonra kemisorbe olmuş NH_3 uzaklaştırmak için saf He altında katalizör 100 ºC'den 600 ºC'de 5ºC/dk. Isıtma hızı ile ısıtılmıştır. Kokun miktarını ve özelliklerini belirlemek için Shimadzu DTG 60H cihazı ile termogravimetrik

analiz (TGA) yapılmıştır. Yaklaşık 20 mg reaksiyon sonrası katalizör, akan havada (10 mL. dk^{-1}) 10°C dk^{-1} ısıtma hızında 25 °C'den 800 °C'ye ısıtılmıştır.

3.5. KATALİTİK REAKSİYON SİSTEMİ

Buhar fazı gliserin reaksiyonları atmosfer basıncı altında 260-300 ˚C sıcaklıkta paslanmaz çelik sabit yataklı reaktörde (7,5 mm iç çaplı) gerçekleştirilmiştir. Reaktör kurulumu ayrıca iki gaz akış kontrolörü (Brooks, 5850 TR), sıvı besleme akışını kontrol eden hassas bir şırınga pompası (Üzümcü, SP 01), ürün hattında bir kondansatör ve iki sıcaklık kontrol dedektörü içermektedir. Reaktöre ilk yarım saat 45ml/dk. besleme hızı ile saf azot gazı beslenmiştir. Besleme akımı olarak ağırlıkça %10'luk gliserin sulu çözeltisi kullanılmıştır. Gliserin çözeltisi besleme akımı hızı 7,2 ml/saat-28.8 ml/saat aralığında ayarlanmıştır. Tipik bir deneyde, reaktöre 0,97 gr, 0,2-0,5 mm boyutlu katalizör kullanılmıştır. Katalizör seyrelticisi olarak kuvars maddesi kullanılmış ve katalizörden sonra reaktöre eklenmiştir. Reaksiyon ürünleri ve dönüştürülmemiş reaktan, -2 °C'de tutulan bir yoğunlaştırıcıda toplanmıştır. Şekil 3.1'de katalitik reaktör sistemi gösterilmiştir. Sıvı numuneler saatlik olarak toplanmış, süzülmüş ve bir otomatik örnekleyici, bir kapiler kolon (INNOWAX, 30 m, 0.32 mm, 0.50um) ve bir FID detektörü ile donatılmış bir çevrimdışı gaz kromatografisiyle (Model 6890N, AGILENT) analiz edilmiştir. Her enjeksiyondan önce, analit çözeltisine dahili standart olarak n-butanol ($C_4H_{10}O$,>%99 saflık, CAS Numarası: 71-36-3) ilave edildi. Sıvı numunelerin analizinde kullanılan prosedür; sıvı numunelerin buharlaşması için GC'ye giriş sıcaklığı 300 °C'ye set edilmiştir. Fırın programı ise 60 °C'de 6 dk. bekletme, 10˚C/dk hız ile 150 °C'ye kadar ısıtma, 8 dk. bekletme, 20˚C/dk ısıtma hızı ile 240 °C'a kadar çıkma ve FID sıcaklığı ise 250 °C şeklinde ayarlanmıştır. de reaksiyon düzeneğinin şematik gösterimi mevcuttur. Gliserol dönüşümü, ürün seçiciliği ve verimi (akrolein, asetaldehit vb.) Denklem (1), Denklem (2), Denklem.(3) ve Denklem (4)'e göre hesaplanmıştır. $nGly_{giren}$ ve $nGly_{çıkan}$ sırasıyla girdi ve çıktıdaki gliserol molünü; n ürün mol ürün; Z, karbon atomlarının sayısıdır. Karbon dengesi, GC analizi ile tanımlanan ürünler için seçiciliğin toplamı olarak hesaplanmıştır.



Şekil 3.1: Reaksiyon Sistemi

$$Gliserol\ Dönüşüm(\%) = \frac{nGly_{giren} - nGly_{çıkan}}{nGly_{giren}} * 100 \qquad \text{Denklem 1}$$

$$\text{Ürün } Karbon\ Seçimliliği\ (\%) = \frac{n_{\text{ürün}}}{nGly_{giren} - nGly_{çıkan}} * \frac{Z_{\text{ürün}}}{Z_{Gly}} * 100 \qquad \text{Denklem 2}$$

$$\text{Ürün } Molar\ Seçimliliği\ (\%) = \frac{n_{\text{ürün}}}{nGly_{giren} - nGly_{çıkan}} * 100 \qquad \text{Denklem 3}$$

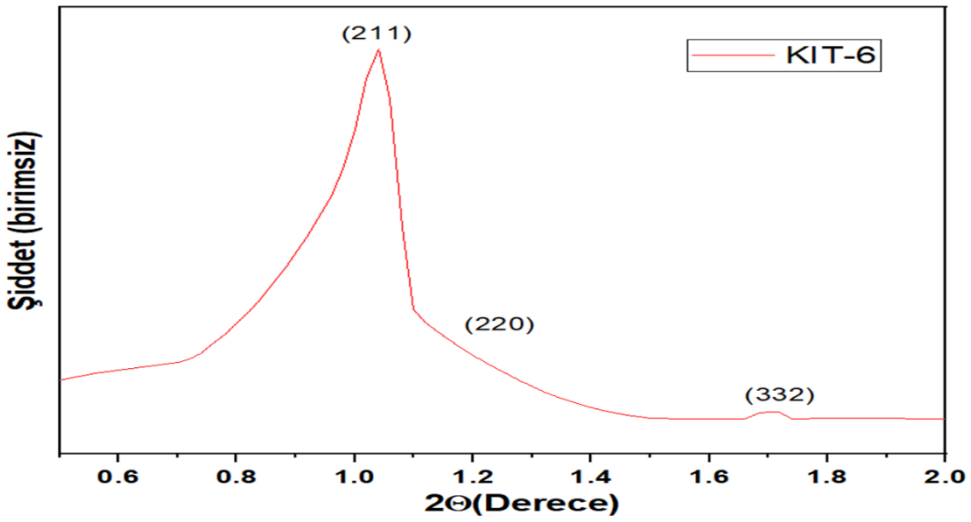
$$\text{Ürün } Verimi = Gliserol\ Dönüşüm * \text{Ürün } Seçimliliği \qquad \text{Denklem 4}$$

4. BULGULAR

4.1. KIT-6 DESTEK MALZEMESİ TEMELLİ KATALİZÖRLERİN SONUÇLARI

4.1.1. Sentezlenen KIT-6 Destek Malzemelerinin XRD Sonuçları ve FTIR Sonuçları

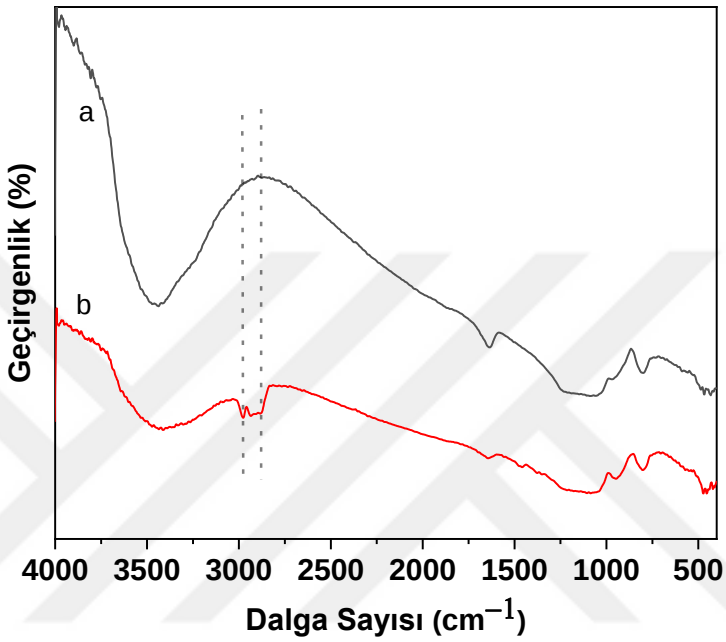
KIT-6 destek malzemesinin düşük açılı X-ışını kırınımı Şekil 4.1'de gösterilmiştir. (211), (220) ve (332) yansımalarına karşılık gelen karakteristik pikler 2Θ=1,03º, 1.1º, 1.76º gözlemlenmiştir. (211) yansımasının görünümü, KIT-6'daki vücut merkezli Ia3d kübik uzay grubunun oldukça düzenli bir gözenekli yapısına ve simetrisine atfedilmiştir. Düzlemler arası mesafe Brags yasası kullanılarak 8.5 nm olarak hesaplanmıştır[42]. Sentezlenen KIT-6'nın literatürle uyumlu olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.1: KIT-6 destek malzemesinin düşük açılı XRD sonucu

Literatüre uygun olarak sentezlenen KIT-6 yapısının kalsinasyon öncesi ve kalsinasyon sonrası FTIR sonuçları Şekil 4.2de gösterilmektedir. Yaklaşık 3452 cm^{-1}'da yer alan bant, KIT-6'da bulunan Si–OH gruplarının O–H'si ile ilgili hidroksil gruplarının gerilme titreşimlerine atfedilir. 1629 cm^{-1} civarındaki bant, su etkileşimine atfedilir. 1053 cm^{-1} civarında yer alan bantlar ve 1252 cm^{-1}'de tanımlanan omuz, Si–O–Si bağlarının asimetrik gerilmelerine atıfta bulunan tipik bantlardır. 793 cm^{-1} 'de bulunan bant, Si –O– Si bağlarının simetrik uzantılarına atfedilir ve 949 ve 459 cm^{-1}'e yakın bantlar sırasıyla Si –OH 'nin Si – O bağlarının simetrik ve asimetrik uzantılarını ifade eder. Kalsine edilmemiş KIT-6 destek malzemesinin IR

spektrumunda, P123 yüzey aktif maddesine ait C-H bağının bükülme titreşimi nedeniyle 2800 ile 3500 cm^{-1} arasında bir bant gözlenir, ancak bu pikler kalsinasyondan sonra görülmez. Bu, P123 yapısının 550 °C'de kalsinasyondan sonra gözeneklerin içinde bulanan yüzey aktif maddenin kaldırıldığını gösterilmektedir[42].

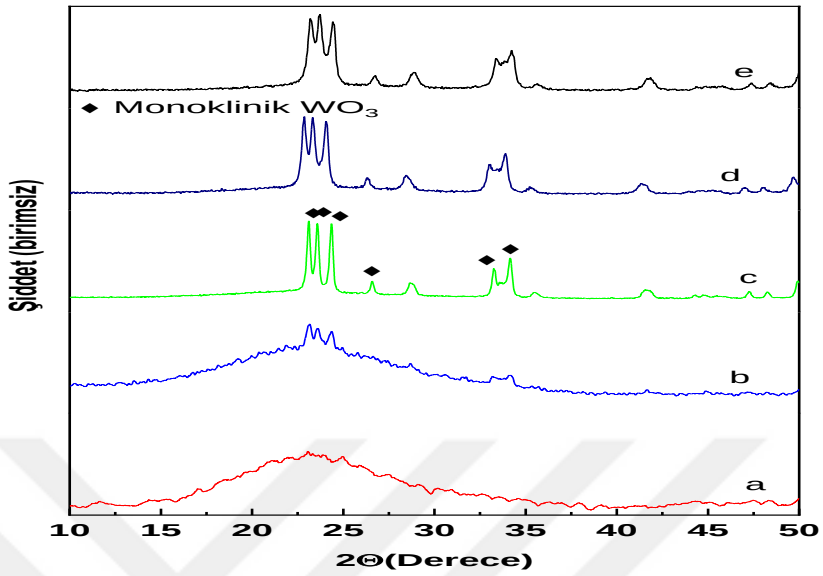


Şekil 4.2: Kurutma ve kalsinasyon sonrası saf KIT-6 yapısına ait FTIR spektrumları.

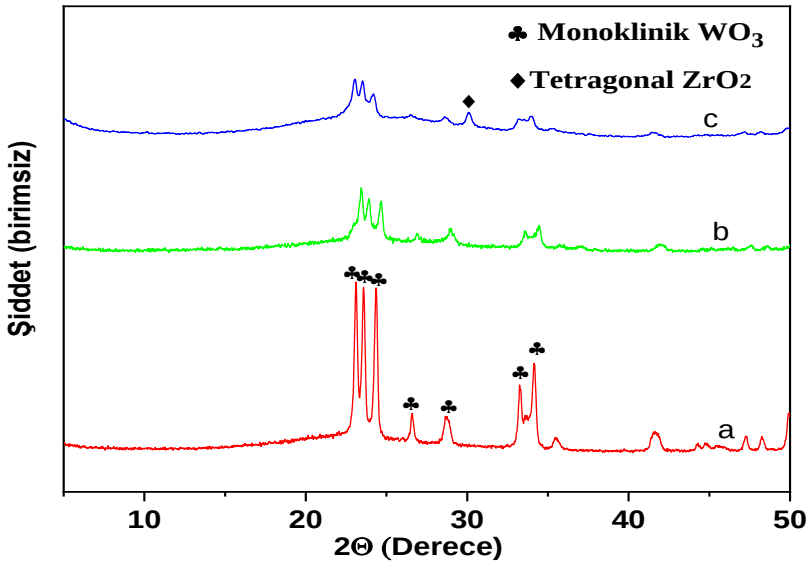
4.1.2. Non Hidrolitik Sol Gel (NHSG) Metodu ile KIT-6 Destekli Katalizörlerin Karakterizasyon ve Reaksiyon Sonuçları

NHSG metodu ile sentezlenen katalizörlerin reaksiyon öncesi toz X-ışını kırınım modelleri Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'de gösterilmektedir. Sentezlenen katalizörlerde monoklinik WO_3 fazına ait 23.1º (002), 23.5º (020) ve 24.3º (200) piklerinin literatür ile uyumlu olduğu belirlenmiştir [29](JCPDS no: 83-0950). Artan %W miktarına bağlı olarak pik şiddetlerinin daha belirgin olduğu gözlenmiştir. %15W-%5Zr-KIT-6 katalizöründe tetragonal yapılı ZrO_2 ait 30,2º pik görülmüştür [29]. %15W-%5Nb-KIT-6 katalizöründe Nb_2O_5 ait olan pikler tespit edilmemiştir. Zr metalinin (2,16 Aº) ve Nb metalinin atomik çapının (2,08 Aº) W metalinin atomik çapından (2,02 Aº) büyük olması nedeniyle kristal büyümesi gerçekleşmemiştir**.** Ayrıca W metaline

doplanan Zr ve Nb, XRD piklerinde kayma meydana getirmiştir. Ayrıca 20-30º arasında bütün katalizörlerde amorf silika piki tespit edilmiştir.



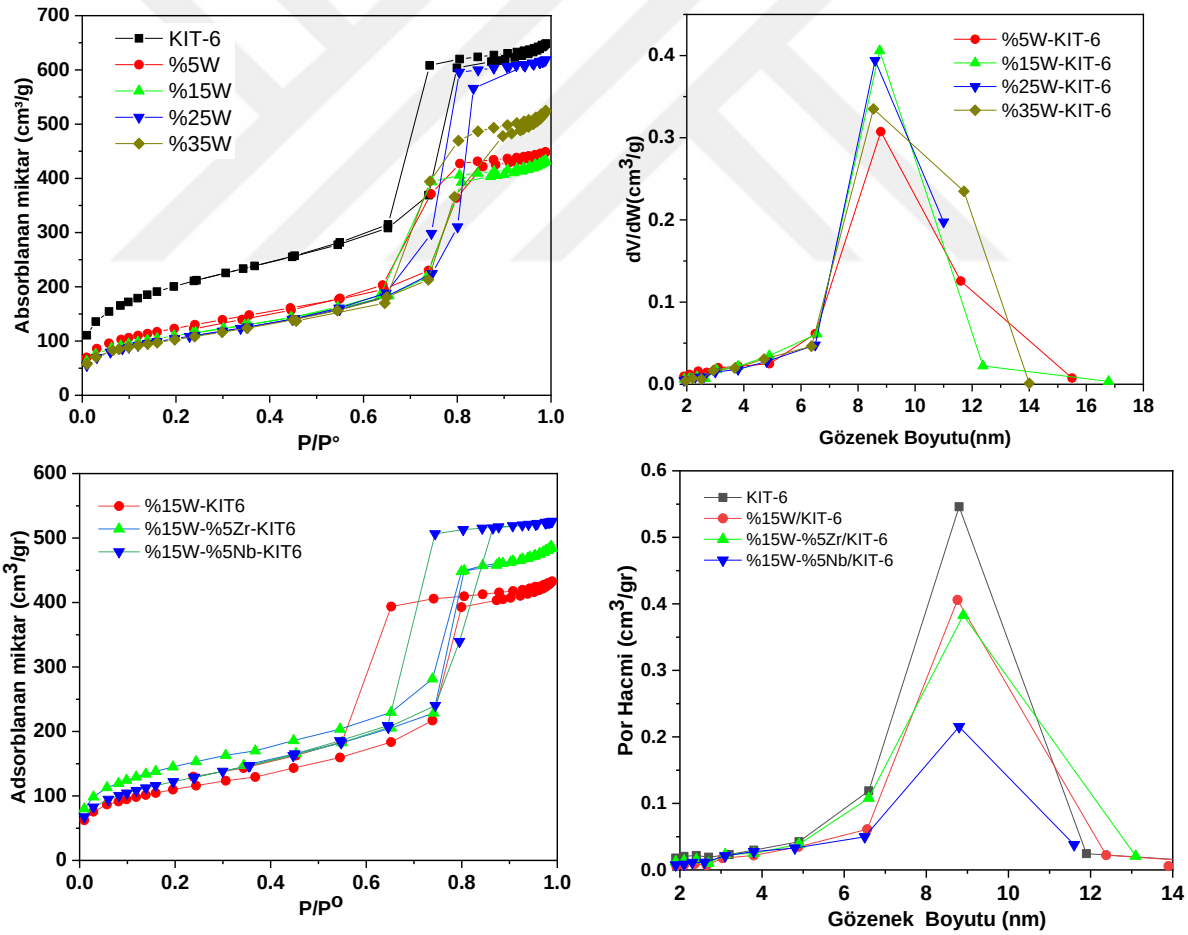
Şekil 4.3: NHSG yöntemi ile sentezlenen katalizörlerin XR difraktogramları a:KIT-6, b:%5W-KIT6, c:%15W-KIT6, d:%25W-KIT6, e:%35W-KIT6.



Şekil 4.4: NHSG yöntemi ile sentezlenen katalizörlerin XR difraktogramları a:%15W-KIT-6, b:%15W-%5Nb-KIT-6, c:%15W-%5Zr-KIT-6.

NHSG metodu ile sentezlenen katalizörlerinin yapısal özellikleri Tablo 4.1'de listelenmiş ve Şekil 4.5'de katalizörlere ait izoterm eğrileri ve gözenek dağılım grafikleri gösterilmiştir. Tüm

katalizörler, IUPAC sınıflandırmasına göre mezogözenekli malzemelerin özelliği olan 0,4 ila 0,8 arasında P/Po aralığında tipik H1 olan histerezis döngüleri ile tip IV izotermler göstermiştir. Destek malzemesi olarak sentezlenen KIT-6 literatüre yakın olacak şekilde yüksek yüzey alanlı (719 m^2/g) ve mezogözenekli (ortalama 5,7nm) şekilde sentezlendiği tespit edilmiştir [42,47]. %5W-KIT-6 katalizörünün yüzey alanı ve ortalama gözenek boyutu 424 m^2/g ve 6.1nm olarak bulunurken en yüksek W konsantrasyonu içeren %35W-KIT-6 katalizörünün yüzey alanı ve ortalama gözenek boyutu 355m^2/g ve 8.1nm olarak elde edilmiştir. BET yüzey alanı ve gözenek hacminin %15W-%5Nb-KIT-6 için 421 m^2/g ve 7,5nm %15W-%5Zr için 520 m^2/g ve 8,6 nm olduğu gözlemlendi. Destek malzemesi KIT-6'nın yüzey alanı gözeneklerinin emdirilen metal oksitler tarafından bloklaması sebebiyle azalmıştır. Fakat katalizörlerin emdirme sonrası hala mezogözenekli yapıya sahip olduğu söylenebilmektedir.



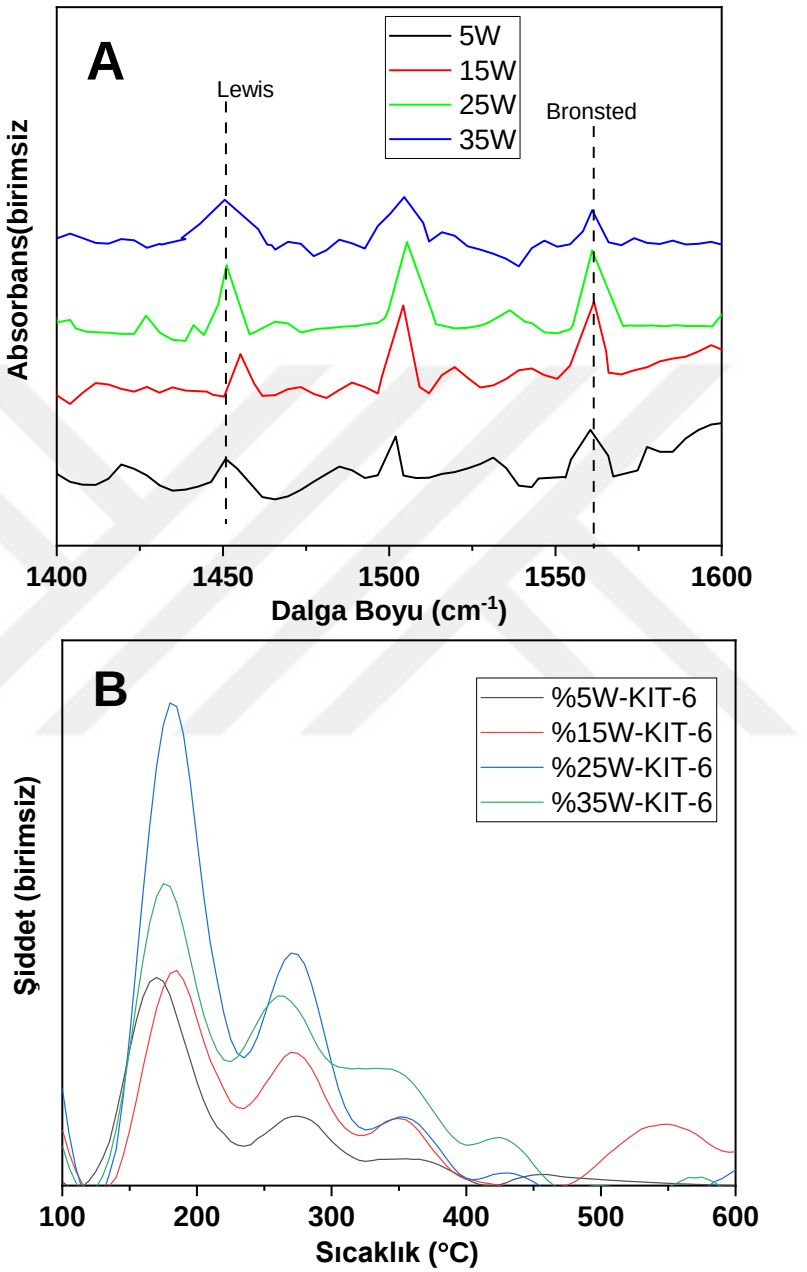
Şekil 4.5: KIT-6 destekli NHSG metodu ile sentezlenen katalizörlere ait izoterm eğrileri ve gözenek dağılım grafikleri.

Tablo 4.1: NHSG metodu ile sentezlenen katalizörlerin BET sonuçları.

Katalizör	Yüzey Alanı (m^2/g)	Gözenek Hacmi(cm^3/g)	Ort. Gözenek Boyutu (nm)
KIT-6	719	0,96	5,7
%5W-KIT-6	424	0,66	6,1
%15W-KIT-6	382	0,63	6,4
%25W-KIT-6	376	0,76	7,8
%35W-KIT-6	355	0,74	8.1
%15W-%5Nb-KIT-6	421	0,80	7,5
%15W-%5Zr-KIT-6	520	0,70	8,6

Asitlik, gliserol dehidrasyon sürecinde herhangi bir katalizörün katalitik performansının belirlenmesinde ana rollerden birini oynar. Sentezlenen katalizörlerin yüzey asitlik tipinin anlaşılması için piridin adsorbsiyonu ile FTIR'larına bakılmıştır. Katalizörlerin tümünde ~1540 cm^{-1}'de tanımlanan Bronsted asit tipi (B) ve ~1450 cm^{-1}'de tanımlanan Lewis asit (L) tipleri olduğu saptanmıştır[48]. Değişen W miktarı ile saptanan piklerin yoğunlukları değişim göstermiştir. Sentezlenen katalizörlerde %5W konsantrasyonundan %15W konsantrasyonuna artış olduğundan (B/(B+L)) oranlarında artış meydana gelmekte fakat %25W konsantrasyonu ile bu oran düşmeye başlamıştır. En düşük (B/(B+L)) oranı %35W-KIT-6 katalizöründe 0,18 olarak hesaplanmıştır. %15W'e, %5Nb metalinin ilavesi Bronsted yüzey asitliğinin artışına neden olurken, %5Zr metalinin ilavesi Lewis yüzey asitliğinin artışına neden olmaktadır. Katalizör yüzeyinde bulunan asit bölgelerinin gücü TPD-NH_3 tekniği ile ölçülmüştür. TPD analizinde 100-250 ºC zayıf asit kuvvetini, 250-400ºC orta asit kuvvetini, 400-600 ºC kuvvetli asit kuvvetini temsil eden sıcaklığa bağlı olarak üç tip asitlik vardır. NHSG metodu ile sentezlenen katalizörlerde, katalizör gramı başına toplam asit miktarı 205µmolNH_3/g ile 3067µmolNH_3/g arasında değişmektedir. %5W-KIT-6 katalizörü 130µmolNH_3/g ve 66µmolNH_3/g zayıf ve orta asit kuvvetine sahipken, %25W-KIT-6 katalizörü 232µmolNH_3/g ve 204µmol NH_3/g zayıf ve orta asit kuvvetine sahiptir. Desteklenen katalizörlerin toplam asitliği, KIT-6'da artan %W miktarı ile (%5'ten %25'e) 205'ten 476µmol NH_3/g'ye yükselmiştir. Ancak %35W-KIT-6 katalizöründe ise toplam asitlik 476µmol/g'den 398µmolNH_3/g'ye düşmüştür. Artan konsantrasyon toplam asitliği düşürdüğü bununda artan kristalinite ile ilişkilendirmiştir. %15W yapısına, %5Zr metal yüklemesi tüm asitlik kuvvetlerinde artış gerçekleştirmiş ve toplam asit kuvveti 3067 µmolNH_3/g olarak elde edilmiştir. Fakat %5Nb metal ilavesi ise zayıf ve orta asit kuvvetinde artışa neden olmuş ve toplam asitlik 612 µmol NH_3/g olarak elde edilmiştir. Bu sonuçtan eklenen metal yüzdesinin eşit olmasına rağmen göre

metal türüne göre yüzey asitlik kuvvetlerinde değişim olacağı görülmektedir. Şekil 4.6 ve Tablo 4.2 verilmiştir.

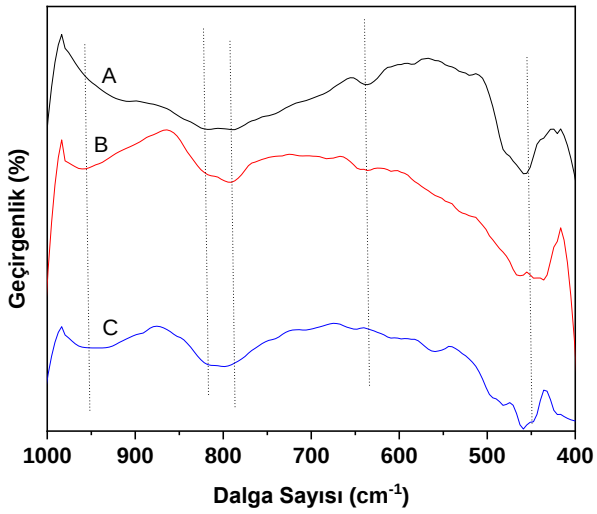


Şekil 4.6: NHSG katalizörlerin A: piridin FTIR , B:NH_3-TPD grafikleri.

Tablo 4.2: NHSG metodu ile sentezlenen katalizörlerin (B/(B+L)) oranları ve NH_3-TPD değerleri.

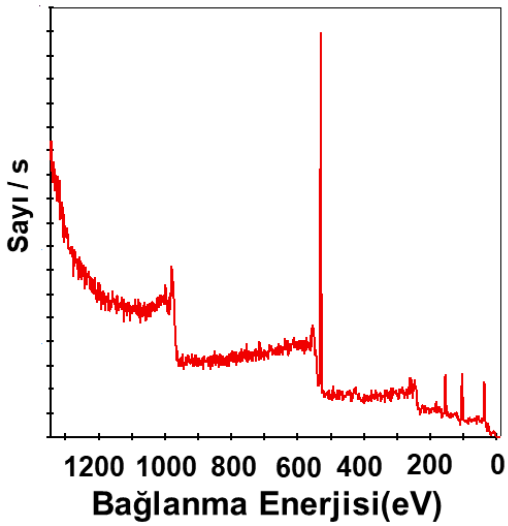
Katalizör	(B/(B+L)) oranı	NH_3-TPD			
		Zayıf	Orta	Kuvvetli	Toplam
%5W-KIT-6	0.30	130	66	9	205
%15W-KIT-6	0.48	181	174	102	457
%25W-KIT-6	0.67	232	204	40	476
%35W-KIT-6	0.18	153	180	65	398
%15W-%5Nb-KIT-6	0,98	375	196	41	612
%15W-%5Zr-KIT-6	0,54	2093	825	149	3067

NHSG metodu sentezlenen katalizörlerin kalsinasyon sonraları FTIR spektrumları 1000-400 cm^{-1} aralıklarında Şekil 4.7'de verilmiştir. Katalizörlerde WO_3'e ait 815 cm^{-1} bandı W—O—W köprü tipi bağları tespit edilirken, 970 cm^{-1}'de W=O gerilim tipi titreşim görülmektedir. Fakat Si-O-M yapılarının titreşimleri ~960 cm^{-1} atfedildiği için sentezlenen katalizörler bu pik Si-O-W atfedilmiştir[49]. Ayrıca Zr ve Nb içeren örneklerde sırasıyla, ~570 cm^{-1} Zr-O titreşimlerine denk gelirken, örneklerde Nb-O pikleri elde edilmemiştir [50]. XRD sonuçlarında da Nb ait pik görülmemiştir. Bu sonuç ile XRD sonuçlarımız uyuşmaktadır. KIT-6 destek malzemesine ait olan ve Si-O-Si bağ titreşimlerine atfedilen yaklaşık 1180, 1060 ve 450 cm^{-1} bantları da bütün örneklerde tespit edilmiştir [42].

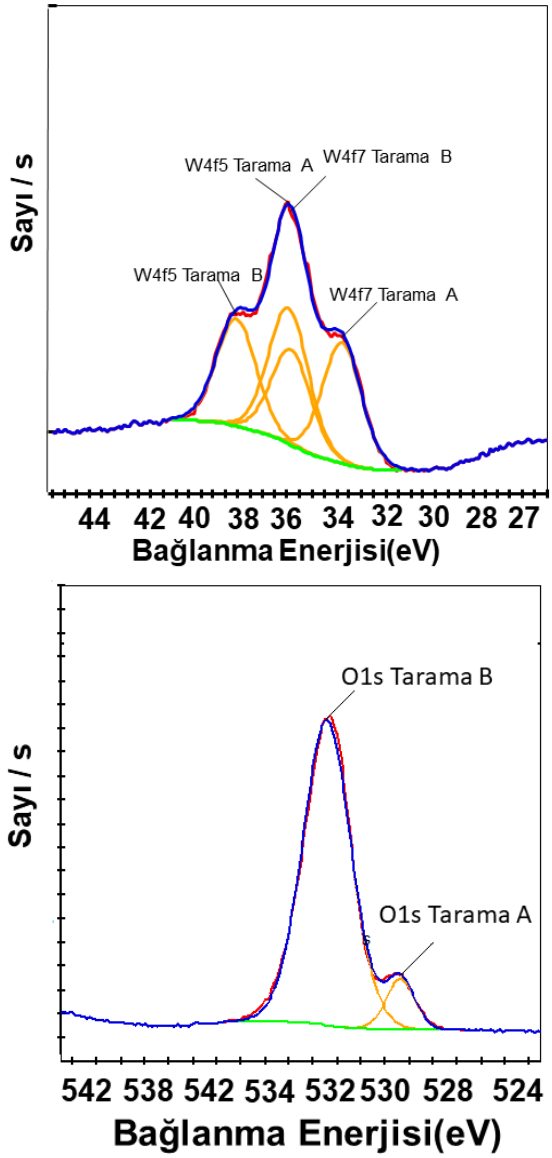


Şekil 4.7: NHSG metoduna göre sentezlenen katalizörlerin FTIR spektrumları: A:%15W-KIT-6, B:%15W-5Zr-KIT-6, C:%15W-5Nb-KIT-6.

Sentezlenen katalizörlerin yüzey türlerinin kimyasal özellikleri XPS ile açıklanmıştır (Şekil 4.'de). Her bir elementin kendine ait bağlanma enerjisi, elementin oksidasyon durumuna ve yerel kimyasal ortamına bağlıdır. Tüm numunelerin XPS sonuçları, karbon zirvesine ait olan 284,6 eV için ayarlanmıştır. Sentezlenen katalizörlerin genel yüzey tarama profilleri 520 eV O1s pikleri,120 ev KIT-6'ya ait olan Si 2s, 160 eV'ta KIT-6'ya ait olan Si2p pikleri ve 50 eV W4f'e ait pikler görülmektedir [51–53]. %25 W-KIT-6 katalizörlerinde görülen W4f7 / 2 (33,78 eV-35,95 eV) bağlanma enerjileri W^{+6}, W4f5 / 2 (35,85 eV-38,06 eV) bağlanma enerji değerleri W^{+5}'e atfedilmiştir. Katalizörde %55 W^{+6} yapısı, %45 W^{+5} olduğu bantların FWHM değerlerinden hesaplanarak elde edilmiştir. NHSG metodu ile eksik oksijenli yapı oluşumu olduğu tespit edilmiştir. %25W-KIT-6 katalizörünün reaksiyon sonrası XPS sonuçlarında W^{+6} değeri %46, W^{+5} değeri ise %54 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuç ile katalizördeki W^{+6} türlerinin W^{+5}'ya indirgendiğini göstermektedir. Buna ek olarak, %25W-KIT-6 katalizöründe O1s bandı 2 parçaya ayrılmıştır. XPS analizi, iki tip oksijen türüne atanan O1s elektronlarının 529,81eV, 531,26 eV bağ enerjisi değerlerini vermiştir: Ana tepe (531,26), kafes oksijen, diğer piklerin farklı kaynaklardan, mantıklı olarak W-OH gruplarından ve ortam neminden kaynaklandığı düşünülmüştür[54].

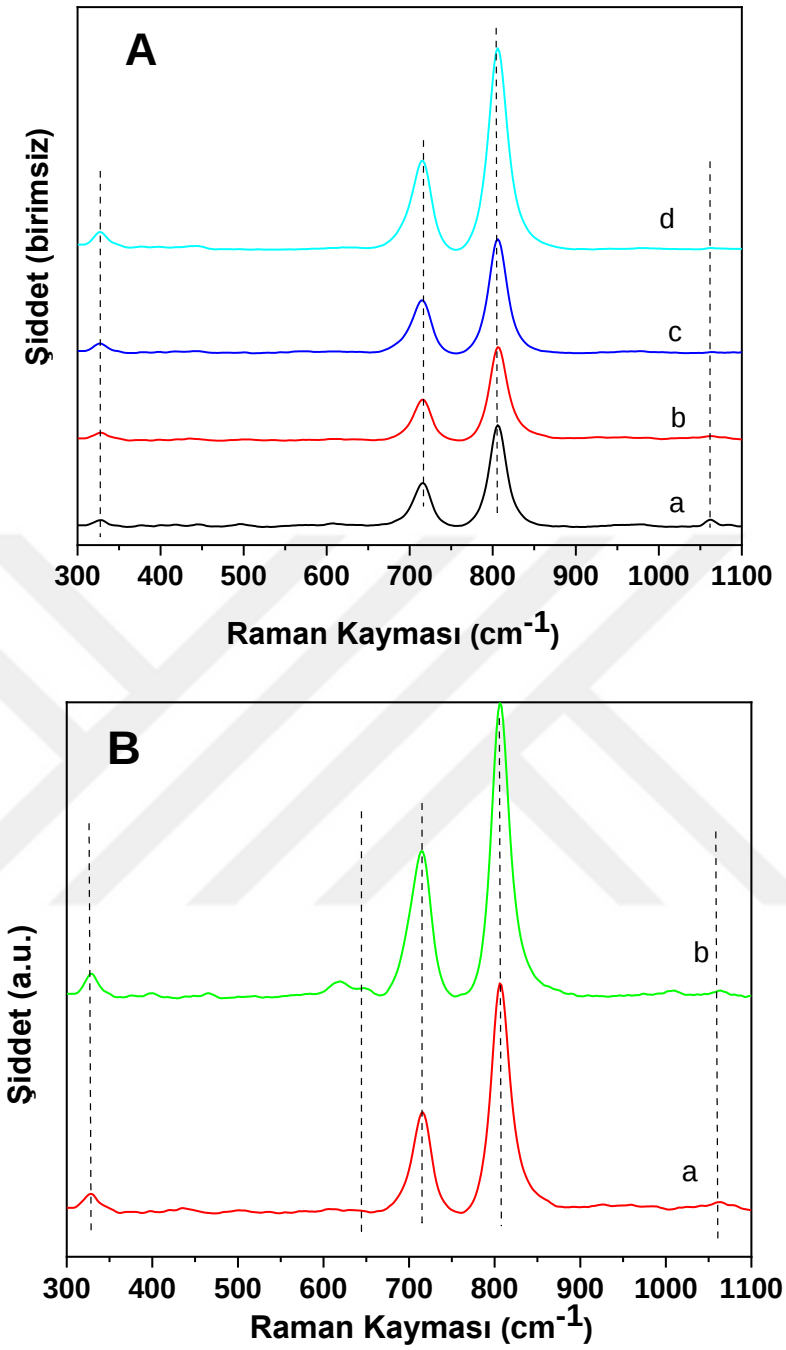


Şekil 4.8: Genel tarama, W ve O'e bağlı XPS Sonuçları 25%W-KIT-6 (NHSG metot, reaksiyon öncesi).



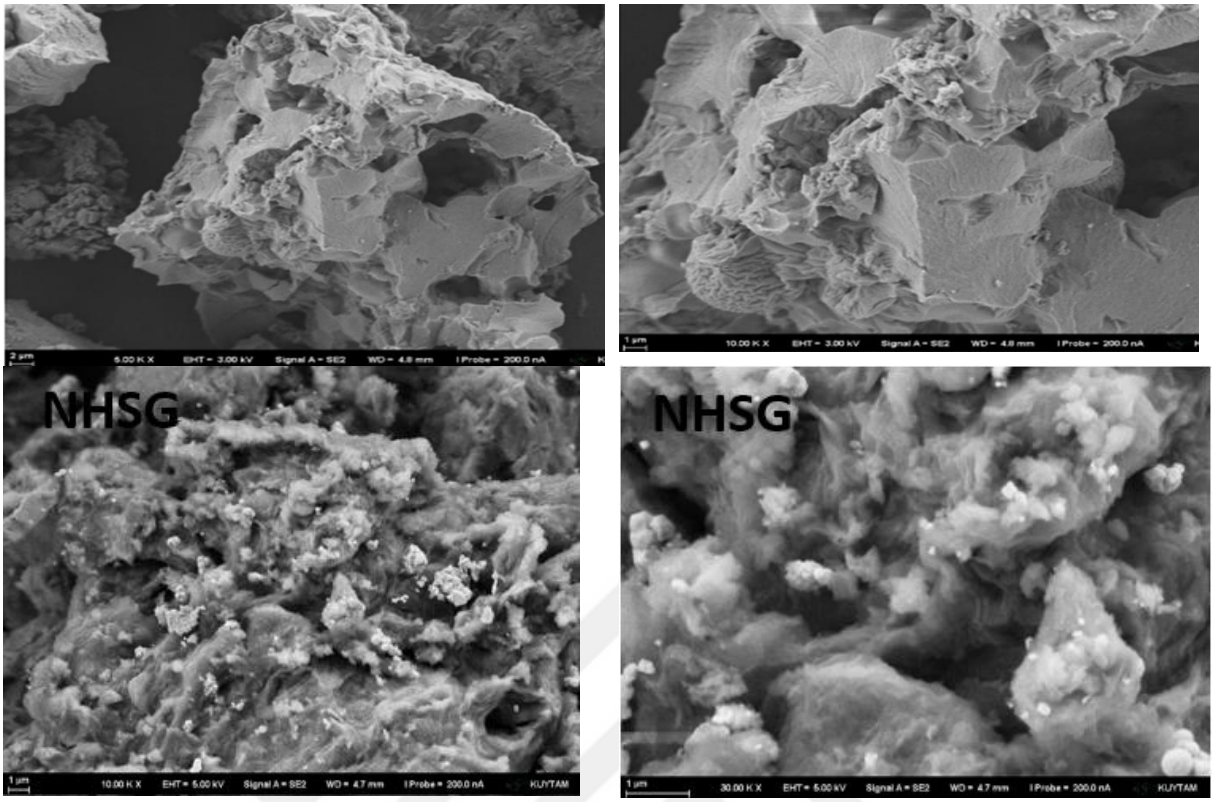
Şekil 4.8(devam): Genel tarama, W ve O'e bağlı XPS Sonuçları 25%W-KIT-6 (NHSG metot, reaksiyon öncesi).

Raman spektrumunda, 804 cm^{-1}'deki en yoğun bant tipik olarak O-W-O bağının simetrik germe titreşimine atanmıştır ve 701 cm^{-1} ve 324 cm^{-1}'deki zayıf bantlar O-W-O'nun asimetrik germe titreşimine atanmıştır. Bu tanımlanan üç pik monoklinik WO_3 yapısına ait olduğu bilinmektedir [55,56]. Sadece ~960 cm^{-1}'de tespit edilen O=W=O bandı ve izole yüzey tetrahedral tungsten oksit türlerinin varlığını işaret yapı %5W-KIT-6 katalizöründe gözlenmiştir[57]. Bu banttın olduğu katalizörünün monoklinik WO_3 zirveleri daha az yoğunlukta olduğu saptanmıştır (bkz. Şekil 4.3). Artan konsantrasyona bağlı olarak artan kristalinite ile bu bant kaybolmaktadır. 648 cm^{-1}'de Raman bandı (Nb-O gerilmesi) %15W-%5Nb-KIT-6 katalizöründe gözlenmiştir[58] NHSG metodu ile sentezlenen katalizörlerin Raman sonuçları Şekil 4.9'da gösterilmiştir.



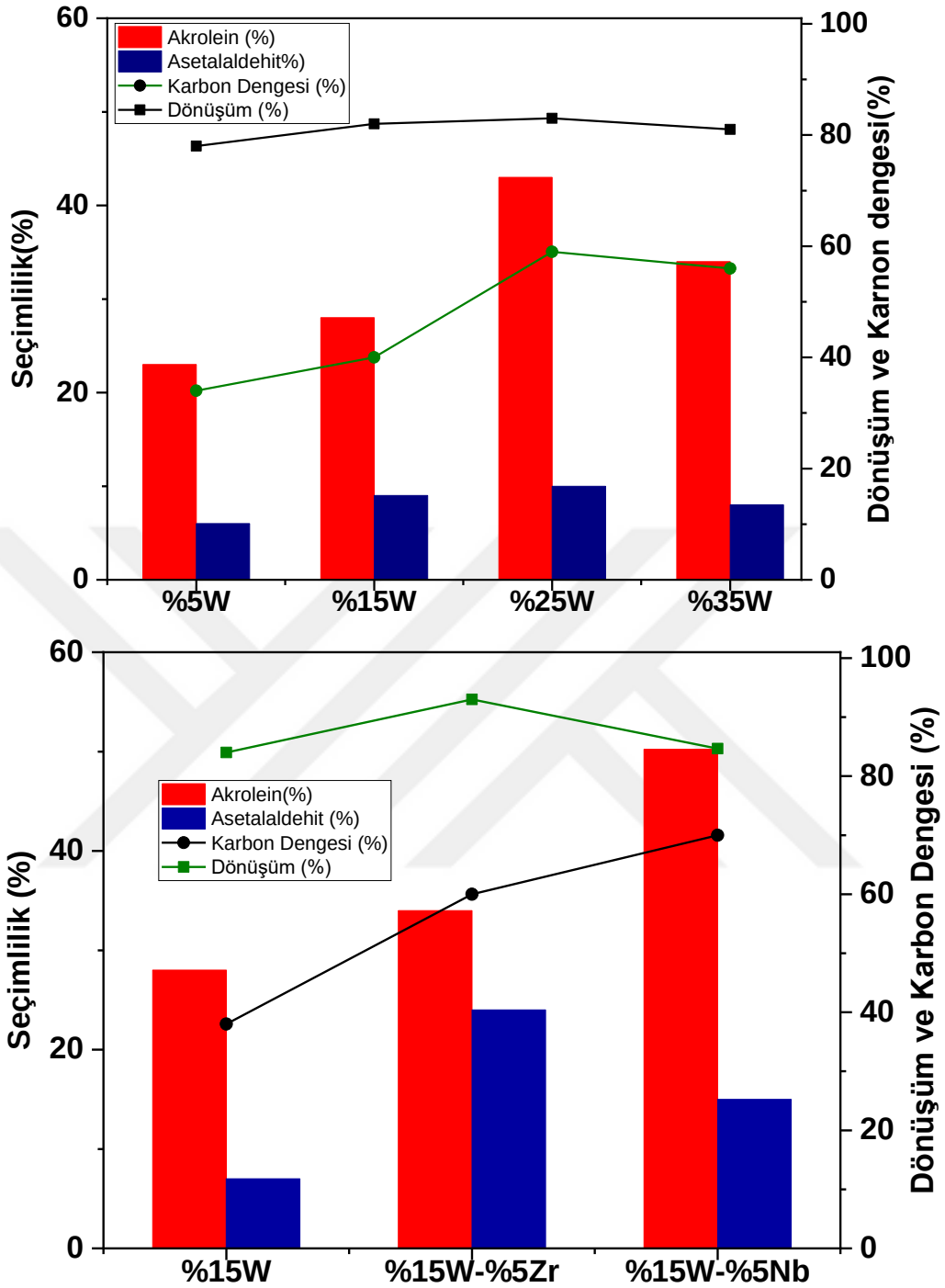
Şekil 4.9: NHSG yöntemi ile sentezlenen katalizörlerin Raman sonuçları A: a:%5W-KIT-6, b:%15W-KIT-6, c:%25W-KIT-6, d:%35W-KIT-6, B: a:%15W-KIT-6, b:%15W-%5Nb-KIT-6.

Her iki metot ile sentezlenen %25W-KIT-6 katalizörünün 10 ve 30 büyültmeli SEM görüntüleri Şekil 4.10'da gösterilmiştir. KIT-6'ya ait olan gözenekli yüzey yapısı bütün resimlerde görülmüştür fakat yüksek W konsantrasyonuna bağlı olarak KIT-6 yüzeyinde homojen dağılım elde edilememiştir. KIT-6 yüzeyinde oluşan katalizör partikül büyüklüğü NHSG metodunda ~750 nm ve ~600 nm arasında tespit edilmiştir.



Şekil 4.10: KIT-6 destek malzemesinin emdirme öncesi (üst) ve NHSG metodu ile emdirilme sonrası (alt).

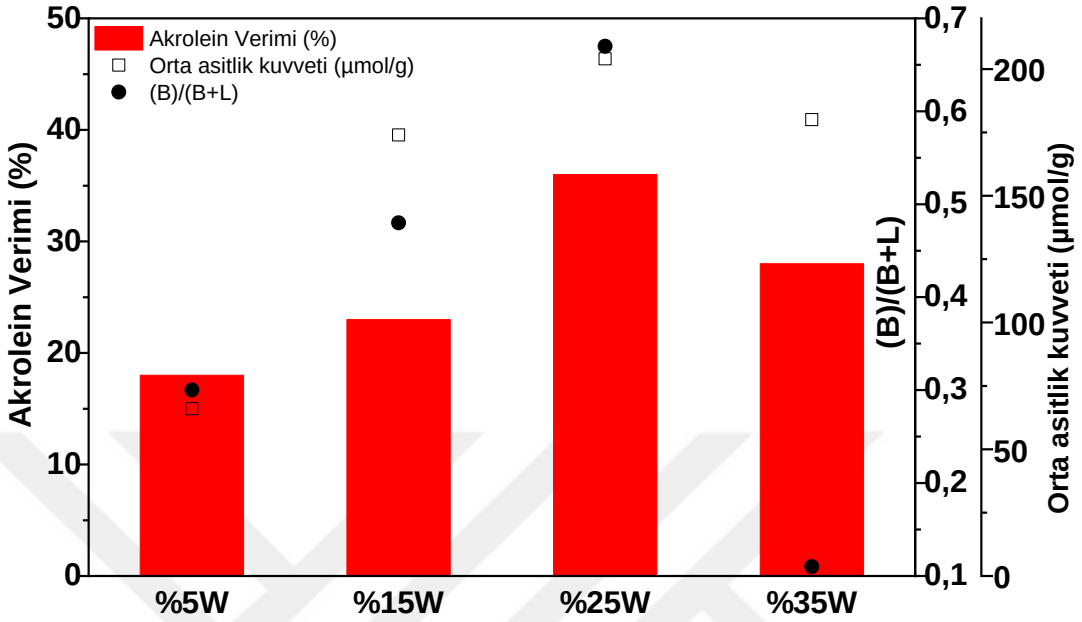
NHSG yöntemiyle sentezlenen katalizörlerdeki gliserol dönüşümü, artan %W konsantrasyonu ile değişim göstermemiştir. 5, 15, 25, %35W-KIT-6 katalizörleri için gliserol dönüşümünün sırasıyla %78, %82, %83 ve %81 olarak bulunmuştur. Seçimlilik açısından ise, %W konsantrasyonu sırasıyla %5W'den %25W'e yükseldiğinde, akrolein seçimliliği %23'ten %43'e yükselmiştir. Artan tungsten konsantrasyonun dönüşüm üzerinde direk bir etkisi gözlenememesine rağmen akrolein ve asetalaldehit seçimliliklerinde fark yaratmıştır. Asetalaldehit, gliserolün asidik katalizör varlığında oluşan bir kraking ürünüdür ve %6, %9, %10 ve %8 olarak sırasıyla 5, 15, 25, %35W-KIT-6(NHSG) katalizörleri için elde edilmiştir. %5 Nb metali yüklü %15W-KIT-6(NHSG) katalizörü için dönüşüm %83'ten %85'e çok az yükselmiş ve akrolein seçimliliği %28'den %50'e yükselmiştir. Aynı şekilde %5 Zr metal yüklü %15W-KIT-6(NHSG) için dönüşüm %83'ten %93'e yükselmiş ve akrolein seçimliliği %28'den %34'e çok az yükselmiştir. NHSG metodu ile sentezlenen katalizörlerin reaksiyon sonuçları Şekil 4.11'de gösterilmiştir.



Şekil 4.11: NHSG metodu ile sentezlenen katalizörlerin reaksiyon sonuçları A: 5, 15, 25, %35W-KIT-6(NHSG) katalizörleri için, B: %15W-KIT-6, %15W-%5Zr-KIT-6, %15W-%5Nb-KIT-6 katalizörü .

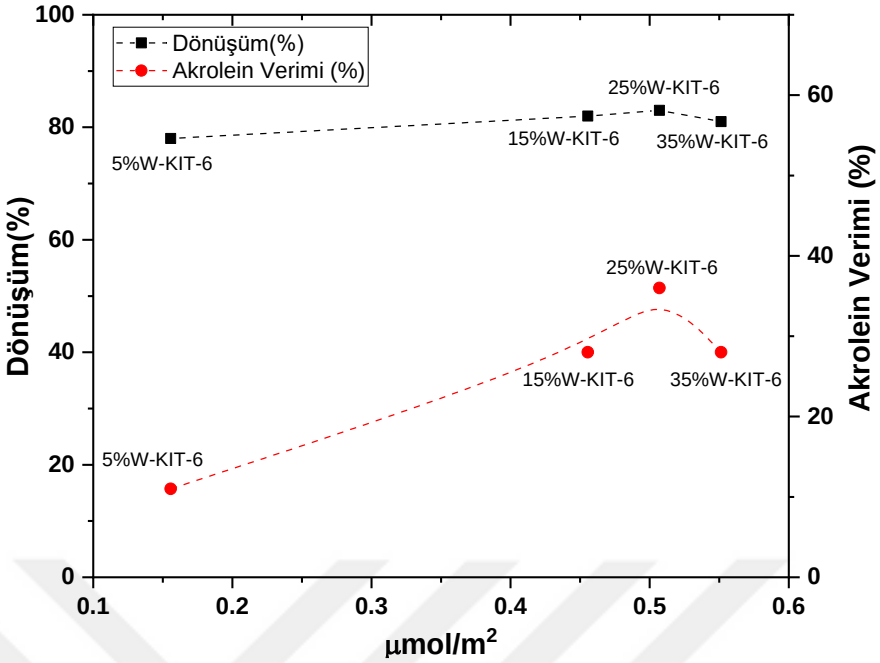
Şekil 4.12'de orta asit kuvveti, B/(B+L) oranı ve akrolein verimi arasındaki ilişkiyi göstermektedir. Sonuçlarımıza göre, akrolein seçiciliğini birlikte etkileyen orta asit şiddeti ve B/(B+L) oranı vardır. Yüksek orta asitlik kuvveti ve yüksek B/(B+L) oranı ile maksimum akrolein verimi elde edilmiştir. Yüksek orta asitlik kuvveti (204 mol NH_3/g) ve yüksek B/(B+L)

oranı ile %25W/KIT-6 katalizöründe maksimum akrolein verimine olan %36 değerine ulaşılmıştır.



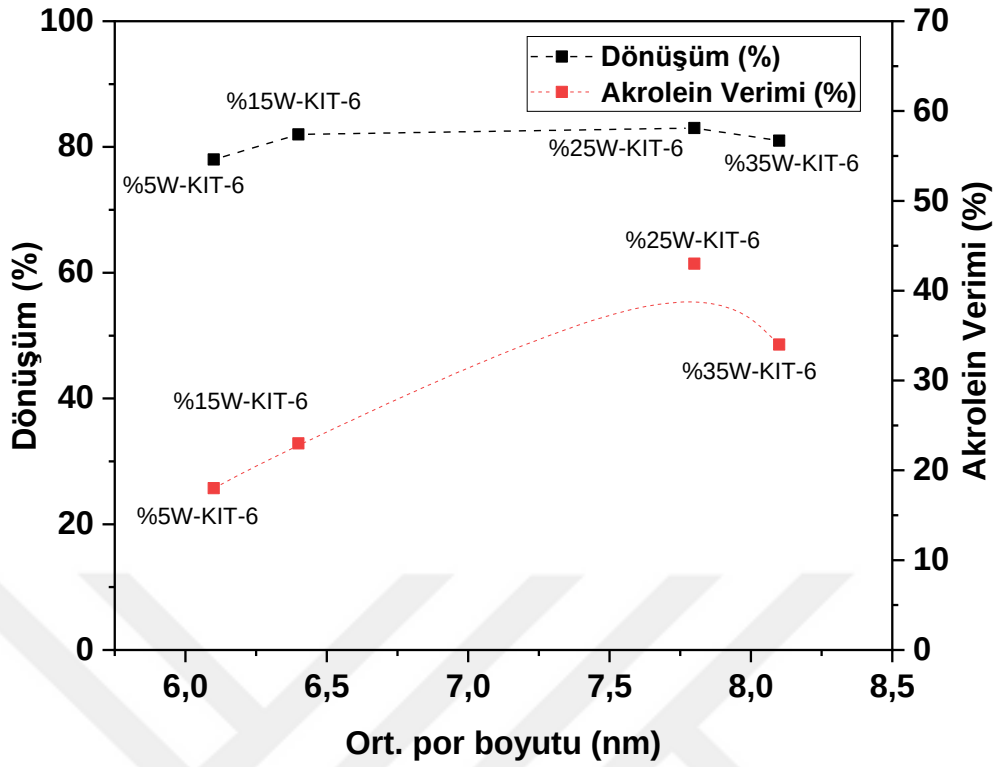
Şekil 4.12: NHSG katalizörleri için orta asit kuvveti, B/(B+L) oranı ve akrolein verimi arasındaki ilişki grafiği.

Katalizörlerin orta asit kuvveti (veya gerçek asitliği) ve toplam asit kuvveti µmol/m^2 cinsinden 5, 15, 25, %35 W-KIT-6 katalizörleri için sırasıyla 0,156-0,483, 0,455-1,201, 0,561-1,290, 0,501-1,121 olarak bulunmuştur. Gliserol dönüşümü, orta asit kuvveti µmol/m^2 ile keskin bir şekilde değişim göstermemiştir ancak artan toplam asit kuvveti ile değiştiği tespit edilmiştir. Ayrıca, 0,483 µmol/m^2 ile 1,29 µmol/m^2 arasında artan toplam asitlik ile, gliserol dönüşümündeki artış gibi, asetaldehit seçiciliğine paralel olarak artış meydana gelmiştir. µmol/g'nın sonuçları gibi W bazlı katalizörler için daha yüksek bir akrolein verimi için daha yüksek bir orta asit kuvveti µmol/m^2'nin gerekli olduğu tespit edilmiştir. (bkz. Şekil 4.12). Orta asit kuvveti (µmol/m^2), gliserol dönüşümü ve akrolein verimi arasındaki ilişki Şekil 4.13'de gösterilmiştir.



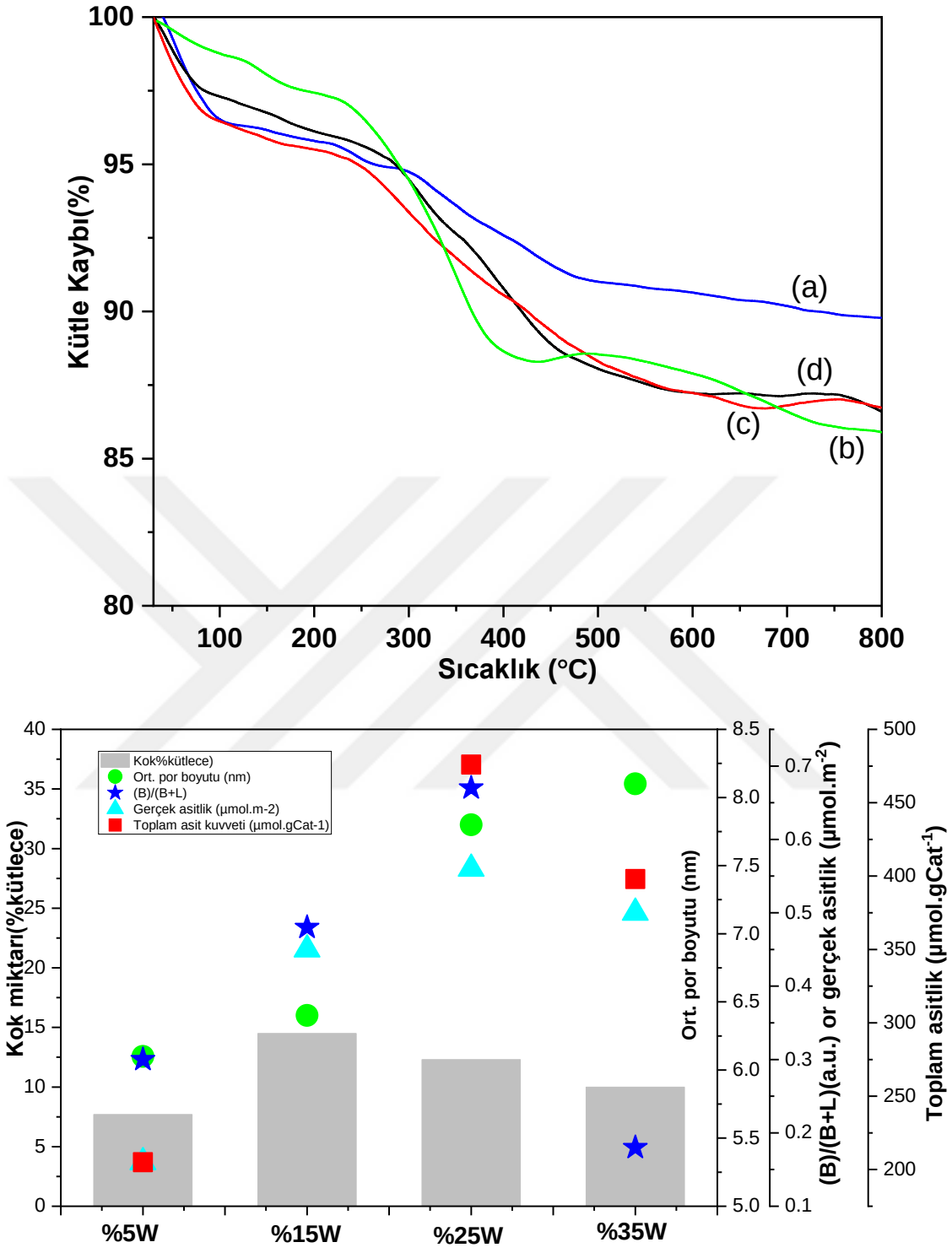
Şekil 4.13: Orta asit gücüµmol /m^2, dönüşüm ve akrolein verimi arasındaki ilişki grafiği.

Gözenek çapları, reaktanların aktif bölgelere difüzyon hızından dolayı gliserol dönüşümü ve akrolein verimini etkileyen bir diğer önemli parametredir. Akrolein verimi gözenek çapına göre değişirken, gliserol dönüşümü doğrudan gözenek çapına göre değişmediği tespit edildi (Şekil 4.14). Katalizörler arasında akrolein verim sıralaması gözenek boyutlarına göre 7,8nm >8,1nm >6,4 nm >6,1 nm olarak elde edildi. Çalışmamız sonucunda mezogözenek boyutu >8 nm olanlarda daha yüksek akrolein verimi gözlenmiştir. Gözenek boyutu, substratın adsorpsiyonunu ve ürünün desorpsiyonunu etkilerken, reaksiyon aktivasyon enerjisi arasında doğrudan bir ilişkiye sahip değildir.



Şekil 4.14: Ortalama por boyutu ve akrolein verimi arasındaki ilişki grafiği.

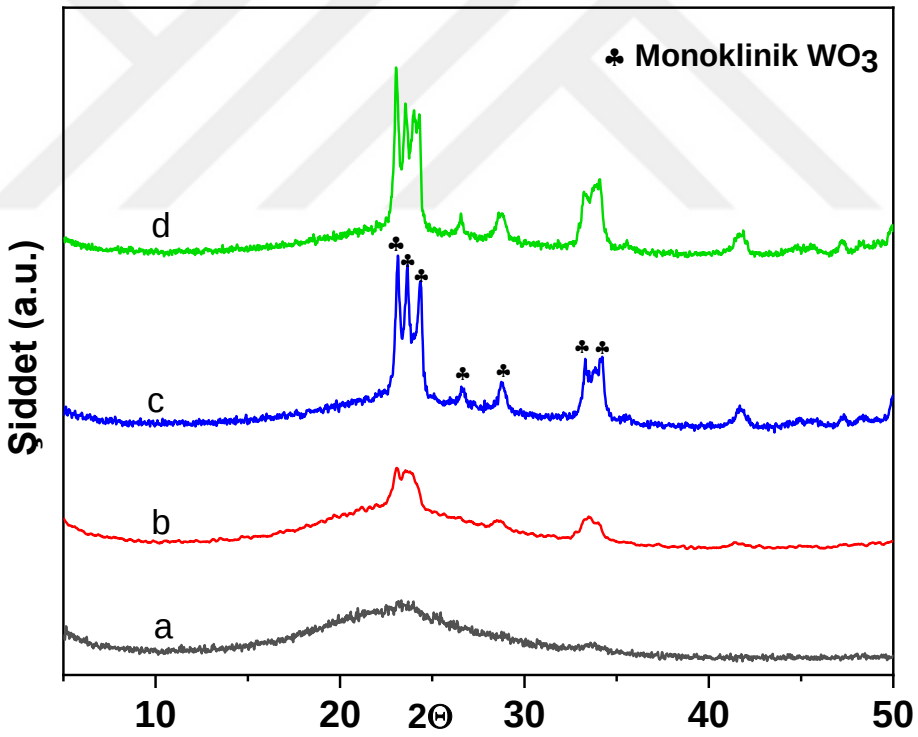
Tüm katalizörlerdeki akrolein verimi, 6 saat sonra azalmıştır. Nihai akrolein verimleri, %35W-KIT-6, %25W-KIT-6, %5W-KIT-6, %15W-KIT- olarak %26, %24, %16 ve %15 olarak elde edildi. En yüksek deaktivasyon yüzdesi %15W-KIT-6'da (%35) elde edilirken, deaktivasyon yüzdesi %5W-KIT-6 (%7) ve %35W-KIT-6'da (%7) elde edildi. %5W-KIT-6 ve %15W-KIT-6 katalizörlerinin gözenek çaplarının birbirine yakın olmasına rağmen, %15W-KIT-6 katalizörünün daha yüksek Bronsted asitliğine sahip olması nedeniyle daha çok deaktive olmuştur. Literatür çalışmaları, yüksek Bronsted asidinin akrolein verimi için aktif bir merkez olduğunu ancak hızlı deaktivasyona ve daha fazla kok oluşumuna yol açtığını bilinmektedir. %25W-KIT-6, %15W-KIT-6 katalizörlerinden daha yüksek Bronsted asiditesine sahiptir, ancak %15W-KIT-6 katalizörünün hızlı devre dışı bırakılmasının nedeni ise, %15W-KIT-6 katalizörünün küçük gözenek boyutlarına sahip olmasıdır. Kullanılan katalizörler için TGA eğrileri Şekil 4.15te gösterilmiştir. Kok miktarları, ağırlıkça %5, %15, %25 ve %35 W-KIT- için ağırlıkça %7,7, ağırlıkça %14,5, ağırlıkça %12,3 ve ağırlıkça %10 olarak bulunmuştur. TGA sonucumuza göre kok miktarı ile diğer parametreler arasında doğrudan bir ilişki gözlemlemedik. Kok içeriği, katalizör asit miktarı, Bronsted asit sahası miktarı ve gözenek boyutları vb. ile değişken bir yapı sergilemiştir (Şekil 4.15).



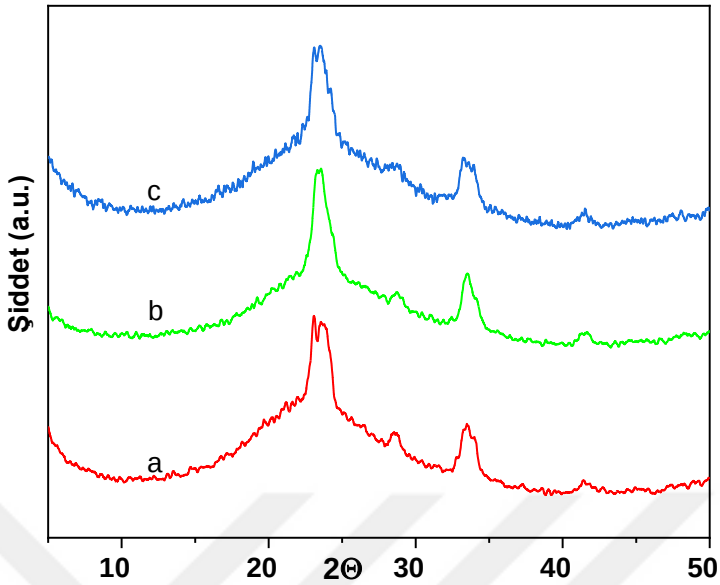
Şekil 4.15: Kullanılan katalizörler için TGA eğrileri, (a) %5W-KIT-6,z (b) %15W-KIT-6, (c) %25W-KIT-6, (d) %35W-KIT-6 (üst), Kok miktarı (% ağırlık), toplam asitlik (µmol/g), por boyutu (nm) vb. arasındaki ilişki grafiği (alt).

4.1.3. Hidrolitik Sol Gel Metodu (HSG) ile KIT-6 Destekli Katalizörlerin Karakterizasyon ve Reaksiyon Sonuçları

Şekil 4.16 ve Şekil 4.17 'de HSG metodu ile sentezlenen katalizörlere ait X-Ray difraktomları gösterilmektedir. Sentezlenen katalizörlerde artan %W miktarına bağlı olarak pik yoğunluklarında artış görülmektedir. HSG metodu ile sentezlenen %25W-KIT-6 katalizöründe net şekilde 23.03º (002), 23.6º (020) ve 24.4º (200) pikleri tespit edilmiş ve monoklinik WO_3 yapısına atfedilmiştir (JCPDS no: 83-0950)[59]. %5W-KIT-6 katalizöründe kristal yapıya ait pikler çok net görülmemekte ve bununda yüzeyde yüksek dağılımından kaynaklı olduğu düşünülmektedir. %15W-KIT-6 katalizörü ile %15W-%5Nb-KIT-6 ve %15W-%5Zr-KIT-6 katalizörleri karşılaştırıldığında, ikili metal içeren katalizörlerin pik yoğunluklarının tekli metal göre daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca HSG metodunda %15W metaline ilave edilen %5Zr ve %5Nb metallerine ait pikler de görülmemiştir. Bunun nedeninin Zr ve Nb tuzlarının su çözeltisinde daha iyi çözüldüğü ve daha iyi dağılım sağladığı düşünülmüştür.

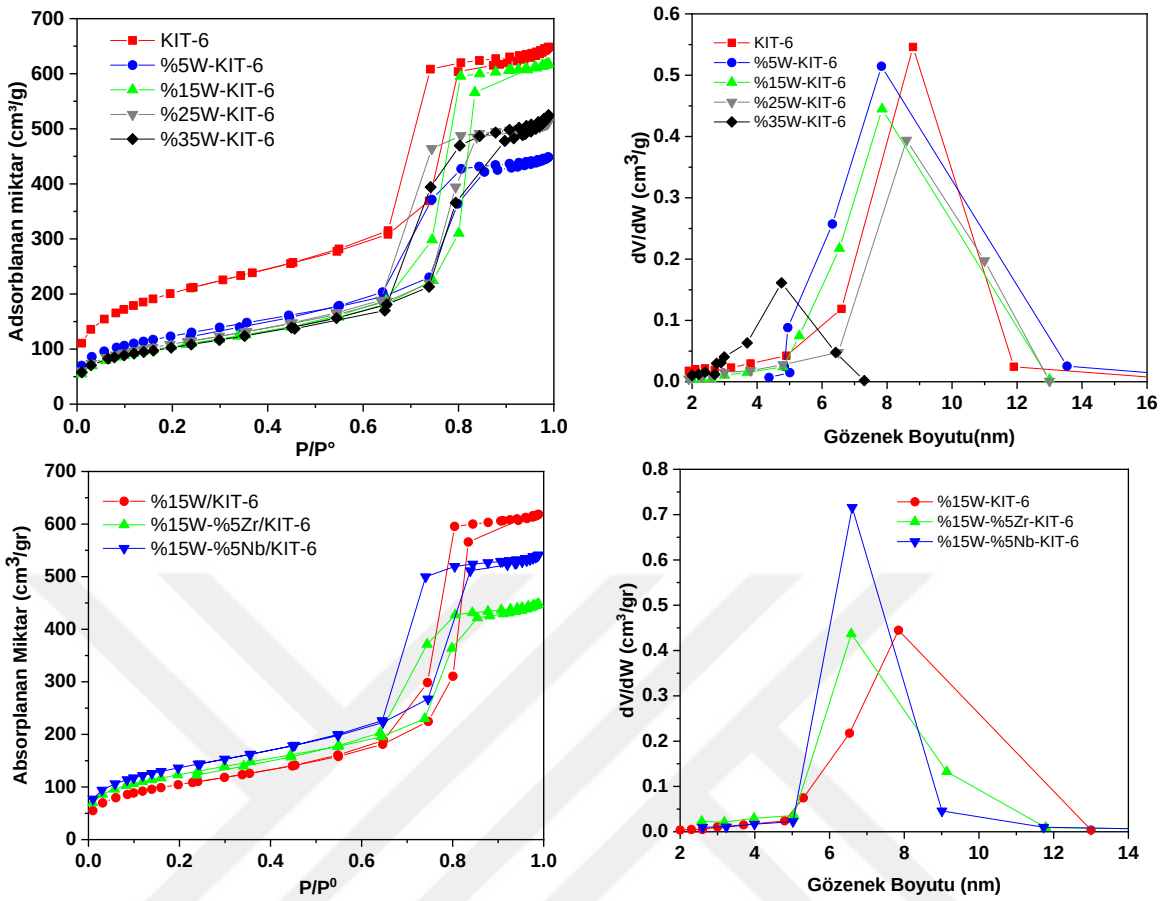


Şekil 4.16: HSG yöntemi ile sentezlenen katalizörlerin XR difraktogramları a:%5W-KIT6, b:%15W-KIT6, c:%25W-KIT6, d:%35W-KIT6.



Şekil 4.17: HSG yöntemi ile sentezlenen katalizörlerin XR difraktogramları a:%15W-KIT-6, b:%15W-%5Nb-KIT-6, c:%15W-%5Zr-KIT-6.

HSG metodu ile sentezlenen katalizörlerinin yapısal özellikleri Tablo 4.3'de listelenmiştir. Bu metot ile sentezlenen katalizörlerin izoterm eğrileri tipik H1 olan histerezis döngüleri ile tip IV izotermler göstermiştir. %5W-KIT-6 katalizörünün yüzey alanı ve gözenek hacmi beklenildiği şekilde en yüksek olarak 665 m^2/g ve 0,96 cm^3/g olarak elde edilmiştir. Yine beklenildiği gibi %35W-KIT-6 katalizörünün yüzey alanı ve gözenek hacmi en düşük olarak 276 m^2/g ve 0,54 cm^3/g olarak elde edilmiştir. %15W-KIT-6 katalizörüne yüklenen %5Nb ve %5Zr metali katalizörün BET yüzey alanı ve gözenek hacminde değişime neden olmuştur. %15W-%5Nb-KIT-6 katalizörü için BET yüzey alanı 424 m^2/g ve gözenek hacmi 0.66 cm^3/g olarak, %15W-%5 Zr-KIT-6 katalizörü için ise BET yüzey alanı 467 m^2/g ve 0.80 cm^3/g olarak bulunmuştur. NHSG metodunda olduğu gibi HSG metodu ile sentezlenen katalizörlerde de KIT-6'nın gözeneklerinin bloklaması bir sonucu olarak yüzey alanı ve gözenek hacminin azalması gerçekleşmiştir.



Şekil 4.18: HSG katalizörlerinin izoterm eğrileri ve gözenek boyut dağılım grafikleri.

Tablo 4.3: HSG Metodu ile Sentezlenen Katalizörlerin BET Sonuçları.

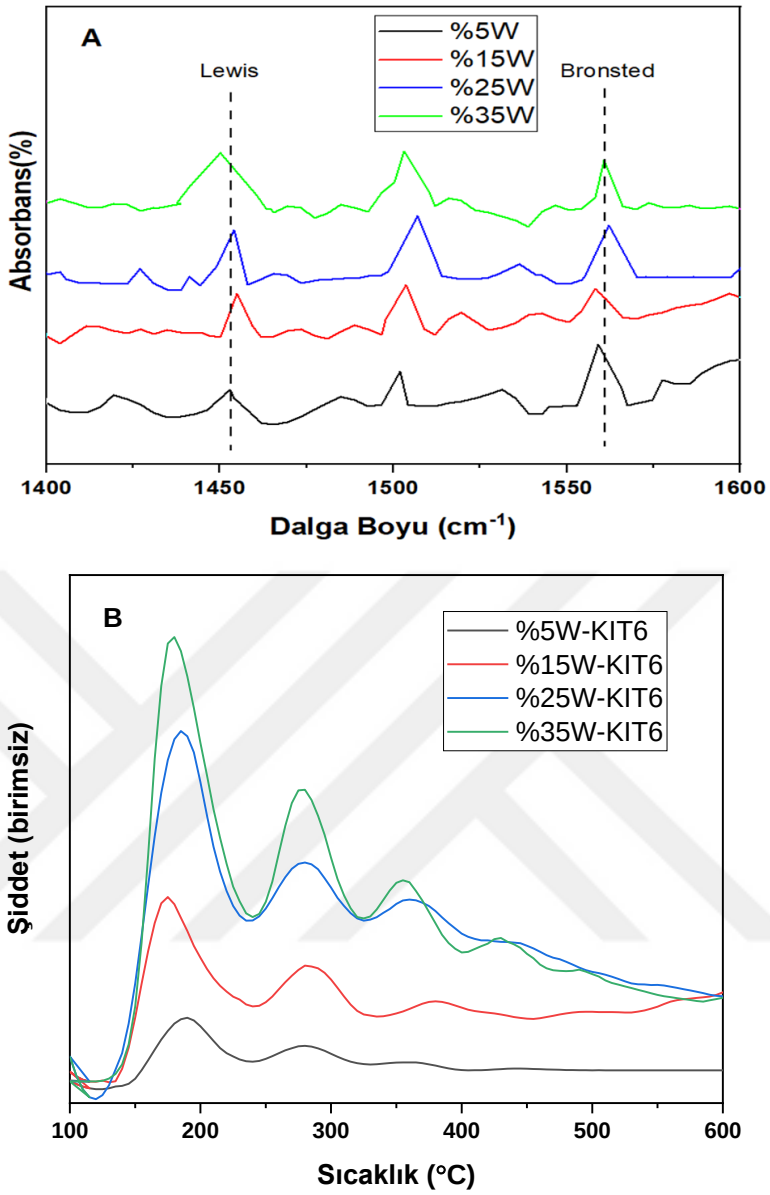
Katalizör	Yüzey Alanı (m^2/g)	Gözenek Hacmi(cm^3/g)	Ort. Gözenek Boyutu (nm)
KIT-6	719	0,96	5,7
%5W-KIT-6	665	0,96	6.3
%15W-KIT-6	370	0,92	5.2
%25W-KIT-6	385	0,76	4,8
%35W-KIT-6	276	0,54	4,2
%15W-%5Nb-KIT-6	467	0,80	6,7
%15W-%5Zr-KIT-6	424	0,66	6,1

Sentezlenen katalizörlerin yüzey asitlik tipinin anlaşılması için piridin adsorbsiyonu ile FTIR'larına bakılmıştır. Katalizörlerin tümünde ~1540 cm^{-1}'de tanımlanan Bronsted asit tipi (B) ve ~1450 cm^{-1}'de tanımlanan Lewis asit (L) tipleri olduğu saptanmıştır [48]. Değişen W miktarı ile saptanan piklerin yoğunlukları değişim göstermiştir. Sentezlenen katalizörlerde %5W konsantrasyonundan %15W konsantrasyonuna artış olduğundan (B/(B+L)) oranlarında artış meydana gelmekte fakat daha da artan %W konsantrasyonu ile bu oran düşmeye başlamıştır. En düşük (B/(B+L)) oranı %35W-KIT-6 katalizöründe 0,30 olarak hesaplanmıştır.

%15W'e, %5Nb metalinin ilavesi Bronsted yüzey asitliğinin artışına neden olurken, %5Zr metalinin ilavesi Lewis yüzey asitliğinin artışına neden olmaktadır. HSG metodu ile sentezlenen katalizörlerin (B/(B+L)) oranları Tablo 4.4'te listelenmiş ve Şekil 4.19'da gösterilmiştir. HSG yöntemi ile sentezlenen katalizörler için gramı başına asit bölgesi sayısı 724 µmol NH_3/g ile 4031 µmol NH_3/g arasında değişim göstermektedir. 5W%-KIT-6 için sırasıyla 406 ve 331 µmol NH_3/g zayıf ve orta asit kuvvetine sahipken, %25W%-KIT-6 sırasıyla 1866 ve 1269 µmol NH_3/g zayıf ve orta asit kuvvetine sahip olduğu tespit edilmiştir. Katalizörlerin toplam asitliği, artan %W yüklemesiyle (%5 ile %25) 914'ten 4031 µmol NH_3/g'ye önemli ölçüde artmıştır. Ayrıca HSG yöntemiyle sentezlenen %35 W-KIT-6 katalizöründe toplam asitlikte 4031 µmol NH_3/g'den 3794 µmol NH_3/g'ye bir azalma meydana gelmiştir %35 W-KIT-6 katalizörü için toplam asitlik değeri azalmış olmasına yüzey alanındaki azalmaya bağlı olarak m^2 başına asit direncinin arttığı sonucuna varılmaktadır. HSG yönteminde %5Zr metal yüklemesi, NHSG yönteminde olduğu gibi aynı davranışı göstermiştir. Zayıf, orta ve kuvvetli asit kuvveti sırasıyla 926 µmol NH_3/g, 575 µmol NH_3/g, 161 µmol NH_3/g olarak elde edilmiştir. Bununla birlikte, %5 Nb metal yüklemesi ise yalnızca zayıf asitliği 199 µmol NH_3/g'den 446 µmol NH_3/g'ye yükselmiştir.

Tablo 4.4: HSG metodu ile sentezlenen katalizörlerin yüzey asitlik oranları ve NH_3-TPD sonuçları.

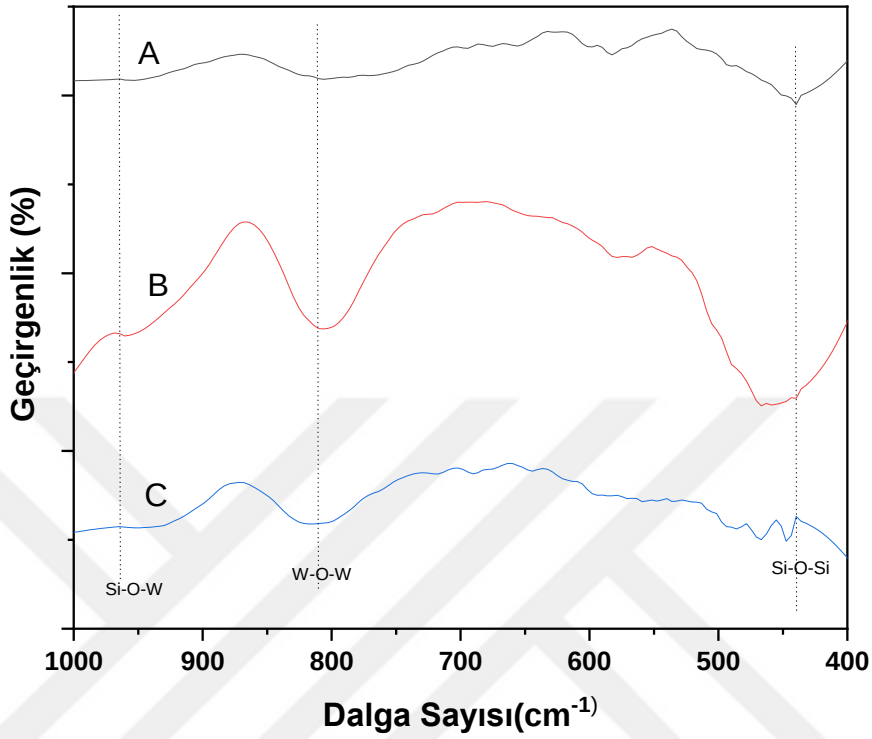
Katalizör	(B/(B+L)) oranı	NH_3-TPD			
		Zayıf	Orta	Kuvvetli	Toplam
%5W-KIT-6	0,40	406	177	331	914
%15W-KIT-6	0,66	334	386	100	820
%25W-KIT-6	0,51	1866	1269	896	4031
%35W-KIT-6	0,30	1626	1384	784	3794
%15W-%5Nb-KIT-6	0,93	446	85	40	570
%15W-%5Zr-KIT-6	0,62	926	575	161	1662



Şekil 4.19: HSG katalizörlerin A: piridin FTIR ve B: NH_3-TPD grafikleri.

HSG metodu sentezlenen katalizörlerin kalsinasyon sonraları FTIR spektrumları 1000-400 cm^{-1} aralıklarında de verilmiştir. Katalizörlerde WO_3'e ait 815 cm^{-1} bandı W—O—W köprü tipi bağları tespit edilirken, 970 cm^{-1}'de W=O gerilim tipi titreşim görülmektedir. 815 cm^{-1} bandının %5Nb ve %5Zr metalinin yüklenmesi ile yoğunluğunda artış meydana gelmiştir. Fakat %5Zr ve %%Nb içeren örneklerde Nb veya Zr metaline ait pikler elde edilmemiştir. XRD sonuçlarımızda da Nb ve Zr ait pikler görülmemiştir. Bu sonuç ile de XRD sonuçlarımız uyuşmakta olduğu tespit edilmiştir. KIT-6 destek malzemesine ait olan ve Si-O-Si bağ titreşimlerine atfedilen yaklaşık 1180, 1060 ve 450 cm^{-1} bantları da bütün örneklerde tespit

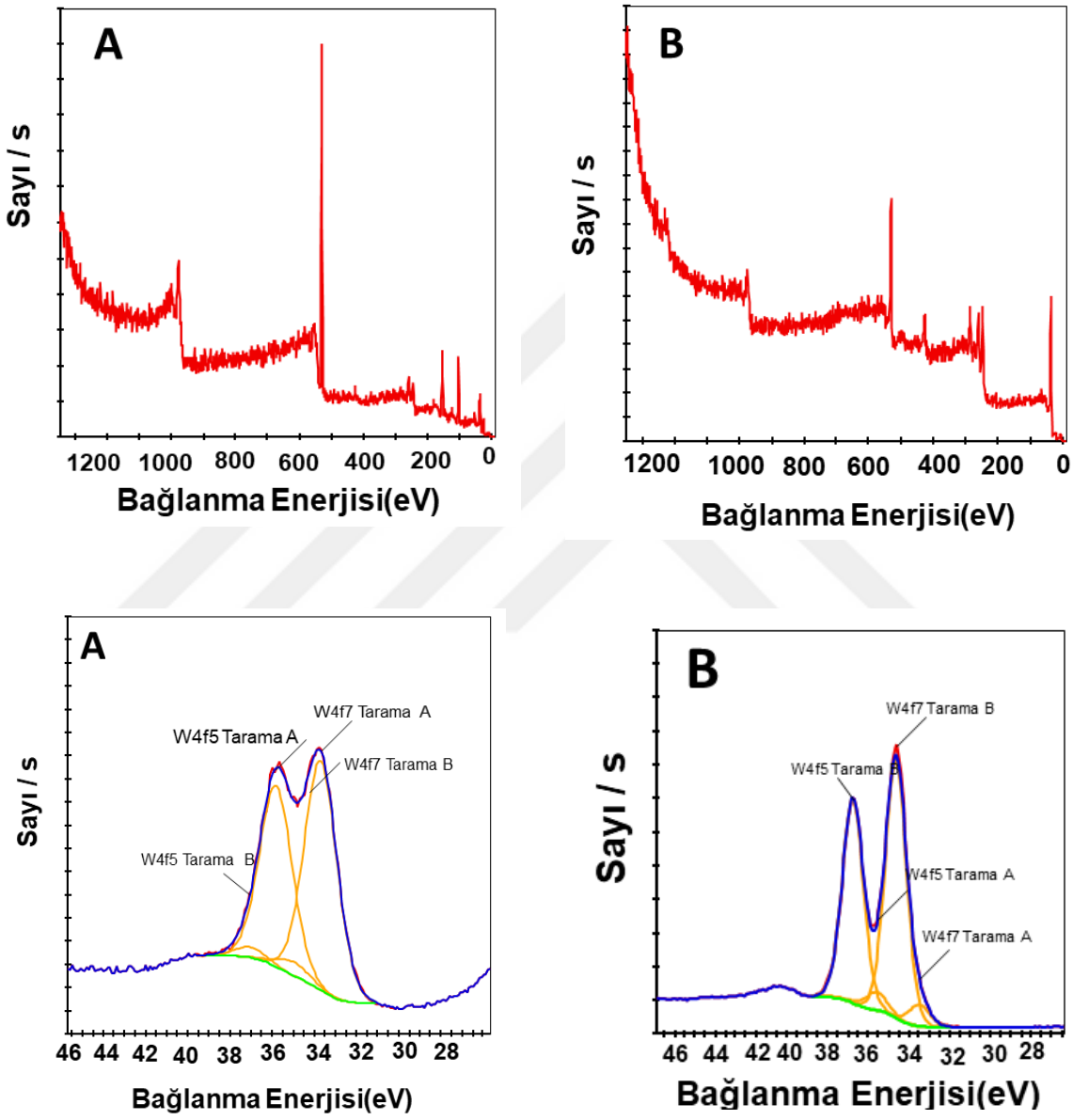
edilmiştir. Si-O-M yapılarının titreşimleri ~960 cm^{-1} atfedildiği için sentezlenen katalizörler bu pik Si-O-W atfedilmiştir.



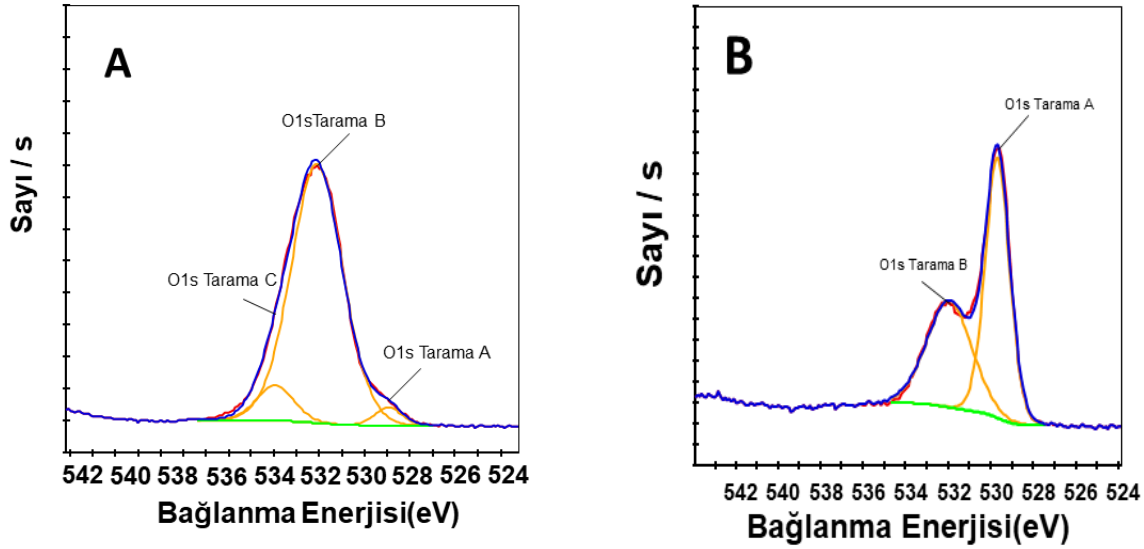
Şekil 4.20: HSG metoduna göre sentezlenen katalizörlerin FTIR spektrumları: A:%15W-KIT-6, B:%15W-5Zr-KIT-6, C:%15W-5Nb-KIT-6.

Sentezlenen HSG katalizörlerin yüzey türlerinin kimyasal özellikleri açıklamak için XPS analizi gerçekleştirilmiştir (Şekil 4). Her bir elementin kendine ait bağlanma enerjisi, elementin oksidasyon durumuna ve yerel kimyasal ortamına bağlıdır. Tüm numunelerin XPS sonuçları, karbon zirvesine ait olan 284,6 eV için ayarlanmıştır. Sentezlenen katalizörlerin genel yüzey tarama profilleri 520 eV O1s pikleri,120 ev KIT-6'ya ait olan Si 2s, 160 eV'ta KIT-6'ya ait olan Si2p pikleri ve 50 eV W4f'e ait pikler görülmektedir. %25 W-KIT-6 katalizörlerinde görülen W4f7 / 2 (34,20 eV-36,31 eV) bağlanma enerjileri W^{+6}, W4f5 / 2 (35,48 eV-37,55 eV) bağlanma enerji değerleri W^{+5}'e atfedilmiştir. % HSG yöntemi ile elde edilen katalizörde W değerleri oranladığında %94 W^{+6}, %6 W^{+5} yapısı elde edilmiştir. %25W-KIT-6 katalizörünün reaksiyon sonrası XPS sonuçlarında W^{+6} yüzdesinin %56, W^{+5} değeri %44 olmaktadır. Bu, WO_3 numunesinin yüzeyindeki W^{6+} türlerinin W^{5+}'ya indirgendiğini göstermektedir. Buna ek olarak, %25W-KIT-6 (HSG) O1s bandı 3 parçaya ayrılmıştır. XPS analizi, üç tip oksijen türüne

atanan O1s elektronlarının 528,81, 532,16 ve 534,34 eV bağ enerjisi değerlerini vermiştir: Ana tepe (532 eV), kafes oksijen, diğer piklerin farklı kaynaklardan, mantıklı olarak W-OH gruplarından ve ortam neminden kaynaklandığı düşünülmüştür.

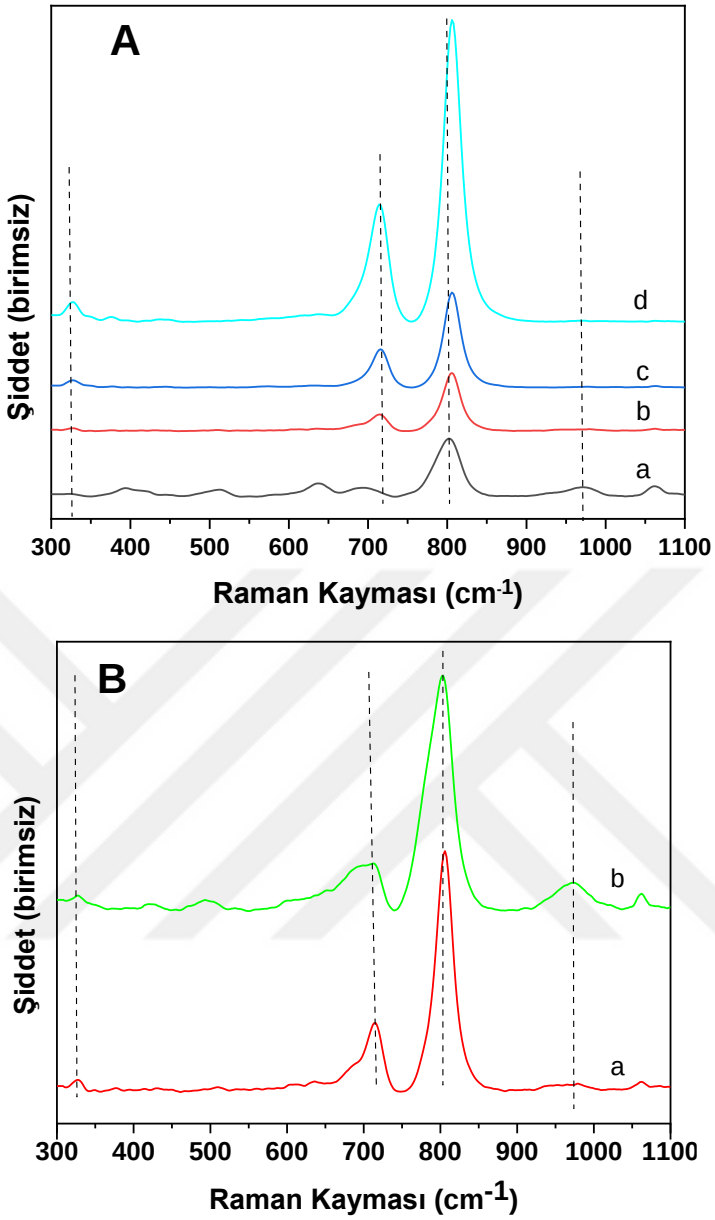


Şekil 4.21: Genel tarama, W ve O'e bağlı XPS Sonuçları A: 25%W-KIT-6 (HSG metot, reaksiyon öncesi), B: 25%W-KIT-6 (HSG metot, reaksiyon sonrası).



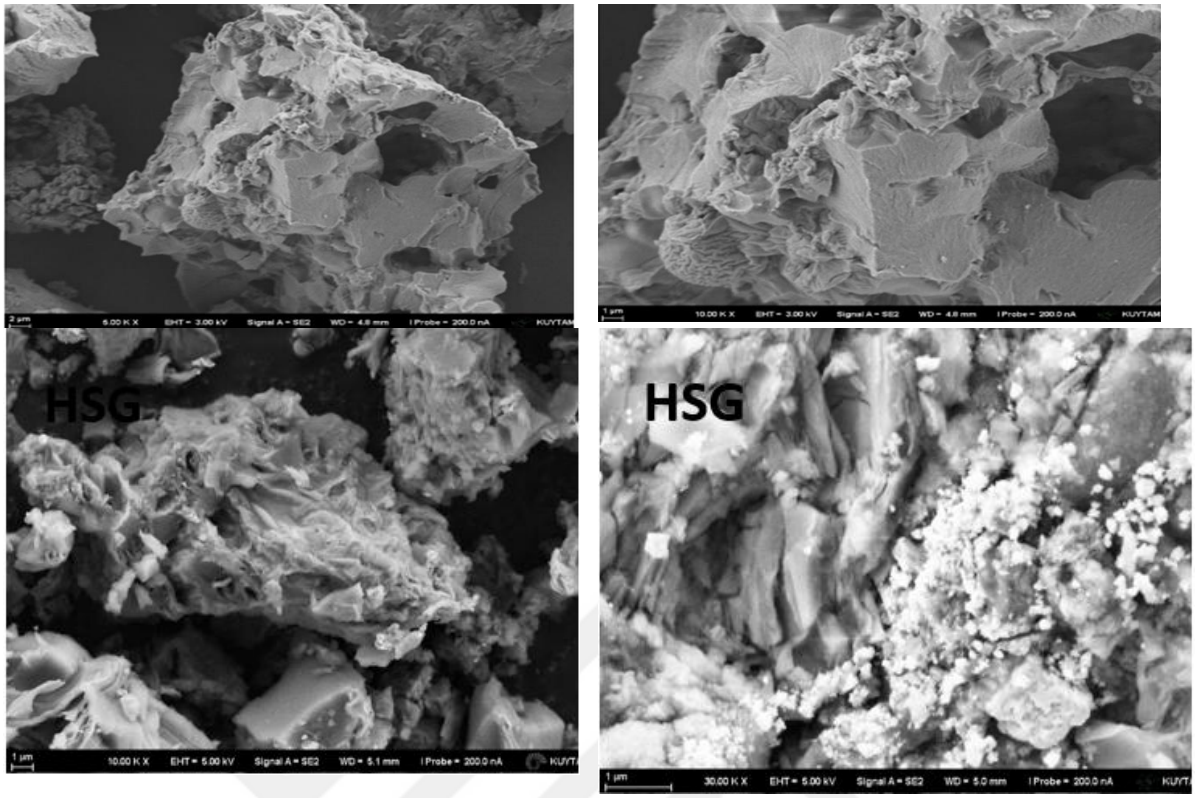
Şekil 4.21: (devam): Genel tarama, W ve O'e bağlı XPS Sonuçları A: 25%W-KIT-6 (HSG metot, reaksiyon öncesi), B: 25%W-KIT-6 (HSG metot, reaksiyon sonrası).

Raman spektrumlarında, 804 cm^{-1}'deki en yoğun bant tipik olarak O-W-O bağının simetrik germe titreşimine atanmıştır ve 701 cm^{-1} ve 324 cm^{-1}'deki zayıf bantlar O-W-O'nun asimetrik germe titreşimine atanmıştır. Bu üç pik, XRD sonuçlarında da gözlemlenen monoklinik WO_3 yapısına aittir. İzole yüzey tetrahedral tungsten oksit türlerinin O=W=O bandı ~960 cm^{-1}'de %5W-KIT-6, %15W-KIT-6, %15W-%5Nb-KIT-6 katalizörlerinde gözlenmiştir. Bu banttın olduğu katalizörlerde monoklinik WO_3 zirveleri daha az yoğunlukta olduğu saptanmıştır (bkz. Şekil 4.16, Şekil 4.17'daki XRD sonuçları). Raman spektrumlarında %W konsantrasyonunun artmasıyla 960 cm^{-1}bant kaybolmuş fakat %5Nb metal yüklemesi ile bu pikin yoğunluğu artmıştır. Benzer bir çalışmada, Sun ve diğ. (2021), 960 cm^{-1} bantın ve 643 cm^{-1} bant azalmasının, WO_5OH_2 biriminin tipik asimetrik WO_6 birimine dönüştürülmesinden kaynaklandığını belirlemiştir. 648 cm^{-1}'de Raman bandı (Nb-O gerilmesi) %15W-%5Nb-KIT-6 (NHSG) katalizöründe gözlenmiştir. Ancak 648 cm^{-1}'deki bu bant %15W-%5Nb-KIT-6 (HSG) katalizöründe gözlenmemiştir. Oksalik asit ile hazırlanan niyobyum çözeltilerinden dağınık monomerik tetrahedral yapıların oluştuğu bilinmektedir. Bu açıdan bakıldığında, HSG yönteminde kullanılan oksalik asidin Nb metalinde destek ve dağılımda bulunan yüzey türlerini değiştirdiği ortaya çıkmıştır. Raman sonuçlarıŞekil 4.22'de gösterilmiştir.



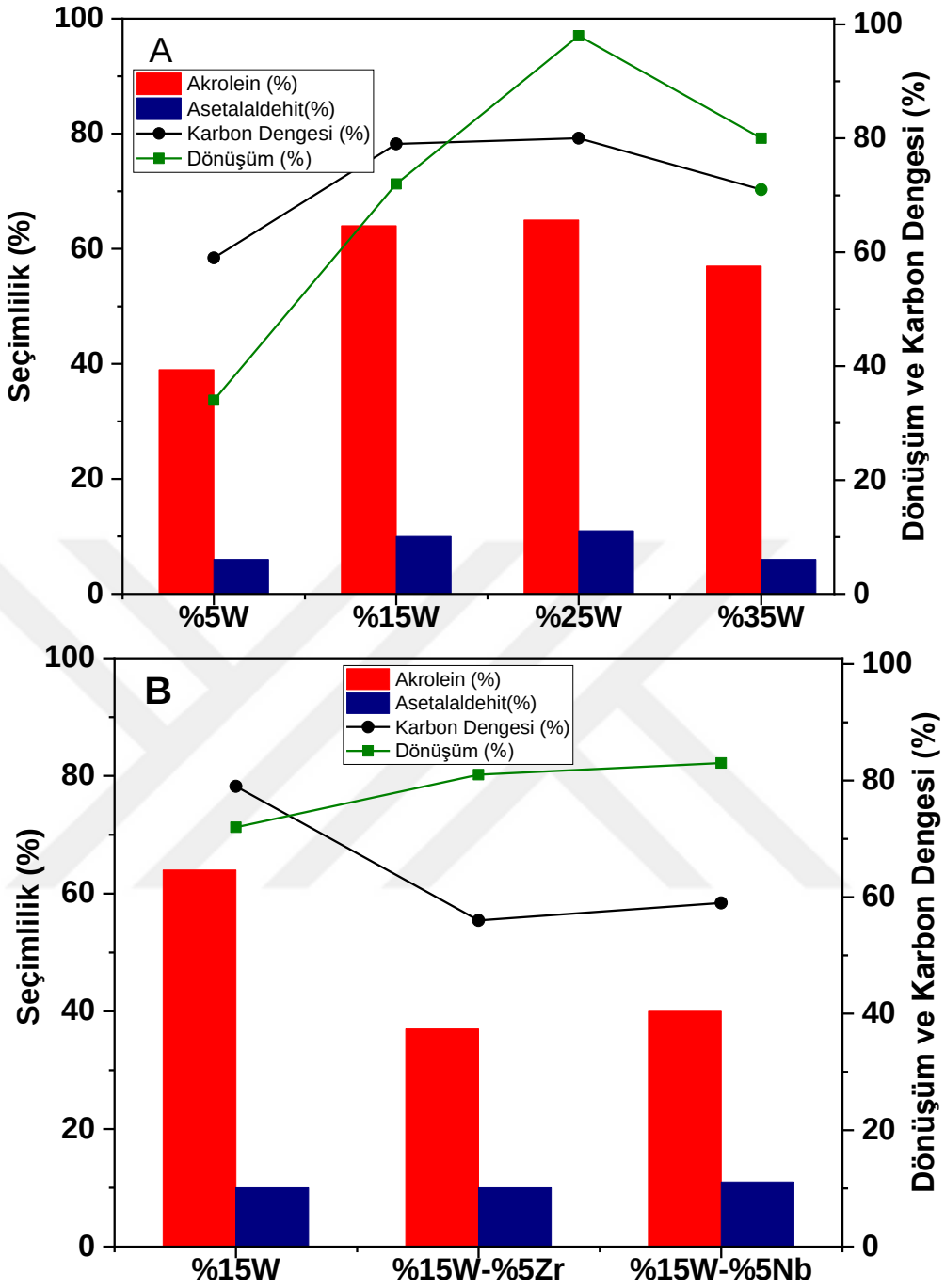
Şekil 4.22 :HSG yöntemi ile sentezlenen katalizörlerin Raman sonuçları A: a:%5W-KIT-6, b:%15W-KIT-6, c:%25W-KIT-6, d:%35W-KIT-6, B: a:%15W-KIT-6, b:%15W-%5Nb-KIT-6.

%25W-KIT-6 katalizörünün 10 ve 30 büyültmeli SEM görüntüleri Şekil 4.23'da gösterilmiştir. KIT-6'ya ait olan gözenekli yüzey yapısı bütün resimlerde görülmüştür. %25W-KIT-6 katalizörü için 500 nm'den küçük partikül boyutları tespit edilmiştir.



Şekil 4.23: Emdirme öncesi KIT-6 destek malzemesi(üstte), HSG metot (aşağıda) SEM görüntüleri.

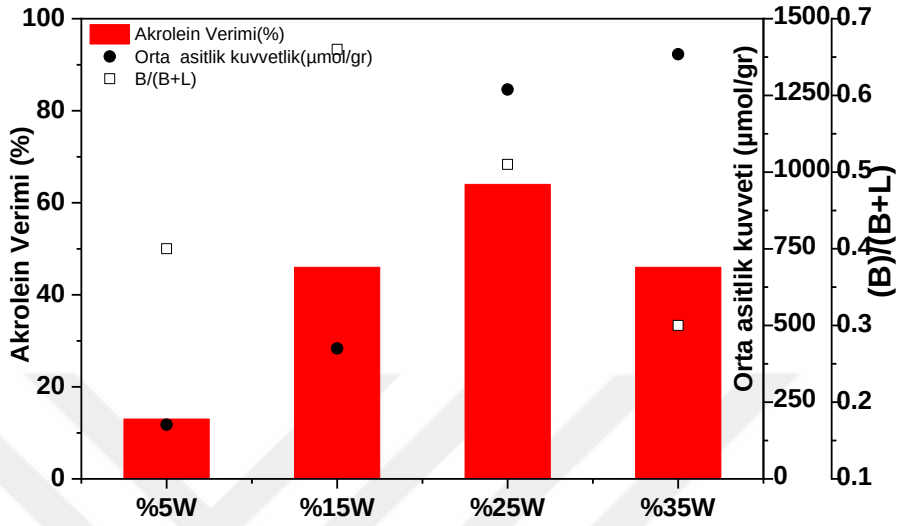
HSG yöntemiyle sentezlenen katalizörlerdeki gliserol dönüşümü, artan %W konsantrasyonu ile değişim göstermemiştir. 5, 15, 25, %35W-KIT-6 katalizörleri için gliserol dönüşümünün sırasıyla %34, %72, %98 ve %80 olarak bulunmuştur. Seçimlilik açısından ise, %W konsantrasyonu sırasıyla %5W'den %25W'e yükseldiğinde, akrolein seçimliliği %39'dan %65'e yükselmiştir. Optimum bir tungsten konsantrasyonu ile hem gliserol dönüşümü üzerinde hem de akrolein seçimliliğinde fark tespit edilmiştir. Asetalaldehit seçimliliklerinde %6, %10, %11 ve %6 olarak sırasıyla 5, 15, 25, %35W-KIT-6 katalizörleri için elde edilmiştir. %15W katalizörüne %5Nb metalinin yüklenmesi ile gliserol dönüşümü %72'den %81'e artış olurken, akrolein seçimliliği %56'dan%40'e düşmüştür. Aynı şekilde %5Zr metalinin yüklenmesi de gliserol dönüşümünü %72'den %82'ye yükseltirken, akrolein seçimliliği %56'dan %37'ye düşmüştür. Şekil 4.24'de katalizörlerin 2 saat sonunda elde edilen gliserol dönüşümü ve ürün seçimlilikleri gösterilmiştir.



Şekil 4.24: HSG metodu ile sentezlenen katalizörlerin reaksiyon sonuçları A: 5, 15, 25, %35W-KIT-6 katalizörleri için, B: %15W-KIT-6, %15W-%5Zr-KIT-6, %15W-%5Nb-KIT-6.

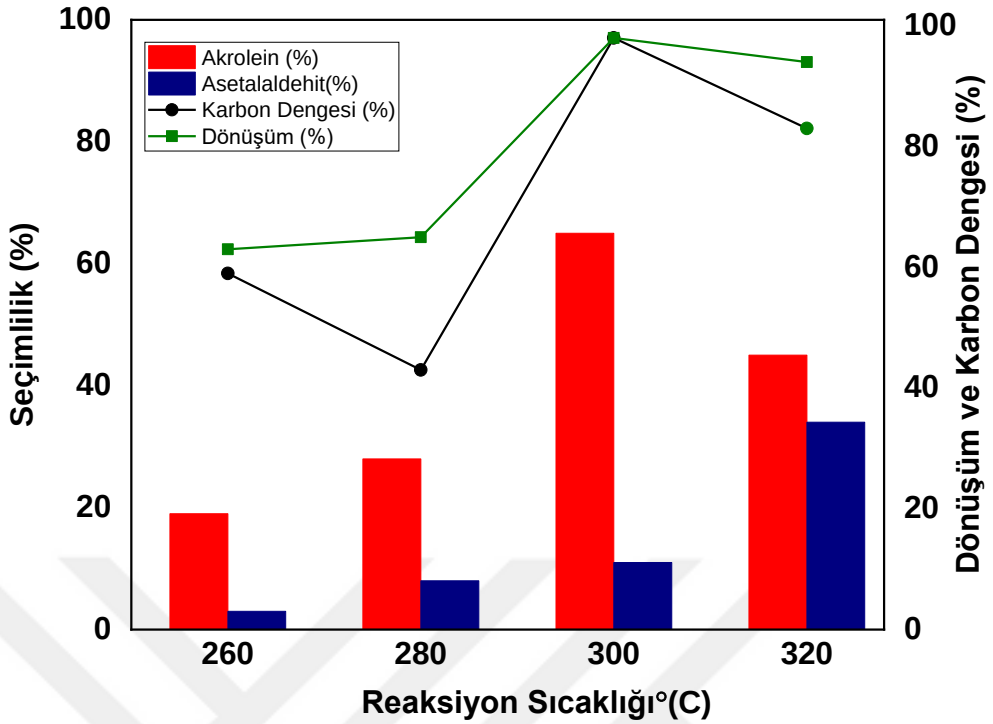
NHSG metodunda olduğu gibi HSG ile sentezlenen %5, %15, %25 ve %35W katalizörlerinde de akrolein verimliliği ile katalizör orta kuvvetli asitlik(µmol/g) ve B/(B+L) oranı arasında bir ilişki olduğu tespit edilmiştir. Artan W konsantrasyonu ile B/(B+L) oranı sürekli olarak artmamış optimum noktaya göre değişim sergilemiştir. Tungsten konsantrasyonun %25W'den %35W miktarına yükselmesi ile orta kuvvetli asitlikte artış olmasına rağmen, düşen B/(B+L) oranı nedeniyle akrolein verimliliği %65'ten %47' düşmüştür. Her iki değerinden optimum

nokta olduğu %25W katalizöründen en yüksek akrolein verimi elde edilmiştir. Şekil 4.25'de HSG katalizörleri için orta asit kuvveti, B/(B+L) oranı ve akrolein verimi arasındaki ilişki grafiği gösterilmiştir.



Şekil 4.25: HSG katalizörleri için orta asit kuvveti, B/(B+L) oranı ve akrolein verimi arasındaki ilişki grafiği.

%25W-KIT-6 katalizöründe reaksiyon sıcaklığının dönüşüm ve ürün seçimliliğine etkisi için reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. %10 kütlece gliserol çözeltisi ile gliserol besleme akımı hızı 7,2 ml/saat olarak ayarlanmıştır. Reaktöre ilk yarım saat 45 ml/dakika besleme hızı ile azot gazı beslenmiştir. Besleme akımı için taşıyıcı gaz olarak ise kuru hava kullanılmıştır. Kuru hava besleme hızı 45ml/dakika olarak ayarlanmıştır. Deneyler 260 °C'den başlayıp 20 °C artışla 320 °C olmak üzere 4 farklı sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Deney sonuçları Şekil 4.26'da gösterilmiştir. Artan sıcaklıkla birlikte gliserin dönüşümü ve akrolein seçimliliği artmıştır. Akrolein seçiciliği ve dönüşüm, sıcaklık artışı ile 300 ° C'ye kadar paralel bir trend göstermiştir, ancak sıcaklık artışı ile akrolein seçimliliği 320° C'de % 65'ten %45'e düşmekte fakat asetaldehit seçiciliği %12'den% 34'e yükselmiştir. Buradan, sıcaklık artışının 3-hidroksi propanal kraking reaksiyonunda bir artışa neden olduğunu ve sıcaklık artışının ise akroleinin polimerleşmesine neden olduğu bulunmuştur.

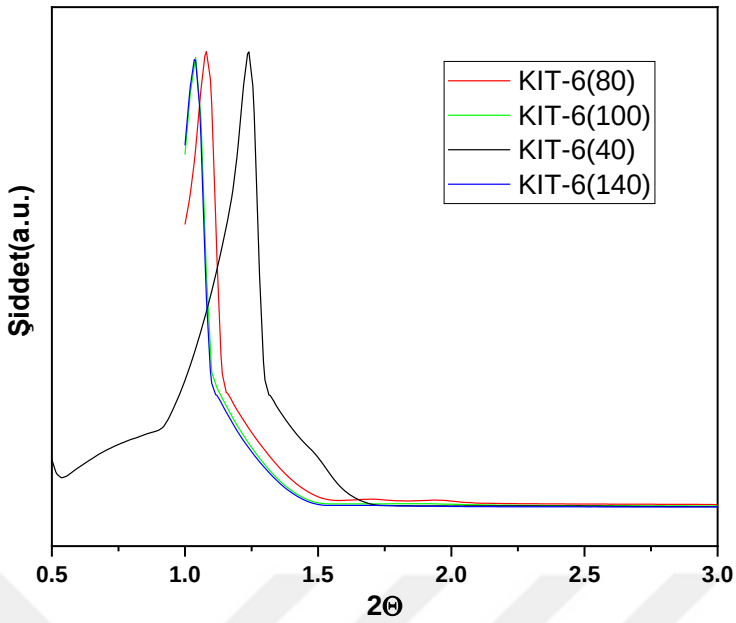


Şekil 4.26: %25W-KIT-6(HSG) katalizörünün farklı reaksiyon sıcaklığına göre reaksiyon sonuçları.

6 saatlik reaksiyon sonunda kullanılmış olan katalizörlerin kok karakterizasyonu ve kok miktarı için TG analizi yapılmıştır. Kok miktarı %5, %15, %25 ve %35W-KIT-6 için %6,5, %12,5, %9,6 ve %11,3 olarak bulunmuştur. En yüksek ((B)/(B+L)) oranına sahip olan %15 W-KIT-6 katalizöründe en yüksek kok miktarı elde edilmiştir. Yüksek Bronsted asitliğinin akrolein seçimliliğini artırmasına rağmen katalizör deaktivasyonunu hızlandırmakta ve dolayısıyla kok miktarının artışına sebep olmaktadır.

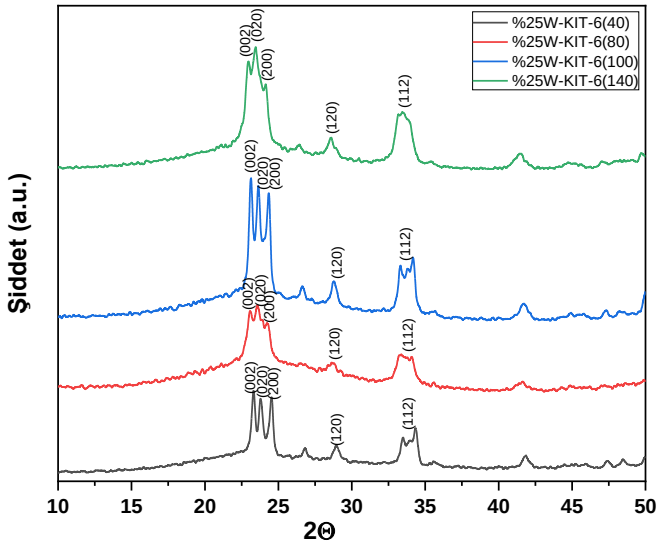
4.1.4. HSG Metodu ile Farklı Gözenek Çaplarına Sahip KIT-6 Destekli Katalizörlerin Karakterizasyon ve Reaksiyon Sonuçları

Şekil 4.27'da farklı yaşlandırma sıcaklıkları ile sentezlenen KIT-6 destek malzemelerine ait düşük açılı X-ray difraktogramları gösterilmiştir. KIT-6'ların XRD sonuçları literatürler uyum göstermektedir. Farklı yaşlandırma sıcaklığında sentezlenmesinin, KIT 6'nın kristalografik olarak etkisi olmamıştır fakat (211) yansımasında kayma meydana geldiği gözlenmiştir. Düşük hidrotermal sıcaklığı ile (211) pikindeki yüksek açılarak doğru kayma meydana gelmiştir. Literatür sonuçlarına göre bu sağa doğru kaymanın sonucunda KIT-6 yapısının mezogözenekliliğin daha düzensiz olmasına yol açmaktadır[47,60–62].



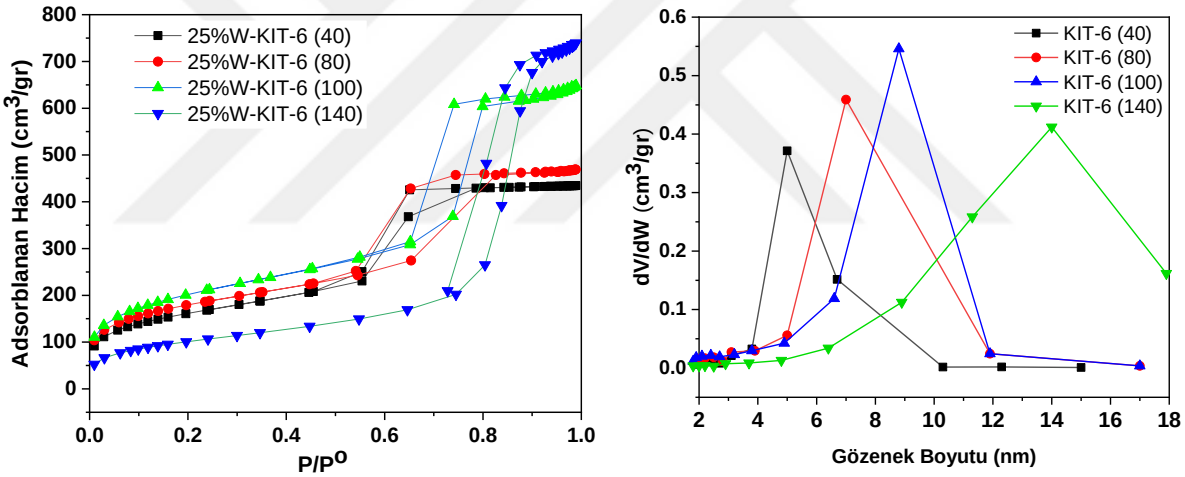
Şekil 4.27: Farklı yaşlandırma sıcaklıkları ile sentezlenen KIT-6 destek malzemelerine ait XRD difraktogramları.

Şekil 4.28'de farklı yaşlandırma sıcaklıkları ile sentezlenen KIT-6 destek malzemelerine HSG metodu ile emdirilen %25W katalizörlerine ait X-ray difraktogramları gösterilmiştir. Katalizörlerin hepsinde monoklinik WO_3 kristal yapısı elde edilmiştir. Emdirilen tungsten miktarının aynı olmasına rağmen farklı yoğunluklara kristaller oluşmuştur bu da destek malzemesinin gözenek boyutunun değişimi oluşan kristallerin yoğunluğunu değiştirdiğini söylemektedir.



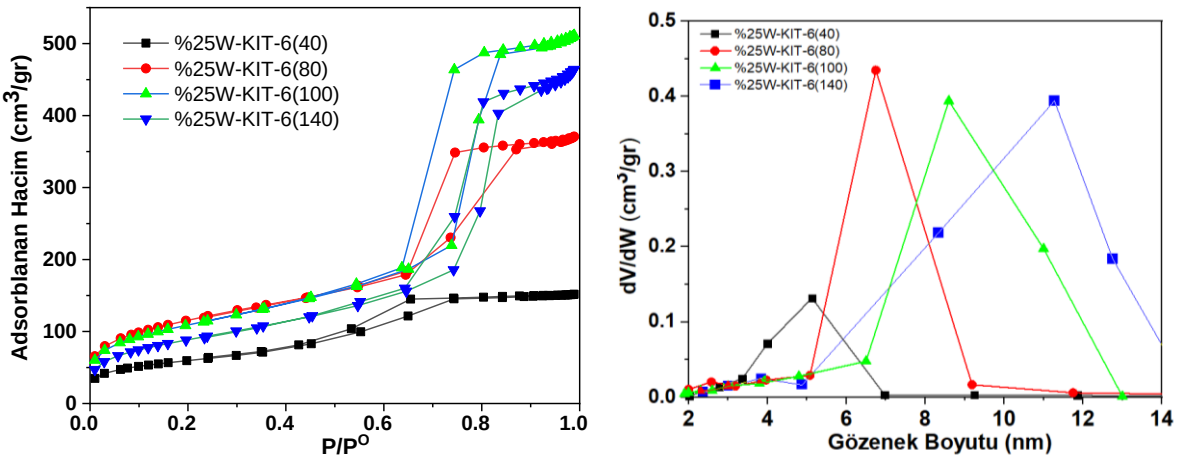
Şekil 4.28: Farklı yaşlandırma sıcaklıkları ile sentezlenen %25W-KIT-6 destek malzemelerine ait XR difraktogramları.

Sentezlenen destek malzemelerinin N_2 altındaki adsorpsiyon-desorpsiyon izotermlerine baktığımızda Tip IV sınıfı, H1 histerezise sahip mezogözenekli yapılar olduğu görülmektedir. Farklı yaşlandırma sıcaklıklarında sentezlenen KIT-6 destek malzemeleri artan sıcaklığa bağlı olarak ortalama gözenek boyutları KIT-6(140)> KIT-6(100)> KIT-6(80)> KIT-6(40) olarak 14nm, 9nm, 7nm, 5nm olarak bulunmuştur. En yüksek yüzey alanı KIT-6(100) destek malzemesinde 719 m^2/gr olarak, daha sonra 632 m^2/gr, 572 m^2/gr, 357 m^2/gr olarak KIT-6(80), KIT-6(40) ve KIT-(140) olarak elde edilmiştir. KIT-6 sentezinde kullanılan non iyonik yüzey aktif maddesi P123'ün artan hidrotermal sıcaklığı ile KIT-6 yapısının gözenek boyutlarının etkisi literatüre uygun olarak elde edilmiş ve XRD (bkz. Şekil 4.27) sonucunda 211 yönündeki kayma ile de desteklenmiştir [44,49,62]. Sentezlenen KIT-6 destek malzemelerinin izoterm eğrileri ve ortalama gözenek boyutu dağılımları Şekil 4.29'de ve yüzey alanları, gözenek hacimleri ve gözenek boyutları Tablo 4.5'te gösterilmektedir.



Şekil 4.29: Farklı yaşlandırma sıcaklıkları ile sentezlenen KIT-6 destek malzemelerine ait izoterm eğrileri ve ortalama gözenek boyutu dağılımları .

%25W emdirme sonrası tüm katalizörler saf halleri gibi tip IV izotermi ve KIT-6 malzemesinin özelliği olan H1 histerezis döngüsü sergilemişlerdir. Bu histeriz eğrisinin değişmemesi ile, saf KIT-6'ların ve katalizörlerin, tekdüze dokusal gözeneklilik sergilediğini göstermektedir. Histerezis eğrisinin yüksekliği, %25W'in mezogözeneklerine girdiğini gösteren şekilde azalmıştır bu da gözenek hacminin azalması anlamına gelmektedir. %25W emdirilmesi sonrası KIT-6'ların izoterm eğrileri ve ortalama gözenek boyutu dağılımları Şekil 4.30'da ve yüzey alanları, gözenek hacimleri ve gözenek boyutları Tablo 4.5'te gösterilmektedir.



Şekil 4.30: Farklı yaşlandırma sıcaklıkları ile sentezlenen KIT-6 destek malzemelerinin %25W emdirme sonrası ait izoterm eğrisi (A) ve ortalama gözenek boyutu dağılımları.

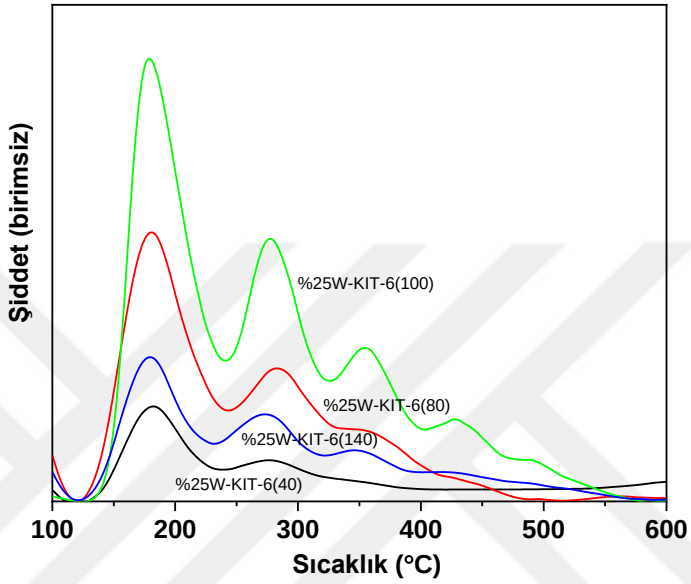
Tablo 4.5: Saf KIT-6'ların ve %25W emdirme sonrası KIT-6'ların yüzey alanları, gözenek hacimleri ve gözenek boyutları

Katalizör	Yüzey Alanı (m^2/g)	Gözenek Hacmi(cm^3/g)	Ort. Gözenek Boyutu (nm)
KIT-6(40)	558	0,67	4,7
KIT-6(80)	619	0,71	5,0
KIT-6(100)	718	0.98	5,7
KIT-6(140)	385	1,05	11,7
%25W-KIT-6(40)	204	0.23	4,4
%25W-KIT-6(80)	402	0.55	5,3
%25W-KIT-6(100)	385	0.76	7,8
%25W-KIT-6(140)	308	0.67	8,4

Gözenek boyutunun NH_3-TPD sonuçları üzerindeki etkisi araştırılmıştır. İlginç bir şekilde, sentezlenen katalizörlerde aynı miktarda %W emprenye edilmiş olmasına rağmen, yüzey asitliğinin geniş bir aralıkta değişen değerleri tespit edilmiştir. %25W-KIT-6(100)'de toplam asitlik 4030 µmol/g olarak ölçülürken, %25W-KIT-6(40)'da toplam asit şiddeti 448 µmol NH_3/g olarak tespit edildi. %25W-KIT-6(80) ve %25W-KIT-6(140) için toplam asit kuvveti sırasıyla 1423 umol NH_3/g, 986 umol NH_3/g olarak elde edildi. Bu eğilim, gözenek çapının artmasıyla yüzey alanının azalması ve bunun sonucunda W tür dağılım değişikliği veya daha erişilebilir W atomları ile açıklanmıştır [60]. %25W-KIT-6(40), %25W-KIT-6(80), %25W-KIT-6(100), %25W-KIT-6(140)'ın yüzey asit kuvvetleri Tablo 4.6'de ve Şekil 4.31'da verilmiştir.

Tablo 4.6: Sentezlenen farklı gözenek çaplarına sahip %25W-KIT-6'ların NH_3-TPD ve piridin sonuçları.

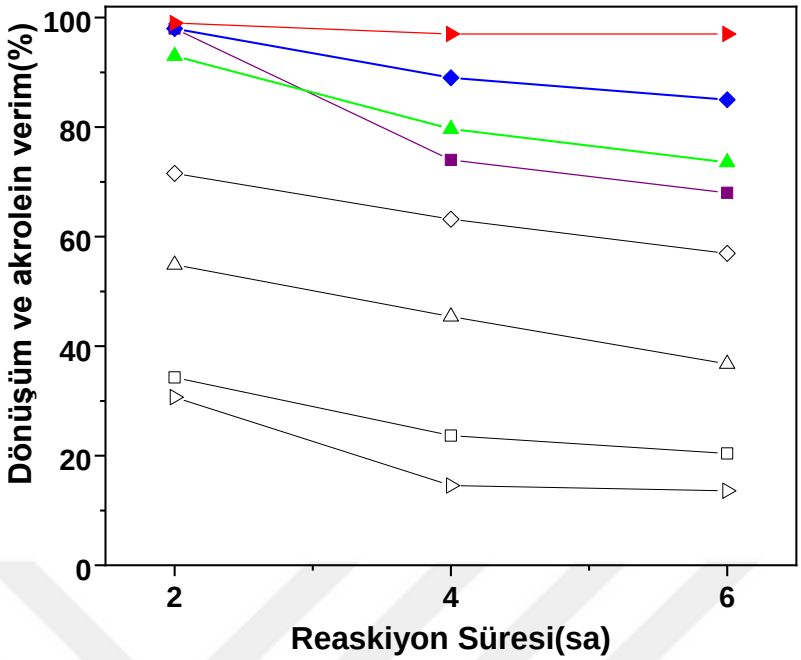
Katalizör	(B/(B+L)) oranı	NH_3-TPD			
		Zayıf	Orta	Kuvvetli	Toplam
%25W-KIT-6(40)	0,75	185	211	52	448
%25W-KIT-6(80)	0,43	789	488	146	1423
%25W-KIT-6(100)	0,51	1866	1269	896	4031
%25W-KIT-6(140)	0,46	370	518	98	986



Şekil 4.31: Farklı gözenek çaplarına sahip %25W-KIT-6'ların NH_3-TPD sonuçları.

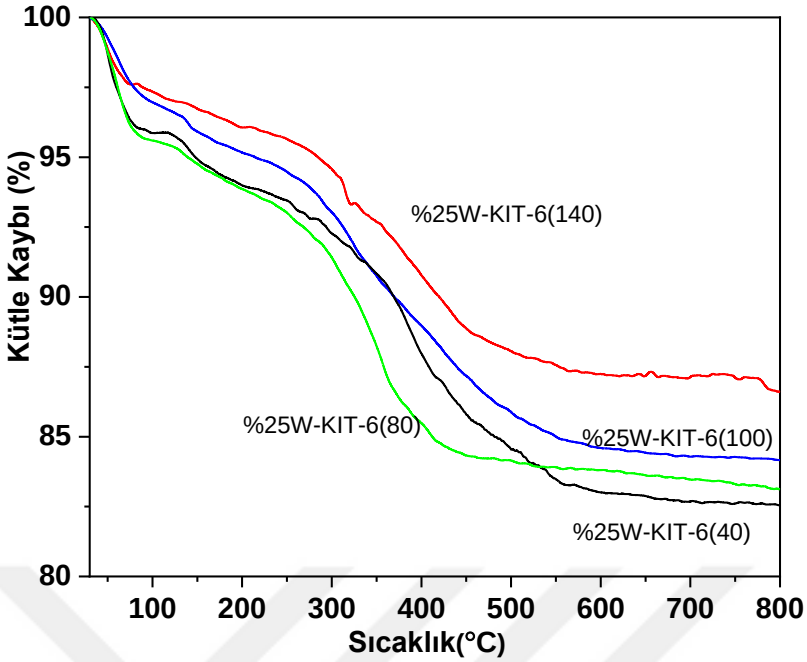
Çeşitli gözenek boyutlarına sahip %25W katalizörlerinin ((B)/(B+L)) oranları en yüksek olarak %25W-KIT-6(40) için 0,75 olarak belirlenmiştir. %25W-KIT-6(80), %25W-KIT-6(100), %25W-KIT-6(140) için ((B)/(B+L)) oranları çok farklı olarak elde edilmiştir. Bu oranlar, Tablo 4.6'da listelendiği gibi sırasıyla 0,43, 0,51, 0,46 dır.

Şekil 4.32'de çeşitli gözenek çaplarına sahip ağırlıkça %25W-KIT-6 katalizörlerinin üzerinde gliserol dönüşümündeki ve akrolein verimlerindeki korelasyon gösterilmiştir. Deaktivasyon oranının gözenek boyutları ile bir ilişkisi olduğu görülmüştür. Gözenek boyutları ile deaktivasyon yüzdeleri arasında açıkça ters bir ilişki vardır. Şekil 4.32'de en yüksek akrolein verimleri, yaklaşık 7.9 nm'lik bir gözenek boyutuna sahip olan %25W-KIT-6(100) katalizörleri üzerinde elde edilmiştir.



Şekil 4.32: Çeşitli gözenek çaplarına (□ ≡ 4,4 nm), (△≡ 5,3 nm), (▷≡ 7,9 nm) sahip 25wt%W-KIT-6 katalizörleri üzerinde gliserol dönüşümündeki (kapalı sembol) ve akrolein verimlerindeki (açık sembol) değişiklikler (◇≡ 8,4 nm).

6 saatlik reaksiyon sonunda kullanılmış olan katalizörlerin kok karakterizasyonu ve kok miktarı için TG analizi yapılmıştır. Katalizörün asitliği ve gözenek boyutu kok oluşumunda önemli bir rol oynadığı tespit edilmiştir. TG eğrilerinin ağırlık değişimi başlangıçlarından, sıcaklık aralığına bağlı olarak üç bölgeye ayrılmaktadır. Birinci bölgede (T<200◦C), adsorbe edilen suyun ağırlık kaybı ve düşük uçuculuklı ürünler oluşmaktadır. İkinci bölge olan 220 ile 350◦C arasındaki bölgedeki ağırlık kaybı, yumuşak kok yapısı ile ilişkilendirilmiştir. Yumuşak kok oluşumu, gliserol ve akroleinin polimerizasyonundan veya aldol kondenzasyonundan kaynaklanmaktadır. >350◦C sıcaklıklardaki ağırlık kaybı katkısı, “sert kok” olarak adlandırılan oksijenli ağır birikintilere bağlanmıştır[34]. Tespit edilen kok miktarları %25W-KIT-6(40), %25W-KIT-6(80), %25W-KIT-6(100) ve %25 W-KIT-6(140) için %13, %11,3, %9,6, %8,2’dir. En düşük kok miktarı ağırlıkça %25W-KIT-6(140)'da, en yüksek kok miktarları ise ağırlıkça %25W-KIT-6(40)'da tespit edilmiştir. Şekil. 4.33’de reaksiyon sonrası katalizörlerin TG analiz grafiği gösterilmiştir.



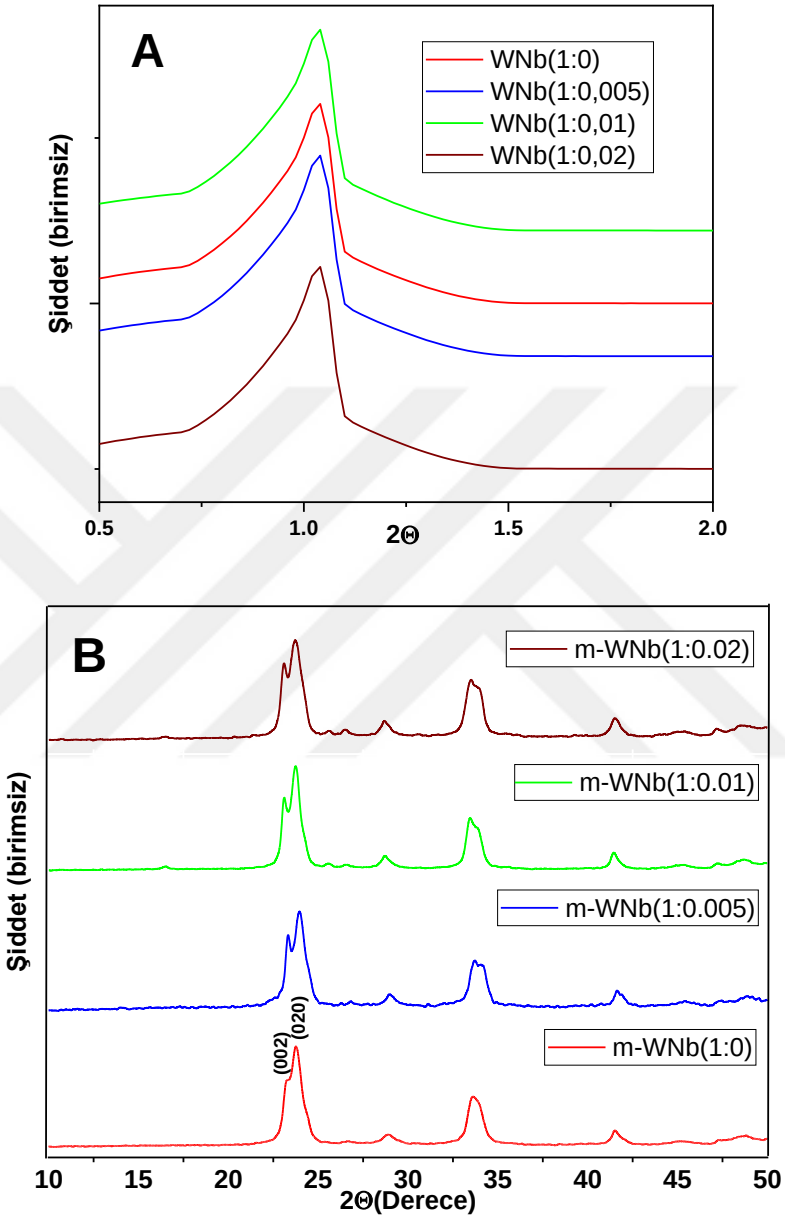
Şekil. 4.33: Reaksiyon sonrası katalizörlerin TG analiz grafiği.

4.2. MEZOGÖZENEKLİ WO_3 (m-WO_3) ve m-WNb KATALİZÖRLERİN KARAKTERİZASYON VE REAKSİYON SONUÇLARI

4.2.1. m-WO_3 ve m-WNb Katalizörlerinin XRD Sonuçları

Düşük açılı XRD sonuçlarından m-WO_3 ve m-WNb için, KIT-6 şablonuyla benzer karakteristik düşük açılı kırınım zirvelerini göstermektedir, buradan sentezlenen katalizörlerin KIT-6 benzeri bir yapıda oldukları düşünülmektedir. Katalizörlerin geniş açılı XRD sonuçlarında oluşan yapının monoklinik WO_3 olduğu tespit edilmiştir (JCPDS kart no.830950) [63]. Nb^{5+}'nın dahil edilmesi, [002] yönünde kristal büyümesinin oluşmasını sağlamıştır [28,64]. Ayrıca, Nb^{5+}'nın WO_3 kafesine dahil edilmesi, Nb^{5+} yarıçapının (0,070 nm) W^{6+}'dan (0,062 nm) daha büyük olması nedeniyle 23,77º'lik zirvede strese yol açmış ve dolayısıyla bu zirve 23.77º'den 23.90º'ye kaymıştır. m-WNb(1:0), m-WNb(1:0.005), m-WNb(1:0.01) için 23.77º pik kristal boyutu 8.4nm, 10.6nm, 14.1 nm, 9.9 nm olarak hesaplanmıştır. m-WNb(1:0.02). 23.77º kristal boyutunun Nb içeriği ile 0.01 oranına kadar arttığı ve ardından azaldığı fark edildi. Muhtemelen, daha yüksek Nb yüklemesi WO_3 kafesine dahil edilmemiştir, bu nedenle yapı içinde polimerik veya oligomerik NbO_x türlerinin oluşumu olabilir. Nb'nin iyi bir şekilde dahil edilmesi veya fazın küçük boyutu nedeniyle, hiçbir XRD modelinde Nb_2O_5 fazının tepe

noktaları gözlenmedi. Katalizörlerin 23-30º arasında KIT-6 ait geniş pik yapısı tespit edilememiş, HF muamelesi ile KIT-6 yapısının kalmadığı kesinleşmiştir. Sentezlenen katalizörlerin düşük açılı ve geniş açılı XRD sonuçları Şekil 4.34'da gösterilmiştir.

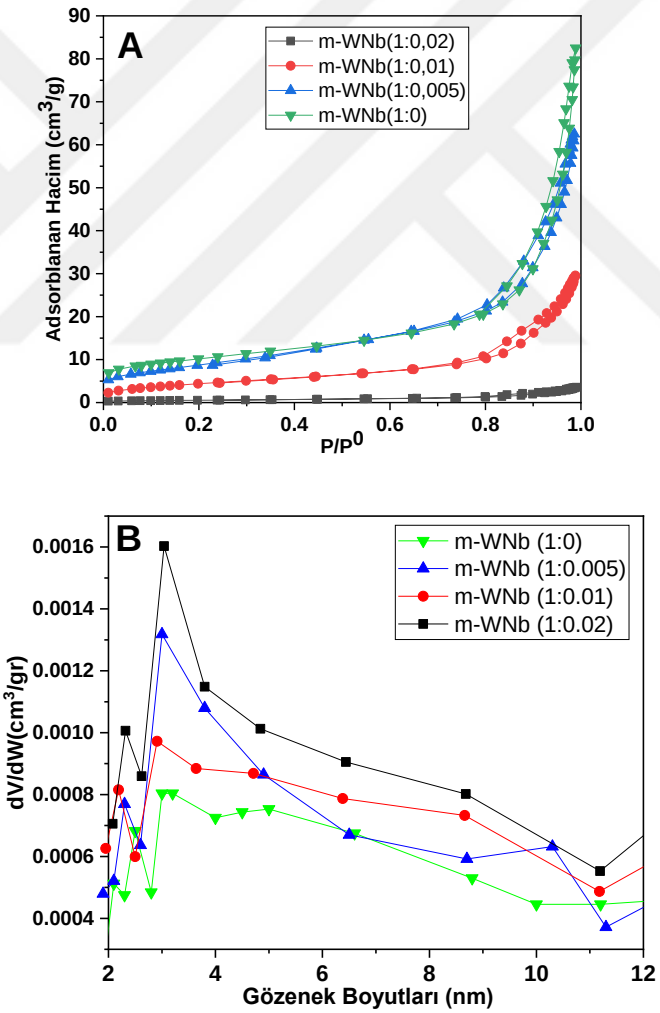


Şekil 4.34: m-WO_3 ve m-WO_3/Nb_2O_5 katalizörlerin A: düşük açılı ve B: geniş açılı XR difraktogramları.

4.2.2. m-WO_3 ve m-WNb Katalizörlerinin BET Sonuçları

Sentezlenen katalizörlerin N_2 altındaki adsorpsiyon-desorpsiyon izotermlerine baktığımızda Tip IV sınıfı, mezogözenekli yapılar olduğu görülmektedir. KIT-6 şablonunun ve katalizörlerin N_2 adsorpsiyonun izotermleri Şekil 4.35'te gösterilmiştir. KIT-6 şablonunun yapıdan

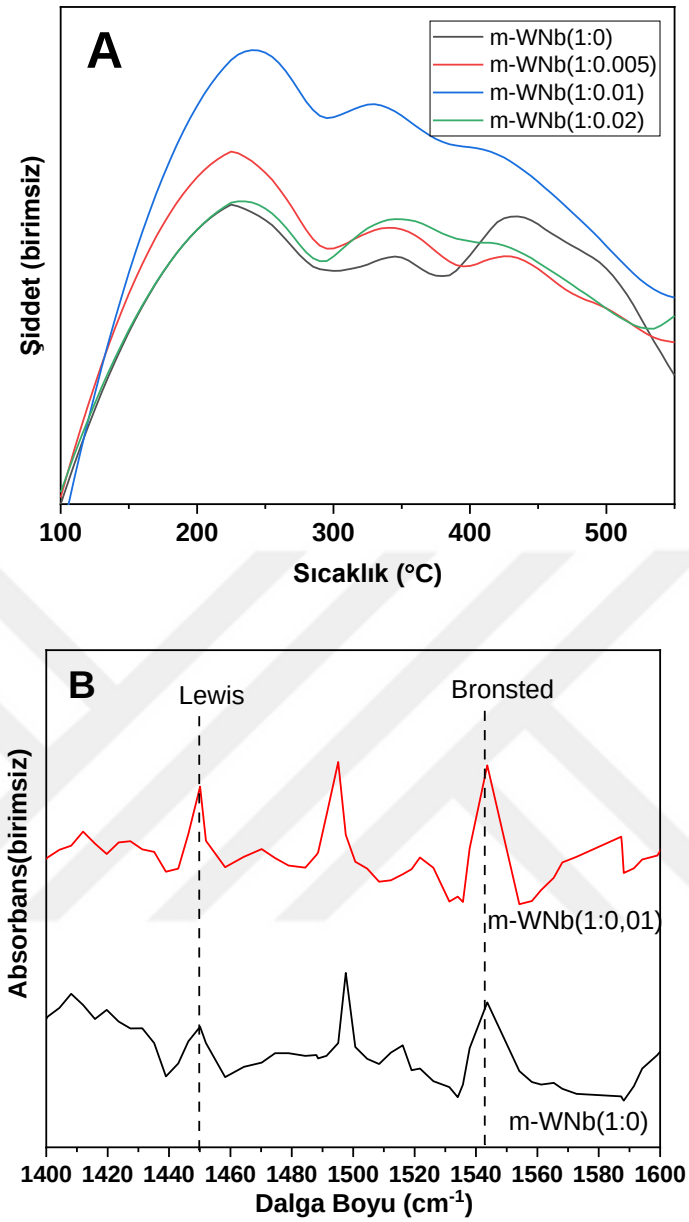
çıkarılmasıyla gözenek hacimlerinde azalma meydana gelmiştir. m-WNb(1:0) yapısına ilave edilen Nb metali gözenek boyutunun biraz artışına neden olmuştur. m-WNb(1:0), WNb(1:0,005), WNb(1:0,01) ve m-WNb(1:0,02) ortalama gözenek boyutları 5,5nm, 6,1 nm, 6,2nm ve 6,3nm olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlar oluşturulan yapıların KIT-6 (7 nm) ile benzer gözenek boyutlarına sahip olduğunu göstermektedir. Buna karşılık, sert şablon yöntemiyle sentezlenen m-WO_3, b-WO_3'ten açıkça daha yüksek yüzey alanı ve gözeneklilik sergilemiştir. b-WO_3 katalizörü 1.5 m^2/g yüzey alanına sahipken m-WO_3 katalizörü 35 m^2/g yüzey alanına sahiptir. m-WNb(1:0,005), m-WNb(1:0,01), m-WNb(1:0,02) katalizörlerinin yüzey alanları 32, 36 ve 44 m^2/g olarak bulunmuştur.



Şekil 4.35: Sert şablon yöntemi ile sentezlenen katalizörlerin A: İzoterm eğrileri ve B. Gözenek boyut dağılımları.

4.2.3. m-WO_3 ve m-WNb Katalizörlerinin Piridin FTIR ve NH_3-TPD Sonuçları

Sentezlenen katalizörlerin hepsinde üç tür asit kuvveti yapısının oluştuğu görülmüştür. m-WNb (1:0) ve b-WNb (1:0)'ın toplam asit kuvvetlerinin sırasıyla 154 µmol NH_3/g ve 149 µmol NH_3/g'de benzer olduğu bulunmuştur. W yapısına Nb ilavesi ile katalizör gramı başına toplam asit bölgesi sayısı 304 µmol NH_3/g ile154 µmol NH_3/g arasında değişim göstermiştir. En yüksek toplam asitlik m-WNb(1:0,01) katalizöründe elde edilirken en düşük toplam asitlik m-WNb(1:0) katalizöründe elde edilmiştir. Ayrıca Nb ilavesi ile katalizörlerin hepsinin orta kuvvetli asitliklerin artış meydana gelmiştir. En yüksek orta kuvvetli asitlik artışı m-WNb (1:0,01) katalizörü ile elde edilerek 43 µmol NH_3/g'den 198 µmol NH_3/g olarak hesaplanmıştır. Bu sonuç ile niyobyum türlerinin orta kuvvetli asit bölgelerinin oluşumdan sorumlu olduğu tespit edilmiştir. Katalizörlerin yüzey Bronsted/Lewis karakterini değerlendirmek için piridin adsorpsiyonu yöntemi kullanılmıştır [48]. m-WNb(1:0), m-WNb(1:0,005), m-WNb(1:0,01), m-WNb(1:0.02) katalizörleri hem Bronsted hem de Lewis tipinin varlığını göstermiştir. Sentezlenen b-WO_3 katalizörünün ((B)/(B+L)) oranı 0,16 olarak hesaplanmıştır. En yüksek ((B)/(B+L)) oranları m-WNb(1:0,005), m-WNb(1:0,01) için 0,79 ve 0,47 olarak hesaplanmıştır ve en düşük ((B)/(B+L)) oranları ise m-WNb(1:0) ve m-WNb(1:0,02) katalizörleri için sırasıyla 0,24 ve 0,33 olarak hesaplanmıştır. W yapısına Nb katkısı ile katalizör yüzeyinde Nb-OH bağları Bronsted asit sitelerini ve Nb=O bağları Lewis asit sitelerini oluşturduğu bilinmektedir[65]. Düşük miktarda ilave edilen Nb katkısı Bronsted oluşumundan, yüksek miktarda ilave edilen Nb ise Lewis'ten oluşumundan sorumlu olduğu düşünülmüştür. Katalizörleri asitlik sonuçları Şekil 4.36'te gösterilmiştir

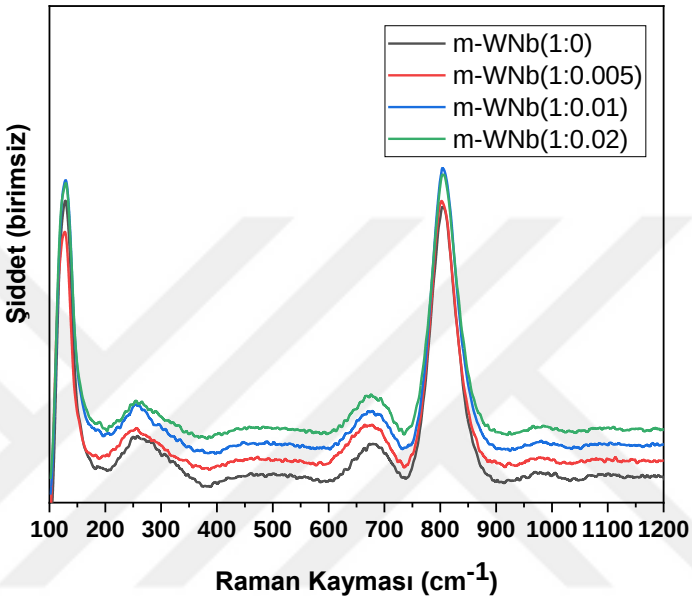


Şekil 4.36: Sert şablon yöntemi ile sentezlenen katalizörlerin A: NH_3-TPD sonuçları ve B:piridin FTIR sonuçları.

4.2.4. m-WO_3 ve m-WNb Katalizörlerinin Raman Sonuçları

Sert şablon yöntemi ile sentezlenen katalizörlerin Raman sonuçları Şekil 4.37'da gösterilmiştir. 805 cm^{-1}'de yüksek yoğunluklu bir bant ve 256 cm^{-1}, 679 cm^{-1}'lik düşük yoğunluklu bantlar, O-W-O gerilme titreşiminden dolayı monoklinik WO_3'in tipik Raman spektrumlarına karşılık gelmektedir. 128 cm^{-1}'deki diğer yoğun bant kafes titreşim moduna atfedilmiştir. 983 cm^{-1}'deki diğer bir düşük yoğunluklu bant ise W= O gerilme titreşimlerine bağlanmıştır [66]. Literatür çalışmalarının sonucuna göre Nb_2O_5 için tipik bağlar, Nb-O-Nb titreşimlerini temsil eden 600-

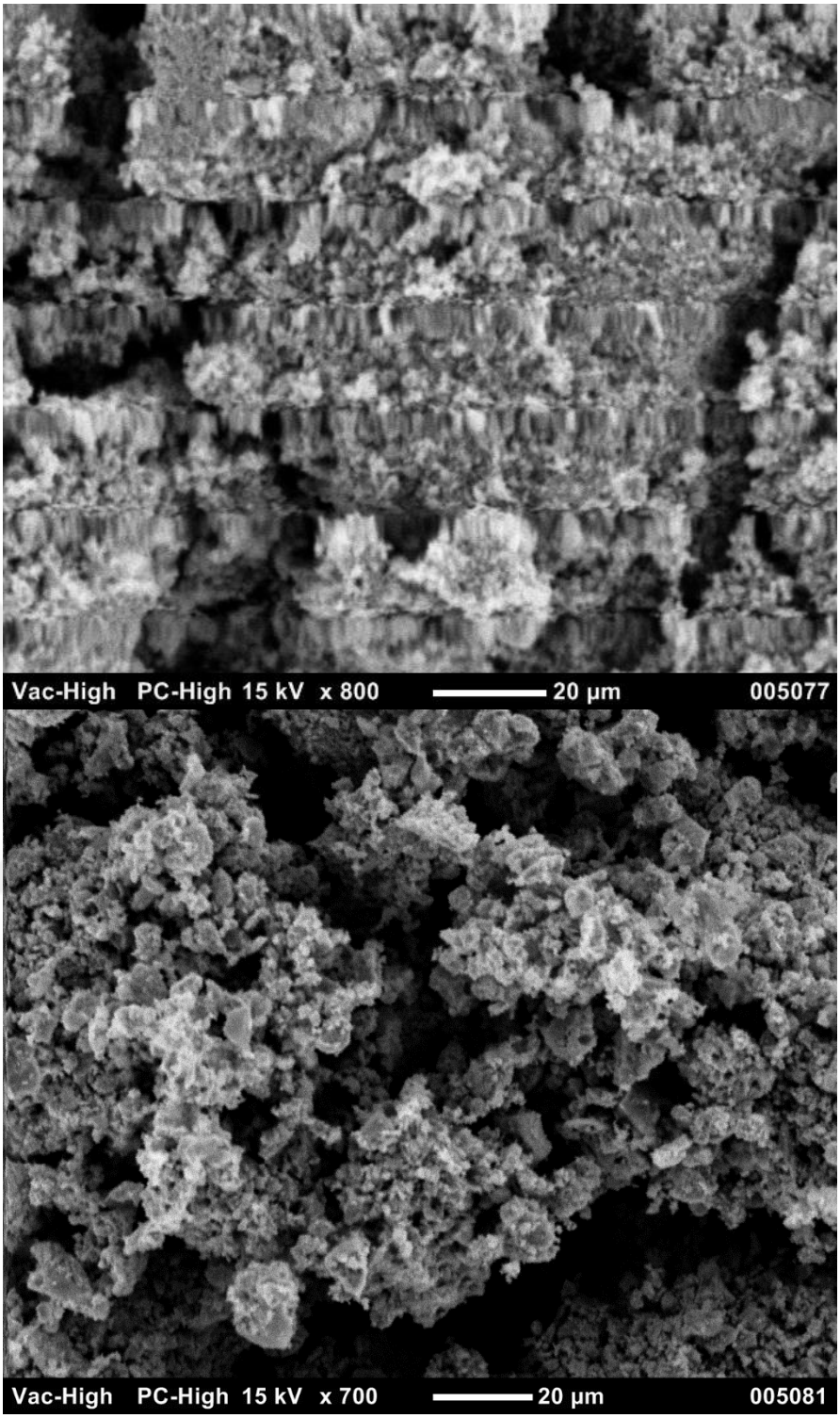
700 cm^{-1} arasında ve Nb-O-Nb gerilmelerini temsil eden 880 cm^{-1}'de ve Nb=O arasındaki gerilmelere karşılık gelebilecek yaklaşık 950 cm^{-1}'de bulunmaktadır. Şekil 4.37'da bu bağlar tespit edilmemiş olmasına rağmen, 600 ve 700 cm^{-1} bantları ile 805 cm^{-1} arasında pik alanlarını entegre ettiğimizde ve alan değişimleri olduğunu göstermiştir[67,68]. Bu sonuçlardan dolayı yapıda Nb_2O_5 dahil edildiği düşünülmüştür. Raman ve XRD karakterizasyonları arasında iyi bir uyum bulunmuştur.



Şekil 4.37: Sert şablon yöntemi ile sentezlenen katalizörlerin Raman sonuçları.

4.2.5. m-WO_3 ve m-WNb(1:0,01) Katalizörlerinin SEM Sonuçları

m-WO_3 ve m-WNb(1:0,01) katalizörlerinin SEM görüntüleri Şekil 4.38'de gösterilmiştir. Katalizör arasında yüzey farklılıkları olmadığı ve saf KIT-6 yapısına benzer olduğu görülmüştür.

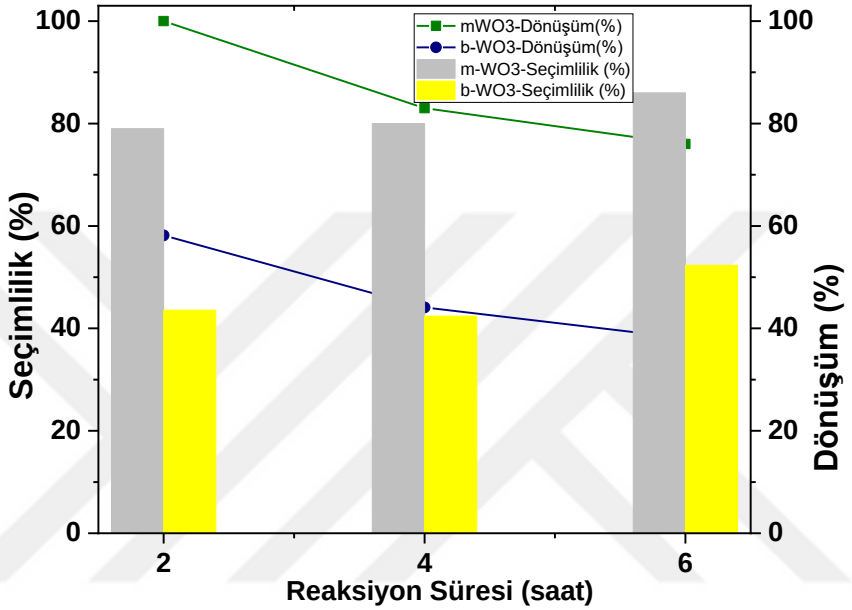


Şekil 4.38: m-WO_3 ve m-WNb(1:0,01) katalizörlerinin SEM görüntüleri.

4.2.6. m-WO_3 ve m-WNb Katalizörlerinin Reaksiyon Sonuçları

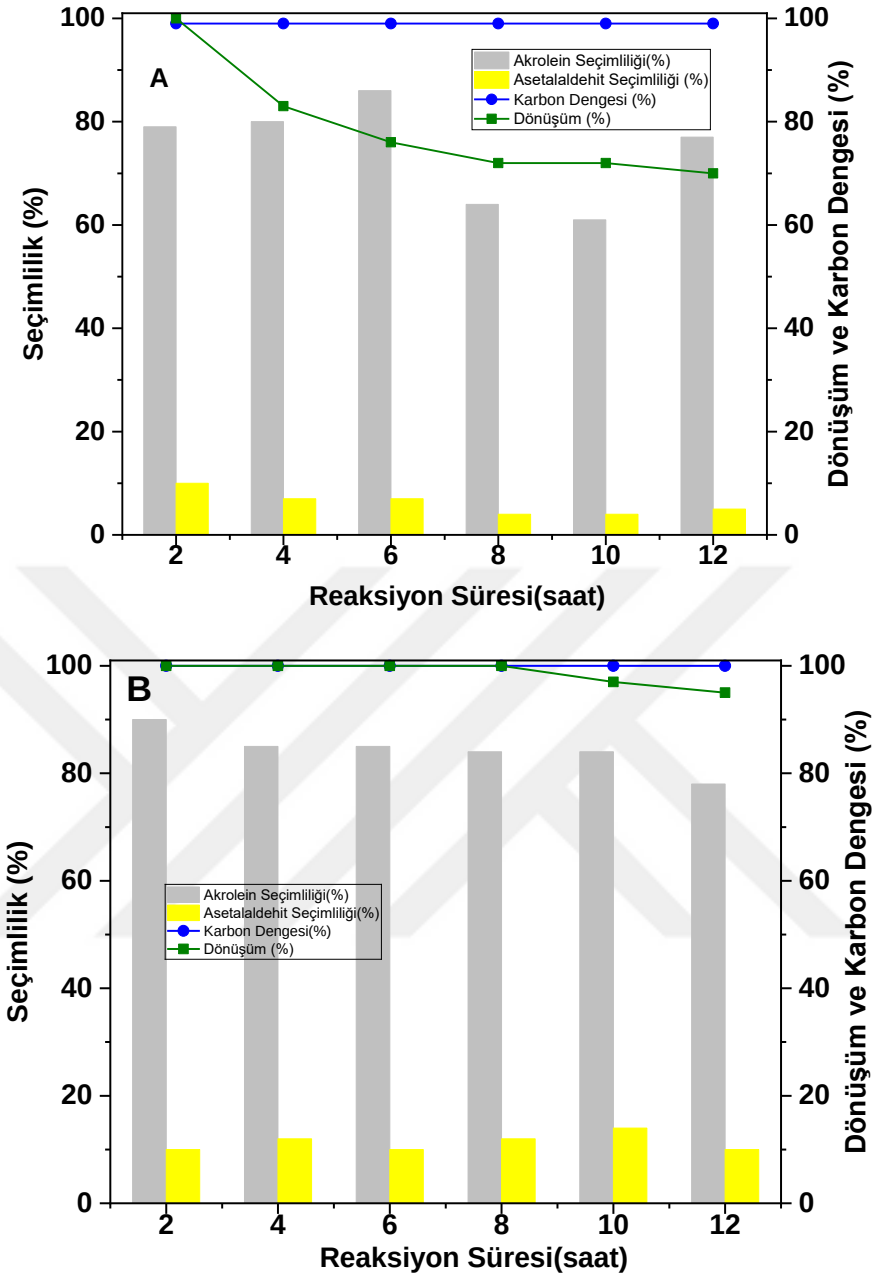
Farklı yöntemle hazırlanan b-WO_3 ve m-WO_3 katalizörleri, 300 ºC'de, ağırlıkça %10'da gliserol-su çözeltisinde 14,4 g/h besleme hızında reaksiyon ortamından denenmiştir. 2 saat sonra, m-WO_3 %100 gliserol dönüşümü, %79 akrolein seçiciliği, b-WO_3 ise %58 gliserol

dönüşümü ve %43 akrolein seçicilik elde edilmiştir. 6 saat sonra ise, m-WO_3 %91 gliserol dönüşümü, %86 akrolein seçiciliği, b-WO_3 ise %38 gliserol dönüşümü ve %52 akrolein seçicilik göstermiştir. m-WO_3, erişilebilir aktif bölgeleri ve gözenekli yapısının yanı sıra asitlik özellikleri nedeniyle b-WO_3'ten daha iyi bir akrolein verimi ve kararlılığı sergilemiştir. Gliserol dönüşümü ve akrolein seçicilikleri 'de gösterilmiştir. Şekil 4.39'de her iki katalizöre ait 6 saatlik reaksiyon sonuçları gösterilmiştir.

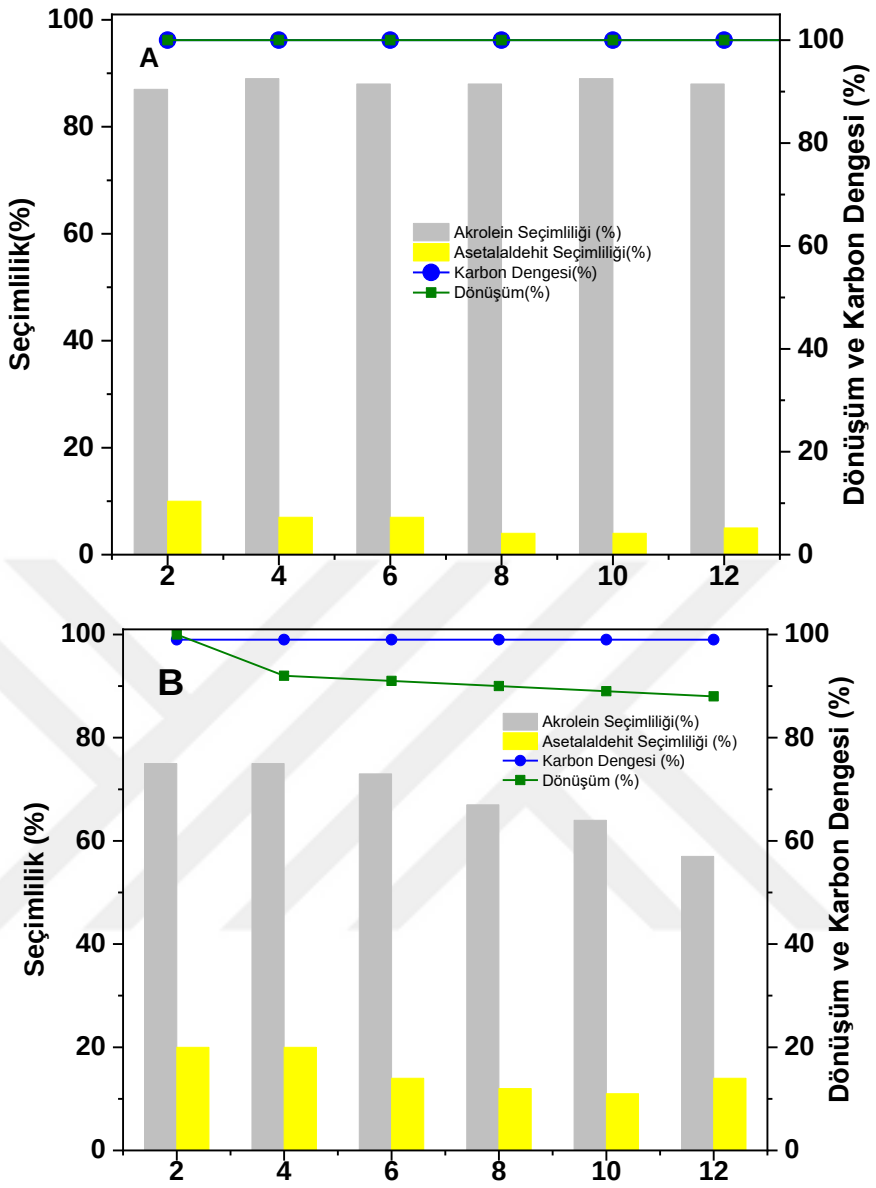


Şekil 4.39: b-WO_3 ve m-WO_3 katalizörlerinin reaksiyon sonuç karşılaştırılması.

Gliserol dönüşümü ilk 2 saatinde tüm katalizörlerde %100 olarak elde edilmiştir. Akrolein seçimliliği sırasıyla %79, %83, %87, %75 olarak gözlenmiştir. 0,005Nb ve 0.01Nb yüklenmesi ile m- WNb(1:0) için akrolein seçiciliği %79'dan %83'e ve %79'dan %87'ye yükselirken, m-WNb(1:0,02) için akrolein seçiciliği ilk 2 saatte %79'dan %75'e biraz düşük elde edilmiştir, ancak bu katalizör için reaksiyonun 12. saatinde akrolein veriminin m-WNb(1:0)'den yüksek olduğu tespit edilmiştir. 12 saatlik reaksiyon sonrası, m-WNb(1:0) için gliserol dönüşümü %77 ve akrolein seçiciliği %70 olarak elde edilmiştir. Ancak m-WNb(1:0,01) için gliserol dönüşümü %100 ve akrolein seçiciliği %88 olarak gözlendi(bkz. Şekil 4.40 ve Şekil 4.41). Tungsten ve niyobyum (1:0,01) kombinasyonu, m-WNb katalizörünün orta asitlik ve ((B)/(B+L)) oranını arttırdı, bu da akrolein seçiciliğinin %88 artmasına neden olmuştur. Ayrıca, 0,01 mol oranında niyobyum atomunun m-WO_3 yapısına dahil edilmesi katalizör dayanıklılığını artırmıştır.



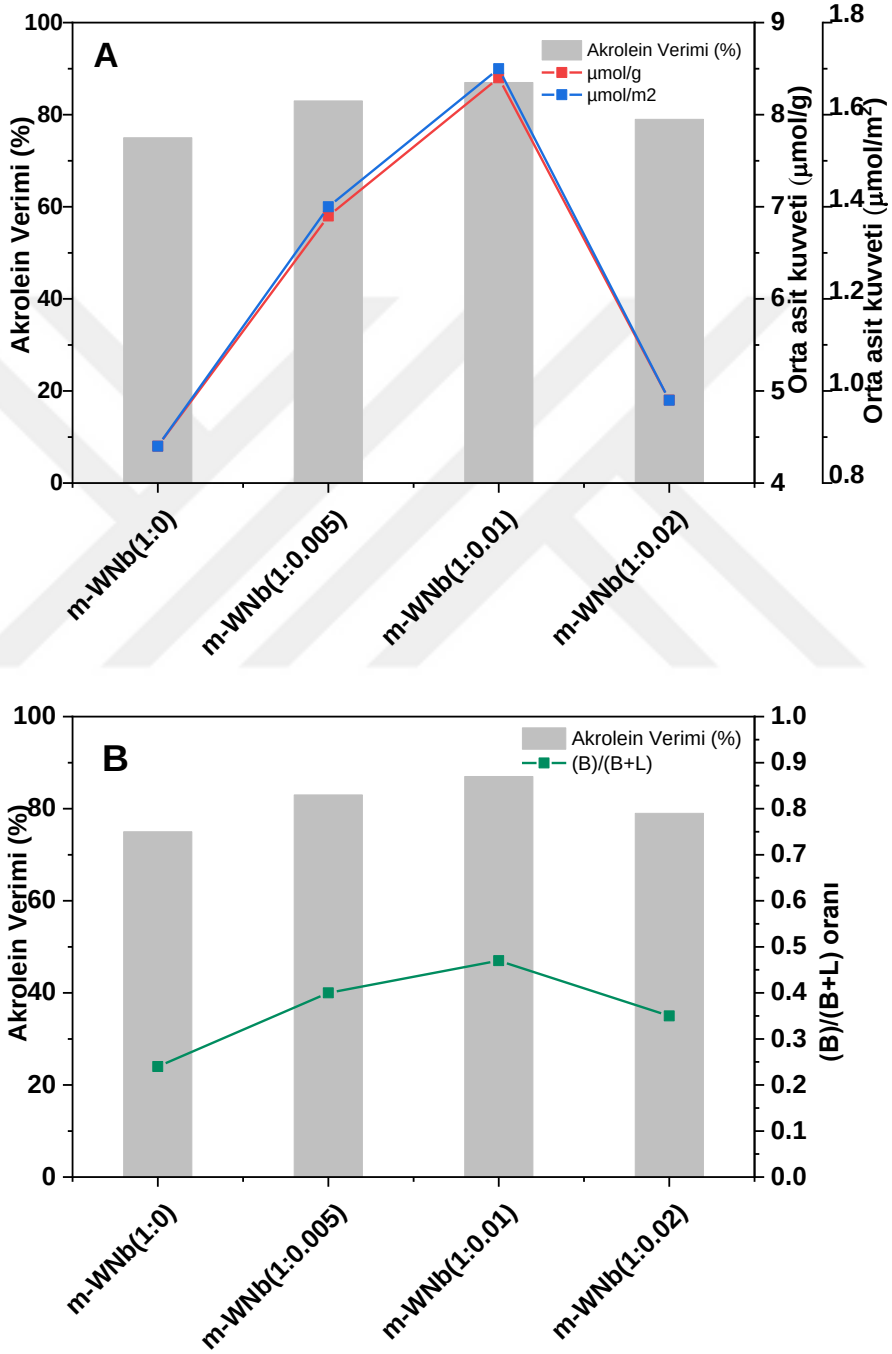
Şekil 4.40: m-WNb katalizörlerinin 12 saatlik reaksiyon sonuçları A:m-WNb(1:0), B: m-WNb(1:0,005).



Şekil 4.41: m-WNb katalizörlerinin 12 saatlik reaksiyon sonuçları A: m-WNb(1:0,01), B: m-WNb(1:0,02).

Şekil 4.42-A'da yüklenen Nb miktarına karşı akrolein verimi ile orta kuvvetli asitlik (µmol NH_3/g) ve yapısal orta kuvvetli asitliğin (µmol NH_3/m^2) arasında korelasyon gösterilmiştir. Artan Nb ile orta asitlik kuvveti 4,4 µmol NH_3/g'dan 8,4 µmol NH_3/g'a artış göstermiştir. Artan bu asitlik kuvveti ile akrolein verimi %75'ten %87'e yükselmiştir. Daha sonra ise artan Nb ile bu değer tekrar azalmış ve akrolein verimi düşmüştür. Paralel bir şekilde yapısal orta kuvvetli asitliğin (µmol NH_3/m^2) belli bir noktaya kadar artış göstermiş ve akrolein verimi artmıştır. Şekil 4.42-B'de ise yüklenen Nb miktarına karşı akrolein verimi ile ((B)/(B+L)) arasında

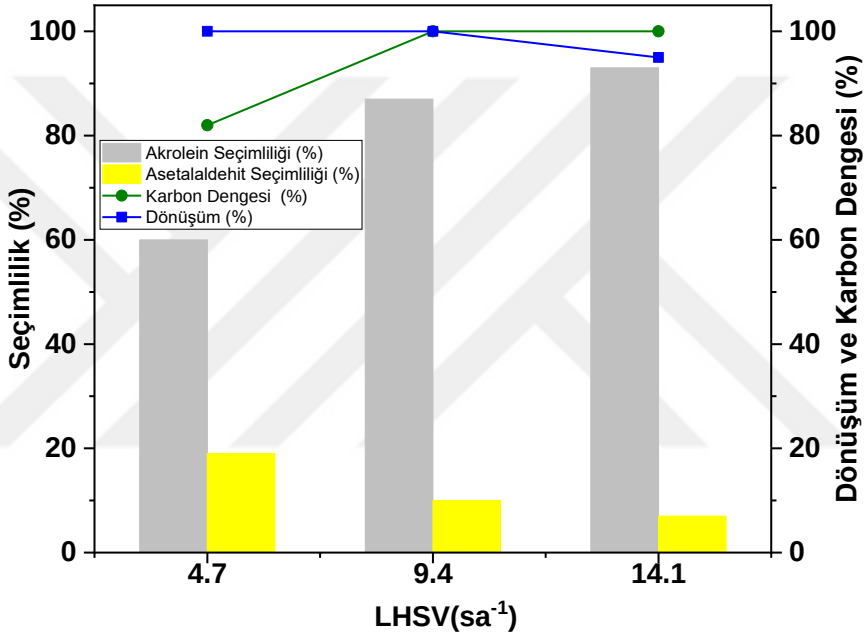
korelasyon gösterilmiştir. W yapısına ilave edilen Nb ile ((B)/(B+L)) oranı her molde artışına neden olduğu görülmüştür. Fakat orta kuvvetli asitlik (µmol NH_3/g) ve yapısal orta kuvvetli asitliğin (µmol NH_3/m^2) olduğu gibi belli bir noktadan düşme meydana gelmiştir. En yüksek ((B)/(B+L)) oranı olan 0,47 ile en yüksek akrolein verimi olan %87 elde edilmiştir.



Şekil 4.42: m-WNb katalizörlerinin akrolein veriminin asitlik türü(A) ve miktarı ile değişimi(B).

LHSV'nin gliserol dehidrasyon reaksiyonu performansı üzerindeki etkisi Şekil 4.43'te gösterildi. Reaksiyon koşulları, ağırlıkça %10 gliserol-su çözeltisi, 300 ºC reaksiyon sıcaklığı,

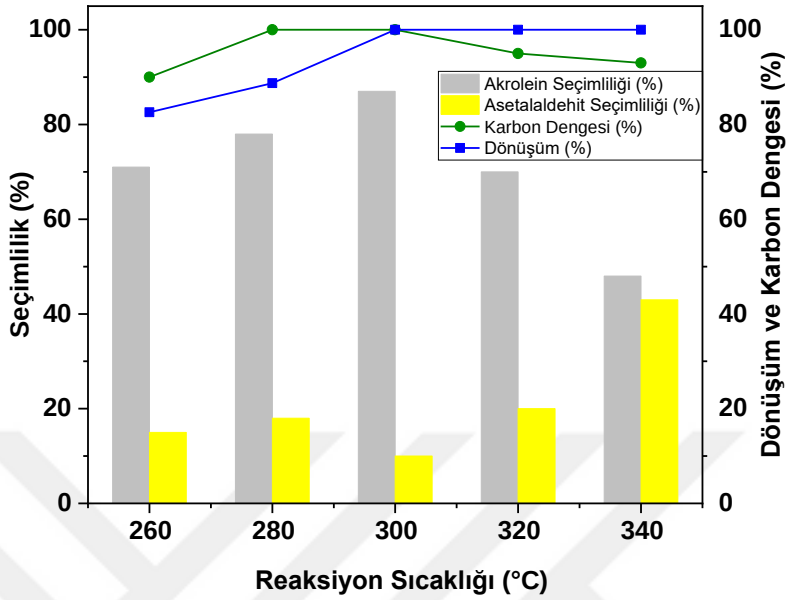
0,97 g katalizör ağırlığı ve 0,2-0,5 mm katalizör partikül boyutudur. Gliserol dönüşümü, LHSV 4.7 sa^{-1}'de %100 elde edildi. Bu durumda akroleinin seçiciliği %60 olarak elde edilmiştir. Gliserol dönüşümü 4,7 sa^{-1}'den 9,4 sa^{-1}'e değişmedi ancak akroleinin seçiciliği arttı ve %87 elde edildi. Muhtemel sebep, katalizörle artan LHSV gliserolünün, çatlama gibi diğer reaksiyonları engellemesidir. Akrolein seçiciliği artarken gliserol dönüşümü 9.4 sa^{-1}'den 14.1 sa^{-1}'e düştü. Bunun nedeni, gliserol moleküllerinin yüksek LSHV'de katalizör ile yeterince reaksiyona girmemesi olabilir. Ayrıca artan LSHV ile asetaldehit seçiminin giderek azaldığı belirlendi.



Şekil 4.43: m-WNb(1:0,01) katalizörünün farklı akış hızlarında reaksiyon sonuçları.

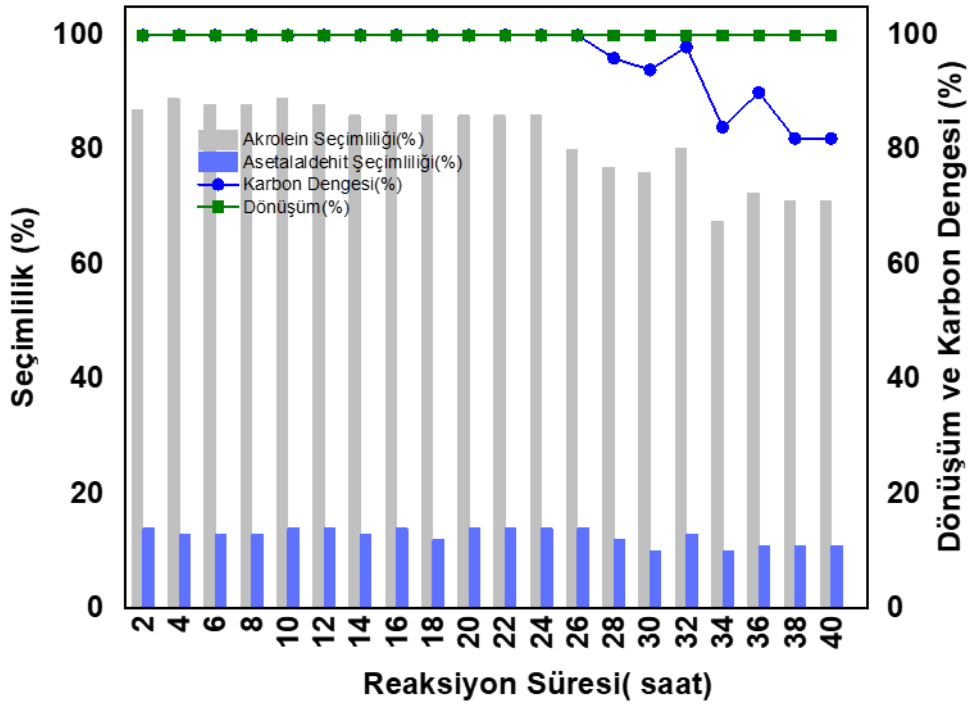
Reaksiyonun sıcaklığı, dehidrasyon sürecinde özellikle önemli bir rol oynar. Bu nedenle m-WNb(1:0,01) reaksiyon sıcaklığı 260-340ºC arasında gerçekleştirilmiştir. Gliserol dönüşümü ve akrolein seçiciliği, gliserolün %83, %89, %100 dönüşümüne ve 260, 280°C'de akroleinin %71, %78, %87 seçiciliğine karşılık gelen reaksiyon sıcaklığının kademeli olarak 300°C'ye yükseltilmesiyle artmıştır. 300-340 °C arasında dönüşümde bir değişiklik gözlenmemesine rağmen, akrolein seçiciliğinin keskin bir şekilde düştüğü gözlendi. Akrolein seçiciliği 340 °C'de %48 olarak elde edildi. Artan reaksiyon sıcaklığı, asetaldehit seçiciliği üzerinde olumlu bir etkiye sahipti, 260 °C'den 340 °C'ye %15'ten %43'e yükseldi. Katalitik farkın akrolein moleküllerinin oligomerizasyon ve kraking reaksiyonu ile açıklanması mümkündür.Şekil

4.44'de m-WNb(1:0,01) katalizörünün farklı reaksiyon sıcaklıklarında reaksiyon sonuçları gösterilmiştir.



Şekil 4.44: m-WNb(1:0,01) katalizörünün farklı reaksiyon sıcaklıklarında reaksiyon sonuçları.

m-WNb(1:0,01) katalizörünün 40 saatlik reaksiyon sonuçlarıŞekil 4.45'de gösterilmiştir. 40 saatlik reaksiyon sonucunda gliserol dönüşümü %100 olarak elde edilmiştir. 26. saat sonunda akrolein seçimliliği %87, 40. saatin sonunda ise %70'lere düşmüştür.

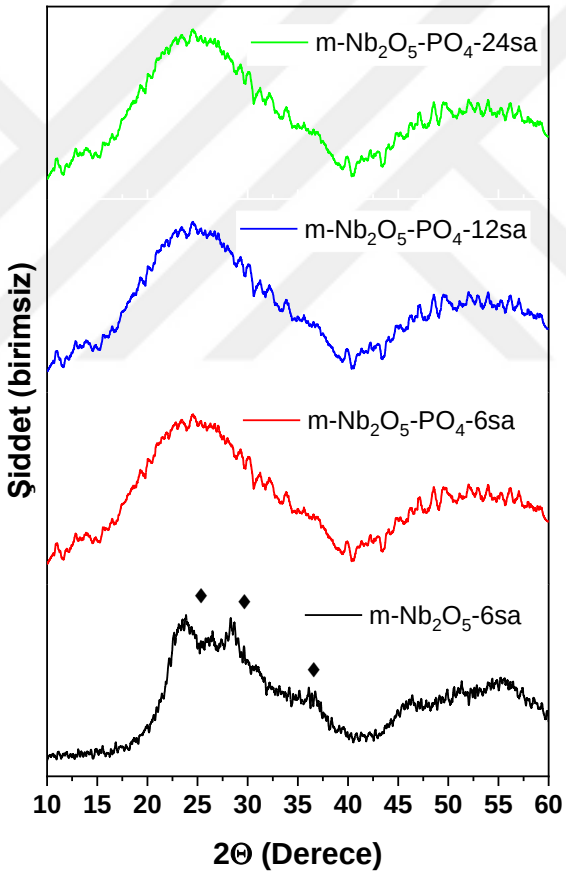


Şekil 4.45: m-WNb(1:0,01) katalizörünün 40 saatlik reaksiyon sonuçları.

4.3. YÜZEY AKTİF MALZEME İLE MEZOGÖZENEKLİ Nb_2O_5 VE Nb_2O_5-PO_4 KATALİZÖRLERİNİN SENTEZİ

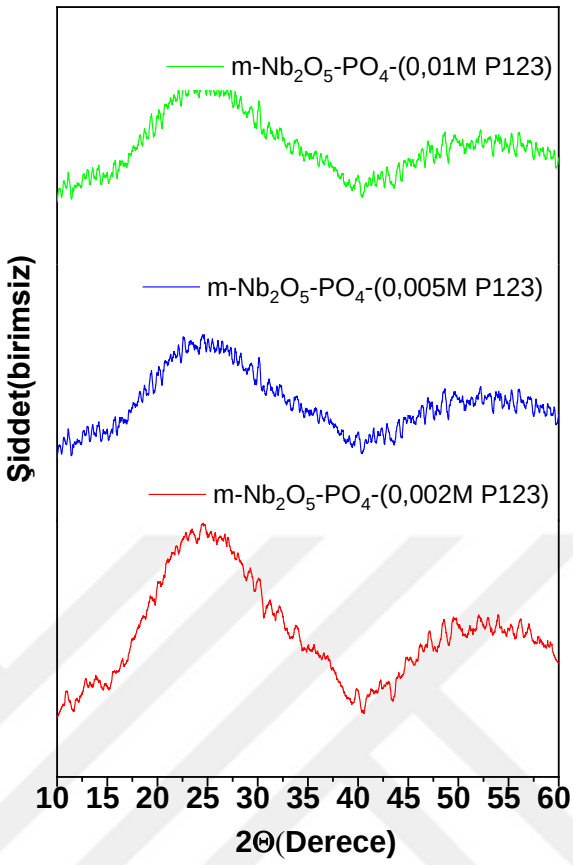
4.3.1. Mezogözenekli Nb_2O_5 ve Nb_2O_5-PO_4 Katalizörlerinin XRD Sonuçları

Sentezlenen katalizörlerin farkı solvotermal işlem süresinin etkisi ve PO_4 katkısının kristal yapı üzerine etkisi için XRD yapılmıştır. m-Nb_2O_5-6saat katalizöründe 2Θ:22,72º, 28,75º, 36,6 º'lerde (001), (100), (101) kristal düzlemleri tespit edilmiş ve bu pikler TT-Nb_2O_5 yapısına atfedilmiştir (PDF kart 00-028-0317). m-Nb_2O_5-6saat katalizörünün yapısına eklenen PO_4 sonrası amorf yapının oluştuğu tespit edilmiştir. Ayrıca PO_4 katalizörlerin artan solvotermal işlem süresi ile kristallenme olmamış ve amorf yapı değişmemiştir. m-Nb_2O_5 ve Nb_2O_5-PO_4 katalizörlerin XRD sonuçları Şekil 4.46'da gösterilmiştir.



Şekil 4.46: m-Nb_2O_5 ve m-Nb_2O_5-PO_4 katalizörlerin XRD sonuçları.

Yüzey aktif madde konsantrasyonunun (P123) değişmesi ile sentezlenen katalizörlerin XRD analizleri sonucunda amorf yapılı Nb_2O_5 olduğu tespit edilmiştir. P123'ün derişiminin azalması veya artması katalizörün kristalografik yapısını değiştirmemiştir. Farklı P123 konsantrasyonuna sahip m-Nb_2O_5-PO_4 katalizörlerin XRD sonuçları Şekil 4.47'de gösterilmiştir.

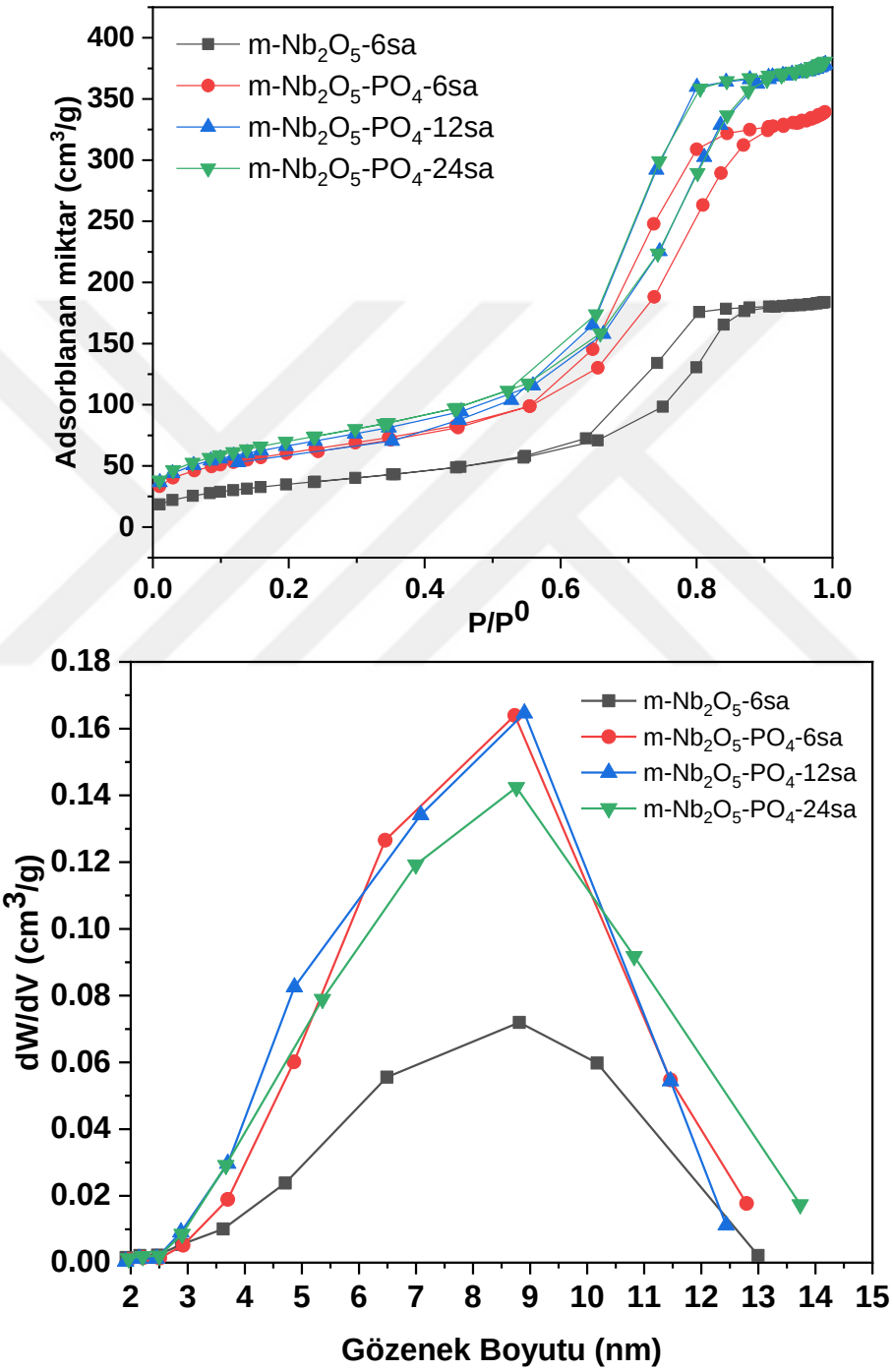


Şekil 4.47: Farklı P123 konsantrasyonuna sahip m-Nb_2O_5-PO_4 katalizörlerin XRD sonuçları.

4.3.2. Mezogözenekli Nb_2O_5 ve Nb_2O_5-PO_4 Katalizörlerinin BET Sonuçları

m-Nb_2O_5 ve m-Nb_2O_5-PO_4 katalizörlerin N_2 altındaki adsorpsiyon-desorpsiyon izotermlerine baktığımızda 0,6-0,8 P-P^0 aralığında bir adsorbsiyon ve desorpsiyon eğrisi tespit edilmiştir. Bu eğrinin Tip IV sınıfı, mezogözenekli yapılar olduğu bildirilmiştir. Yüzey aktif madde ile sentezlenen m-Nb_2O_5-6sa katalizörü için yüzey alanı 128 m^2/g, ortalama gözenek boyutu 8,7nm ve ortalama gözenek hacmi 0,27cm^3/g olarak bulunmuştur. PO_4'ın Nb yapısına katılmasıyla yüzey alanlarında artış meydana gelmiştir. Ayrıca artan solvotermal işlem süresi de yüzey alanlarını artırmıştır. m-Nb_2O_5-PO_4-6sa, m-Nb_2O_5-PO_4-12sa, m-Nb_2O_5-PO_4-24sa katalizörlerin yüzey alanları 217 m^2/g, 240 m^2/g ve 253 m^2/g olarak elde edilmiştir. Ayrıca m-Nb_2O_5-6sa katalizörüne PO_4 ilavesi gözenek hacimlerini yaklaşık 2 katına çıkmasına neden olmakta ve bu değer 0,51cm^3/g olarak bulunmuştur. Fakat artan solvotermal işlem süresi 12. Saat sonunda gözenek hacimlerinin değerini etkilenmediği tespit edilmiştir. Gözenek hacimleri Nb_2O_5-PO_4-12sa ve m-Nb_2O_5-PO_4-24sa için 0,57 cm^3/g'dır. Ayrıca ortalama gözenek boyutu PO_4 katkısı ve artan solvotermal işlem süresi ile keskin bir değişim göstermemiştir. m-Nb_2O_5-PO_4-6sa, m-

Nb_2O_5-PO_4-12sa ve m-Nb_2O_5-PO_4-24sa için ortalama gözenek boyutları 9,2nm, 9,4 nm ve 8,9 nm olarak elde edilmiştir. m-Nb_2O_5 ve m-Nb_2O_5-PO_4 katalizörlerinin izoterm eğrileri ve gözenek boyut dağılım grafiği Şekil 4.48'te ve yüzey alanları, gözenek hacimleri ve gözenek boyutları Tablo 4.7'de gösterilmiştir.



Şekil 4.48: m-Nb_2O_5 ve m-Nb_2O_5-PO_4 katalizörlerinin izoterm eğrileri ve gözenek boyut dağılım grafiği.

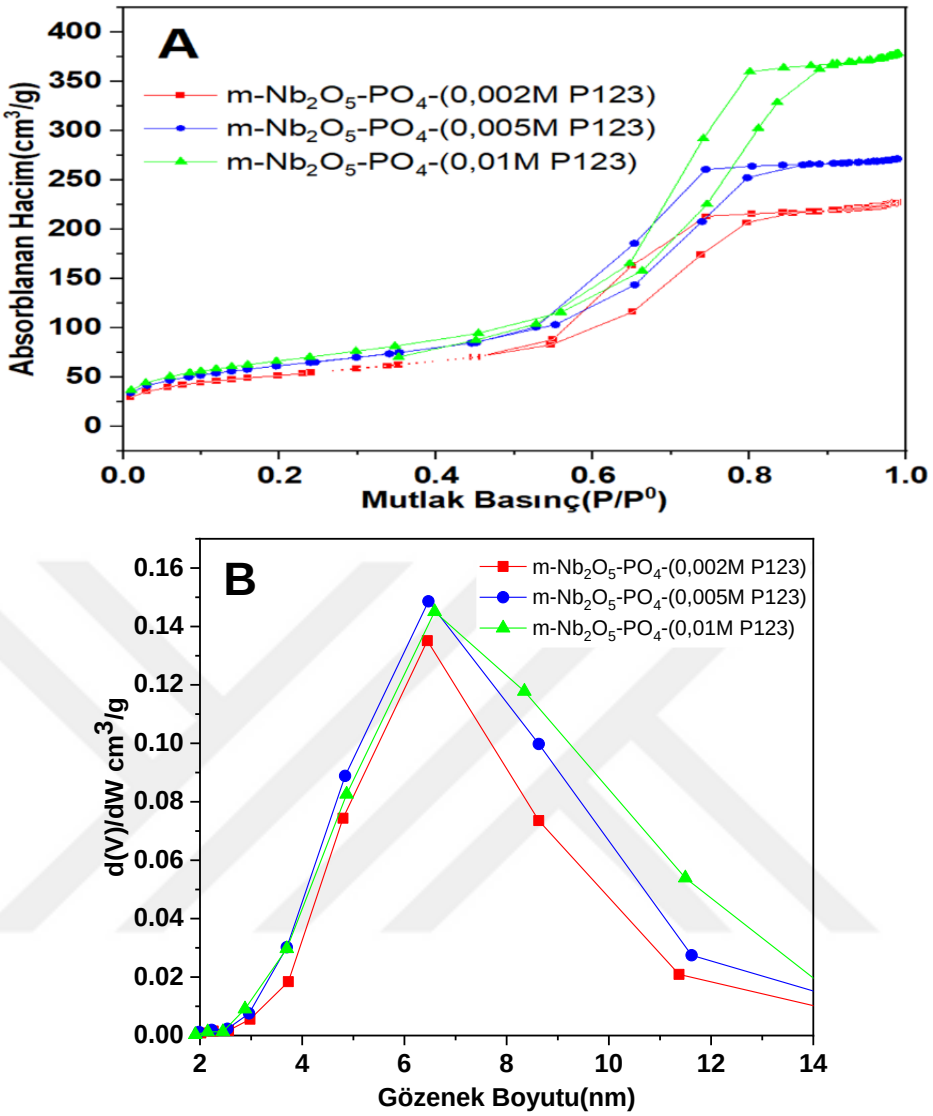
Tablo 4.7: m-Nb_2O_5 ve m-Nb_2O_5-PO_4 katalizörlerinin yüzey alanları, gözenek hacimleri ve gözenek boyutları.

Katalizör	Yüzey Alanı (m^2/g)	Gözenek Hacmi(cm^3/g)	Ort. Gözenek Boyutu (nm)
m-Nb_2O_5-6sa	128	0,27	8,7
m-Nb_2O_5-PO_4-6sa	217	0,50	9,2
m-Nb_2O_5-PO_4-12sa	240	0,57	9,4
m-Nb_2O_5-PO_4-24sa	253	0,57	8,9

P123 konsantrasyon değişimi m-Nb_2O_5-PO_4 katalizörlerinin izoterm eğrilerinin değişmesine neden olmamıştır. P123 konsantrasyonun 0.01M'den 0,005M düşmesiyle gözenek hacmi 0,57 cm^3/g'den 0,41 cm^3/g, P123 konsantrasyonun 0.005M'den 0,002M düşmesiyle 0,34 cm^3/g olarak elde edilmiştir. Ortalama gözenek boyutları P123 konsantrasyonun yarıya inmesiyle küçülmüş ve 7,5 nm olarak bulunmuştur fakat 0.005M'dan sonra gözenek boyutunda değişim olmamıştır. m-Nb_2O_5 ve m-Nb_2O_5-PO_4 katalizörlerinin izoterm eğrileri ve gözenek boyut dağılım grafiği Şekil 4.49Şekil 4.49'da yüzey alanları, gözenek hacimleri ve gözenek boyutları Tablo 4.8'de gösterilmiştir.

Tablo 4.8: Farklı P123 konsantrasyonuna sahip m-Nb_2O_5-PO_4 katalizörlerin yüzey alanları, gözenek hacimleri ve gözenek boyutları.

Katalizör	Yüzey Alanı (m^2/g)	Gözenek Hacmi(cm^3/g)	Ort. Gözenek Boyutu (nm)
m-Nb_2O_5-PO_4-(0,002M P123)	185	0,34	7,4
m-Nb_2O_5-PO_4-(0,005M P123)	220	0,41	7,5
m-Nb_2O_5-PO_4-(0,01M P123)	240	0,57	9,4



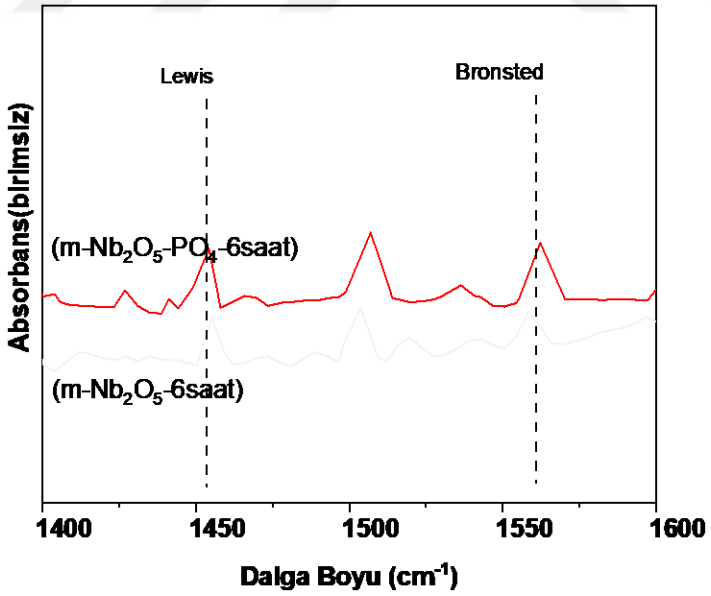
Şekil 4.49 : Farklı P123 konsantrasyonuna sahip m-Nb_2O_5-PO_4 katalizörlerin izoterm eğrileri ve gözenek boyut dağılım grafiği.

4.3.3. Mezogözenekli Nb_2O_5 ve Nb_2O_5-PO_4 Katalizörlerinin NH_3-TPD ve Piridin FTIR Sonuçları

Katalizörlerin NH_3-TPD ve piridin FTIR analizleri Bölüm3.4'de anlatıldığı gibi gerçekleştirilmiştir [48]. m-Nb_2O_5-6saat katalizörünün yapısına eklenen PO_4 ile beraber zayıf kuvvetli asitlik miktarı 61 µmol.g_{Cat}^{-1}'den 135 µmol.g_{Cat}^{-1}'e artış göstermiştir. Ayrıca akrolein sentezinden etkin olduğu düşünülen orta kuvvetli asitlikte 301 µmol.g_{Cat}^{-1}'den 440µmol.g_{Cat}^{-1}'a artmıştır. Fakat yüksek kuvvetli asitlik eklenen PO_4 ile 50 µmol.g_{Cat}^{-1}'den 44 µmol.g_{Cat}^{-1}'e azalmıştır. Tablo 1'de katalizörlere ait NH_3-TPD sonuçları gösterilmiştir. Artan solvotermal süresi ile yüksek kuvvetli asit türleri artış gösterirken, orta kuvvetli asitlik değişim

göstermemiştir. En yüksek orta kuvvetli asitlik 554 µmol.g_{Cat}^{-1} ile m- m-Nb_2O_5-PO_4- 12sa katalizöründe tespit edilirken, en yüksek yüksek kuvvetli asitlik 112 µmol.g_{Cat}^{-1} ile m-Nb_2O_5-PO_4-24 saat katalizöründe tespit edilmiştir.

Asidik bölgelerin doğası (Bronsted ve Lewis asit bölgelerini) karakterize etmek için dışarıdan piridin adsorbe edilmiş FTIR analizi kullanılmıştır. FTIR analizi, ~1540cm^{-1} ve ~1450 cm^{-1}'de görünen IR bantlarını, Bronsted ve Lewis asit bölgelerinin karakteristik bantlarını ortaya çıkarmaktadır. IR bantlarının yoğunluğunun asidik bölgelerin konsantrasyonu ile orantılı olduğuna bilinmektedir. Piridin absorpsiyonu sonrası katalizörlerden elde edilen B/B+L oranları Tablo 4.9'da gösterilmektedir. m-Nb_2O_5-6saat katalizörünü ((B)/(B+L)) oranı 0,44 olarak bulunmuş ve yapısına ilave edilen PO_4 yapısı Bronsted asitliğinde artış meydana getirmiş ve ((B)/(B+L)) oranı 0,56 olarak hesaplanmıştır. Tüm katalizörler solvotermal işlem süresinin değişmesi ile farklı oranlarda hem Lewis hem de Bronsted bölgeleri içerdiği tespit edilmiştir. Artan solvotermal işlem süresi ile ((B)/(B+L)) oranları optimum noktaya artmış daha sonra azalmaya başlamıştır ve 0,56, 0,65, 0,48 olacak şekilde m-Nb_2O_5-PO_4-6sa, m-Nb_2O_5-PO_4-12sa, m-Nb_2O_5-PO_4-24sa için hesaplanılmıştır. m-Nb_2O_5-6saat ve m-Nb_2O_5-PO_4-6saat katalizörlerinin piridin sonuçları Şekil 4.50'de gösterilmiştir.



Şekil 4.50 : m-Nb_2O_5-6saat ve m-Nb_2O_5-PO_4-6saat katalizörlerinin piridin sonuçları.

Tablo 4.9: Mesogözenek gözenekli Nb_2O_5 ve Nb_2O_5-PO_4 katalizörlerinin NH_3-TPD ve piridin FTIR sonuçları

Katalizör	Zayıf kuvvetli asit ($\mu mol.g_{Cat}^{-1}$)	Orta kuvvetli asit ($\mu mol.g_{Cat}^{-1}$)	Yüksek kuvvetli asit ($\mu mol.g_{Cat}^{-1}$)	Toplam ($\mu mol.g_{Cat}^{-1}$)	B/B+L oranı
m-Nb_2O_5-6saat	61	301	50	412	0,44
m-Nb_2O_5-PO_4-6sa	135	440	44	619	0,56
m-Nb_2O_5-PO_4- 12sa	220	554	68	842	0,65
m-Nb_2O_5-PO_4-24sa	312	520	112	924	0,48

Farklı P123 konsantrasyonuna sahip katalizörlerde de farklı asitlik kuvvetlerine sahip bölgeler tespit edilmiştir. Azalan P123 konsantrasyonu ile 0,005M' kadar orta asitlikte artış meydana gelirken, zayıf asitlik ve kuvvetli asitlik değişim göstermemiştir. En yüksek kuvvetli asitlik değeri 0.01M P123 katalizöründe elde edilmiştir. NH_3-TPD ve piridin absorpsiyonu sonrası katalizörlerden elde edilen B/B+L oranları Tablo 4.10'da gösterilmektedir. Farklı P123 konsantrasyonuna sahip katalizörlerde yakın B/B+L oranları elde edilmiştir. 0,54, 0,58, 0,59 olacak şekilde m-Nb_2O_5-PO_4-(0,002M P123), m-Nb_2O_5-PO_4-(0,005M P123), m-Nb_2O_5-PO_4-(0,01M P123) için hesaplanılmıştır. P123'ün sentez sırasından asitlik üzerine direk bir etkisi olmadığı fakat oluşan aktif sitelerinin yoğunluğunu etkilediği düşünülmektedir.

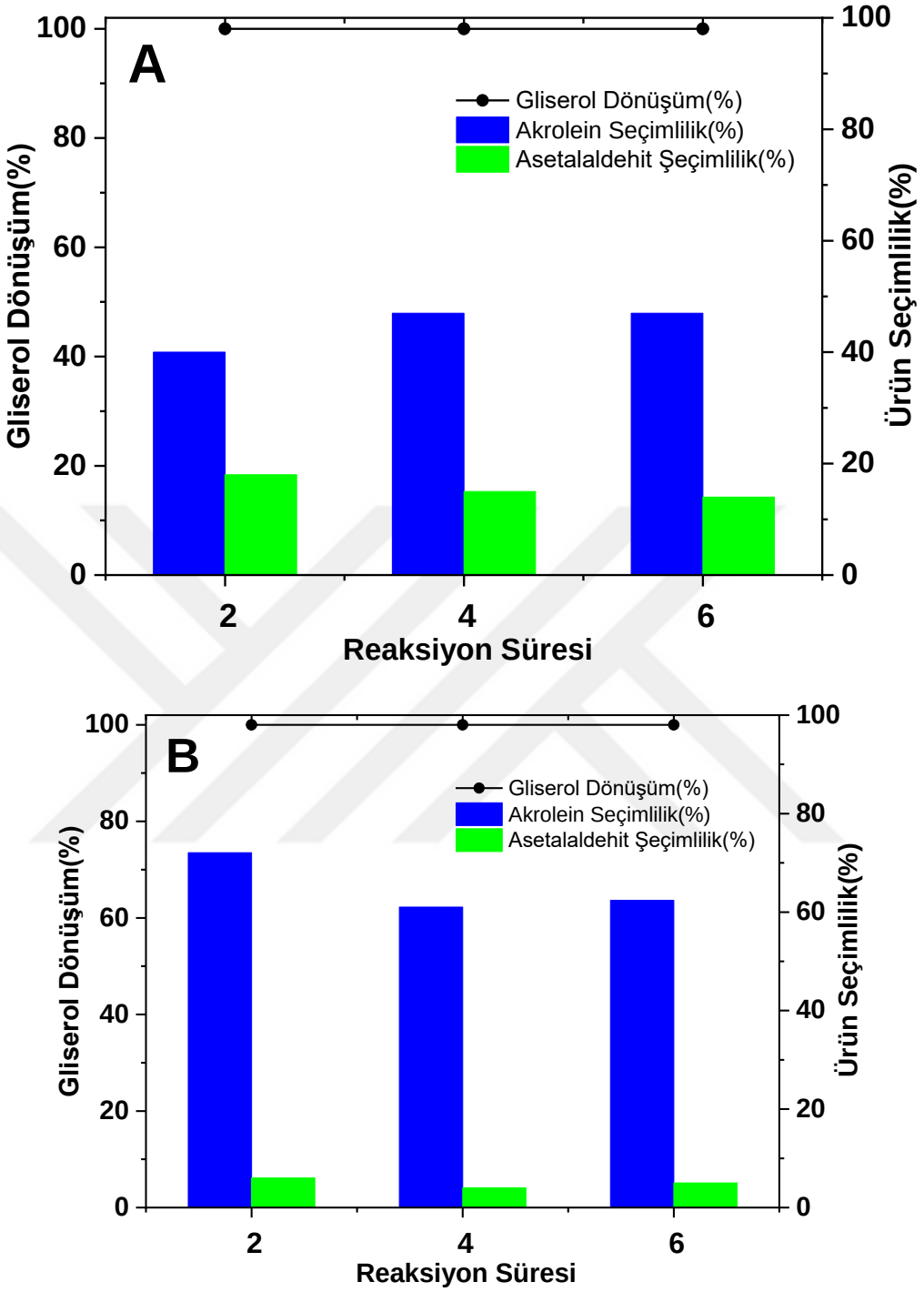
Tablo 4.10: Farklı P123 konsantrasyonuna sahip m-Nb_2O_5-PO_4 katalizörlerin NH_3-TPD ve piridin FTIR sonuçları.

Katalizör	Zayıf kuvvetli asit ($\mu mol.g_{Cat}^{-1}$)	Orta kuvvetli asit ($\mu mol.g_{Cat}^{-1}$)	Yüksek kuvvetli asit ($\mu mol.g_{Cat}^{-1}$)	Toplam ($\mu mol.g_{Cat}^{-1}$)	B/B+L oranı
m-Nb_2O_5-PO_4-(0,002M P123)	243	470	32	745	0,54
m-Nb_2O_5-PO_4-(0,005M P123)	214	585	30	829	0,58
m-Nb_2O_5-PO_4-(0,01M P123)	220	554	68	842	0,59

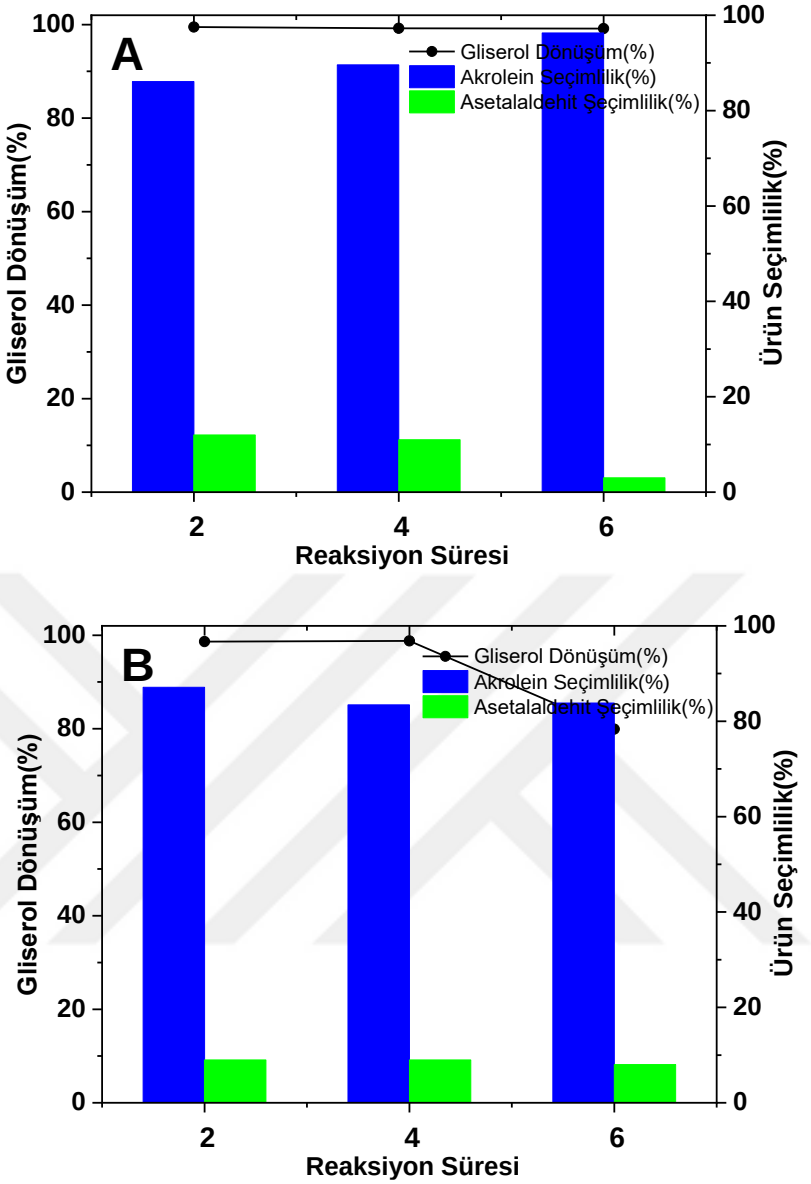
4.3.4. Mezogözenekli Nb_2O_5 ve Nb_2O_5-PO_4 Katalizörlerinin Reaksiyon Sonuçları

Sentezlenen m-Nb_2O_5-6saat ve değişen solvotermal işlem süresi ile sentezlene m-Nb_2O_5-PO_4 katalizörleri gliserol dehidrasyon ile akrolein sentezi için 300º C, %10'luk kütlece gliserol-su çözeltisinde, LSHV =9,4h^{-1} koşulları altında reaksiyonda denenmiştir. PO_4 yüklü katalizör durumunda, gliserol dönüşümünde değişim olmamış fakat akrolein seçiciliği, saf m-Nb_2O_5-6saat katalizörlerine kıyasla belirgin şekilde artış göstermiştir. 2 saat sonunda %43 olan akrolein seçimliliği PO_4 katkısı ile %72'e yükselmiştir. 12 saat sonunda m-Nb_2O_5-PO_4-6saat katalizöründe deaktivasyon gözlenmemiş ve %62 akrolein seçimliliği elde edilmiştir. m-

Nb_2O_5-PO_4-12sa katalizörü ile 2. saat sonunda %100 gliserol dönüşümü ve %86 akrolein seçimliliği elde edilmiştir ve 6. Saat sonunda dönüşüm %100 olarak devam etmiş ve akrolein seçimliliği %96'ya ulaşmıştır. m-Nb_2O_5-PO_4-24sa katalizörü ile 2. saat sonunda %98 gliserol dönüşümü ve %87 akrolein seçimliliği elde edilirken daha sonra dönüşüm 6. Saat sonunda dönüşüm %80'e düşmüş ve akrolein seçimliliği %84 olarak elde edilmiştir. Değişen solvotermal işlem süresi ile katalizörün yüzey asitlikleri ve ((B)/(B+L)) oranları değişim göstermiştir (bkz. Tablo 4.9). Artan solvotermal işlem süresi katalizör yüzeyinde Lewis yapısının ve yüksek kuvvetli asit tiplerinin oluşumuna yol açmıştır ve oluşan bu artış ile akrolein seçimliliği olumsuz etkilendiği tespit edilmiştir. PO_4 ilavesi ile Bronsted asitliklerinde ve orta kuvvetli asitlikte artış meydana gelirken, yüksek kuvvetli asitlikte azalmaya neden olmuştur. Bu anlamda katalizör yapısında P-OH grupları ile akroleine dehidrasyon adımını gerçekleştirmek için yeterli asit kuvvetine ve yoğunluğa sahip asit bölgeleri oluşmuştur. Nb ve PO_4 yapısının aktif sitelerinin en iyi verim ile sentezlenmesi için 12 saat otoklavda solvotermal süresi gerekmektedir. Bu katalizörler içinde en iyi sonuç m-Nb_2O_5-PO_4-12saat katalizöründe %100 gliserol dönüşümü ve %96 akrolein seçimliliği olacak şekilde elde edilmiştir. Şekil 4.51'de ve Şekil 4.52'de m-Nb_2O_5-6sa, m-Nb_2O_5-PO_4-6sa, m-Nb_2O_5-PO_4-12sa, m-Nb_2O_5-PO_4-24sa katalizörlerin reaksiyon sonuçları gösterilmiştir.



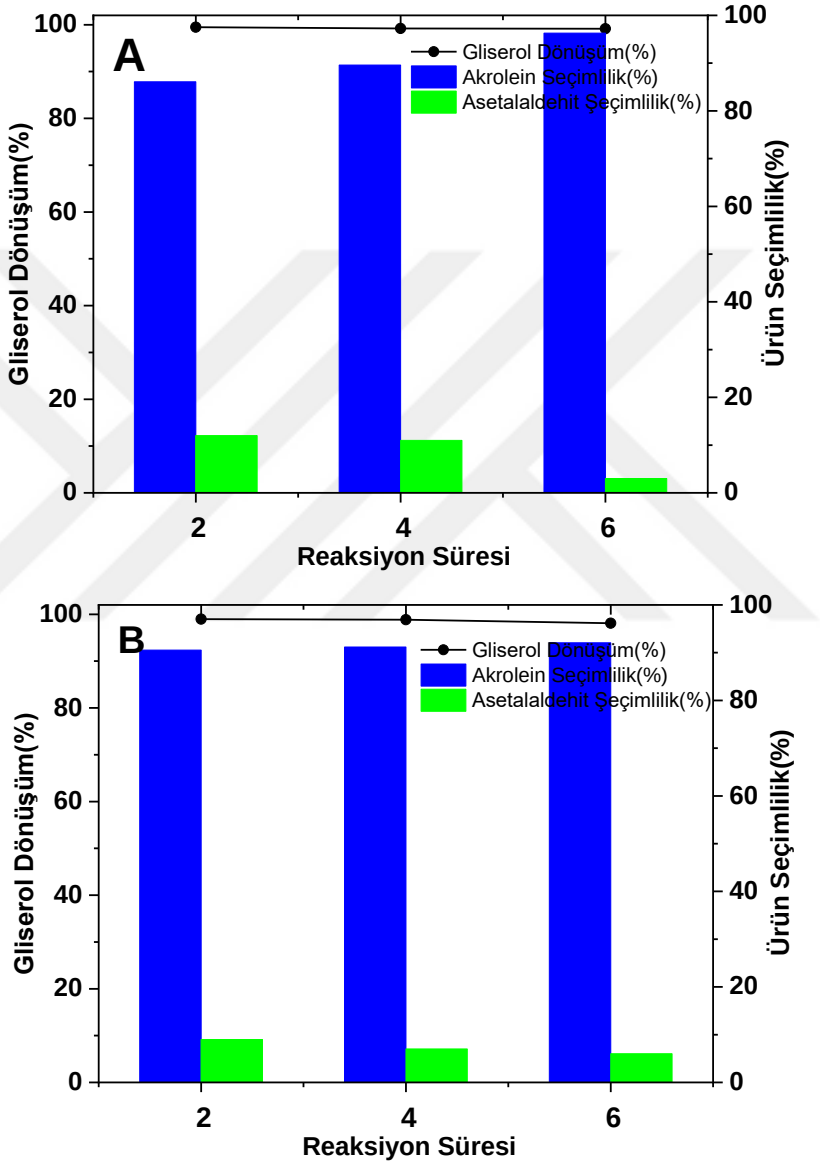
Şekil 4.51 : Katalizörlerin reaksiyon sonuçları A: m-Nb_2O_5-6sa, B: m-Nb_2O_5-PO_4-6sa.



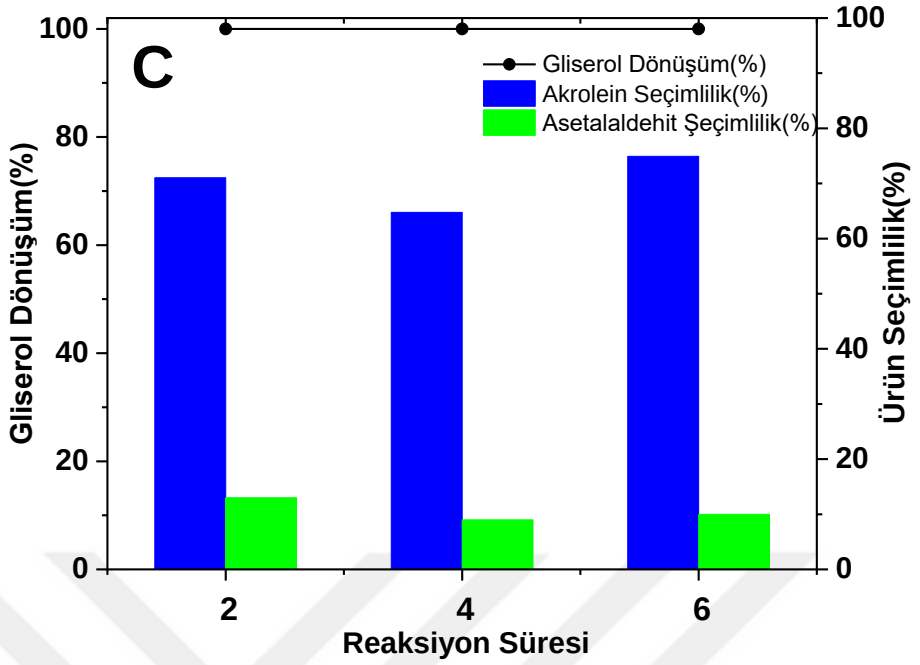
Şekil 4.52: Katalizörlerin reaksiyon sonuçları A: m-Nb_2O_5-PO_4-12sa, B: m-Nb_2O_5-PO_4-24sa.

m-Nb_2O_5-PO_4-(0,002M P123), m-Nb_2O_5-PO_4-(0,005M P123), m-Nb_2O_5-PO_4-(0,01M P123) katalizörlerinin reaksiyon sonuçları Şekil 4.51'de gösterilmiştir. Katalizörler ilk 2 saat için %100 gliserol dönüşümü ve %71, %91 ve %86 olarak sırasıyla m-Nb_2O_5-PO_4-(0,002M P123), m-Nb_2O_5-PO_4-(0,005M P123), m-Nb_2O_5-PO_4-(0,01M P123) için elde edilmiştir. P123 konsantrasyonu katalizör asit kuvvetliğini ve ((B)/(B+L)) oranlarını çok değiştirmemesine rağmen dokusal özellikleri değiştirmiştir. Azalan P123 konsantrasyonu ile hem yüzey alanları hem de gözenek hacimleri azalmıştır. m-Nb_2O_5-PO_4-(0,005M P123) katalizörünün yüzey alanı azalması ile yapısal orta kuvvetli asitliğin (µmol NH_3/m^2) artış meydana gelmiş ve akrolein

verimi %86dan %91'e yükselmiştir. Fakat daha da azalan P123 konsantrasyonu ile yüzey alanı 240 m^2'den 185 m^2'e düşmüş ve katalizör yüzeyinden aktif site sayısı düşmüştür ve dolayısıyla akrolein verimi %71'e düşmüştür. Şekil 4.53'te farklı P123 konsantrasyonuna sahip katalizörlerin reaksiyon sonuçları gösterilmiştir.



Şekil 4.53: Farklı P123 konsantrasyonuna sahip katalizörlerin reaksiyon sonuçları A: m-Nb_2O_5-PO_4-(0,01M P123), B: m-Nb_2O_5-PO_4-(0,005M P123), C: m-Nb_2O_5-PO_4-(0,002M P123).



Şekil 4.53 (devam): Farklı P123 konsantrasyonuna sahip katalizörlerin reaksiyon sonuçları A: m-Nb_2O_5-PO_4-(0,01M P123), B: m-Nb_2O_5-PO_4-(0,005M P123), C: m-Nb_2O_5-PO_4-(0,002M P123).

5. TARTIŞMA

Bu tez çalışması kapsamında, temel olarak gliserolün akroleine dehidrasyon reaksiyonu incelenmiştir. Bu inceleme için, farklı yöntemler ile heterojen katalizörlerin sentezi yapılmış ve bu katalizörler sürekli akış reaktöründe buhar fazında reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Giriş bölümünde literatür çalışmasında kullanılan asidik katalizörlerin türleri, avantaj ve dezavantajlarından bahsedilmiştir. Bu çalışmalar sonucunda katalizör yüzey asitliğinin miktarı, yüzey asitlik türü (Bronsted veya Lewis) ve miktarı, gözenek boyutlarının katalizörün seçimliliğini ve kararlı etkileyen temel faktörler olduğu anlaşılmıştır.

Üç ana asidik katalizör sınıfı incelenmiştir; İlk olarak KIT-6 destek malzemesi ile farklı yüklemelerde tungsten (%5, %15, %25 ve %35) olacak şekilde farklı sentez metotları ile (NHSG ve HSG) katalizörler sentezlenmiştir. Destek malzemesi olarak inert, yüksek yüzey alanına ve mezogözeneklere sahip KIT-6 sentezi literatüre uygun olarak sentezlenmiştir. Sentez sonrası yapılan XRD (bkz. Şekil 4.1), FTIR (bkz. Şekil 4.2) ve BET (bkz. Şekil 4.29) sonuçlarından bu yapının başarıyla sentezlendiği doğrulanmıştır. Düzlemler arası mesafe Brags yasası kullanılarak 8.5 nm olarak hesaplanmıştır. Sentezlenen KIT-6'nın literatürle uyumlu olduğu tespit edilmiştir [69]. KIT-6 yapısı üzerinde NHSG ve HSG metodu ile emdirme yapılarak katalizörler sentezlenmiştir. NHSG metodu ile HSG metodu ile sentezlenen katalizörlerde monoklinik WO_3 yapısının oluştuğu XRD ile anlaşılmıştır[29]. Metot farkı ile farklı kristal yapılı c oluşumu tespit edilememiştir. Fakat metot farklılığı, aynı tungsten konsantrasyonlarında pik yoğunluğunda değişim yaratmıştır. NHSG metodu daha yoğun kristal pikleri elde edilmiştir. Nadji ve diğ. [29] NHSG metodunu desteksiz olarak $SiCl_4$ ile katalizörleri sentezlemiş ve monoklinik WO_3 farklı yönde kristal büyümeleri ile elde etmişlerdir. Buradan destek yapısının monoklinik WO_3 kristal büyümesini etkilediği sonucu çıkarılmıştır. Her iki sentez metodunda Raman spektrumlarından artan konsantrasyona bağlı olarak artan kristalinite ile ~960 cm^{-1}'de tespit edilen O=W=O bandı kaybolmaktadır. Benzer bir çalışmada, Sun ve diğ. [57], 960 cm^{-1} banttın ve 643 cm^{-1} bant azalmasının, WO_5OH_2 biriminin tipik asimetrik WO_6 birimine dönüştürülmesinden kaynaklandığını belirlemişlerdir. BET analizi ile her iyi yöntem sonucunda artan W konsantrasyonu ile KIT-6 gözenekleri bloklanmış fakat mezopor yapısı bozulmamıştır. Her iki metot içinde reaksiyon öncesi ve

reaksiyon sonrası XPS analizi gerçekleştirilmiştir. Literatürde çalışmalarında, W^{6+} aktif türlerinin akrolein seçimliliğini artırdığı belirtilmiştir. Nadji ve diğ. [29] XPS sonuçlarına göre, akrolein seçimliliğinden W^{6+} türleri sorumlu olduğunu söylemişlerdir. Massa ve diğ. [28] alümina, silika ve titanya destekli W/W-Nb katalizörleri üzerinde akroleinin için gliserol dehidrasyonunu incelemişler ve tüm destek katalizörlerinde W^{6+} türlerini tespit etmişlerdir. XPS sonuçlarımıza göre, HSG metodu NHSG metoduna göre daha fazla W^{6+}'nın oluşturulmasına yol açmıştır. Ayrıca katalizörlerin 6 saatlik reaksiyon sonucunda yapılan XPS analizinde oktahedral W^{6+} yüzdelerinde bir düşüş olduğunu tespit edilmiştir. Dolayısıyla, akrolein verimlerindeki azalmanın, W^{6+} türlerinin W^{5+}'ya indirgenmesinden kaynaklandığı düşünülmüştür. Ek olarak, katalizörlerin kafes oksijen içeriğindeki değişiklik tespit edilmiştir. Kafes oksijen miktarındaki değişikliğin, indirgeyici ortamdaki katalizörün deaktivasyonunu yavaşlattığı gözlenmiştir. Sentez metot farklılığı ile NH_3-TPD (bkz. Tablo 4.2 ve Tablo 4.4) sonuçlarından ve piridin FTIR (bkz. Tablo 4.2 ve Tablo 4.4) sonuçlarından yüzey asitliğinde değişim meydan geldiği tespit edilmiştir. Tungsten konsantrasyonu ile asitlik tipi ve miktarı arasında bir korelasyon olduğu görülmüştür. Ayrıca monoklinik WO_3 piklerinin yoğunluğunun artması ((B)/(B+L)) oranlarında ve orta kuvvetli asitlik tipinde optimum nokta sonrası düşüş meydan gelmekte ve akrolein verimliliği kötü olarak etkilendiği tespit edilmiştir. Aihara ve diğ. [70], tungsten türleri ile silika arasındaki zayıf etkileşim nedeniyle ((B)/(B+L)) oranının %30 W miktarından sonra düştüğünü bulmuştur. Ayrıca, tungsten türlerinin içeriğinin artışı mezogözenekli yapının çökmesine neden olduğu ve daha büyük kristalli WO_3'ün ortaya çıkmasına neden olduğu söylemişlerdir. Şekil 4.12'de ve Şekil 4.25'de orta asitlik kuvvetinin ve ((B)/(B+L)) oranlarının akrolein verimi ile ilişkisi gösterilmiştir. Bronsted asidinin akrolein verimi üzerindeki etkisi daha önce Cecilia ve diğ. [71] çalışmasında gösterilmiştir. Yaptıkları araştırmalara göre optimum miktarda Bronsted asit sitesi ile maksimum akrolein verimi elde edilmiştir. Ayrıca destek üzerine kütlece %20-30%WO_3 miktarı ile maksimum akrolein verimi elde edilmiş olup, bu değer de bulgularımızla uyumlu olduğu görülmüştür. Benzer bir başka çalışmada ise Nadji ve diğ. [29] WO_3/SiO_2 ve WO_3-ZrO_2/SiO_2 katalizörlerinde optimum ((B)/(B+L)) oranı ile akrolein seçiciliği arasındaki ilişkiyi açıklamışlardır. Bununla birlikte, çalışmaları orta asit kuvveti ile katalitik aktivite arasında bir ilişki tespit edememişlerdir. Fakat çalışmamız sonucunda orta asit kuvvetinin ve ((B)/(B+L)) oranının birlikte akrolein verimi üzerine etkisi olduğu görülmüştür. Şekil 4.13 'de orta asit kuvveti (μmol/m^2), gliserol dönüşümü ve akrolein verimi arasındaki ilişki gösterilmiştir. Literatür çalışmalarına benzer olarak dönüşüm, artan toplam asit kuvveti ile değiştiği ancak orta asit kuvveti μmol/m^2 ile keskin bir

şekilde değişim göstermemiştir Toplam asitlik kuvvetinin gliserol dönüşümü üzerindeki etkisi benzer şekilde Talebian ve diğ. [5] tarafından da rapor edilmiştir. μmol/g'nın sonuçları gibi W bazlı katalizörler için daha yüksek bir akrolein verimi için daha yüksek bir orta asit kuvveti μmol/m^2'nin gerekli olduğu tespit edilmiştir. Gözenek boyutu ile akrolein verimi üzerine elde edilen Şekil 4.14 sonucunda ise mezogözenek boyutu >8 nm olanlarda daha yüksek akrolein verimi gözlenmiştir. Zhang ve diğ. [11,72] ve Zhao ve diğ., [11,72] çalışmalarında zeolitlerin gözenek boyutunun, gliserolün akroleine dehidrasyon reaksiyonu üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Çalışmalarına göre, küçük gözenek boyutları ve kapalı gözenek yapıları, reaksiyon süresi boyunca akrolein veriminin azalmasına neden olurken, >7 nm gözenek boyutları ve açık gözenek yapıları deaktivasyonu engellemiştir. HSG metodu, destekli katalizörlerin hazırlanması için NHSG metoduna göre daha iyi sonuçlar verdiği görülmüştür. NHSG metodunda %25W-KIT-6 katalizöründe %83 gliserol dönüşümü ve %43 akrolein seçimliliği elde edilirken, HSG metodunda %25W-KIT-6 katalizöründe %98 gliserol dönüşümü ve %65 akrolein seçimliliği elde edilmiştir. HSG metodunda kullanılan oksalik asit ile tungsten türleri KIT-6 üzerinde daha iyi bir dağılım göstermiştir. Oksalik asit kullanımı ile elde edilen metal oksit yapıların morfolojik özelliklerinin değişmekte, daha küçük metal oksitlerin oluşmasına ve dolayısıyla dağılımı iyileştirildiği görülmektedir. Ayrıca XPS sonuçlarında da $\%W^{+6}$ daha yüksek oranda oluşması da katalitik farklılığı açıklamaktadır Asitlik promotörü olarak %5Nb ve %5Zr metalleri %15W yapısı içine hem NHSG hem de HSG metodu ile kullanılmış ve akrolein seçimliliği üzerinde etkisine bakılmıştır. %5Nb metali XRD analizleri sonuçlarında her iki metot içinde tespit edilememiştir, bunun nedeni Nb metalinin silika üzerinde iyi bir dağılıma sahip olması ve düşük konsantrasyona sahip olmadır. Wu ve diğ. [73] çalışmalarında da sol gel yöntemiyle W-Nb-KIT6 katalizörlerini sentezlemişler ve katalizörlerine ait XRD sonuçlarında Nb metaline ait pikler görülmemiştir. Bu durumda Nb metalinin Si yapısına iyi bir dağılım gösterdiğini düşünmüşlerdir. %5Zr metali için NHSG metodunda tetragonal yapıya ait pik tespit edilirken, HSG metodu için bu pik tespit edilmemiştir. Her iki yöntemde de eklenen metallerin piridin FTIR sonuçlarından ve NH_3-TPD sonuçlarından yüzey asitliğinin değişimine neden olduğu anlaşılmıştır. Her iki yöntem sonucunda eklenen %5Zr ve %5Nb metalleri Bronsted asitliğinde artışa neden olmuştur. Fakat yüklenen %5Nb metali %5Zr metaline göre yüzeyde daha fazla Bronsted asitliğini artırmıştır. NHSG ve HSG metodunda yüklenen %5Nb ve %5Zr metalleri %15W kristallerinin pik yoğunluğunu azaltmış (bkz. Şekil 4.4) dolayısıyla daha küçük metal oksit yapılarının oluşmasını sağlamıştır. Ayrıca bu metallerinin %15W katalizörün yüzey alanında artış ve

gözenek hacimlerinde değişim ile de tespit edilmiştir. Bu etkide KIT-6 üzerinde daha aktif tungsten türleri, tungsten-niyobyum ve tungsten-zirkonya oluşturmuştur. Oluşan bu aktif yapılar akrolein seçimliliğinde artış meydana getirmiştir. Fakat HSG metodunda, %5Nb ve %5Zr metalleri Bronsted asitliğinde artış meydana getirmesine rağmen akrolein seçimliliği kötü olarak etkilemiştir. Sentez metodunda kullanılan Nb ve Zr tuzları oksalik asit ile oluşturduğu komplekslerin bu reaksiyonda aktif olmadığı düşünülmüştür. Oksalik asit sulu çözeltilerindeki niyobyum oksit komplekslerinin, çözelti pH'ına ve oksalik asit konsantrasyonuna bağlı olmasında dolayı yüzeyde farklı iyonik türler oluştuğu bilinmektedir[74]. Aynı etkinin Zr tuzunda da olduğu düşünülmektedir.

Metal (tunsgten, niyobyum ve zirkonyum) etkisi dışında destek yapısı KIT-6'nın gözenek boyutunun değişiminin katalitik aktivite ve kararlılık üzerine etkisine bakılmıştır. Bu amaç ile hidrotermal sıcaklık etkisini kullanılarak sentez yapılmış ve farklı gözenek boyutlarına sahip KIT-6'lar elde edilmiştir. Sentezlenen KIT-6'lar XRD (bkz. Şekil 4.27)ve BET (bkz. Şekil 4.29) ile karakterize edilmiş ve başarıyla sentezlendiği doğrulanmıştır. En iyi katalitik aktivite alınan %25W konsantrasyonunda HSG metotu ile farklı gözenek boyutlarına sahip KIT-6'lar üzerine emdirme yapılmıştır. Bütün KIT-6'larda %25W emdirilmesi ile monoklinik WO_3 yapıları oluşturulmuş ve gözenek boyutunun kristal faz oluşuma etkisi olmadığı görülmüştür. Kristal fazda değişim olmamış fakat kristal yoğunluklarında değişim olmuştur. Ayrıca, aynı miktarda emdirilen tungsten konsantrasyonu ile NH_3-TPD sonuçlarına göre aynı yüzey asitliği değerleri elde edilmemiş ve farklı asitlik değerlerine bağlı olarak akrolein seçimliliği farklı olarak elde edilmiştir. En iyi katalitik aktivite hem en yüksek orta kuvvetli asitlik hem de optimum gözenek boyutuna sahip olan %25W-KIT-6(100) ile elde edilmiştir. Buradan yola çıkılarak ile oluşan WO_3 partikülleri en iyi olarak KIT-6(100) ile dağılım gösterdiği düşünülmektedir. Literatürdeki diğer çalışmalara benzer olarak [44,60,75]uygun boyutta mezo gözeneklere sahip desteğin, "nano-hapis etkileri" ile ilgili olan iç WO_3 nano parçacıklarının etkili bir şekilde kontrol edebileceğini göstermektedir. Artan gözenek boyutu gliserin dönüşümünü direk olarak etkilemediği görülmüştür. Fakat akrolein seçimliliğinin optimum bir gözenek boyutuna kadar artış gösterdiği daha sonra ise düştüğü tespit edilmiştir. Düşük gözenek boyutuna sahip olan %25W-KIT-6(40) yapısı daha kolay deaktive olmuş ve TG analiz sonucunda da daha yüksek kok miktarı içerdiği görülmüştür (bkz. Şekil. 4.33). %25W-KIT-6(140) katalizörü en iyi akrolein seçimliliğine sahip olmamasına rağmen reaksiyonda daha zor deaktive olmuştur. TG analizinden, kok miktarının azalan gözenek boyutu ile arttığı açıktır. Ali ve diğ. [76] farklı b-yönlü ZSM-5 katalizörlerinde benzer sonuçlar bildirmiştirler. Küçük

mezogözeneklerin reaktanların düşük difüzyonuna veya reaktanların gözenek içi yoğuşmasına yol açtığını, mezogözeneklerin ise daha hızlı kütle transferine yol açtığını bildirmişlerdir. Gözenek boyutu ile katalizörün kararlılığı arasındaki ilişki, Znaiguia ve diğ. [38] tarafından da incelenmiştir. Çalışmaları sonucunda katalizör kararlılığının küçük gözenek boyutundan (<5 nm) kötü etkilendiği, büyük mezogözenekli (>10nm) ise daha yüksek kararlılık sağladığı görülmüştür. Ayrıca %25W-KIT-6(40)'ın diğer katalizör gruplarına göre daha yüksek Bronsted oranına sahip olması kok miktarının artmasına neden olmaktadır. Literatürdeki çoğu çalışma [34], Bronsted asit bölgelerinin akrolein için aktif merkez olduğunu iddia etmiştir, ancak, gözenek boyutlarına ek olarak kok için yüksek Bronsted asitliği sorumlu olmaktadır.

İkinci ana grup olarak, KIT-6 destek malzemesinin şablon olarak kullanılarak, KIT-6 yapısına benzer mezogözenekli metal oksit katalizörlerinin sentezi hedeflenmiştir. Metal oksitlerin dehidrasyon için aktif olmaları fakat kendilerine ait gözenekleri olmaması dezavantajlarını oluşturmaktadır. Bu nedenle mezogözenekli metal oksit sentezi için bu yöntem tercih edilmiştir. KIT-6 üzerine tungsten veya tungsten-niyobyum çözeltileri emdirilmiş ve kalsinasyon sonrası HF ile silika yapısı uzaklaştırılmıştır. Elde edilen katalizörlerin düşük açılı XRD (bkz. Şekil 4.34) ve BET (bkz. Şekil 4.35) analizleri yapılmış ve KIT-6'ya benzer yapıların oluştuğu tespit edilmiştir [45,77]. Geniş açılı XRD analizlerinde ise monoklinik yapı oluştuğu ve yapıya yüklenen Nb ile de kristal yapıda değişim olmamıştır. Sentezlenen m-WNb(1:0) katalizörünün yığın halde sentezlenen b-WNb(1:0) katalizöründe daha iyi akrolein verimi ve daha kararlılığı olduğu görülmüştür. m-WO_3, erişilebilir aktif bölgeleri ve gözenekli yapısının yanı sıra asitlik özellikleri nedeniyle b-WO_3'ten daha iyi bir akrolein verimi ve kararlılığı sergilemiştir. Bu benzer sonuçlar, García-Sancho ve diğ. [78] tarafından d-ksilozun furfurala dehidrasyonu için ticari yığın Nb_2O_5 ve 3D mezogözenekli Nb_2O_5 kullanıldığında tespit edilmiştir. Ticari yığın Nb_2O_5 katalizörü, 3D gözenekli Nb_2O_5 katalizöründen daha düşük aktivite ve stabilite sergilemiştir. Niyobyum yüklemesi ile aşağıdakileri etkilediği tespit edilmiştir: m-WO_3 katalizörüne farklı molar oranda ilave edilen Nb metali ile piklerin [002] yönünde büyüdüğü XRD ile tespit edilmiştir. Nb^{5+}'nın WO_x kafesine girmesi ile benzer bir etkisi Delgado ve diğ. [28,64] ve Massa ve diğ. [28,64] tarafından da değişen %Nb oranları ile WO_3'ün piklerinde farklı büyüme yönleri gözlemlenmiştir. Gözenek boyutlarında ve yüzey alanlarında değişim olmadığı görülmüştür. Nb ilavesi ile belli en belirgin özellik yüzey asitlik miktarında ve tiplerinde değişim meydana gelmiştir. Ayrıca katalizör yüzeyinde bulunan niyobyum türlerinin doğası, Nb yüklemesine göre değişim gösterdiği tespit edilmiştir. Optimum nokta olan 0,01 mol Nb ile en yüksek yüzey asitliği ve B/(B+L) oranı elde edilmiştir. Nb metalinin düşük

konsantrasyonlarda ilavesi yüzeyde OH-Nb-O-Nb-OH yapılarının oluşmasına neden olmuştur. Ayrıca W kafesine daha fazla girebildiği için yüzeyde OH-W-O-Nb-OH yapılarının oluşmasına neden olduğu düşünülmektedir. Fakat 0.02 mol Nb konsantrasyonu ile -[NbO_6]-[NbO_6]- kümelerinin oluşmasına neden olmasından dolayı daha Lewis asitliğine sahip yapı oluşmasına neden olmuştur[65,79]. Raman sonuçlarında (bkz. Şekil 4.37) pik alanlarının Nb konsantrasyonu ile değişim göstermesi ve NH_3-TPD (bkz. Şekil 4.36) ve piridin FTIR sonuçları (bkz. Şekil 4.36) ile korelasyon olması bu sonucu çıkartmıştır[67]. En iyi katalitik aktivite en yüksek asitlik ve B/(B+L) oranına sahip olan m-WNb(1:0,01) katalizöründe %100 gliserol dönüşümü ve %86 akrolein verimi ile elde edilmiştir. m-WNb(1:0,02) katalizörü, m-WNb(1:0) katalizöründen ilk 2 saatte daha düşük akrolein verimi verirken, diğer saatlerde verimi yükselmiştir. Bunun nedeni olarak son çalışmalar [67], katalizörün yapısında bulunun oligomerik NbO_x türleri reaksiyon ortamında hidrolize uğramış ve Nb-OH gruplarıyla ilişkili yeni Bronsted asit bölgelerinin oluşmasından kaynaklı olduğu düşünülmektedir. m-WNb(1:0,01) katalizöründe reaksiyon sıcaklığının (260 ºC, 280 ºC, 300 ºC, 320 ºC, 340 ºC) ve LHSV(4,2sa^{-1}, 9,4$sa^{-1,}$ 14,1sa^{-1})'nin etkisi incelenmiştir. Artan reaksiyon sıcaklığı (300 ºC) ile dönüşüm ve akrolein seçimliliğinde artış meydana gelirken bu sıcaklık sonrası akrolein seçimliliğin düştüğü ve asetalaldehit seçimliliği artığı tespit edilmiştir. Kaynama noktası 290 ºC olan gliserolün asidik katalizör varlığında kraking reaksiyonuna uğraması beklenilen bir davranıştır. Dehidrasyon reaksiyonlarının endotermik reaksiyon olmaları, sıcaklık artışı ile hızlanması beklenilen durumdur. Literatürde [9,80] gliserin dehidrasyonu için kullanılan katı asit katalizör (ZSM-5, SAPO vb.) sıcaklık artışı ile gliserin dönüşümünü arttırmaktadır m-WNb(1:0,01) katalizörü için optimum LHSV noktası 9,4 sa^{-1} olarak belirlenmiş ve artan LSHV ile akrolein verimliliği değişmemiştir ve 9,4 sa^{-1}'dan daha düşük LHSV'lerde ise akrolein seçimliliği düşmektedir. Katalizörün aktif asidik bölgelerinde gliserol moleküllerinin daha uzun temas etmesi ile yan ürün oluşumu artmaktadır dolayıyla akrolein seçimliliği düşmektedir.

Üçüncü ana grup olarak yüzey ajanı P123 kullanımı ile mezopor Nb_2O_5 katalizörü ve farklı solvotermal işlem süresi ile sentezlenen mezopor Nb_2O_5-PO_4 katalizörleri sentezlenmiştir. Sentezlenen katalizörlerin XRD sonucunda mezopor Nb_2O_5 katalizöründe TT- Nb_2O_5 pikleri oluşurken [46], yapıya PO_4 eklenmesi ile amorf yapılar oluştuğu (bkz.Şekil 4.46) ve solvotermal işlem süresinin amorf yapının değişimine neden olmadığı tespit edilmiştir. Okazia ve diğ. [81] yaptıkları çalışmada düşük miktarda PO_4 kullanımı ile kristallenmenin inhibe edildiği söylemişlerdir. Aynı şekilde Lee ve diğ. [82] çalışmalarında kütlece %30 oranında PO_4 kullanımdan sonra $NbOPO_4$ kristallerini görebilmişlerdir. BET analizlerinde yüksek yüzey

alanlı, mezopor gözenekli yapılar elde edildiği görülmüştür (bkz.Tablo 4.7). Referans alınan Rathnayake ve diğ. [46] çalışmasında bu katalizör için yüzey alanı 127 m^2/g olarak elde edilmiştir. Ortalama gözenek hacimleri de yaklaşık olarak aynı elde edilirken, ortalama gözenek boyutları farklı elde edilmiştir. Rathnayake ve diğ. [46] çalışmasında gözenek boyutları yaklaşık 5nm olarak elde edilmiştir. Bu farklılığın bütanol miktarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Daha seyreltik Nb tuzu çözelti daha büyük gözenek boyutlarına neden olmaktadır. Yapıya PO_4 katılması ve solvotermal işlem süresinin artırılması ile m-Nb_2O_5-PO_4-6sa, m-Nb_2O_5-PO_4-12sa, m-Nb_2O_5-PO_4-24sa) katalizörlerin yüzey alanları 217 m^2/g, 240 m^2/g ve 253 m^2/g olarak elde edilmiştir Gözenek boyutları ve hacimlerinde da artış meydana gelmiştir. NH_3-TPD sonuçları ile piridin sonuçlarından (bkz. Tablo 4.9). Nb-OH yapısına PO_4 katılması ile OH-Nb-O-P-OH oluşmuş ve böylece Bronsted asitliğini artırdığı düşünülmektedir[83]. PO_4 yapısının Nb ile reaksiyon süresi katalizör asitliğini değiştirdiği tespit edilmiştir. Artan ((B)/(B+L)) ile akrolein seçimliliğini belli bir noktaya kadar artırmıştır. En yüksek akrolein seçimliliği %86 olarak, 12 saatlik solvotermal işlem süresinde sentezlenen katalizör ile elde edilmiştir. Lee ve diğ. [82] çalışmalarında farklı oranlarda PO_4 içeren Nb_2O_5 katalizörünü gliserol dehidrasyonu için sentezlemişlerdir ve en iyi aktivite olarak %60 gliserol dönüşümü ve %60 akrolein seçimliliğini kütlece %50 PO_4 içeren Nb_2O_5 katalizöründe elde etmişlerdir. PO_4 konsantrasyonunun değişimi ile yüzeyde elde edilen asitlik tiplerinde ve kuvvetlerinde farklılıklar elde etmişlerdir. Fakat Nb_2O_5 üzerine emdirilen PO_4 yüksek miktarda su içeren reaksiyon ile yüzeyden kaybedilmiştir. Fakat bizim sentez metodu ile sentezlenen PO_4 içeren Nb_2O_5 katalizöründe bu durum meydana gelmemiş ve 6 saat boyunca ~%80 akrolein seçimliliği elde edilmiştir. Tüm katalizörler esas olarak fosfora bağlı olan OH gruplarının içeriği, onları güçlü asidik katılar yapmıştır. Chai ve diğ. [22] çalışmalarında farklı kalsinasyon sıcaklığında Nb_2O_5 katalizörünü kullanmışlar ve en iyi sonucu Nb_2O_5-500ºC (yüzey alanı 42m^2/g) katalizöründe %92 gliserol dönüşüme karşılık %35 akrolein seçimliliği elde etmişlerdir. Bizim çalışmamız da sentezlenen m-Nb_2O_5 (yüzey alan 127m^2/g) katalizörü sonucunda %100 gliserol dönüşümü ve %48 akrolein seçimliliği elde edilmiştir. Katalizör yüzey alanı artışı ile artan aktif merkez sayısı seçimliliğin artmasına neden olduğu görülmektedir. Bu katalizör grubunda ayrıca P123 konsantrasyonu değişiminin katalizör özelliklerine ve katalitik aktiviteye etkisi incelenmiştir. P123 konsantrasyonu ile amorf yapısının değişmediği tespit edilmiştir. Habib ve diğ. [84] NH_2-MIL-53(Al), MIL-100(Fe) ve UiO-66 metal organik kafeslerin sentezinde F127 ve P123 konsantrasyonun değişimi üzerine araştırma yapmışlardır. Metal organik kafeslere ait kristal piklerinin F127 ve P123

konsantrasyonun değişimden etkilenmediğini söylemişlerdir. Azalan P123 konsantrasyonları ile katalizör yüzey alanları 240m^2/g'dan 185m^2/g'a, gözenek hacimlerini 0,57cm^3/g'dan 0,34cm^3/g azalmıştır (bkz. Tablo 4.10). Katalizör asitlik değişimleri keskin bir şekilde meydana gelmemiştir. Fakat dokusal özelliklerin azalması ile µmol/m^2 değerlerinin değişmesi akrolein veriminin değişmesine neden olmuştur. En yüksek akrolein verimliliği %91 olarak, 0,005M P123 ile sentezlenen katalizör ile elde edilmiştir.

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Gliserol, çevre dostu ve ekonomik açıdan ilginç bir hammaddedir. Biyodizel üretimi ile ilgili yeşil kimyadaki son gelişmeler nedeniyle, gliserol arzı artmış ve bu da fiyatının düşmesine neden olmuştur. Biyodizel üreticileri yeni gliserol tüketicileri ararken, akrolein üreticileri ise artan propilenden fiyatı nedeniyle yeni hammaddeler bulmaya çalışmaktadır. Birinci grup katalizörleri olarak KIT-6 destek malzemesi üzerinde farklı %W içeren NHSG ve HSG metodu ile sentezlenmiş katalizörler yer almıştır. Bu sentez metotlarından HSG, NHSG göre daha iyi akrolein verimi ve seçimliliğine neden olmuştur. Yapılan karakterizasyon sonuçlarından HSG ile KIT-6 yüzeyinde daha iyi dağılım ve dolaysıyla daha yüksek asidite ve daha aktif yüzey elde edilmiştir. İkinci grup olan m-WNb katalizörleri birinci grup katalizörlerinde daha iyi katalitik aktivite vermiştir. Bunun nedeni olarak KIT-6 destek malzemesinin yüzey alanının büyük olmasına rağmen etkin bir şekilde metal oksitleri dağıtılamaması, yüzeyde aktif sitelerinin oluşamamasına neden olmaktadır. Artan metal oksit konsantrasyonları destek yüzeyinde bir noktadan sonra (metal-destek ilişkisine bağlı olarak değişen) tek kaplama gibi değil çok katmanlı şekilde davranmaktadır. Çok katmanlı davranış yüzey asitliğinin düşürmekte ve dolayısıyla katalitik aktivite düşmektedir. Üçüncü ana grup katalizörleri (m-Nb_2O_5-PO_4), bütün çalışma kapsamında sentezlenen katalizörlerden en yüksek akrolein verimlerinin elde edildiği katalizörlerdir. Bunun nedenlerinin en başında en yüksek yüzey alanına dolayıyla en yüksek aktif siteye sahip olmasından kaynaklıdır. Ayrıca daha homojen gözenek boyutlarına sahip olması da daha iyi katalitik aktiviteye sahip olmasına neden olduğu düşünülmektedir. Gliserolden değerli kimyasalların üretimleri, endüstriyel açıdan ilginç bir reaksiyon olma potansiyeline sahiptirler. Gelecekteki çalışmalar için katalizör bileşimlerine ve bunun yanı sıra çeşitli proses parametrelerinin, reaktörlerin ve proses tasarımının rolüne odaklanılmalıdır.

KAYNAKLAR

[1] Galadima, A., & Muraza, O., 2016, A review on glycerol valorization to acrolein over solid acid catalysts, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 67, 29-44.

[2] Nomanbhay, S., Hussein, R., & Ong, M. Y., 2018, Sustainability of biodiesel production in Malaysia by production of bio-oil from crude glycerol using microwave pyrolysis: a review, Green Chemistry Letters and Reviews, 11(2), 135-157.

[3] Katryniok, B., Paul, S., Capron, M., & Dumeignil, F., 2009, Towards the sustainable production of acrolein by glycerol dehydration, ChemSusChem: Chemistry & Sustainability Energy & Materials, 2(8), 719-730.

[4] Sun, D., Yamada, Y., Sato, S., & Ueda, W., 2017, Glycerol as a potential renewable raw material for acrylic acid production, Green Chemistry, 19(14), 3186-3213.

[5] Talebian-Kiakalaieh, A., & Amin, N. A. S., 2015, Supported silicotungstic acid on zirconia catalyst for gas phase dehydration of glycerol to acrolein, Catalysis Today, 256, 315-324.

[6] Gu, Y., Cui, N., Yu, Q., Li, C., & Cui, Q., 2012, Study on the influence of channel structure properties in the dehydration of glycerol to acrolein over H-zeolite catalysts, Applied Catalysis A: General, 429, 9-16.

[7] Wang, Z., Wang, L., Jiang, Y., Hunger, M., & Huang, J., 2014, Cooperativity of Brønsted and Lewis acid sites on zeolite for glycerol dehydration, ACS Catalysis, 4(4), 1144-1147.

[8] Dalla Costa, B. O., Peralta, M. A., & Querini, C. A. ,2014, Gas phase dehydration of glycerol over, lanthanum-modified beta-zeolite, Applied Catalysis A: General, 472, 53-63.

[9] Kim, Y. T., Jung, K. D., & Park, E. D., 2010, Gas-phase dehydration of glycerol over ZSM-5 catalysts, Microporous and Mesoporous Materials, 131(1-3), 28-36.

[10] Carriço, C. S., Cruz, F. T., Santos, M. B., Pastore, H. O., Andrade, H. M., & Mascarenhas, A. J., 2013, Efficiency of zeolite MCM-22 with different SiO2/Al2O3 molar ratios in gas phase glycerol dehydration to acrolein, Microporous and Mesoporous Materials, 181, 74-82.

[11] Zhang, H., Hu, Z., Huang, L., Zhang, H., Song, K., Wang, L., Tang, Y., 2015, Dehydration of glycerol to acrolein over hierarchical ZSM-5 zeolites: effects of mesoporosity and acidity, ACS Catalysis, 5(4), 2548-2558.

[12] García-López, E. I., Marcì, G., Krivtsov, I., Casado Espina, J., Liotta, L. F., & Serrano, A., 2019, Local structure of supported keggin and wells–dawson heteropolyacids and its influence on the catalytic activity, The Journal of Physical Chemistry C, 123(32), 19513-19527.

[13] Tsukuda, E., Sato, S., Takahashi, R., & Sodesawa, T., 2007, Production of acrolein from glycerol over silica-supported heteropoly acids, Catalysis Communications, 8(9), 1349-1353.

[14] Lili, N. I. N. G., Yunjie, D. I. N. G., Weimiao, C. H. E. N., Leifeng, G. O. N. G., Ronghe, L. I. N., Yuan, L. Ü., & Qin, X. I. N., 2008, Glycerol dehydration to acrolein over activated carbon-supported silicotungstic acids, Chinese Journal of Catalysis, 29(3), 212-214.

[15] Shen, L., Yin, H., Wang, A., Feng, Y., Shen, Y., Wu, Z., & Jiang, T., 2012, Liquid phase dehydration of glycerol to acrolein catalyzed by silicotungstic, phosphotungstic, and phosphomolybdic acids, Chemical Engineering Journal, 180, 277-283.

[16] Haider, M. H., Dummer, N. F., Zhang, D., Miedziak, P., Davies, T. E., Taylor, S. H., ... & Hutchings, G. J., 2012, Rubidium-and caesium-doped silicotungstic acid catalysts supported on alumina for the catalytic dehydration of glycerol to acrolein, Journal of Catalysis, 286, 206-213.

[17] Kang, T. H., Choi, J. H., Bang, Y., Yoo, J., Song, J. H., Joe, W., Song, I. K., 2015, Dehydration of glycerin to acrolein over H3PW12O40 heteropolyacid catalyst supported on silica-alumina, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 396, 282-289.

[18] Liu, L., Wang, B., Du, Y., & Borgna, A., 2015, Supported H4SiW12O40/Al2O3 solid acid catalysts for dehydration of glycerol to acrolein: Evolution of catalyst structure and performance with calcination temperature, Applied Catalysis A: General, 489, 32-41.

[19] Viswanadham, B., Srikanth, A., Kumar, V. P., & Chary, K. V., 2015, Vapor phase dehydration of glycerol to acrolein over SBA-15 supported vanadium substituted phosphomolybdic acid catalyst, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 15(7), 5391-5402.

[20] Liu, R., Wang, T., Liu, C., & Jin, Y., 2013, Highly selective and stable CsPW/Nb2O5 catalysts for dehydration of glycerol to acrolein, Chinese Journal of Catalysis, 34(12), 2174-2182.

[21] Possato, L. G., Acevedo, M. D., Padró, C. L., Briois, V., Passos, A. R., Pulcinelli, S. H., ... & Martins, L., 2020, Activation of Mo and V oxides supported on ZSM-5 zeolite catalysts followed by in situ XAS and XRD and their uses in oxydehydration of glycerol, Molecular Catalysis, 481, 110158.

[22] Chai, S. H., Wang, H. P., Liang, Y., & Xu, B. Q., 2007, Sustainable production of acrolein: investigation of solid acid–base catalysts for gas-phase dehydration of glycerol, Green Chemistry, 9(10), 1130-1136.

[23] Suprun, W., Lutecki, M., Haber, T., & Papp, H., 2009, Acidic catalysts for the dehydration of glycerol: Activity and deactivation, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 309(1-2), 71-78.

[24] Ulgen, A., & Hoelderich, W. F., 2011, Conversion of glycerol to acrolein in the presence of WO3/TiO2 catalysts, Applied Catalysis A: General, 400(1-2), 34-38.

[25] Feng, X., Yao, Y., Su, Q., Zhao, L., Jiang, W., Ji, W., & Au, C. T., 2015, Vanadium pyrophosphate oxides: The role of preparation chemistry in determining renewable

acrolein production from glycerol dehydration, Applied Catalysis B: Environmental, 164, 31-39.

[26] Chai, S. H., Yan, B., Tao, L. Z., Liang, Y., & Xu, B. Q., 2014, Sustainable production of acrolein: Catalytic gas-phase dehydration of glycerol over dispersed tungsten oxides on alumina, zirconia and silica, Catalysis Today, 234, 215-222.

[27] Ginjupalli, S. R., Mugawar, S., Balla, P. K., & Komandur, V. C., 2014, Vapour phase dehydration of glycerol to acrolein over tungstated zirconia catalysts, Applied surface science, 309, 153-159.

[28] Massa, M., Andersson, A., Finocchio, E., & Busca, G., 2013, Gas-phase dehydration of glycerol to acrolein over Al2O3-, SiO2-, and TiO2-supported Nb-and W-oxide catalysts, Journal of Catalysis, 307, 170-184.

[29] Nadji, L., Massó, A., Delgado, D., Issaadi, R., Rodriguez-Aguado, E., Rodriguez-Castellón, E., & Nieto, J. L., 2018, Gas phase dehydration of glycerol to acrolein over WO 3-based catalysts prepared by non-hydrolytic sol–gel synthesis, RSC advances, 8(24), 13344-13352.

[30] Liu, S., Yu, Z., Wang, Y., Sun, Z., Liu, Y., Shi, C., & Wang, A., 2021, Catalytic dehydration of glycerol to acrolein over unsupported MoP, Catalysis Today, 379, 132-140.

[31] M. Dalil, UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL DEHYDRATION OF GLYCEROL TO ACROLEIN IN FLUIDIZED BED REACTOR ,2015, ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL THÈSE PRÉSENTÉE EN VUE DE L ' OBTENTION DU DIPLÔME DE PHILOSOPHIÆ DOCTOR (GÉNIE CHIMIQUE).

[32] Tao, L. Z., Chai, S. H., Zuo, Y., Zheng, W. T., Liang, Y., & Xu, B. Q., 2010, Sustainable production of acrolein: Acidic binary metal oxide catalysts for gas-phase dehydration of glycerol, Catalysis Today, 158(3-4), 310-316.

[33] Rao, G. S., Rajan, N. P., Sekhar, M. H., Ammaji, S., & Chary, K. V., 2014, Porous zirconium phosphate supported tungsten oxide solid acid catalysts for the vapour phase dehydration of glycerol, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 395, 486-493.

[34] Jiang, X. C., Zhou, C. H., Tesser, R., Di Serio, M., Tong, D. S., & Zhang, J. R., 2018, Coking of catalysts in catalytic glycerol dehydration to acrolein, Industrial & Engineering Chemistry Research, 57(32), 10736-10753.

[35] Erfle, S., Armbruster, U., Bentrup, U., Martin, A., & Brückner, A., 2011, Impact of redox properties on dehydration of glycerol to acrolein over heteropolyacids assessed by operando-EPR spectroscopy, Applied Catalysis A: General, 391(1-2), 102-109.

[36] Martinuzzi, I., Azizi, Y., Zahraa, O., & Leclerc, J. P.,2015, Deactivation study of a heteropolyacid catalyst for glycerol dehydration to form acrolein, Chemical Engineering Science, 134, 663-670.

[37] Viswanadham, B., Nagaraju, N., Rohitha, C. N., Vishwanathan, V., & Chary, K. V., 2018, Synthesis, characterization and catalytic dehydration of glycerol to acrolein over phosphotungstic acid supported Y-zeolite catalysts, Catalysis Letters, 148, 397-406.

[38] Znaiguia, R., Brandhorst, L., Christin, N., Baca, V. B., Rey, P., Millet, J. M. M., & Loridant, S., (2014, Toward longer life catalysts for dehydration of glycerol to acrolein, Microporous and mesoporous materials, 196, 97-103.

[39] Kim, Y. T., Jung, K. D., & Park, E. D., 2011, A comparative study for gas-phase dehydration of glycerol over H-zeolites. Applied Catalysis A: General, 393(1-2), 275-287.

[40] Herbon, M., Lange, A., Weiß, M., Suprun, W., & Enke, D., 2015, Silica-Supported Phosphotungstic Acid for Gas Phase Dehydration of Glycerol. Chemical Engineering & Technology, 38(3), 431-440.

[41] Lauriol-Garbay, P., Millet, J. M. M., Loridant, S., Bellière-Baca, V., & Rey, P.,2011, New efficient and long-life catalyst for gas-phase glycerol dehydration to acrolein, Journal of catalysis, 280(1), 68-76.

[42] Fernandes, F. R. D., Pinto, F. G. H. S., Lima, E. L. F., Souza, L. D., Caldeira, V. P. S., & Santos, A. G. D., 2018, Influence of synthesis parameters in obtaining KIT-6 mesoporous material, Applied Sciences (Switzerland). 8(5).

[43] Strassberger, Z., Ramos-Fernandez, E. V., Boonstra, A., Jorna, R., Tanase, S., & Rothenberg, G.,2013, Synthesis, characterization and testing of a new V2O5/Al2O3–MgO catalyst for butane dehydrogenation and limonene oxidation, Dalton Transactions, 42(15), 5546-5553.

[44] Chen, Y. S., Cao, Y. D., Ran, R., Wu, X. D., & Weng, D., 2018, Controlled pore size of Pt/KIT-6 used for propane total oxidation, Rare Metals, 37, 123-128.

[45] Yang, H., Wei, W., Wu, S., & Zhuang, J., 2018, Effective conversion of acid pretreated pulp to ethylene glycol over ordered mesoporous WO3 catalyst, Industrial Crops and Products, 124, 863-869.

[46] Rathnayake, D., Perera, I., Shirazi-Amin, A., Kerns, P., Dissanayake, S., & Suib, S. L., 2020, Mesoporous crystalline niobium oxide with a high surface area: a solid acid catalyst for alkyne hydration, ACS Applied Materials & Interfaces, 12(42), 47389-47396.

[47] Cao, H. X., Zhang, J., Guo, C. L., Chen, J. G., & Ren, X. K., 2017, Highly dispersed Ni nanoparticles on 3D-mesoporous KIT-6 for CO methanation: Effect of promoter species on catalytic performance, Chinese Journal of Catalysis, 38(7), 1127-1137.

[48] Emeis, C. A, 1993, Determination of integrated molar extinction coefficients for infrared absorption bands of pyridine adsorbed on solid acid catalysts, Journal of catalysis, 141(2), 347-354.

[49] Poonia, E., Dahiya, M. S., Tomer, V. K., Kumar, K., Kumar, S., & Duhan, S., 2018, Humidity sensing behavior of tin-loaded 3-D cubic mesoporous silica, Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 101, 284-293.

[50] Khomenkova, L., Lehninger, D., Kondratenko, O., Ponomaryov, S., Gudymenko, O., Tsybrii, Z., Heitmann, J., 2017, Effect of Ge content on the formation of Ge nanoclusters in magnetron-sputtered GeZrOx-based structures, Nanoscale research letters, 12(1), 1-12.

[51] Alam S., Ansari M.S, Banik A., Ali R., Verma S., Qureshi M., Díaz-Reyes J., Castillo-Ojeda R., Galván-Arellano M, Zaca-Moran O., Liu X., Chen H., Wu X., L.,2018, WO3 nanolamellae/reduced graphene oxide nanocomposites for highly sensitive and selective acetone sensing, Chem Asian J. 14, 49–59.

[52] Aghaei, R., & Eshaghi, A., 2017, Optical and superhydrophilic properties of nanoporous silica-silica nanocomposite thin film. Journal of Alloys and Compounds, 699, 112-118.

[53] Kaur, J., Anand, K., Anand, K., & Singh, R. C., 2018, WO3 nanolamellae/reduced graphene oxide nanocomposites for highly sensitive and selective acetone sensing, Journal of materials science, 53, 12894-12907.

[54] Ciftyürek, E., Šmíd, B., Li, Z., Matolín, V., & Schierbaum, K., 2019, Spectroscopic understanding of SnO2 and WO3 metal oxide surfaces with advanced synchrotron based; XPS-UPS and near ambient pressure (NAP) XPS surface sensitive techniques for gas sensor applications under operational conditions, Sensors, 19(21), 4737.

[55] Ghosh, K., Roy, A., Tripathi, S., Ghule, S., Singh, A. K., & Ravishankar, N., 2017, Insights into nucleation, growth and phase selection of WO 3: morphology control and electrochromic properties, Journal of Materials Chemistry C, 5(29), 7307-7316.

[56] Adhikari, S., Sarkar, D., & Maiti, H. S., 2014, Synthesis and characterization of WO3 spherical nanoparticles and nanorods, Materials Research Bulletin, 49, 325-330.

[57] Sun, H., Song, F., Zhou, C., Wan, X., Jin, Y., Dai, Y., ... & Yang, Y., 2021, Lattice-water-induced acid sites in tungsten oxide hydrate for catalyzing fructose dehydration, Catalysis Communications, 149, 106254.

[58] García-Sancho, C., Rubio-Caballero, J. M., Mérida-Robles, J. M., Moreno-Tost, R., Santamaría-González, J., & Maireles-Torres, P., 2014, Mesoporous Nb2O5 as solid acid catalyst for dehydration of d-xylose into furfural, Catalysis today, 234, 119-124.

[59] Nadji, L., Massó, A., Delgado, D., Issaadi, R., Rodriguez-Aguado, E., Rodriguez-Castellón, E., & Nieto, J. L., 2018, Gas phase dehydration of glycerol to acrolein over WO 3-based catalysts prepared by non-hydrolytic sol–gel synthesis, RSC advances, 8(24), 13344-13352.

[60] Boahene, P. E., Soni, K. K., Dalai, A. K., & Adjaye, J., (2011, Application of different pore diameter SBA-15 supports for heavy gas oil hydrotreatment using FeW catalyst, Applied Catalysis A: General, 402(1-2), 31-40.

[61] Mazinani, B., Beitollahi, A., Masrom, A. K., Ibrahim, S., & Jamil, F., 2012, The effect of aging temperature on the pores of mesoporous SBA-15 silica, In AIP conference proceedings,1502(1), 272-279).

[62] Wang, W., Qi, R., Shan, W., Wang, X., Jia, Q., Zhao, J., ... & Ru, H., 2014, Synthesis of KIT-6 type mesoporous silicas with tunable pore sizes, wall thickness and particle sizes via the partitioned cooperative self-assembly process, Microporous and Mesoporous Materials, 194, 167-173.

[63] Huang, H., Yue, Z., Song, Y., Du, Y., & Yang, P., 2012, Mesoporous tungsten oxides as photocatalysts for O2 evolution under irradiation of visible light, Materials Letters, 88, 57-60.

[64] Delgado, D., Fernández-Arroyo, A., La Salvia, N., Domine, M. E., & Nieto, J. M. L., 2019, Reflux-synthesized bulk and diluted W-Nb-O mixed oxide bronzes for the valorization of short-chain oxygenates aqueous mixtures, Chinese Journal of Catalysis, 40(11), 1778-1787.

[65] Kreissl, H. T., Li, M. M., Peng, Y. K., Nakagawa, K., Hooper, T. J., Hanna, J. V., ... & Tsang, S. E., 2017, Structural studies of bulk to nanosize niobium oxides with correlation to their acidity, Journal of the American Chemical Society, 139(36), 12670-12680.

[66] Nagyné-Kovács, T., Lukács, I. E., Szabó, A., Hernadi, K., Igricz, T., László, K., ... & Pokol, G., 2020, Effect of pH in the hydrothermal preparation of monoclinic tungsten oxide, Journal of Solid State Chemistry, 281, 121044.

[67] García-Sancho, C., Cecilia, J. A., Moreno-Ruiz, A., Mérida-Robles, J. M., Santamaría-González, J., Moreno-Tost, R., & Maireles-Torres, P., 2015, Influence of the niobium supported species on the catalytic dehydration of glycerol to acrolein, Applied Catalysis B: Environmental, 179, 139-149.

[68] Xu, H., Lin, Q., Wang, Y., Lan, L., Liu, S., Lin, C., Wang, Q., Wang, J., & Chen, Y., 2017, Promotional effect of niobium substitution on the low-temperature activity of a WO3/CeZrOx monolithic catalyst for the selective catalytic reduction of NOx with NH3, RSC Adv, 7(75), 47570–47582.

[69] Fernandes, F. R. D., Pinto, F. G. H. S., Lima, E. L. F., Souza, L. D., Caldeira, V. P. S., & Santos, A. G. D., 2018b, Influence of synthesis parameters in obtaining KIT-6 mesoporous material, Applied Sciences (Switzerland). 8(5).

[70] Aihara, T., Asazuma, K., Miura, H., & Shishido, T., 2020, Highly active and durable WO3/Al2O3catalysts for gas-phase dehydration of polyols, RSC Adv. 10(61), 37538–37544.

[71] Cecilia, J. A., García-Sancho, C., Mérida-Robles, J. M., Santamaría González, J., Moreno-Tost, R., & Maireles-Torres, P., 2016, WO3 supported on Zr doped mesoporous SBA-15 silica for glycerol dehydration to acrolein, Appl Catal A Gen. 516, 30–40.

[72] Zhao, S., Wang, W. D., Wang, L., Wang, W., & Huang, J., 2020, Cooperation of hierarchical pores with strong Brønsted acid sites on SAPO-34 catalysts for the glycerol dehydration to acrolein, J Catal. 389, 166–175.

[73] Wu, J. F., Ramanathan, A., Kersting, R., Jystad, A., Zhu, H., Hu, Y., Marshall, C. P., Caricato, M., & Subramaniam, B., 2020, Enhanced Olefin Metathesis Performance of Tungsten and Niobium Incorporated Bimetallic Silicates: Evidence of Synergistic Effects, ChemCatChem, 12(7), 2004–2013.

[74] Yoshida ', H., Tanaka, T., Yoshida, T., Funabiki, T., & Yoshida, S., 1996, Control of the structure of niobium oxide species on silica by the equilibrium adsorption method, Catalysis Today (Vol. 28).

[75] Oveisi, H., Anand, C., Mano, A., Al-Deyab, S. S., Kalita, P., Beitollahi, A., & Vinu, A. ,2010, Inclusion of size controlled gallium oxide nanoparticles into highly ordered 3D mesoporous silica with tunable pore diameters and their unusual catalytic performance, J Mater Chem., 20(45), 10120–10129.

[76] Ali, B., Lan, X., Arslan, M. T., Gilani, S. Z. A., Wang, H., & Wang, T., 2020, Controlling the selectivity and deactivation of H-ZSM-5 by tuning b-axis channel length for glycerol dehydration to acrolein, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 88, 127–136.

[77] Kang, E., An, S., Yoon, S., Kim, J. K., & Lee, J., 2010, Ordered mesoporous WO3-X possessing electronically conductive framework comparable to carbon framework toward long-term stable cathode supports for fuel cells, Journal of Mater Chem. 20, 7416–7421.

[78] García-López, E. I., Pomilla, F. R., Megna, B., Testa, M. L., Liotta, L. F., & Marcì, G., 2021, Catalytic dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural in aqueous medium over Nb2O5-based catalysts, Nanomaterials, 11(7).

[79] A.R.F. Lima, J.C. Sczancoski, M. Siu Li, E. Longo, E.R., 2016, Camargo, Structural characterization and photoluminescence behavior of pure and doped potassium strontium niobates ceramics with tetragonal tungsten-bronze structure, Ceram Int. 42, 4709–4714.

[80] S. Zhao, W.D. Wang, L. Wang, W. Wang, J. Huang, 2020, Cooperation of hierarchical pores with strong Brønsted acid sites on SAPO-34 catalysts for the glycerol dehydration to acrolein, Journal of Catalysis. 389,166–175.

[81] OKAZAKI Susumu, KURIMATA Masao, IIZUKA Tokio, TANABE Kozo, 1987, The effect of Phosphoric acid Treatment on the Catalytic Property of Niobic Acid, The Chemical Society of Japan, 60,37–41.

[82] Y.Y. Lee, K.A. Lee, N.C. Park, Y.C. Kim, 2014, The effect of PO4 to Nb2O5 catalyst on the dehydration of glycerol, Catal Today. 232 114–118.

[83] N.J. Clayden, G. Accardo, P. Mazzei, A. Piccolo, P. Pernice, A. Vergara, C. Ferone, A. Aronne, 2015, Phosphorus stably bonded to a silica gel matrix through niobium bridges, J Mater Chem A Mater. 3, 15986–15995.

[84] N.R. Habib, R. Sainz, A.M. Taddesse, I. Diaz, 2022, The effect of non-ionic surfactants on the sustainable synthesis of selected MOFs, Catalysis Today. 390–391.

Büşra KAYA Doktora Tezi

ORİJİNALLİK RAPORU

%5	%4	%3	%1
BENZERLİK ENDEKSİ	İNTERNET KAYNAKLARI	YAYINLAR	ÖĞRENCİ ÖDEVLERİ

BİRİNCİL KAYNAKLAR

1	Submitted to The Scientific & Technological Research Council of Turkey (TUBITAK) Öğrenci Ödevi	%1
2	acikbilim.yok.gov.tr İnternet Kaynağı	%1
3	nek.istanbul.edu.tr:4444 İnternet Kaynağı	<%1
4	hal.sorbonne-universite.fr İnternet Kaynağı	<%1
5	Ahmad Galadima, Oki Muraza. "A review on glycerol valorization to acrolein over solid acid catalysts", Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2016 Yayın	<%1
6	riunet.upv.es İnternet Kaynağı	<%1
7	Freddy Kleitz, François Bérubé, Rémy Guillet-Nicolas, Chia-Min Yang, Matthias Thommes. "Probing Adsorption, Pore Condensation, and Hysteresis Behavior of Pure Fluids in Three-	<%1

ETİK KURUL İZİN YAZISI

Uyarı: Canlı denekler üzerinde yapılan tüm araştırmalar için Etik Kurul Belgesi alınması zorunludur.

☐ **Etik Kurul izni gerekmektedir.**

☒ **Etik Kurul izni gerekmemektedir.**

Büşra KAYA

KURUM İZNİ YAZILARI

Uyarı: Canlı ve cansız deneklerle yapılan tüm çalışmalar için kurum izin belgelerinin eklenmesi zorunludur. Gizlilik ve mahremiyet içeren durumlarda kurum adı kapatılmalıdır.

☐ **Kurum izni gerekmektedir.**

☒ **Kurum izni gerekmemektedir.**

Büşra KAYA