

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**BİMETALİK KATALİZÖR SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE
HİDRODEOKSİJENASYON ETKİNLİĞİNİN İNCELENMESİ**

Samed ERGENEKON

KİMYA ANABİLİM DALI

**ANKARA
2022**

Her hakkı saklıdır

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BİMETALİK KATALİZÖR SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE HİDRODEOKSİJENASYON ETKİNLİĞİNİN İNCELENMESİ

Samed ERGENEKON

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ali SINAĞ

Son yüzyılda yaşanan teknolojik gelişmeler ve sanayileşmeyle birlikte enerji, insanlık için hiç olmadığı kadar önemli bir hale gelmiştir. Enerji üretiminde sürdürülebilirlik ve çevre hassasiyeti, dünyanın hem bugünü hem de yarını için çok önemlidir. Biyokütle ve biyo-yaglar temiz çevre ve sürdürülebilirlik bakımından yenilenebilir enerji kaynakları arasında önem arz etmektedir. Tez çalışması kapsamında, tungstenlenmiş zirkonya WO_x-ZrO_2 yapısı üzerine nikel ve paladyum metallerinin farklı oranlarda eklenmesiyle hazırlanan Ni-Pd / WO_x-ZrO_2 bimetalik katalizörünün biyo-yaga model olarak seçilen gayakol üzerindeki hidrodeoksijenasyon (HDO) etkinliği incelenmiştir. Destek malzeme üzerine eklenecek metallerin oranının Merkezi Birleştirilmiş Tasarım (Central Composite Design - CCD) kullanılarak belirlendiği çalışmada, 9 farklı nikel ve paladyum kombinasyonu deney seti olarak hazırlanıp ve hidrodeoksijenasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Katı, sıvı ve gaz ürünlere çeşitli analizler uygulanarak katalizörün etkinliği hakkında bilgi edinilmiştir. Deney öncesi ve deney sonrası analizlerle katalizörün karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Elde edilen aktiflik ve seçicilik yanıtları için istatistiksel analizler yapılmıştır. Bu tahmini analize göre seçicilik ve aktiflik yanıtlarının aynı anda en yüksek olduğu katalizörler D6 ve D8 deney kodlu olanlardır. D6 deney kodlu katalizörde nikel (%7,9) ve paladyum (%5) oranı ile sırasıyla %90 dönüşüm ve %95 seçicilik sonuçlarına ulaşılmış, D8 deney kodlu katalizörde nikel (%15) ve paladyum (2,2) oranı ile sırasıyla %91 dönüşüm ve %93 seçicilik sonuçlarına ulaşılmıştır. Dönüşüm ürünleri arasında baskın ürün sikloheksan olup D6 numune kodlu katalizör için sikloheksan seçiciliği %70 ve D8 numune kodlu katalizör için %72 şeklinde bulunmuştur. Sikloheksan bileşiği, yakıtların içten yanmalı motorlarda bıraktığı kurumların azaltılması, yakıtların yanma profillerinin düzenlenmesi, tutuşma sıcaklıklarının değiştirilmesi gibi konularda önem arz etmektedir. Hidrodeoksijenasyon etkinliği belirlenen katalizörler, yenilenebilir enerji kaynaklarının etkili kullanımı konusunda ve fosil yakıtların negatif etkilerinin azaltılması konusunda toplumsal yarar sağlayabilir.

Ocak 2021, 89 sayfa

Anahtar Kelimeler: Hidrodeoksijenasyon, Bimetalik katalizör, Biyokütle, Enerji

ABSTRACT

Master Thesis

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF BIMETALLIC CATALYST, AND INVESTIGATION OF HYDRODEOXYGENATION EFFICIENCY

Samed ERGENEKON

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Ali SINAĞ

With the technological developments and industrialization in the last century, energy has become more important for humanity than ever before. Sustainability and environmental sensitivity in energy production are highly critical for both today and tomorrow of the world. Biomass and bio-oils are important among renewable energy sources in terms of clean environment and sustainability. Within the scope of the thesis, the hydrodeoxygenation efficiency of Ni-Pd / WO_x-ZrO₂ bimetallic catalyst, which is prepared by adding nickel and palladium metals at different rates on the tungstated zirconia WO_x-ZrO₂ structure was investigated by using Guaiacol, which is selected as a model compound for bio-oil. In this study, the ratio of metals to be added to the support material was determined by using a central composite design (CCD), nine different nickel and palladium combinations were prepared as an experimental set and hydrodeoxygenation experiments were carried out. Efficiency results of the synthesized catalysts were obtained by conducting various analyzes on solid, liquid, and gaseous products. Characterization of the synthesized catalysts were performed before and after the HDO experiments. Statistical analyzes were performed for the responses obtained from activity and selectivity results. According to the predictive analysis, catalyst samples coded as D6 and D8 had the highest activity and selectivity responses at the same time. The catalyst which is named as D6, containing 7.9% nickel and 5% palladium, reached the result of 90% conversion and 95% selectivity, catalyst which is named as D8, containing 15% nickel and 2.2% palladium, reached 91% conversion and 93% selectivity results. Among the transformation products, the dominant product was cyclohexane and cyclohexane selectivity was found as 70% for the catalyst with sample code D6 and 72% for the catalyst with sample code D8. Cyclohexane compound is important in matters such as reducing the soot left by the fuels in the thermal combustion engines, regulating the combustion profiles of the fuels and changing the ignition temperatures. Catalysts, whose hydrodeoxygenation efficiency have been determined, have the ability to provide social benefits in terms of the effective usage of renewable energy sources and reducing the negative effects of fossil fuels.

January 2022, 89 pages

Key Words: Hydrodeoxygenation, bimetallic catalysts, biomass, energy

TEŞEKKÜR

Lisans ve lisansüstü öğrenim hayatım boyunca yardımlarını ve desteğini hiç esirgemeyen, tecrübe ve bilgileriyle her zaman yoluma ışık tutan, bilimsel çalmaya teşvik eden ve cesaretlendiren danışman hocam Sayın Prof. Dr. Ali SINAĞ'a (Ankara Üniversitesi Kimya A.B.D.) sonsuz teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Lisansüstü eğitimime başlamam için beni destekleyen, tez çalışmalarım sırasında tecrübelerini paylaşmaktan hiç çekinmeyen, bana hem hocalık hem ağabeylik yapan kıymetli hocam Öğr. Gör. Dr. Yusuf Osman DONAR'a (Ankara Üniversitesi Kimya A.B.D.), istatistiksel model hesaplamaları için Sayın Doç. Dr. Özlem TÜRKŞEN'e (Ankara Üniversitesi İstatistik A.B.D), gaz kromatografisi analizlerinde gösterdiği sabır ve emeklerden dolayı Ar. Gör. Dr. Duygu BAYRAMOĞLU'na ve bu tezin oluşması için yardımlarını hiç esirgemeyen değerli ekip arkadaşlarım Ali Tolga ÜNALAN'a, Beyza ÖZOYLUMLU'ya ve Havva DULKADİR'e teşekkürlerimi bir borç bilirim.

1001-Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Projelerini Destekleme Programı kapsamında "119M054" kodlu proje ile çalışmalarına maddi destek sağlayan Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na (TÜBİTAK) teşekkürlerimi sunarım.

Tüm yaşantımda maddi manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen, bu günlere gelmemde en büyük katkıyı sunan sevgili aileme teşekkürlerimi sunarım.

Samed ERGENEKON
Ankara, Ocak 2022

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAY SAYFASI	
ETİK.....	i
ÖZET	ii
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	iv
KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
1.1 Yenilenebilir Enerji Kaynakları	2
1.1.1 Hidroelektrik enerjisi.....	3
1.1.2 Jeotermal enerji.....	3
1.1.3 Rüzgar enerjisi	4
1.1.4 Güneş enerjisi	4
1.1.5 Biyokütle enerjisi.....	5
2. KURAMSAL TEMELLER.....	8
2.1 Biyokütle	8
2.2 Lignoselülozik Biyokütle	9
2.2.1 Lignin	9
2.2.2 Selüloz	11
2.2.3 Hemiselüloz	12
2.3 Karbonhidrat Tabanlı Biyokütle	12
2.4 Biyokütle Dönüşüm Yöntemleri	13
2.5 Biyo Yağ	13
2.6 Biyo Yağ İyileştirme Yöntemleri	14
2.6.1 Hidrotermal işlem	14
2.6.1.1 Hidrodesülfürizasyon.....	15
2.6.1.2 Hidrodenitrojenasyon	16
2.6.1.3 Hidrodeoksijenasyon	17
2.6.1.4 Hidrodearomatizasyon	18
2.6.2 Hidrokraking	18
2.6.3 Süperkritik akışkan	19
2.6.4 Çözücü ilavesi esterifikasyon	19
2.6.5 Emülsifikasyon	20
2.7 Biyo Yağ İçin Model Bileşikler	20
2.7.1 Furanlar	21
2.7.2 Eterler.....	21
2.7.3 Karboksilik asitler.....	22
2.7.4 Fenolik bileşikler	23
2.7.4.1 Gayakol	24
2.8 HDO Katalizörleri.....	25
2.8.1 Destek malzeme	26
2.8.2 Aktif bileşen	27
2.8.3 HDO katalizör tasarımı	28
2.8.4 Deney tasarımı.....	29

2.9 Araştırmanın Hipotezi	31
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	33
3.1 Destek Malzemesi WO _x -ZrO ₂ Sentezi.....	33
3.2 Bimetalik Katalizör Sentezi.....	33
3.2.1 Deney tasarımı.....	33
3.3 Karakterizasyon	35
3.3.1 X-Işını kirinimi	35
3.3.2 Geçirimli ve taramalı elektron mikroskobu	36
3.3.3 Sıcaklık kontrollü indirgeme.....	37
3.3.4 Sıcaklık kontrollü amonyak desorpsiyonu	38
3.3.5 Yüzey alanı analizi	39
3.3.6 X-Işınları fotoelektron spektroskopisi	40
3.3.7 Parçacık boyut dağılım analizi.....	41
3.3.8 Mikro gaz kromatografisi.....	41
3.3.9 Gaz kromatografisi – kütle spektrometresi	42
3.3.10 Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi.....	45
3.4 HDO Deneyleri	46
3.4.1 Aktivasyon	47
3.4.2 HDO deneyleri.....	47
3.4.3 Geri kazanım	48
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	49
4.1 Karakterizasyon	49
4.1.1 WO _x -ZrO ₂ destek malzemesi için BET yüzey alanı ve Brønsted asit bölgesi sonuçları.....	49
4.1.2 Bimetalik katalizör için BET yüzey alanı sonuçları	50
4.1.3 Bimetalik katalizörün GC ve GC-MS analiz sonuçları	50
4.1.4 WO _x -ZrO ₂ destek malzemesinin HDO deneyleri sonuçları.....	56
4.1.5 Bimetalik katalizörün HDO deney sonuçları	57
4.1.6 WO _x -ZrO ₂ destek malzemesi X-Işını kirinim sonuçları.....	62
4.1.7 Bimetalik katalizörün XRD desenleri	63
4.1.8 WO _x -ZrO ₂ destek malzemesi için H ₂ -TPR sonuçları.....	64
4.1.9 Bimetalik Katalizör için H ₂ -TPR sonuçları	64
4.1.10 Bimetalik katalizör için kok oluşum sonuçları.....	65
4.1.11 WO _x -ZrO ₂ Destek Malzemesi için NH ₃ -TPD sonuçları.....	66
4.1.12 Bimetalik Katalizör için NH ₃ -TPD sonuçları.....	67
4.1.13 Bimetalik katalizör için parçacık boyut dağılımı sonuçları	68
4.1.14 WO _x -ZrO ₂ Destek Malzemesinin SEM & TEM görüntüleri ve EDX sonuçları	69
4.1.15 Bimetalik katalizörün SEM görüntüleri ve EDX sonuçları	71
4.1.16 WO _x -ZrO ₂ destek malzemesinin gaz analizi sonuçları.....	74
4.1.17 Bimetalik katalizörün gaz analizi sonuçları	75
4.1.18 Bimetalik Katalizörün XPS sonuçları	75
4.2 Sonuç ve Tartışma.....	77
KAYNAKLAR	81
ÖZGEÇMİŞ.....	89

KISALTMALAR DİZİNİ

AgNO ₃	Gümüş Nitrat
Al ₂ O ₃	Alüminyum oksit
AMT	Amonyum metatungstat
Au	Altın
BET	Brunauer- Emmett- Teller
BP	British Petrol
CCD	Merkezi Kompozit Tasarımı
CeO ₂	Seryum dioksit
Cl	Klor
Co	Kobalt
Cu	Bakır
EDX	Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi
Fe	Demir
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
GC-MS	Gaz Kromatografisi- Kütle Spektroskopisi
H ₂	Hidrojen
HDA	Hidrodearomatizasyon
HDN	Hidrodenitrojenasyon
HDO	Hidrodeoksijenasyon
HDS	Hidrodesülfürasyon
HMF	Hidroksimetilfurfural
Ir	İridyum
KIT-6	Mezo Gözenekli Silisyum Katkılı Destek Malzeme
MCM-41	Mobil Composition of Matter No:41
MoS ₂	Molibden disülfid
Mtep	Milyon Ton Eşdeğer Petrol
Nb ₂ O ₅	Niyobiyum pentaoksit
NH ₃	Amonyak
Ni	Nikel
Pd	Paladyum
Pt	Platin
Re	Renyum
Ru	Rutenyum
SBA-15	Silisyum Katkılı Destek Malzemesi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SiO ₂	Silisyum dioksit
SPSS	Statistical Package for the Social Sciences
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskobu
THF	Tetrahidrofuran
TiO ₂	Titanyum dioksit
TPD	Sıcaklık Programlı Desorpsiyon
TPR	Sıcaklık Kontrollü İndirgeme
WO ₃	Tungsten Trioksit
WO _x -ZrO ₂	Tungstenlenmiş Zirkonya
WS ₂	Tungsten disülfid

XPS
XRD
Zr (OH)₄
ZrO₂

X-Işınları Spektroskopisi
X-Işınları Kırınımı
Zirkonyum Hidroksit
Zirkonya



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 1965-2019 arası dünya enerji tüketim verileri	1
Şekil 2.1 Biyokütle içerisindeki lignin, selüloz ve hemiselüloz temsili gösterimi	9
Şekil 2.2 Ligninin yapı taşları olan p-kumaril alkol (a), koniferil alkol (b) ve sinapil alkolün (c) molekül formülleri	10
Şekil 2.3 Lignin yapısının molekül formülü	11
Şekil 2.4 Selülozun kimyasal formülü	11
Şekil 2.5 Hemiselülozun kimyasal yapısı	12
Şekil 2.6 Furan, tetrahidrofuran (THF), furanon, maleik anhidrit, furfural, furfural alkol, 5-hidroksimetilfurfural (HMF), benzofuran ve dibenzofuran kimyasal formülleri	21
Şekil 2.7 Anisol, difenil eter, fenil etoksi benzen ve benzil fenil eterin kimyasal formülleri	22
Şekil 2.8 Asetik asit, propiyonik asit, butirik asit, süksinik asit, ve laktik asitin kimyasal formülleri	23
Şekil 2.9 Fenol, Kreasol, Etilfenol, katekol, resorsinol, gayakol, vanilin ve öjenol gibi bileşiklerin kimyasal formülleri	24
Şekil 2.10 Hidrodeoksijenasyon ve Dehidrojenasyon reaksiyon farkını gösteren mekanizma (Coan vd. 2019).....	29
Şekil 2.11 Tasarlanmış olan katalizörün son görünümü hakkında çizim.....	32
Şekil 3.1 TPx ve BET Cihazı	40
Şekil 3.2 µGC Cihazı	42
Şekil 3.3 Gaz kromatografisi çalışma sistemi	43
Şekil 3.4 Gaz Kromatografisi Cihazı	45
Şekil 3.5 Aktivasyon Düzenegi.....	47
Şekil 3.6 HDO düzenegi	48
Şekil 4.1 Ni-Pd Bimetalik katalizör D1 için GC-MS'den elde edilmiş ürün dağılımı grafiği	51
Şekil 4.2 Ni-Pd Bimetalik katalizör D2 için GC-MS'den elde edilmiş ürün dağılımı grafiği	52
Şekil 4.3 Ni-Pd Bimetalik katalizör D3 için GC-MS'den elde edilmiş ürün dağılımı grafiği	52
Şekil 4.4 Ni-Pd Bimetalik katalizör D4 için GC-MS'den elde edilmiş ürün dağılımı grafiği	53
Şekil 4.5 Ni-Pd Bimetalik katalizör D5 için GC-MS'den elde edilmiş ürün dağılımı grafiği	54
Şekil 4.6 Ni-Pd Bimetalik katalizör D6 için GC-MS'den elde edilmiş ürün dağılımı grafiği	54
Şekil 4.7 Ni-Pd Bimetalik katalizör D7 için GC-MS'den elde edilmiş ürün dağılımı grafiği	55
Şekil 4.8 Ni-Pd Bimetalik katalizör D8 için GC-MS'den elde edilmiş ürün dağılımı grafiği	55
Şekil 4.9 Ni-Pd Bimetalik katalizör D9 için GC-MS'den elde edilmiş ürün dağılımı grafiği	56
Şekil 4.10 Aktivite yanıtı için saçılım grafiği.....	59
Şekil 4.11 Seçicilik yanıtı için saçılım grafiği	59

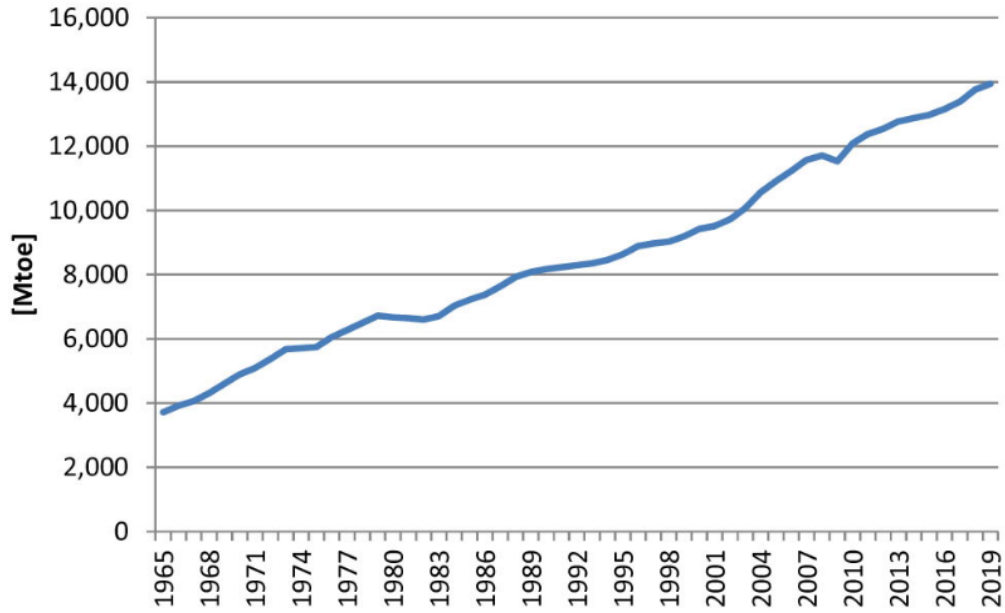
Şekil 4.12 WO _x -ZrO ₂ numunenin XRD desenleri (Ünalın 2021).....	63
Şekil 4.13 Optimum Ni-Pd/WO _x -ZrO ₂ katalizörünün XRD desenleri	63
Şekil 4.14 WO _x -ZrO ₂ numunesinin TPR analizi sonucu (Ünalın 2021).....	64
Şekil 4.15 Farklı oranlarda Ni-Pd içeren bimetalik katalizörlerin TPR grafiğı	65
Şekil 4.16 WO _x -ZrO ₂ katalizör destek malzemesinin NH ₃ -TPD analiz sonuçları	67
Şekil 4.17 Ni-Pd Bimetalik katalizörün deney öncesi ve sonrası parçacık boyut dağılımı analizi orjinal grafik sonuçları.....	69
Şekil 4.18 WO _x -ZrO ₂ numunenin SEM görüntüleri (Ünalın 2021).....	70
Şekil 4.19 WO _x -ZrO ₂ numunenin TEM görüntüleri (Ünalın 2021)	70
Şekil 4.20 WO _x -ZrO ₂ numunenin EDX analizi sonuçları (Ünalın 2021)	71
Şekil 4.21 Ni-Pd Bimetalik Optimum Katalizörün HDO deneyi öncesi SEM görüntüleri	72
Şekil 4.22 Ni-Pd Bimetalik optimum katalizörün HDO deneyi öncesi EDX analiz sonuçları	73
Şekil 4.23 Ni-Pd Bimetalik Optimum Katalizörün HDO deneyi sonrası SEM görüntüleri	74
Şekil 4.24 Ni-Pd Bimetalik optimum katalizörün HDO deneyi sonrası EDX analiz sonuçları	74
Şekil 4.25 Optimum Ni-Pd/WO _x -ZrO ₂ katalizörünün deney öncesi ve sonrası Pd 3d taramasını gösteren XPS spektrumları	76
Şekil 4.26 Optimum Ni-Pd/WO _x -ZrO ₂ katalizörünün deney öncesi ve sonrası Ni 2p taramasını gösteren XPS spektrumları	76
Şekil 4.27 Optimum Bimetalik Ni-Pd / WO _x -ZrO ₂ için önerilen reaksiyon mekanizması	79

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1 Bimetalik katalizör için belirlenen metal düzeylerinin kodlanmış orijinal değerleri.....	33
Çizelge 3.2 Bitmetalik katalizör için her bir metal oranının optimizasyonu için yapılan CCD tasarımı.....	34
Çizelge 4.1 WO _x -ZrO ₂ Destek malzemesinin yüzey alanı ve Brønsted/Lewis oranı sonuçları.....	49
Çizelge 4.2 Ni-Pd bimetalik katalizörlerin deney öncesi ve deney sonrası yüzey alanı sonuçları	50
Çizelge 4.3 WO _x -ZrO ₂ destek malzemesinin HDO deneyleri sonuçları	57
Çizelge 4.4 Ni-Pd WO _x -ZrO ₂ Bimetalik Katalizörlerin HDO sonuçları	58
Çizelge 4.5 Seçicilik: Y ₁ için Pd: (X ₁) ve Ni: (X ₂) oran değişkenleri ile oluşturulan doğrusal regresyon modeli.....	60
Çizelge 4.6 Seçicilik: Y ₁ için Pd: (X ₁) ve Ni: (X ₂) oran değişkenleri ile oluşturulan doğrusal regresyon modeli (ANOVA tablosu)	60
Çizelge 4.7 Seçicilik: Y ₁ için Pd: (X ₁) ve Ni: (X ₂) oran değişkenleri ile oluşturulan doğrusal regresyon modeli (model özeti)	60
Çizelge 4.8 Aktivite: Y ₂ için Pd: (X ₁) ve Ni: (X ₂) oran değişkenleri ile oluşturulan doğrusal regresyon modeli.....	61
Çizelge 4.9 Aktivite: Y ₂ için Pd: (X ₁) ve Ni: (X ₂) oran değişkenleri ile oluşturulan doğrusal regresyon modeli (ANOVA tablosu)	61
Çizelge 4.10 Aktivite: Y ₂ için Pd: (X ₁) ve Ni: (X ₂) oran değişkenleri ile oluşturulan doğrusal regresyon modeli (model özeti)	61
Çizelge 4.11 Belirlenen deney koşullarında elde edilen aktivite ve seçicilik değerleri ..	62
Çizelge 4.12 Ni-Pd bimetalik katalizörlerin kok oluşum oranları	66
Çizelge 4.13 Ni-Pd bimetalik katalizörlerin deney öncesi ve deney sonrası total asitlik sonuçları	67
(devam) Çizelge 4.13 Ni-Pd bimetalik katalizörlerin deney öncesi ve deney sonrası total asitlik sonuçları	68
Çizelge 4.14 Ni-Pd Bimetalik katalizörün deney öncesi ve sonrası parçacık boyut dağılımı analizi sonuçları.....	69
Çizelge 4.15 WO _x -ZrO ₂ Destek malzemesinin HDO deneylerinin gaz analizi sonuçları.....	74
Çizelge 4.16 Optimum Bimetalik Katalizörün HDO deneyleri sonrası gaz analizleri ...	75
Çizelge 4.17 Optimum bimetalik katalizörlerin seçicilik sonuçları.....	79

1. GİRİŞ

İnsanlık gelişmekte olan teknoloji ile birlikte daha fazla enerjiye ihtiyaç duymaktadır. 18.yy'ın ikinci yarısında başlayan sanayi devrimi ile enerji ihtiyacı katlanarak artmaktadır. Enerji kaynaklarının kullanımı, insanlık için eşi görülmemiş bir gelişmeye ve yaşam koşullarının iyileştirilmesine önayak olmuştur. Şekil 1.1'de görüldüğü gibi 2000'li yılların başında dünyada toplam tüketilen enerji 9000 Mtep (Milyon ton eşdeğer petrol) seviyesinde iken 2010 yılında 12730 mtep ve 2020 yılı itibariyle 14000 Mtep seviyesini geçmiştir. Halen küresel enerji talebinin yaklaşık %87'i fosil yakıtlarla sağlanırken, yenilenebilir kaynaklar günden güne artmakta ve birçok ülkenin enerji politikasında yer almaktadır. Fosil yakıtlara olan bağımlılık, kirlilik ve küresel iklim değişikliği nedeniyle enerji üretiminde yenilenebilir kaynaklara yönelimi artırmıştır (Olkuski vd. 2021).



Şekil 1.1 1965-2019 arası dünya enerji tüketim verileri (Olkuski vd. 2021)

Doğalgaz tüketimi ve üretimindeki 2019 yılında gerçekleşen %5'lik artış 1980'lerin başından bu yana yaşanan en büyük artış olarak kayda geçmiştir. Kömür tüketimi ve üretimindeki üst üste yıllarda olan genel artışlar, emisyonların azaltılması konusunda endişeleri doğrulamaktadır. Yenilenebilir enerji aynı yılda %14,5 büyüyerek enerji

alanındaki etkinliğini artırdı ve bu büyüme rakamı toplam enerji alanındaki büyümenin üçte birine karşılık gelmektedir (BP 2019). Yenilenebilir kaynaklar içerisinde rüzgar enerjisi, güneş enerjisi, hidrojen enerjisi, hidroelektrik enerjisi, jeotermal enerji, deniz dalga enerjisi ve biyokütle enerjisi başlıkları öne çıkmaktadır.

Güneş enerjisi, bitkilerin fotosentez işlemi ile kimyasal enerjiye dönüştüğünde karasal ve sucul bitki örtüsü oluşur. Bitki örtüsü biyokütlenin temel kaynağıdır. Biyokütle, bitkilerden elde edilen herhangi bir organik maddeye verilen isimdir. Tarım ve ormancılık faaliyetleri sonucu oluşan atıklar, insan ve hayvan atıkları bu başlık altında incelenir (Saidur vd. 2011). Biyokütle, erişilebilirlik ve uygun fiyatı ile özellikle kırsalda bulunan en eski enerji kaynaklarından biridir. Biyokütle enerjisi sınırlı değildir. Ağaç ve mahsüller sürekli olarak yetiştirilebilir ve devamlılık sağlanabilir bu sebeple biyokütle enerjisi yenilenebilir enerji kaynağı olarak gösterilir. Biyokütle, yaşam döngüsü boyunca karbon nötr bir kaynaktır. Kömür, petrol ve doğalgazdan sonra dünyanın en büyük dördüncü enerji kaynağı olan biyokütle tüm yenilenebilir enerji kaynakları arasında, güneş enerjisinin etkin bir şekilde depolayabildiği için benzersizdir. Farklı dönüşüm süreçleri ile uygun katı, sıvı ve gaz yakıtlara dönüştürülebilen tek yenilenebilir karbon kaynağıdır (Saxena vd. 2009). Bitki kökenli biyokütle olarak adlandırılan biyokütle Lignoselülozik biyokütledir. Bu biyokütle çeşiti gezegenimizde en bol biyokütle kaynağıdır (Zhou vd. 2011).

1.1 Yenilenebilir Enerji Kaynakları

Yenilenebilir enerji, fosil yakıta dayalı enerjinin aksine kısa bir döngüde kaynağı yenilenen enerji olarak tanımlanmaktadır. Çevreye zararlı olabilecek herhangi bir kirleticili üretmeyen, kolayca erişilebilen ve doğal olarak bol miktarda enerji sağlayan kaynaklar olarak tanımlanır. Bu tanımların toplamında ekonomik ve sosyal açıdan büyük faydalar sağlayan sürdürülebilir kaynaklardır. Yenilenebilir enerjinin fosil bazlı kaynaklarla karşılaştırıldığında halen üretiminin pahalı olduğunu belirtmekte fayda vardır. Ancak yenilenebilir enerji kaynaklarına artan ilgi ve yönelim sebebiyle son zamanlarda üretim maliyetleri kayda değer biçimde düşüş göstermiş ve yakın projeksiyonlar gelecekte daha uygun maliyetlerin oluşacağını öngörmektedir.

Yenilenebilir enerji, güneş, rüzgar, jeotermal, gelgit, hidroelektrik, biyokütle enerjisi ve daha az bilinen çeşitli kaynakları içermektedir (Zoungana ve Çakmakçı 2021).

1.1.1 Hidroelektrik enerjisi

Hidroelektrik enerjisi, suyun yüksek rezervuardan daha alçak rezervuara dökülmesini temel olarak kullanan yenilenebilir enerji kaynağıdır. Hidroelektrik enerjisi dünyada en ucuz ve en geniş kullanıma sahip enerji kaynağıdır (Önal ve Yarbay 2010). Kullanılmakta olan en eski enerji kaynaklarından olan hidroelektrik, yağışlar her yıl tekrarlandığı için yenilenebilir bir kaynak olarak tanımlanmaktadır (Kumbur vd. 2006).

Hidroelektrik enerjisi ve kurulu sistemler doğaya direkt olarak sera gazı salınımı yapmadığı için çevreci sayılsalarda, hidroelektrik santrallerinin çevreye ve bileşenlerine zarar vermediği söylenemez. Büyük ölçekli hidroelektrik santrallerinin yapım aşamalarında bir çok doğal bileşen ve biyolojik çeşitlilik zarar görmektedir. Ayrıca toprak erozyonu, serbest akarsuların kesilmesi ve yerleşim yakınına kurulan tesislerin insan göçüne sebep olması gibi önemli ekolojik sorunları bünyesinde barındırmaktadır (Önal ve Yarbay 2010).

1.1.2 Jeotermal enerji

Jeotermal enerji, dünyanın iç kısmında ısı olarak bulunan enerjidir. Bu ısının kaynağı, gezegenimizin iç yapısı ve orada meydana gelen fiziksel süreçlerle bağlantılıdır. Bu kaynak, gezegenimizin daha derin kısımlarında ve yer kabuğunda eşit olmayan bir biçimde dağılmıştır. Jeotermal kaynaklar çoğu zaman endüstriyel olarak faydalanamayacak kadar derin noktalarda bulunmaktadır (Barbier 2002).

Jeotermal enerji hakkında pek bilinmeyen bir gerçek ise, bu ısı enerjisinin dünyanın iç kısmından dünya yüzeyine doğru yaptığı harekettir. Jeotermal enerjinin varlığı, sıcaklığın derinlere doğru 30°C/km şeklinde artmasıyla kanıtlanmaktadır. Doğal buhar, elektrik üretmek, alan ısıtmak ve endüstriyel işlemlerde jeotermal enerji kaynağı olarak yıllardır kullanılmaktadır (Barbier 2002).

1.1.3 Rüzgar enerjisi

Dünyanın en hızlı büyüyen enerji kaynağı olan rüzgar enerjisi, yüzyıllardır Avrupa’da, daha yakın zamanda Amerika Birleşik Devletleri ve diğer ülkelerde kullanılmakta olan temiz ve yenilenebilir bir enerji kaynağıdır. Hem büyük hem de küçük rüzgar türbinleri, kamu hizmetleri, evlerin enerji ihtiyacı ve uzak yerleşim bölgeleri için enerji üretmektedir. Rüzgar enerjisine yeni bir yaklaşım olarak, tüm canlılar için olduğu kadar insan için de daha güvenli müferreh bir geleceğe ve daha yaşanabilir bir dünyaya giden sürdürülebilir bir yol sunmaktadır. Yenilenebilir enerji kaynaklarına ulaşım tüm insanlık için doğuştan gelen bir hak olmakla birlikte rüzgar enerjisi, bu insani hakka ulaşım için dünyanın her yerinde doğal olarak bulunmasıyla şüphesiz ki bu sistemin vazgeçilmez bir parçasıdır. Rüzgar enerjisinin ve diğer yenilenebilir kaynaklarının artan kullanımı ekonomik büyümeyi teşvik ederek, ulusal güvenlik ve enerji güvenliği konularına fayda sağlayacak, tüketiciyi küresel yakıt piyasalarında oluşacak muhtemel belirsizliklerden koruyacak ve sera etkisiyle gezegeni ısıtan kirletici etmenleri önemli ölçüde azaltacaktır (Saidur vd. 2010).

Rüzgar enerjisi genel olarak, diğer yenilenebilir enerji kaynaklarına göre çevre dostu kabul ediliyor olmasına rağmen yine de insan ve doğa üzerine bazı zararlı etkileri vardır. Günümüzde göz ardı edilebiliyor olmasına rağmen, ileriye dönük uzun vadeli süreçlerde, yüksek rotor kanatlarının ürettiği gürültü kirliliği, görsel kirlilik ve yüksek irtifadaki rotor kanatlarının kuşlar ve yarasaların ölümüne sebep olması bu konuda ki bazı endişelerin olduğunu göstermektedir. Ayrıca rüzgar türbinleri, yakınında yaşayan veya çalışan insanlar için, düşük yaşam kalitesi, stres, işitme ve uyku bozukluğu gibi zorluklar oluşturabilmektedir (Nazir vd. 2019).

1.1.4 Güneş enerjisi

Güneş enerjisi ısı ve ışık gibi çeşitli şekillerle dünyaya ulaşır. Bu enerjinin güneşten dünyaya olan yolculuğu sırasında büyük bir kısmı saçılma, yansıma ve bulutlar tarafından emilme sebebiyle kaybolur. Çalışmalar, güneş enerjisinin doğada bol olması ve ücretsiz olarak temin edilebilen bir enerji kaynağı olması sebebiyle, eğer verimli bir şekilde kullanılırsa küresel enerji ihtiyacını karşılayabileceğini ortaya koymuştur. Ek

olarak, güneş enerjisinin tüketilebilir olmaması ve diğer enerji kaynaklarına kıyasla günden güne artan çıktı verimliliği tüm dünyaya umut veren bir kaynak olarak görülmesini sağlamıştır. Güneşten gelen radyasyonun çoğunun kullanılmadığı ve temelde boşa harcandığı gerçeği insanlık için enerji konusunda unutulmaması gereken en önemli noktadır. Güneş enerjisinin kullanımı, canlı organizmaların varlığını devam ettirmesi için gereken doğal denge üzerinde olumsuz bir etkiye sahip değildir. Ayrıca güneş enerjisi sistemlerinin kolay, ekonomik ve uygulanabilir olması, yerleşime uzak bölgeler, endüstriyel işletmeler ve evler için etkin kullanım imkanı sunmaktadır (Tsoutsos vd. 2005).

Güneşten gelen ışığı günümüzde en etkin biçimde kullanan enerji üretim sistemleri fotovoltaik sistemlerdir. Fotovoltaik sistemlerde yarı iletken olarak, monokristal silisyum, polikristal silisyum, mikrokristal silisyum, bakır indiyum diselenid ve kadmiyum tellür yaygın olarak kullanılmaktadır. Fotovoltaik sistemler güç üretmek için hücreler ve modüller olarak birçok bileşenden oluşur (Tsoutsos vd. 2005).

Güneş enerjisi sistemlerin çevreye verdiği muhtemel zararlar ile ilgili çalışmalar literatürde bulunmakla birlikte, çalışmaların ortak paydası yenilenebilir enerji kaynakları içerisinde çevreye en az zararlı enerji kaynağının güneş enerjisi yöntemi olduğudur. Muhtemel zararları arasında arazi kullanımı ve tarım arazilerinin azaltılması, estetik kaygıları, toksik ve yanıcı malzemelerin doğaya karışması gibi durumlar bulunmaktadır (Tsoutsos vd. 2005). Bu bahsedilen faktörlerin çözümleri açık olup uygulanabilirlik oranı çok yüksektir.

1.1.5 Biyokütle enerjisi

Biyokütleden enerji üretme, insanlığın evriminde kilit bir rol oynamıştır. Yakın zamana kadar insanlık tarafından faydaları dolayısıyla kullanılan biyokütle enerjisi, halen dünya nüfusunun yarısından fazlasının evsel ihtiyaçlarında kullandığı ana enerji kaynağıdır. Biyokütleden en basit yararlanma modelleri, yemek pişirmek, su ısıtmak veya evimizdeki havayı ısıtmak gibi basit süreçlerdir. Bu enerjiyi çıkarmak ve onu verimli bir şekilde faydalı güce dönüştürmek için daha karmaşık teknolojiler mevcuttur. 1800'lerin ortalarında özellikle odun biyokütlesi, Amerika Birleşik Devletleri'nin yakıt ihtiyacının

%90'ından fazlasını karşılıyordu. Ardından fosil yakıt kullanımının kolaylaşması sonucunda biyokütleden enerji üretme süreci daha az tercih edilir hale geldi. Fosil yakıtların mevcut ve muhtemel zararları biyokütle enerjisinin tekrardan en çok kullanılan yenilenebilir kaynak hale gelmesinde etkili rol oynayacağı öngörülmektedir (Sriram ve Shahidehpour 2005).

Fosil yakıtlardan farklı olarak, biyokütlenin kaynağı, kullanılan miktarın yeniden oluşması için geçen sürenin az olması bakımından yenilenebilir bir kaynak olarak tanımlanmaktadır. Biyokütle kullanımında karbondioksit salınımının olduğu tek yenilenebilir kaynak olarak kabul edilmektedir. Ancak bu salınım, biyokütlenin fotosentez sırasında enerjiyi depolamak için atmosferdeki serbest karbondioksiti kullanmasıyla dengelenir. Biyokütle kaynağı sürdürülebilir bir şekilde kullanılıyorsa, biyokütle üretim döngüsünün zaman çerçevesi boyunca net karbon emisyonu sıfır olacaktır (Sriram ve Shahidehpour 2005).

Biyokütlenin yenilenebilir bir enerji kaynağı olarak kullanımının avantajları aşağıdaki gibi ifade edilebilir:

- i. Biyokütle enerjisi bol, güvenli, çevre dostu ve yenilenebilir bir enerji kaynağıdır.
- ii. Biyokütle, yakıt olarak tüketildiğinde açığa çıkardığı karbon miktarıyla büyümede kullanılan karbon miktarı eşitlendiği için atmosfere karbondioksit eklemez.
- iii. Biyokütlenin en büyük avantajlarından biri, mevcutta elektrik üretimi için kullanılan termik santrallerde bulunan ekipmanların kullanabilmesidir.
- iv. Biyokütle enerjisi, asit yağmuru, maden tahribatı, açık ocaklar, petrol sızıntıları, radyoaktif atık bertarafı veya nehirlerin barajlanması gibi çevresel etkilerle ilişkili değildir.
- x. Biyokütleden üretilen alkoller ve diğer yakıtlar verimli, uygulanabilir ve büyük ölçüde temiz yakıtlardır.
- vi. Biyokütle kolayca temin edilebilir ve dünyanın her yerinde göreceli olarak kolayca yetiştirilebilir.

Biyokütlenin yenilenebilir bir enerji kaynağı olarak kullanımının dezavantajları aşağıdaki gibi ifade edilebilir:

- i. Biyokütle, hem biyokütle üretimi hem de alkollere dönüştürülmesi bakımından halen pahalı bir enerji kaynağıdır, çünkü büyük ölçek çalışmalar henüz yeni pratik hale gelmektedir.
- ii. Bitki kütlesini büyütmek için çok fazla enerji kullanılması gerektiğinden, küçük ölçek uygulamalarda enerji kayıpları muhtemeldir. Ayrıca biyokütlenin ham halde depolanması belirli zorlukları beraberinde getirir.
- iii. Biyokütlenin doğrudan yakılarak kullanılması iklim değişikliğine katkıda bulunan karbondioksit salınımına sebep olur. Ayrıca doğrudan yakmada diğer hava kirletici maddelerde oluşabilmektedir.
- iv. Biyokütlenin doğadan aşırı sömürüsü, toprakları ağaçsızlaştırır ve erozyona sebep olur.
- x. Bitki ve hayvan atıkları yakıt olarak kullanıldığında toprağa gübre olarak eklenemez ve gübresiz toprakların verimsiz sonuçları olur.
- vi. Biyokütle, benzer hacimdeki fosil yakıtlardan daha az enerjetik değere sahiptir (Sriram ve Shahidehpour 2005).

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 Biyokütle

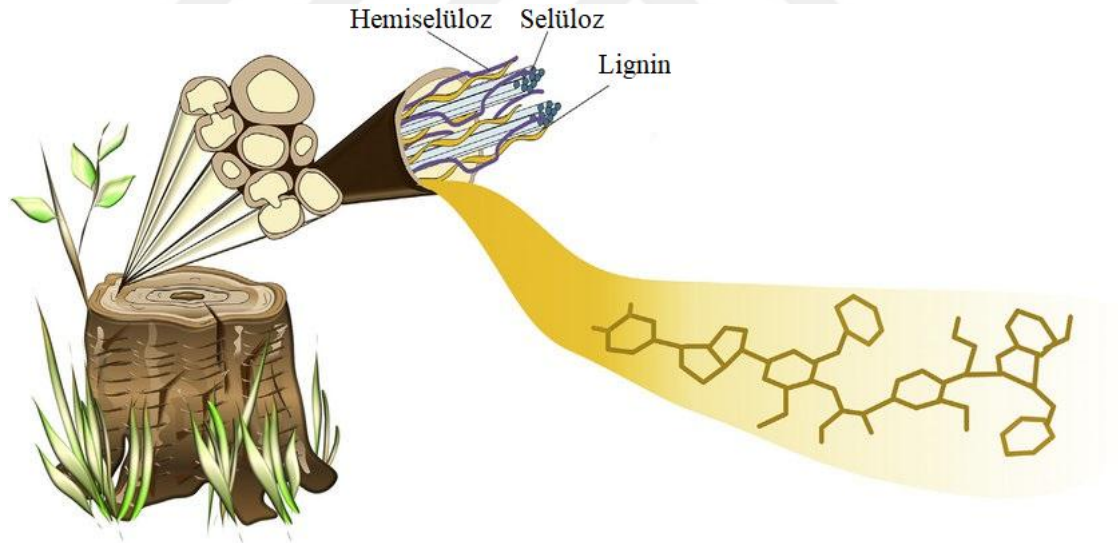
Biyokütle, karbon, hidrojen ve oksijenden oluşan, dünyada yaşamış algler, ağaçlar, mahsuller dahil her canlının kütlesi veya atıklarını kapsayan bir terimdir. Moleküler bağlarında güneş enerjisi depolamış organik maddelerdir.

Biyokütle, eski çağlardan bu yana insanlık için önemli bir enerji kaynağı olmuştur. Halen dünyanın enerji ihtiyacının %10-14'üne karşılık gelmektedir. Bununla birlikte, 2050 yılına kadar, dünya çapında petrol rezervlerinin tükeneyeceği ve küresel enerji talebinin neredeyse yarısını biyokütlenin karşılayacağı bazı projeksiyonlarda gösterilmektedir (McKendry 2002). Biyokütleler genellikle elektrik, termal enerji, yakıt ve kimyasal üretiminde kaynak hammadde olarak kullanılırlar. Az gelişmiş ülkelerde biyokütlenin kullanım alanları geniş olsa da geleneksel yöntemlerle doğrudan yakarak verimsiz bir şekilde kullanımı yaygındır. Biyokütlenin enerji kaynağı olarak kullanıldığı durumlarda incelenmesi gereken parametreler: nem içeriği, enerjetik değeri, sabit karbon miktarı, uçucu madde içeriği, kül içeriği, alkali metal içeriği ve selüloz lignin oranı olarak tanımlanır (Tekin vd. 2014).

Biyokütle, organik maddeler ile az miktarda inorganik maddelerin heterojen karışımından oluşmaktadır. Selüloz, hemiselüloz, lignin ve ekstraktifler şeklinde oluşan biyokütleye lignoselülozik biyokütle denir (Vassilev vd. 2013). Biyokütledeki her bileşiğin miktarı, biyokütle tipine, doku tipine, ve bitkinin büyüme koşulları ile ilişkilidir. Biyokütle, fosil yakıtlara kıyasla yüksek oksijen içeriğine sahiptir. Tipik bir biyokütle tam kurutulmuş haliyle kül oranına bağlı olarak %30-40 oksijen, % 30-40 karbon ve %5-6 hidrojen şeklindedir. Azot, kükürt ve klor ortalama bir biyokütlenin %1'ine karşılık gelmektedir (Jenkins vd. 2019). Biyokütlenin karbonhidrat kısmı selüloz ve hemiselülozdan oluşur. Karbonhidrat olmayan kısmı ise ligninden oluşmaktadır (Tekin ve Karagöz 2013). Selüloz ve hemiselüloz bitkiye yapısal mukavemet sağlarken, lignin bu yapının kimyasal stabilitesine katkı sağlar (Basu 2010).

2.2 Lignoselülozik Biyokütle

Lignoselülozik biyokütle bir bitki veya ağaç gövdesinin sert kısmı olarak bilinir. Lignoselülozik biyokütlenin dünyada en çok bulunan biyokütle türü olmasının yanı sıra oldukça ucuz olmasına rağmen, spesifik ayırma şekilleri ve verimli işleme yöntemleri olmadan yüksek verimlilikle kullanılması zordur. Biyokütle fraksiyonları içerisinde ligninin işlenmesi en maliyetli proseslerden birisidir. Örneğin selülozik etanolün maliyeti, mısırdan üretilen etanolünün maliyetinden yaklaşık iki kat daha yüksektir. Lignoselülozik biyokütle içeriği genellikle hemiselüloz, selüloz ve lignin moleküllerinden oluşur. Şekil 2.1’de görüldüğü gibi temsil edilebilmektedir (Alonso vd. 2010). Bu maddelerin biyokütle içerisinde yoğunluğu kaynağına göre farklılık gösterirken, literatürde bulunan oranlar şöyledir: Hemiselüloz %25-35, selüloz %40-50 ve lignin %15-40 şeklindedir (Vanholme vd. 2010).

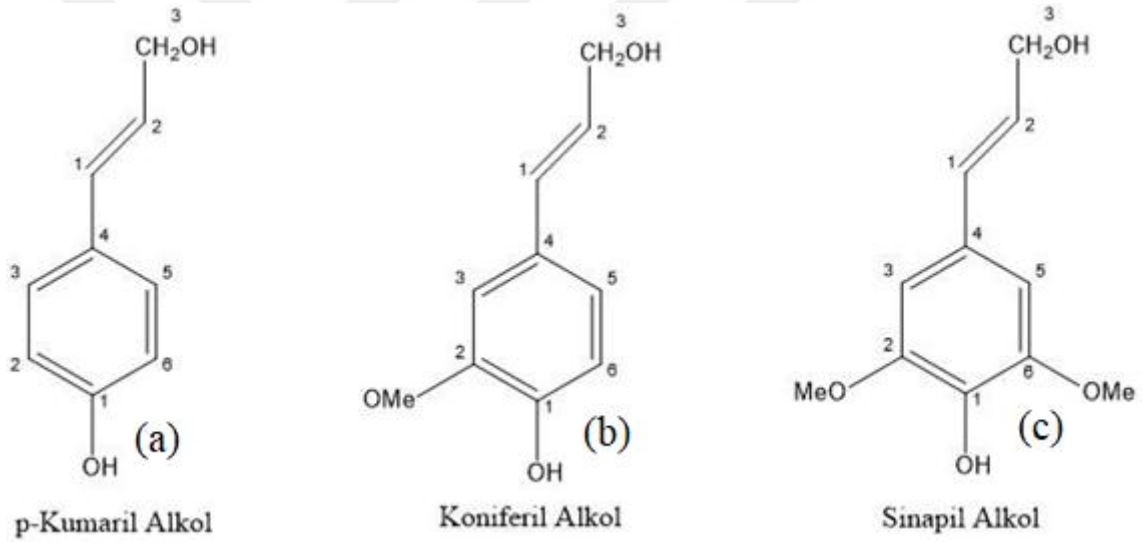


Şekil 2.1 Biyokütle içerisindeki lignin, selüloz ve hemiselüloz temsili gösterimi (Becker ve Wittmann 2019)

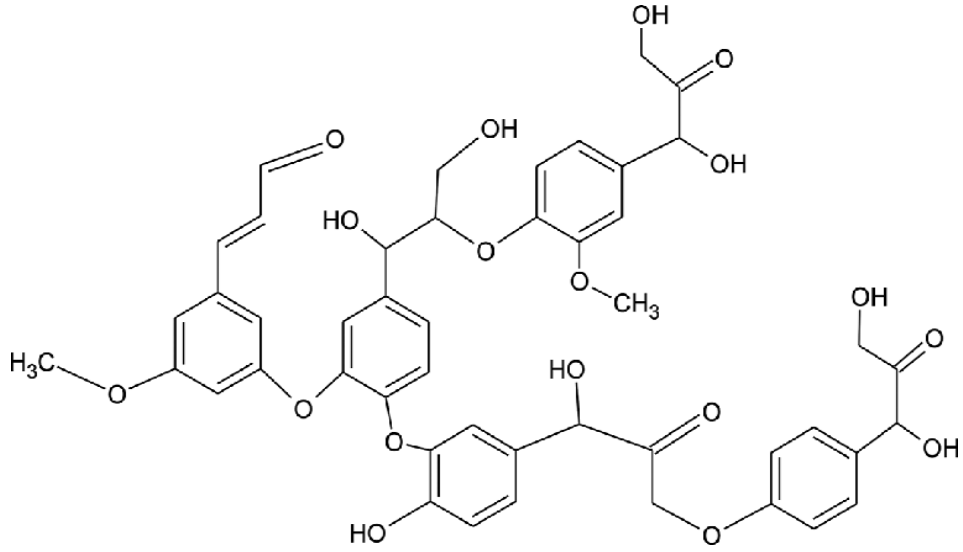
2.2.1 Lignin

Lignin, bitkilerin dik büyümesi için gerekli yapısal desteği sağlaması amacıyla karasal yaşama geçişle birlikte evrimleştiği yaygın olarak kabul edilir. Ligninin ana yapı taşları Şekil 2.2’de gösterildiği gibi, p-kumaril alkol, koniferil alkol ve sinapil alkoldür.

Lignin, düzenli bir tekrar yapısı olmayan üç kurucu monomerden (p-hidroksi fenil, guasil ve şiringil) oluşur. Lignin 4-hidroksifenil propan oidlerin oksidatif kombinatoryal eşleşmesinden oluşan büyük bir aromatik polimer grubu için genel terim olarak kullanılır. Bu polimerler, bitkilerin ikincil olarak kalınlaşmış hücrelerin duvarlarında birikerek bu hücreleri sert ve geçirimsiz hale getirir. (Vanholme vd. 2010) Lignin yapısı biyokütlenin kaynağına göre değişiklik gösterir ve biyokütle içerisinde yapısı farklı kaynaklara değişiklik gösterir. (Rinaldi ve Schüth 2009) Lignin biyokütleden uzaklaştırılması veya modifikasyonu biyokütlenin etkin bir şekilde dönüştürülmesi için hayati bir durumdur. Biyokütle dönüşüm süreçlerinde ligninin engel teşkil eden yapısı kimyasal ve mekanik direnci olarak tanımlanabilir (Yoo vd. 2020). Şekil 2.3’de lignin yapısı gösterilmektedir.



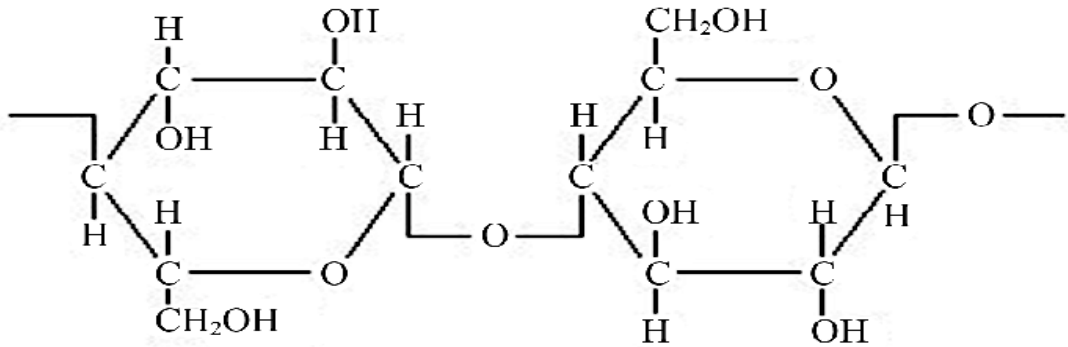
Şekil 2.2 Ligninin yapı taşları olan (a) p-Kumaril Alkol, (b) Koniferil Alkol ve (c) Sinapil Alkolün molekül formülleri



Şekil 2.3 Lignin yapısının molekül formülü

2.2.2 Selüloz

Selüloz, 12.000 glukoz zincirinden oluşan ve oldukça kararlı bir polimerdir. Biyokütlenin %40-50'si moleküller arası hidrojen bağları ile bağlı selüloz moleküllerinden oluşur. Moleküller arası hidrojen bağları oluşturma konusunda yüksek eğilime sahiptirler. Hidrojen bağı yapma eğilimi selülozun sertliğini artırır ve çözünürlüğünü büyük oranda düşürür. Selüloz organik çözücülere dahi direnç gösterirler. Selüloz molekülleri doğal olarak mikrofibriller halinde bir araya toplanmış şekilde kristal amorf formundadırlar. Selülozun kimyasal formülü şekil 2.4'te verilmiştir (Anwar vd. 2014).

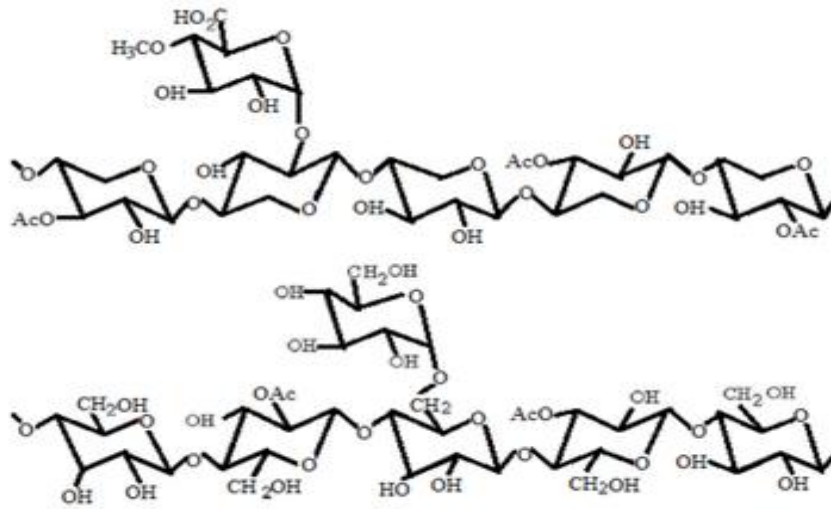


Şekil 2.4 Selülozun kimyasal formülü

2.2.3 Hemiselüloz

Hemiselüloz, esas olarak glukuronoksilan, glukomannan ve eser miktarda polisakkaritlerden oluşan, biyokütle içerisinde en bol bulunan ikinci polimerdir. Otlar ve samanlar arabinan içerirken, sert ağaç ve yumuşak ağaçlar galaktan ve ksilan hemiselüloz bileşenlerini içermektedir.

Hemiselüloz makro molekülleri sıklıkla tekrarlanan pentoz ve heksoz polimerleridir. Biyokütle içerisinde hemiselüloz, biyokütlenin kaynağına göre %25-35 şeklinde bulunmaktadır. Hemiselüloz olarak nitelendirilen moleküller şekil 2.5’de verilmiştir (Anwar vd. 2014).



Şekil 2.5 Hemiselülozun kimyasal yapısı

2.3 Karbonhidrat Tabanlı Biyokütle

Lignoselülozik biyokütle yukarıda bahsedildiği gibi ağaç ve bitkilerin gövde yapıları iken karbonhidrat tabanlı biyokütle bitkilerin meyve kısmını temsil etmektedir. Bitkilerin karbonhidrat yapıları insanlar tarafından besin olarak kullanılmakla birlikte enerji ve kimyasal madde üretiminde sıkça kullanılmaktadır.

2.4 Biyokütle Dönüşüm Yöntemleri

Biyokütle dönüşüm yöntemleri biyolojik ve termokimyasal süreçten oluşur. Biyokütlenin termokimyasal dönüşümü kapsamında ele alınacak dört ana başlık bulunmaktadır. Bunlar:

- i. gazlaştırma
 - ii. sıvılaştırma
 - iii. karbonizasyon
 - iv. yanma
- işlemleridir.

Gazlaştırma işleminde biyokütle, karbonmonoksit, karbondioksit, hidrojen, metan ve diğer hidrokarbonlardan oluşan bir yanıcı gaz ürününe dönüşür. Sıvılaştırma işlemi, gazlaştırma, karbonizasyon, piroliz, veya hidrotermal işlemler ile gerçekleştirilebilir. Elde edilen bu sıvı biyo yağ olarak adlandırılır. Karbonizasyon işlemi kömürleşme olarak bilinir ve ısı işlem yoluyla biyokütlenin karbonca zengin ürünlere dönüşmesini sağlayan yöntemdir. Yanma işleminde biyokütle, amacına uygun bir biçimde yakılarak enerji dönüşümü sağlanır. Proses çeşitleri ve koşulları sıvı, katı ve gaz verimi dikkate alınarak seçilir (Tekin ve Karagöz 2013).

2.5 Biyo Yağ

Biyo yağlar çok sayıda oksijenli bileşiği içeren çok bileşenli bir karışımdır (Lai vd. 2016). Biyo yağlar genellikle koyu kahverengi, belirgin bir kokuya sahip serbest akışkan sıvılardır. Biyo yağların, sıvı yakıt olarak kolayca depolanabilir ve taşınabilir olması kullanım alanlarını genişletmektedir. Biyo yağlar elektrik üretimi için kazanlarda, fırınlarda, motorlar ve türbinler olmak üzere birçok uygulamada akaryakıt ve dizelin yerini alabilir. Bu kullanımlarına alternatif olarak petrol, yapıştırıcılar, fenol-formaldehit tipi reçinelerin üretimi için hammadde yerine geçebilir. Biyo yağlar, esas olarak asitler, alkoller, aldehytler, esterler, ketonlar, fenoller ve lignin türevli oligomerler dahil olmak üzere yüzlerce organik bileşiğin karmaşık bir karışımdır. Bu bileşiklerin bazıları doğrudan biyo yağın istenmeyen özellikleri ile ilgilidir. Biyo yağları oluşturan

farklı kimyasalları elde etmek, daha fazla işlem den ve ayırmadan sonra ancak mümkün olabilir. Petrol yağlarına kıyaslandığında biyo yağların yakıt uygulamaları için bazı istenmeyen özellikleri bulunmaktadır. Bunlar:

- Yüksek su içeriği
- Yüksek viskozite
- Yüksek kül içeriği
- Yüksek oksijen içeriği (düşük ısı değeri)
- Yüksek aşındırıcılık (Asitlik)

Bu istenmeyen özellikler biyo yağın şimdiye kadar olan kullanımını sınırlandırmış ve işleme koşullarında hammaddedeki farklılıklar, biyo yağların ürün verimini ve ürün bileşiminde yüksek farklılıklara sebep olmuştur. Son zamanlarda hızlı piroliz yağlarının yakıt özelliğinin detaylı olarak ele alındığı bir çalışmada, Xiu ve Shahbazi tarafından biyo yağların istenmeyen özellikleri olan, yüksek viskoziteleri, yüksek su ve kül içerikleri, düşük ısı değeri, kararsızlıkları ve yüksek aşındırıcılıkları nedeniyle iyileştirilme işlemleri uygulanmadan yakıt olarak kullanılamayacağını literatüre eklenmiştir (Xiu ve Shahbazi 2012).

2.6 Biyo Yağ İyileştirme Yöntemleri

Biyo yağların fiziksel ve kimyasal özelliklerine ilişkin verilen bilgiler ışığında biyo yağların yakıt kalitesinin petrol ve ürünleri ile kıyaslandığında düşük olduğu açıktır. Biyo yağın yakıt olarak kullanımını engelleyen yapısal özelliklerinin iyileştirilmesi için çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Biyo yağın yakıt olarak kullanılabilmesi için fiziksel ve kimyasal süreçleri kapsayan bu yöntemler alt başlıklarda detaylı olarak açıklanmıştır.

2.6.1 Hidrotermal işlem

Yakıt ürünlerinin hidrojen içeriği ne kadar yüksekse, yanma kalitesinin o kadar yüksek olacağı literatürde genel olarak kabul edilmiştir. Bu kanaat petrol rafinerisi gibi yakıt ve petrol ürünlerinin üretimi esnasında hidrojenasyon adı verilen hidrojen ekleme

teknolojisinin gelişmesine sebep olmuştur. Günümüzde petrol ve petrol ürünlerinin dönüştürülmesi için en yaygın kullanılan hidrojenasyon işlemi hidrotermal işlemdir. Hidrotermal işlem, kaynama aralığında herhangi bir değişiklik olmaksızın ürün kalitesini artırmak amacıyla kullanılan tahribatsız ve basit hidrojenasyon işlemidir. Olefinleri doyurmak veya aromatik bileşikleri nafrenlere dönüştürmek için hidrotermal işlem gerçekleştirilir. Hidrotermal işlem geleneksel petrol rafinerilerinin en yaygın süreci haline gelmiştir. Biyo yağlardaki oksijen hidrotermal işlem ile uzaklaştırılabilir. Hidrotermal işlem için yaygın olarak kullanılan katalizörler Co/Mo/ Al₂O₃, Ni/Mo/Al₂O₃'dir (Nava vd. 2009).

Hidrotermal işlem başlığı altında temel reaksiyonlar:

- Hidrodessülfürizasyon (HDS)
- Hidrodennitrojenasyon (HDN)
- Hidrodessoksijenasyon (HDO)
- Hidrodessaromatizasyon (HDA)

biçimindedir (Patel ve Kumar 2016).

Hidrotermal işlem hafif koşullar gerektirirken, biyo yağ verimi genel olarak düşüktür. Bu işlemde ayrıca büyük miktarda kömür, kok ve katran üretilmekte ve bu durum katalizörlerin tekrar kullanılabilirlik değerlerinin düşmesine ve reaktörlerin tıkanmasına sebep olabilmektedir (Nava vd. 2009).

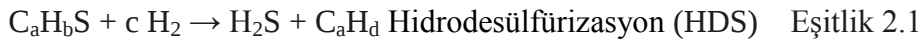
2.6.1.1 Hidrodessülfürizasyon

Biyo yağın hidrotermal işleminde ana amaç, biyo yağ içeriğinin kaynama noktası dağılımında önemli değişiklikler olmaksızın biyo yağdan kükürt bileşiklerini uzaklaştırmak olduğunda uygulanacak olan proses hidrodessülfürizasyondur (HDS) (Wildschut vd. 2009).

HDS katalizörleri, petrol arıtma ve kimya endüstrisinde benzin, dizel, gazyağı havacılık yakıtları gibi kükürt içermeyen diğer petrol ürünlerinin üretimi için yaygın biçimde kullanılmaktadır. Genel olarak Al gibi destek malzeme üzerine SiO₂, Mo, Co, W ve Ni

aktif bileşenler kullanılmaktadır (Wang vd. 2021).

Hidrosülfürizasyon araştırmaları büyük ilgi görmektedir, Biyo yağ içerisinde tiyoller, sülfürler, disüfitler ve tiyofen molekülleri yaygın biçimde bulunmaktadır ve çevre için olumsuz yönleri bulunmaktadır. Ayrıca kükürtlü bileşikler hidrotermal katalizörlerinin tekrar kullanılabilirlik değerlerini en çok düşüren bileşiklerdir (Bianchini vd. 2001). Hidrosülfürizasyon işleminin reaksiyon denklemi eşitlik 2.1’de verilmiştir.



2.6.1.2 Hidrodenitrojenasyon

Biyo yağın hidrotermal işlemlerinde azotlu bileşiklerin biyo yağ içerisinde uzaklaştırmak için kullanılan süreç hidrodenitrojenasyon (HDN) olarak adlandırılır. Azotlu bileşiklerin amonyak ve hidrokarbonlara dönüşümü diğer hidrotermal işlemlerle kıyaslandığında en çok hidrojen tüketen reaksiyon olduğu görülmektedir. Bu nedenle bulunan her verimli bulgu, teknolojik ve çevresel gelişmeye sebep olmaktadır. Çevresel açıdan bakıldığında, azot oksitler ve kükürt oksitler asit yağmuru olarak bilinen çevre felaketine neredeyse eşit derecede sebep olmaktadır. Ayrıca azot oksitler, sera etkisini artıran ve akciğer dokusuna zarar veren, akciğer fonksiyonunu azaltan kimyasal gazların üretiminde ve ozonun parçalanmasında etkin rol oynamaktadır (Bianchini vd. 2001).

HDN reaksiyonları genellikle yüksek sıcaklıklarda (350- 500 °C) ve yaklaşık 200 bar hidrojen basınçlarında gerçekleştirilir. Heterojen katalizörlerle gerçekleştirilen süreçte alumina destek yanına Mo ve W atomları temel bileşenlerdir. Promotör olarak adlandırılan katalitik aktiviteyi artıran metaller Co, Ni, Ru, Ir ve Pt gibi soy ve geçiş metalleri kullanılır (Bianchini vd. 2001). Hidrodenitrojenasyon işleminin reaksiyon denklemi eşitlik 2.2’de verilmiştir.



2.6.1.3 Hidrodeoksijenasyon

Hidrodeoksijenasyon (HDO), hidrojenin bir moleküldeki karbon-karbon veya karbon-heteroatom bağlarını parçalamak için kullanıldığı alumina ve zeolit gibi malzemelerin üzerine tutturulmuş nikel molibden gibi soy ve soy olmayan metaller ile genellikle su biçimindeki oksijenli bileşiklerin çıkarılması işlemidir. Katalitik hidrodeoksijenasyon reaksiyonu sırasında kükürt, nitrojen, oksijen ve metallerin aynı anda uzaklaştırılması mümkündür. Reaktörün doğası, katalizör ve proses parametreleri gibi etmenler, bu prosesin kapsamında etkili rol oynar (Arun vd. 2015). Hidrodeoksijenasyon işleminin reaksiyon denklemi eşitlik 2.3'te verilmiştir.



Biyo yağın yakıt özelliklerinin geliştirilmesi için kullanılan iyileştirme yöntemlerindeki eksikliklere alternatif olarak bulunan hidrodeoksijenasyon (HDO) yöntemi genel olarak buhar reform işleminin sonunda hidrojen oluşumuna yol açarken, zeolit kraking ve oksijenin uzaklaştırıldığı petrolün sıvı katalitik krakingine bezner bir teknolojidir. Bununla birlikte zeolit kraking yöntemlerindeki gibi ortamda bulunan CO'nun ortadan kaldırılamaması gibi yada kraking yöntemlerindeki zincir kısaltacak ve katalizör devre dışı bırakacak aşırı kok oluşumu gibi zorluklara alternatif olarak görülür. Bu sebeplerle oksijenin su şeklinde uzaklaştırılması gibi benzersiz özellikleri ile katalitik hidrodeoksijenasyon (HDO) prosesi tercih edilen bir yükseltgenme teknolojisidir. HDO prosesinde biyo yağ içerisindeki H/C oranı artar ve O/C oranında düşüş gözlenir, ayrıca bir çok çalışmayla gösterilmiştir ki bu elementel oranların değişimi ile nihai üründe daha yüksek ısıtma değerleri ve biyo yağın kimyasal bileşenlerinin stabilitesinde artış yaşanmaktadır. Zeolit kraking gibi dönüşüm prosesleri ile kıyaslandığında daha yüksek ürün seçiciliği varılan sonuçlar arasındadır (Arun vd. 2015).

HDO reaksiyonlarında, verimliliğin yükseltilmesi için doğru katalizör seçimi çok önemli olup reaksiyon modellerini ve mekanizmasını anlamak için lignin bazlı model bileşikler genellikle katalitik performans testi için seçilir. Çok bileşenli molekküllere sahip lignin türevi biyo yağın yapısal karmaşıklığı sebebiyle model bileşiklerin seçimi önemlidir. HDO reaksiyonu sırasında istenilen ve istenilmeyen ürün yelpazesiyle, ürün

seçiciliğini daha da etkileyen diğer reaksiyon yolakları rneğin; Dekarbonilasyon, hidrojenasyon, kriting ve hidrokrating gibi diğer mekanizmalarda gözlenmektedir (Arun vd. 2015).

2.6.1.4 Hidrodearomatizasyon

Biyoyağın içerisinde aromatik bileşiklerin varlığı dizelde düşük ateşleme kalitesi ve düşük setan sayısı sonucunu doğurur. Jet yakıtlarında duman noktasını iyileştirir fakat partikül ve madde emisyonunda artış ortaya çıkar. Bu partikül ve istenmeyen maddeler ayrıca aromatik emisyonlar çevresel tehtitlerdir ve solunduğunda çeşitli sağlık sorunlarına yol açar. Azalan aromatik içerik miktarı, dizelin setan sayısında artışa neden olur. Örneğin tipik olarak, ağırlıkça %10'luk bir aromatik azalma, setan sayısına 3-3,5 oranında artışı destekler. Endüstride aromatik bileşiklerin benzin veya dizelden uzaklaştırılması için katalitik hidrojenasyon ve seçici ekstraksiyon olmak üzere iki yaklaşım yaygın olarak kullanılmaktadır (Sidhpuria vd. 2009).

2.6.2 Hidrokrating

Hidrokrating işlemi, petrol endüstrisinde hidrotermal işlemden daha az kullanılan bir yöntemdir. Hidrokrating, hidrojenasyonun kriting mekanizmalarına eşlik ettiği bir termal işlemdir. 350° C dereceden daha yüksek sıcaklıklarda ve 100 ila 2000 psi basınç aralığında gerçekleşen bu işlem sonucunda son ürünlerin karakterizasyonu ve yakıt kalitesinde önemli değişiklikler gerçekleşir (Ancheyta ve Speight 2007). Katalitik kriting ve hidrojenasyon işlemlerinin birleşimi gibi davranan hidrokrating işleminde mümkün olan en geniş ürün çeşitliliğine ulaşılır, bunun sebebi reaksiyon çeşitliliğinin artması ile ilişkilidir. Hidrokrating işleminde genel olarak destek malzeme zeolit, metal olarak platin ve tungsten ile kriting işlemi katalizlenir (Nava vd. 2009).

Hidrokrating, büyük miktarda düşük fraksiyon ürünleri elde etmek için etkili bir yoldur, ancak asitlerle başa çıkmak için daha yüksek sıcaklık ve hidrojen basıncı gibi ciddi koşullar gerektirmektedir bu da ekonomik ve kullanılabilirlik açısından verimli değildir (Nava vd. 2009).

2.6.3 Süperkritik Akışkan

Bir akışkan, sıcaklığı ve basıncı kritik noktasının üzerine çıktığında süper kritik olarak kabul edilir. Süperkritik akışkanlar benzersiz taşıma özelliğine sahiptir, gaz gibi katı maddelerden sızabilir ve sıvı gibi çözücü özelliği gösterirler. Süperkritik akışkanlar, sıvı ve gaz fazında çözemedikleri malzemeleri süperkritik halde çözebilir bu durum sıvılaştırma ve gazlaştırma reaksiyonlarının başlamasına sebep olur (Xu ve Etcheverry 2008). Süperkritik akışkanlar petrol verimini ve kalitesini artırmak için kullanılmaktadır. Biyo yağ için daha yüksek kalori değeri ve daha düşük viskozite değerleri için potansiyeli bulunmaktadır. Su hidrotermal işlemde en çok kullanılan süperkritik akışkandır fakat biyokütlenin sıvılaştırılmasında su kullanılamamaktadır. Çünkü biyokütlenin içerisinde suda çözünmeyen yağ ürünlerinin olması ve yüksek viskoziteli biyo yağın oluşması suyun süperkritik akışkan olarak kullanılmamasının en önemli sebepleridir.

Süperkritik akışkan ile yapılan sıvılaştırma için biyo yağ verimi ve kalitesini artırmak için su dışında kullanılan çözücüler; etanol, butanol, aseton, 2-propanol, n-heksanol, 1,4-dioksan ve metanol şeklindedir. Tüm bu çözücüler, biyo yağ verim ve kalitesini önemli ölçüde artırmıştır (Nava vd. 2009).

Süperkritik akışkanlar diğer yöntemlere nispeten daha düşük sıcaklıkta çalışmasına ve proses daha çevre dostu olmasına rağmen, bu organik çözücülerin fiyatları işleğin uygulanabilir olmasını engellemektedir. Son zamanlarda araştırmacılar geleneksel süperkritik akışkanların dışında, biyodizel üretiminin düşük değerli yan ürünü olan gliserolün süperkritik akışkanlara alternatif olarak kullanılabileceğini gösteren çalışmalar yapmışlardır.

2.6.4 Çözücü İlavesi Esterifikasyon

Metanol, etanol ve furfural gibi polar çözücüler, biyo yağların homojenleştirilmesi ve viskozitesinin azalması için uzun yıllardır kullanılmaktadır (Diebold ve Czernik 1997). Bu polar çözücülerin biyo yağa eklenmesi ile viskozitesinin azalması ve ısı değeri artışı görülür. Çözücülerle karıştırılan biyo yağların ısıtma değerindeki artış, çözücünün

çoğu biyo yağdan daha yüksek ısıtma değerine sahip olmasından kaynaklanır. Çözücü ilavesi ile kimyasal yapı bozulmadan yağ fiziksel olarak seyreltilmiş olur ve viskozitesi azalır (Oasmaa ve Czernik 1999).

Literatürde çoğu çalışma viskoziteyi azaltmak ve ısıtma değerini artırmak için piroliz sonrası oluşan biyo yağlara doğrudan çözücü eklenerek yapılmıştır. Son zamanlarda yapılan bazı çalışmalarda biyo yağın alkol veya asetik asit ile ılımlı koşullarda reaktif damıtılmasıyla biyo yağın viskozitesi ve ısıtma değerinin iyileştiği görülmüştür. Bu proses, literatürde katalitik esterleşme veya esterleşme olarak bilinir (Oasmaa vd. 2004, Mahfud vd. 2007, Tang vd. 2008).

2.6.5 Emülsifikasyon

Biyo yağın ulaşımda ve kazanlarda yakıt olarak kullanılmasındaki yöntemlerden birisi diğer yakıtlar ile karışım yapmaktır. Piroliz yağları ile hidrokarbon yakıtlar birbirleri ile tam olarak karışmaz, ancak yüzey aktif maddelerin yardımı ile hidrokarbon yakıtlarla biyo yağlar karıştırılarak, biyo yağın olumsuz özellikleri iyileştirilmiş olur (Chiaramonti vd. 2003).

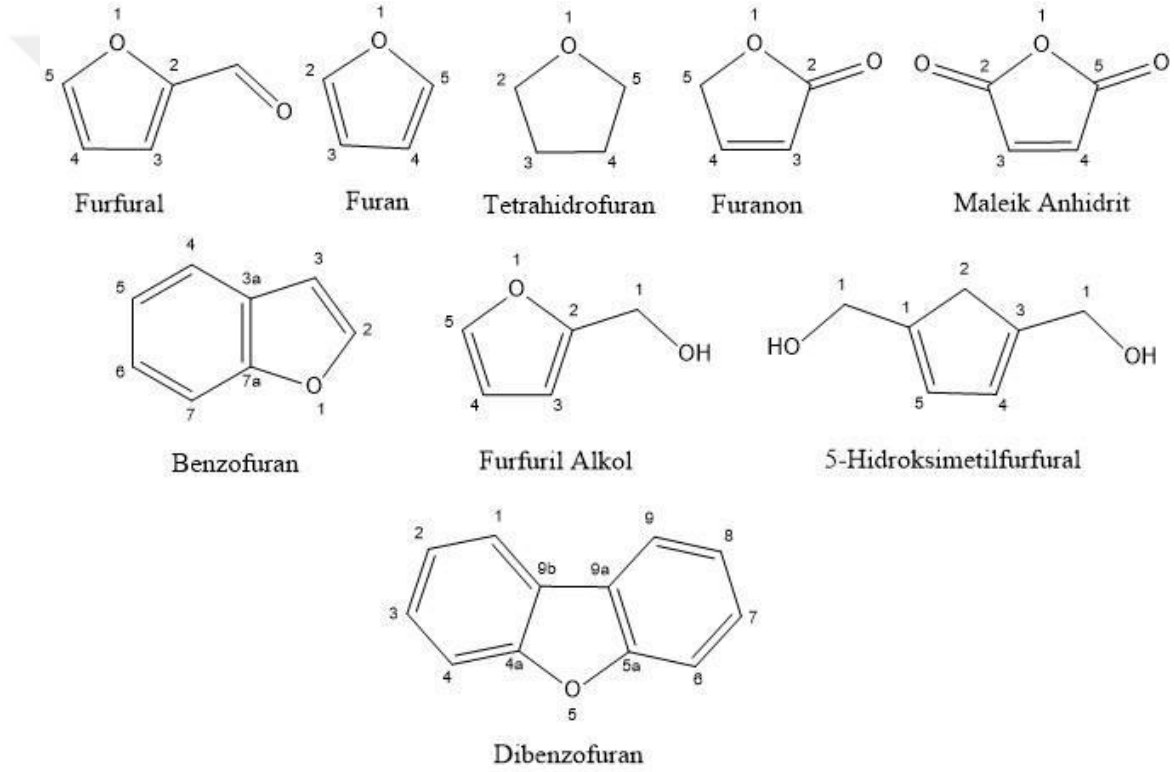
Bazı çalışmalarda dizel ve biyo yağın %5-30 oranında karışımı ile aşındırıcılık özelliği ılımlı ve ısı değeri ham biyo yağa göre daha yüksek bir ürün elde edilmiştir (Ikura vd 1998, Oasmaa ve Czernik 1999).

2.7 Biyo Yağ İçin Model Bileşikler

Biyo yağlardaki oksijenli bileşiklerin nispi bolluğu, biyo yağlar farklı biyokütle kaynaklarından geldiği için değişir. Biyo yağların içerisinde önemli orand, furanlar, eterler, karboksilik asitler, aldehitler, ketonlar, alkoller, esterler ve fenolikler gibi oksijenli bileşiklerin varlığı yaygın görüştür (Lup vd. 2017).

2.7.1 Furanlar

Furanlar, dört karbon atomlu ve en az bir oksijen atomlu beş üyeli aromatik halka içeren heterosiklik organik bileşiklerdir. Furanik bileşikler, selüloz ve hemiselüloz parçalarının dehidrasyon ürünleri olarak biyo yağda yaygın olarak bulunan oksijenli bileşiklerden bazılarıdır. Şekil 2.6’da gösterildiği gibi furan, tetrahidrofuran (THF), furanon, maleik anhidrit, furfural, furfural alkol, 5-hidroksimetilfurfural (HMF), benzofuran ve dibenzofuran olan biyo yağda yaygın olarak bulunan bazı furanik bileşiklerdir (Lup vd. 2017).

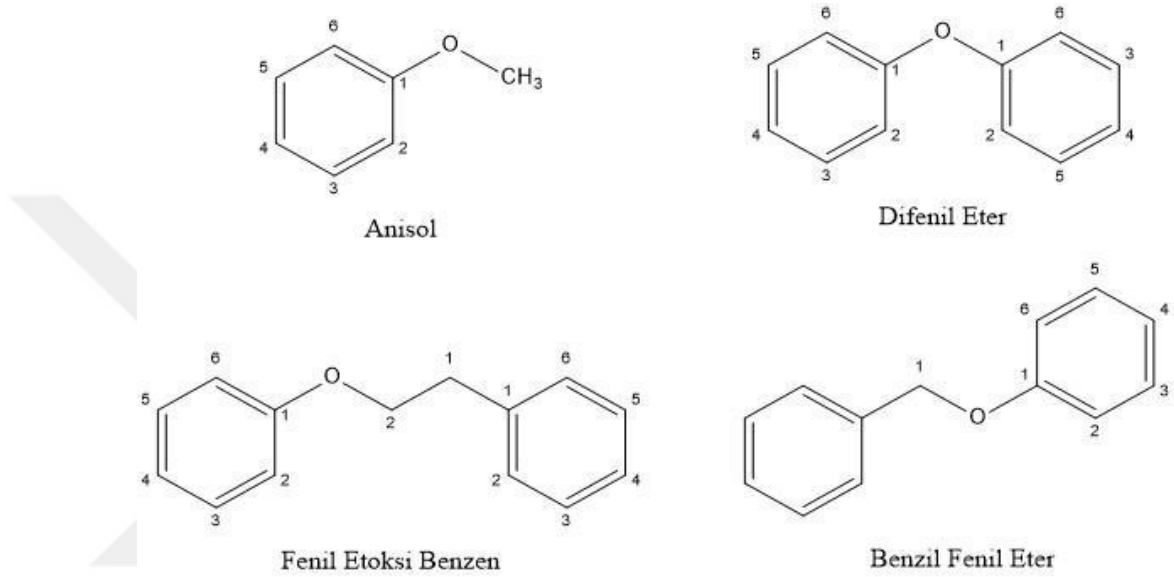


Şekil 2.6 Furfural, furan, tetrahidrofuran (THF), furanon, maleik anhidrit, benzofuran, furfuril alkol, 5-hidroksimetilfurfural (HMF), ve dibenzofuran kimyasal formülleri

2.7.2 Eterler

Eter, her iki tarafta tek başına alkil veya aril gruplarına bağlı bir oksijen atomu içeren kimyasal bir bileşik türüdür. Biyokütlede lignin bazlı bileşiklerin parçalanmasından dolayı oksijenli bileşiklerden birisi olarak biyo yağlarda yaygın olarak kullanılır.

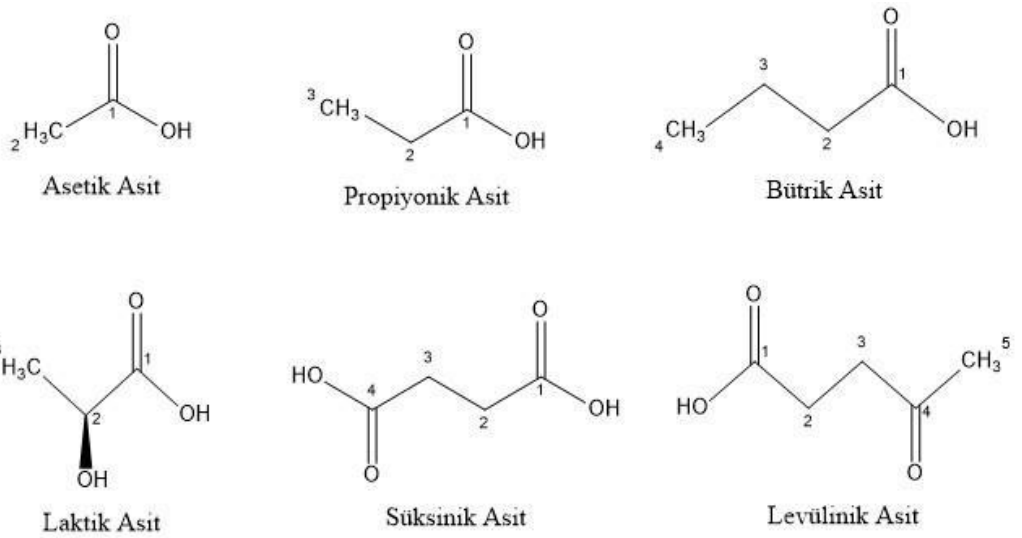
Alifatik eter, oksijen atomunun her iki tarafında alkil gruplarına sahipken, aromatik eter, oksijen atomunun her iki tarafında aril gruplarına sahiptir. Aromatik eterlerin C alifatik – O eter bağına (339 kJ/mol) kıyasla C aromatik – O eter bağının (422 kJ/mol) daha büyük bağ enerjisi nedeniyle, alifatik eterlere göre oksijeni giderilmeleri genellikle daha zordur. Lignoselülozik biyokütleden türetilen biyo yağ numunelerinde bulunan aromatik eter model bileşikler şekil 2.7’de gösterildiği gibidir (Lup vd. 2017).



Şekil 2.7 Anisol, difenil eter, fenil etoksi benzen ve benzil fenil eterin kimyasal formülleri

2.7.3 Karboksilik Asitler

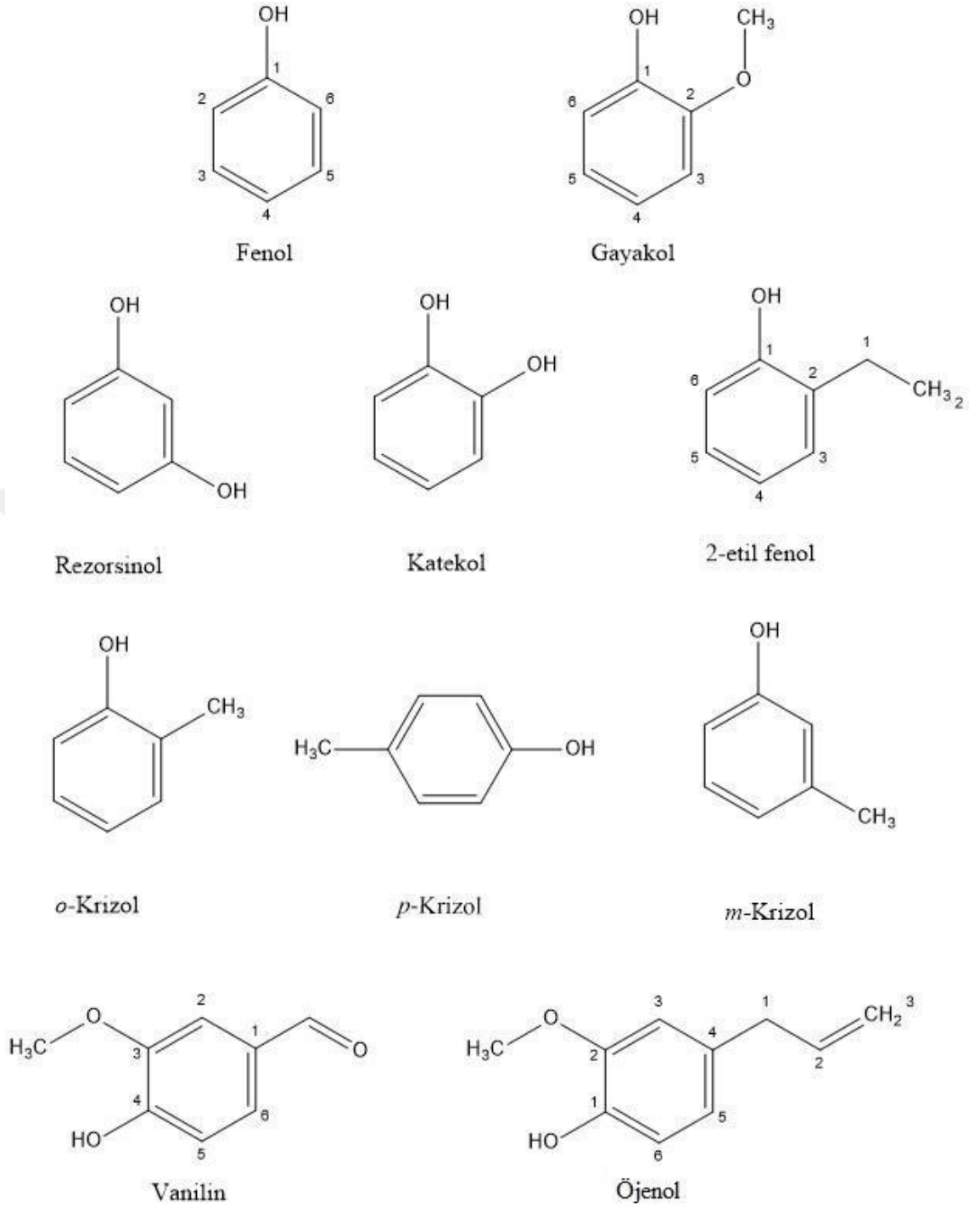
Asetik asit, propiyonik asit, butirik asit, süksinik asit, ve laktik asit gibi kısa zincirli karboksilik asitler, biyo yağ içerisinde bulunabilen iki oksijen atomlu, deoksijenasyon reaksiyonlarına uygun bileşiklerdir. Şekil 2.8’de gösterilen bileşikler biyo yağda bulunan asitlere model olarak literatürde bolca kullanılmaktadır (Lup vd. 2017).



Şekil 2.8 Asetik asit, propiyonik asit, butirik asit, süksinik asit, ve laktik asitin kimyasal formülleri

2.7.4 Fenolik Bileşikler

Fenoller veya fenolik bileşikler, bir benzene halkasına doğrudan bağlı en az bir hidroksil grubu (-OH) içeren bir kimyasal bileşik grubu olarak kategorize edilir. Fenolik bileşikler, biyokütlenin pirolizi sırasında lignin bazlı bileşiklerin parçalanması nedeniyle biyo yağda hacimce %55'e kadar yaygın olarak bulunur. Fenolün biyo yağlar içerisinde asitliğinin artıracağı ve büyük oranda kararsızlığını artıracağı yaygın kabul görmektedir. Şekil 2.9'da gösterildiği gibi Fenol, Kreasol, Etilfenol, katekol, resorsinol, gayakol, vanilin ve öjenol gibi bileşikler biyo yağ içinde kabul görmüş yaygın fenolik bileşiklerdir (Lup vd. 2017).



Şekil 2.9 Fenol, Kreasol, Etilfenol, katekol, resorsinol, gayakol, vanilin ve öjenol gibi bileşiklerin kimyasal formülleri

2.7.4.1 Gayakol

Bu tez çalışmasında biyo yağ model bileşiği olarak Gayakol seçilmiştir. Gayakol yapısında iki farklı C—O bağı barındırması sebebiyle lignin türevi biyo-yagliara iyi bir

model oluşturacağı konusunda literatürde ortak bir görüş bulunmaktadır (Dabros vd. 2018). İki farklı oksijenli grup içermesi, katalizörün atıflığının detaylı olarak incelenmesine imkan sağlamaktadır. Aynı zamanda bu iki farklı oksijenli grup içeriğinin yapıdan ayrılması için daha yüksek basınç ve yüksek sıcaklık gerekmektedir (Bykova vd. 2012). HDO reaksiyonları için biyo yağa model bileşikler incelendiğinde Ketonlar, aldehytler ve organik asitlerin oksijenli gruplarının reaktif işlevselliklerinin ortadan kaldırılması için daha düşük sıcaklıklar gerekirken, gayakol tipi moleküller ve fenolik bileşikler için daha yüksek sıcaklık koşulları gerekmektedir. Ayrıca Gayakol yüksek bir koklaşma eğilimine sahiptir (Zhao vd. 2011). Bu durum katalizörün koklaşmaya karşı performansını test etmeyi kolaylaştıracaktır.

2.8 HDO Katalizörleri

HDO reaksiyonlarında en önemli rol katalizör üzerindedir ve HDO sürecinin geleceği ve beklentisi, büyük ölçüde uygulanan katalizörlerin verimliliği ve etkinliğine bağlıdır. Model bileşiklerin HDO'suna odaklanan ve daha önce bildirilen çalışmalarda yapı aktivite ilişkisine dayanarak, iki işlevli katalizörler HDO prosesinde geniş kabul gören katalizör sistemi olmuştur. Çok bileşenli sisteme sahip katalizörlerin bir parçası aktif metallerden örneğin; Pt, Ru, Ni, Fe, Co, Ir, Re, Pd gibi aktif metaller. İkili sistemin diğer bileşeni olan destek malzemesi ise örneğin: geçiş metal oksitleri, karbon veya mezo gözenekli silika malzemeler yaygın kullanılan malzemeler arasındadır. İki işlevli katalizörler, fenolik bileşiklerin HDO reaksiyonu sırasında aktif metaller ve katalizör destekleri arasında sinerjetik bir rolü üstlenir. Aktif metallerin rolü katalizör üzerinde hidrojen aktivasyonudur ve bu aromatik halka ve doymamış bileşikte hidrojenasyon reaksiyonunu tetikler. Aktif bileşenlerin varlığı katalizörün fiziksel örneğin dokusal özellikleri veya yüzey alanı, gözenek çapı gibi ayrıca kimyasal olarak aktif bölgelerin asitliği bazlığı, redoks özellikleri, katalitik aktiflik ve ürün seçiciliği gibi özelliklerini etkileyebilir. Ek olarak, aktif metalik malzemeler doğrudan hidrojenoliz yoluyla oksijenasyon sürecini başlatabilir. HDO prosesinde katalizör destek malzemelerinin işlevi, aktif metal türlerinin dağılmasına ve stabilize edilmesine yardımcı olan önemli ve vazgeçilmez bileşenlerdir. Ayrıca, katalizör desteklerinden Lewis ve Brønsted asitliklerinin mevcudiyeti, HDO reaksiyonları sırasında C-O bağlarının aktivasyonu için

fonksiyonel asidik bölgeler sağlamaktadır. Asidik destek malzemeler katalizörlerin aktivasyon işlemi sırasında metal-destek etkileşimleri yoluyla aktif fazların elektron yoğunluğunu etkileyebilir. HDO reaksiyonları sırasında, katalizörlerin aktif metalinin aktivitesini, seçiciliğini veya stabilitesini artırmak amacıyla katalizör promotörü kullanılır. Promotör ve aktif metal arasındaki sinerjinin katalizör aktivitesi, ürün seçiciliği ve stabilitesi üzerinde büyük etki gösterdiği deneysel olarak gözlenmiştir. Bu nedenlerle iki işlevlilik veya bimetalik katalizör, ligninden türetilen biyo yağın HDO'sunda mono metalik katalizöre kıyasla daha yüksek etkinlik gösterdiği belirlenmiştir (Ambursa vd. 2021).

2.8.1 Destek malzeme

Destek malzeme seçimi farklı katalizörlerin HDO etkinliğinin belirlenmesi için önemli bir faktördür. En yaygın geleneksel destek $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'tür. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, yüksek stabilite ve orta-hafif asitlik gibi birçok faydalı özelliğe sahiptir. Bununla birlikte özellikle alumina desteğinin kullanımında kok oluşumuna bağlı katalizör deaktivasyonu söz konusudur. HDO reaksiyonlarında SiO_2 , aktif karbon, TiO_2 , ZrO_2 , Nb_2O_5 , zeolitler ve çeşitli metal oksitler destek malzemesi olarak kullanılmıştır. HDO reaksiyonları geleneksel olarak alümina oksitleri, silika, zirkonya gibi orta-yüksek düzeyde asidik destek malzemesi kullanılarak gerçekleştirilmiştir ve bu sayılan tüm destek malzemeler yüksek iyonik potansiyele sahiptir. Düşük iyonik potansiyele sahip ve bazik karakterli örneğin kalsiya ve magnezya gibi destek malzemeler kullanımı oldukça azdır. Aktif karbonun destek olarak kullanılmasıyla ilgili, aktif karbonun hazırlanış yöntemine göre etkinliğinin değişmesi ve bu optimizasyonun zorluğu ile ilgilidir. Aktif karbonun bu özelliği ile ilgili; düşük sıcaklıktaki karbonların asidik hidrofilik yüzeye sahipken, yüksek sıcaklıklarda bazik ve hidrofobik yüzeylere sahip olma eğilimleri onların HDO katalizörleri destek malzemeleri olarak seçilmesine uygun hale getirmektedir (Arun vd. 2015).

Destek malzemenin ana rollerinden birisi aktif metal parçacıklarının yakınında reaktan moleküllerinin adsorpsiyonudur. HDO sırasında H_2 molekülleri, aktif metal ile adsorbe edilir ve taşınarak reaksiyon ortamına sokulur. Reaksiyona giren molekülün

adsorpsiyonu, destek malzemesinin asit-baz yapısına bağı olarak değişir ve bunu belirli ürünlere yönelik seçiciliği etkiler. Fenolün HDO'sunda bazik desteklerin fenolü düzlemsel olmayan bir şekilde adsorpladığı ve reaksiyonda farklı değişim mekanizmalarına yol açtığı bulunmuştur. Asidik yüzey özelliği gösteren destek malzemelerde örneğin: CeO_2 ve ZrO_2 'de ise fenolün eş düzlemsel olarak adsorbe edildiği ve bu destek malzemelerin daha yüksek termal kararlılık, metallerin yüzeyde daha iyi dağılması, oksijen depolayabilme ve redoks özellikleri gibi temel avantajlar sağlayabildiği gösterilmiştir (Arun vd. 2015).

Destek malzemesinin asitliği, kok oluşumunda önemli bir rol oynar. Zeolitler gibi destek malzemeleri yüksek yüzey asitliğine sahiptir ve yüksek kok oluşum değerlerine sahip olabilir. Bununla birlikte biyo yağların HDO'sunda karboksilik asit gruplarının kırılması için orta düzeyde yüzey asitliği bir gerekliliktir (Arun vd. 2015).

Hidrideoksijenasyon reaksiyonları için çok çeşitli asidik, nötr ve bazik destekler kullanılmıştır. Çalışmaların çoğu asidik ZrO_2 veya Al_2O_3 ve SiO_2 gibi orta düzeyde asidik desteklere odaklanmıştır. SBA-15, MCM-41 ve KIT-6 gibi nötr desteklerin kullanımı önem kazanmaktadır. Genel olarak, temel destek üzerine çalışmalar azdır ve bu 350 °C'nin altındaki sıcaklıklarda daha düşük aktiviteden kaynaklanmaktadır. Ticari ölçekte bu reaksiyonların 350 °C'nin üzerindeki reaksiyon sıcaklıklarının gerçekleştirilebilmesi büyük enerji kaynağı gerektirdiği için uygulanabilir değildir. Asidik destekler yağ asitlerindeki CO ikili bağını kırma potansiyeline sahip ve 350 °C'den düşük sıcaklıklarda HDO prosesini gerçekleştirebilir. Biyo yağların içeriği yapısal olarak büyük moleküllerden oluştuğu için gerçek biyo yağların HDO için tasarlanacak katalizörlerin destek malzemeleri için gözeneklilik önemli bir parametredir (Arun vd. 2015).

2.8.2 Aktif Bileşen

İki işlevli katalizör sistemlerinin aktif metalleri bulunduran aktif bileşen bölümü ile ilgili olarak yapılan araştırmalarda kullanılan lignin türevi biyo yağın HDO'su için çok sayıda soy ve soy olmayan metaller araştırılmıştır. Petrol rafinerilerinde

hidrodesülfürizasyon işlemi için kullanılan geleneksel CoMoS ve NiMoS katalizörleri ilk olarak HDO reaksiyonları için incelenmiş olsada bu katalizörlerin aktivitesi, esas olarak katalizörlerin sülfür bölgesine bağlıdır. Çünkü kükürt giderilmesi HDO reaksiyonu sırasında aktif bölgeler olarak hizmet eden boşluklar oluşturmaktadır. Bir grup araştırmacının (Badawi vd. 2013) yaptığı çalışmaya göre WS₂ ve MoS₂ nin kenarlarında Lewis aside karakteri gösteren boş pozisyonların oluşturulması heteroatomları absorbe eder ve HDO işlemi sırasında C-O bölünmesine neden olur. Ni ve Co gibi promotörler hidrojenasyon ve deoksijenasyon prosesleri sırasında Mo ve S arasındaki bağ kuvvetlerini kontrol ederek prosesin katalitik aktivitesini artırmaktadır (Lup vd. 2017).

HDO katalizörlerinin yeniden kullanılabilirliğini artırmak amacıyla soy metaller sıkça kullanılmakta ve mono ve bimetalik katalizörlere ilgiyi artırmaktadır. Soy metal kullanılan katalizörlerde HDO aktivitesinin korunması için sülfürleme ajanı gerektirmediklerinden, sülfürlü katalizörlerden daha avantajlı görülmektedir.

Etkili katalizörlerin üretimi için yapılan araştırmalarda mono ve bimetalik katalizörler için geçiş metalleri düşünülmüştür. Bu metallerin ucuzluğu ve bulunabilirliği, soy metaller kullanılan katalizörlere karşı avantajlı duruma gelmesinin önünü açmıştır. Ni, Fe, Cu ve Co gibi geçiş metalleri HDO reaksiyonu için monometalik katalizör olarak literatürde sıkça araştırılmıştır (Ambursa vd. 2021).

2.8.3 HDO Katalizör Tasarımı

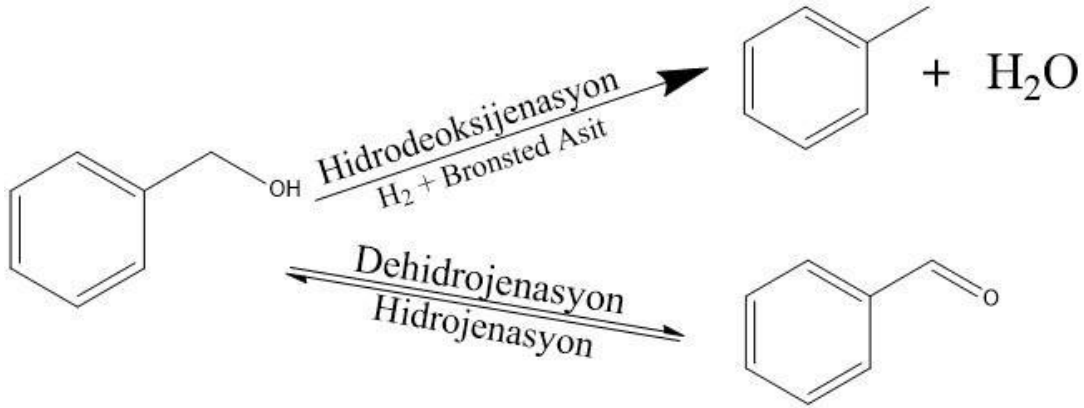
İki veya daha fazla farklı reaktif bölge içeren çok işlevli katalizörlerin geliştirilmesi ve çalışma sisteminin anlaşılması, giderek daha önemli hale gelmektedir. Tek bir katalizöre farklı işlevler dahil ederek daha karmaşık reaksiyonları gerçekleştirmek mümkündür. Bu çok işlevli katalizörler, tek bir substrat üzerinde kademeli reaksiyonlar gerçekleştirmek veya bireysel aktif bölgelerin işbirliğine dayalı etkileşimlerle istenilen bir reaksiyonun yolunu ve hızını geliştirmek için kullanılabilir.

Biyokütle kaynaklı oksijenli bileşiklerin verimli HDO'sunun hidrojenasyon ve dehidrasyon reaksiyonlarının bir kombinasyonu yoluyla gerçekleştiği çeşitli çalışmalarla

gösterilmiştir. Hidrojenasyon ve dehidrasyonun her adımı için aktif alanlar içeren iki işlevli bir katalizör gerekmektedir. Bu sistematikte Pt, Pd gibi soy metaller H_2 aktivasyonu ile hidrojenasyon basamağını gerçekleştirirken, Brønsted asit bölgeleri dehidrasyon reaksiyonlarını gerçekleştirmektedir (Coan vd. 2019).

İki işlevli bir metal asit katalizörü hazırlamanın bir yöntemi, destek malzemenin yüzeyinde ayarlanabilir Brønsted asit bölgeleri sağlayan ligandları destek malzeme üzerine modifiye etmektir. Hem soy metal hemde Brønsted asit bölgelerinden oluşan iki işlevli katalizörler, lignoselülozik biyokütlenin yapı sökümü ile üretilen oksijenatların hidrodeoksijenasyonu gibi reaksiyonlara yönelimini artırır (Coan vd. 2019).

Literatürde yapılan çalışmalarda görülüyor ki, modifiye edilmiş ve modifiye edilmemiş katalizörlerde bulunan Brønsted asit bölgelerinin kısmi kuvvetinin ölçümleri, daha güçlü Brønsted asit bölgeleri olan katalizörlerin HDO etkinliklerinin daha yüksek olduğu göstermiştir (Coan vd. 2019).



Şekil 2.10 Hidrodeoksijenasyon ve Dehidrojenasyon reaksiyon farkını gösteren mekanizma (Coan vd. 2019)

Böylece, soy metal ve Brønsted asit bölgelerinin sinerjetik etkilerinin birleşimi ile etkili bir HDO katalizörü hazırlanabilir.

2.8.4 Deney Tasarımı

Deney tasarımı bir sistemin davranışını incelemek için kullanılan araçlar topluluğudur. Deneysel tasarım, deneysel değişkenlerin bu sistem üzerindeki etkilerini belirlemek için bir dizi deney planlamayı ve gerçekleştirmeyi içerir. Elde edilen veriler, sistemin

kendisi tarafından oluşturulan varyasyona ve ampirik verilerde her zaman mevcut olan belirsizlik ve hatalara ayrılır. Tanımı gereği deneysel koşulların ölçülen tepkinin yönü ve büyüklüğü üzerindeki etkileri hakkında bilgi içeren istatistiksel olarak geçerli bir model elde edilir. Modelce belirtilen deneyler sınırlı sayıda ve deneyden elde edilebilecek bilgileri en üst düzeye çıkaracak biçimde gerçekleştirilir. Tatmin edici bir model belirlendikten sonra, orjinal tasarım aralığında gelecekteki gözlemleri tahmin etmek için kullanılabilir. Bu sebeple deneysel tasarım, yalnızca çalışmak için değil aynı zamanda sistemleri geliştirmek ve optimize etmek içinde kullanılabilir. Yöntem ilk defa 1930’larda Fisher tarafından tarımsal ve biyolojik araştırmalar için faktöriyel tasarımlar ve varyans analizi yoluyla geliştirilmiştir. Kimya alanında ilk kullanımı ise 1950’lerde Box ve Wilson tarafından kullanıldı (Mäkelä 2017).

Deney tasarımı, enerji araştırmalarının birçok alanında faydalı olmasına rağmen, çalışılan sistemle doğal bir bağlantısı yoktur. Elde edilen deneysel verilere dayalı yanıt, basit bir matematiksel yaklaşımdır. Daha basit tasarımların ve modellerin yorumlanması genellikle daha kolaydır. Seçilen tasarım, sonraki modelle tanımlanabilecek ayrıntı ve karmaşıklık seviyesini belirler. Faktöriyel tasarımlar doğrusal ve etkileşim etkilerini ölçmek için kullanılırken, optimizasyon tasarımları daha yüksek dereceli model bileşenlerini dahil ederek daha karmaşık davranışları tanımlanmasına izin verir (Mäkelä 2017).

Katalizör tasarımı konusunda yapılacak olan çalışmalarda genellikle deney sayısının fazla olması, destek malzemesi üzerine eklenecek olan metallerin mali değerlerinin yüksek olması, deney süresince kullanılan elektrikli cihazların enerji tüketim maliyetlerinin yüksek olması, gibi problemleri en az malzeme ve enerji ile çözebilmek için deney tasarımı avantaj sağlamaktadır. Bu problemin çözüme kavuşturabilmesi için farklı istatistiksel deney tasarımları uygulanabilir.

Katalizör tasarımı konusunda problemler genellikle karmaşık yapıda olduğu için probleme özgü karakteristik girdi değişkenleri (X_i , $i= 1,2,...,k$) ve yanıt değişkenleri (Y_j , $j=1,2,...,r$) biçiminde tanımlanabilir. Birden fazla yanıt değişkenine sahip problemlerde, yanıt değişkenlerinin her birini aynı anda optimize edecek deney

koşullarının belirlenmesi istenir. Deney tasarımı, modelleme ve optimizasyon aşamalarından oluşur. Yanıt yüzey yöntemi (Response Surface Methodolgy) çalışmalarında bu optimal koşulların elde edilmesi başarı ile sağlanır (Türkşen 2011, Türkşen 2015).

2.9 Araştırmanın Hipotezi

İzomerasyon ve alkilasyon proseslerinin yaygın katalizör desteği olan klorürlü-alumina Pt ile kullanıldığında aktivite kaybını önlemek için klor eklentisi yapılmaktadır, bu durum çevre endişelerini artırmaktadır. Klorlu alumina yerine halojenur içermeyen katı asit katalizörler bulunmalıdır. En iyi alternatif ziryonya destekli oksoanyonlara dayalı katı asit sistemlerdir. Bu bilgiler ışığında sülfatlanmış zirkonya destek malzemeleri önem kazanmış ancak, destek üzerine eklenecek soy metaller sülfat grubu ile deaktive göstereceği için, stabilite ve kararlılık açısından daha kullanılabilir olan tungstenlenmiş zirkonya araştırılmıştır (De Rossi vd. 2002).

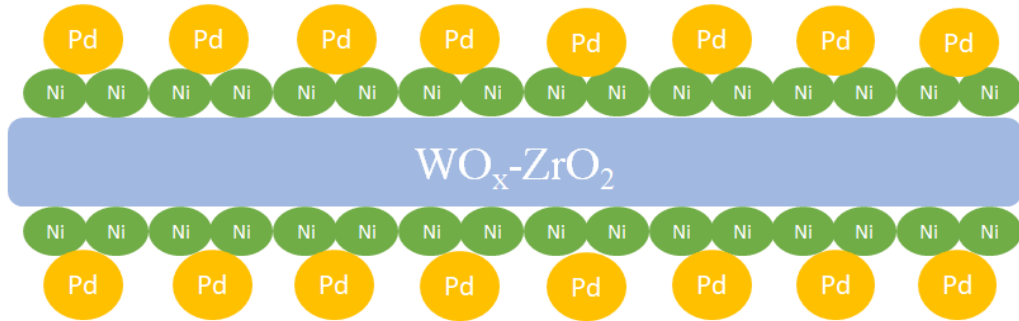
WO_3/Al_2O_3 , WO_3/TiO , WO_3/SiO_2 ve WO_3/ZrO_2 bu bileşikler güçlü asitlikleri nedeni ile katalitik kriting, izomerizasyon, alkilasyon, hidrasyon ve dehidrasyon reaksiyonlarında kullanılmaktadır. Vaudagna'nın çalışmasına göre WO_3/ZrO_2 'nin asitliği $H_0 < -14,52$ gibi yüksek bir asitlik ile düşük sıcaklıkta gerçekleşen katalitik aktivite göstermektedir. (Vaudagna vd. 1998) Bu avantajlar WO_x-ZrO_2 yapısının sentezlenecek HDO katalizörü için ideal bir seçim olduğunu göstermektedir.

Destek malzemesinin sentezi ve katalitik aktiviteye en uygun hale getirebilmesi için yapılan araştırmalarda, kalsinasyon sıcaklığının önemli bir rol oynadığı görülmektedir. Kristal faz bileşiminin yanı sıra WO_x-ZrO_2 yapısının yüzey asitliği miktarının kalsinasyon sıcaklığının değiştirilmesiyle kontrol edilebileceğini göstermektedir. (Chumachenko vd. 2021) Ek olarak daha iyi bir katalitik aktivite elde etmek için güçlü yüzey asitliğinin yanı sıra özellikle Bronsted asit bölgesi, katalizörün temel bileşeni olmalıdır (Zhou vd. 2019). Yapılan çalışmalar ZrO_2 üzerinde tungsten birikiminin güçlü asit bölgelerinin oluşumu ile sonuçlandığı ve tungsten miktarının artmasıyla katalitik aktivitenin artması bununda zirkonya üzerinde birbirine bağlı polioksotungstat türleriyle

ilişkili olduğu tahmin edilmektedir (dos Santos vd. 2015).

Destek Malzemesinin yüzey alanı, yüzey asitliği, tungsten miktarı, kalsinasyon sıcaklığı ve Bronsted asit/Lewis asit bölgeleri gibi parametreler sentezlenecek olan katalizörü temel olarak etkileceği için bu hususlar temel alınarak destek malzemesinin sentezi yapılmıştır.

Ni/Cu, Fe/Pd, Ni/Au ve Ni/Pd gibi bimetalik katalizörler farklı reaksiyon amaçları için tasarlanmış ve denenmiştir. Sulu fazda aromatic C-O bölünmesinin katalitik aktivitesini geliştirmek için Ni katkılı katalizöre soy metal ilavesi Zhang ve ekibi tarafından geliştirilmiştir (Zhang vd. 2014). Ni/M (M=Ru,Rh, ve Pd) katalizörlerinde, soy metallerin katalizörün hidrojenasyon aktivitesini artırdığı ortaya konmuştur. Ni metalinin C-O bağı üzerindeki kopma reaksiyonlarını artırdığı ve iki bileşenin avantajlarının kullanıldığı bir katalizör tasarlamayı mümkün kıldığını gösterdi. Ek olarak, soy metal eklemenin HDO reaksiyonunda ortaya çıkan suyun katalizörler üzerindeki olumsuz etkilerini azaltması açısından faydalı olduğu görülmektedir (Dong vd. 2016).



Şekil 2.11 Tasarlanmış olan katalizörün son görünümü hakkında çizim

Bu bilgiler ışığında literatürde kullanılan oranlar ile hazırlanan deney seti oluşturulmuş ve denemeler bu merkezde yapılmıştır.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1 Destek Malzemesi WO_x-ZrO₂ Sentezi

Katalizörün destek malzemesi olarak belirlenen WO_x-ZrO₂ yapısını oluşturmak için öncelikle 10 g zirkonyum oksoklorür çözeltisi içerisine oda sıcaklığında pH 10,5 olana kadar yavaşça amonyak ilave edilip, hidroliz işlemi için 2 saat geri soğutucu altında kaynatılır. Cl⁻ iyonu kalmayana kadar saf su ile yıkama yapılır ve Cl⁻ iyonu varlığı yıkama suyundan AgNO₃ ile kontrol edilir. Kurutma işlemi 100°C’de 12 saat boyunca etüv içerisinde gerçekleştirilir. Bu işlemlerin sonunda elde edilen Zr(OH)₄ parçacıkları ve tungsten kaynağı olarak kullanılan Amonyummetatungstat (AMT) %18 oranında karıştırılarak 10 saat 45 dakika geri soğutucu altında kaynatılır. Elde edilen WO_x-ZrO₂ parçacıkları 632° C de kalsine edilir.

3.2 Bimetalik Katalizör Sentezi

3.2.1 Deney tasarımı

Ni-Pd WO_x-ZrO₂ bimetalik katalizör tasarım ve sentezi için, sentezlenmiş WO_x-ZrO₂ destek malzemesi üzerine Nikel (X₁) ve Paladyum (X₂) metalleri ayrı ayrı eklenmiş ve optimum değeri belirlemek amacıyla bir dizi deney tasarımı yapılmıştır. Ni ve Pd için sırasıyla 15 ve 5 değerleri merkez alınarak; iki bağımsız değişkenin 5 düzeyi belirlenerek CCD tasarım yapılmıştır. Metaller için belirlenen düzeylerin kodlanmış değerleri ve orijinal değerler çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1 Bimetalik katalizör için belirlenen metal düzeylerinin kodlanmış orijinal değerleri

	Kodlanmış Değerler				
	-α (-1.414)	-1	0	1	+ α (1.414)
X ₁ : Pd oranı (%)	2,2	3.0	5.0	7.0	7,8
X ₂ : Ni oranı (%)	7,9	10.0	15.0	20.0	22,1

Çizelge 3.1’de her bir metalin düzeyi için verilen merkez değerin alt ve üstüne genişleterek yapılan bu tasarımla en ideal bimetalik katalizör oranlarına ulaşılabileceği değerlendirilmektedir.

Bu değerler esas alınarak hazırlanan Ni-Pd WO_x-ZrO₂ katalizörü deney tasarımı aşağıda çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.2 Bitmetalik katalizör için her bir metal oranının optimizasyonu için yapılan CCD tasarım

	Ni-Pd	
	X ₁ : Pd oranı (%)	X ₂ : Ni oranı (%)
D1	3 (-1)	10 (-1)
D2	3 (-1)	20 (+1)
D3	7 (+1)	10 (-1)
D4	7 (+1)	20 (+1)
D5	5 (0)	22,1 (+1.414)
D6	5 (0)	7,9 (-1.414)
D7	7,8 (+1.414)	15 (0)
D8	2,2 (-1.414)	15 (0)
D9	5 (0)	15 (0)

Bimetalik katalizör oluşturmak için deney setine uygun olarak eklenecek olan Ni-Pd metal çifti verilen oranlarda hazırlanmıştır. Ancak birden fazla metalin birlikte kullanıldığı katalizörlerde, birden fazla metalin bir destek malzemesi üzerine aynı anda emdirilmesi durumunda düşük HDO verimlerine sebep olduğundan (Bui vd. 2011) sentezlenen malzemelerde öncelik olarak metal derişimi yüksek olan malzeme emdirilmiş daha sonra derişimi düşük olan metal malzemenin emdirilmesi gerçekleştirilmiştir.

Farklı oranlarda Ni-Pd içeren bimetalik katalizör sentezi için gerekli hesaplamalar yapılmasının ardından, uygun miktarlarda WO_x-ZrO₂ ve oranı düşük olan metalin tuzu

örneğin nikel (II) nitrat hekzahidrat tartılıp, malzemelerin iyice karışması için havanda öğütülmüştür. Tek metal katkılanmış katalizör behere alınır ve üzerine 25 mL etil alkol, 25 mL distile su ilave edilip 2 saat süreyle sonike edilmiştir. Sonikasyon sonrası malzemeler 500 rpm hızında 10 saat süreyle karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi biten malzemeler 12 saat 110 °C’de kurutulmuştur. Bu işlem sonrasında destek malzeme üzerine eklenen metal disperse olur. Ardından metalin üzerine daha düşük konsantrasyonla eklenecek olan metal ekleme işlemine başlanır. Eklenecek olan metal Pd’nin çıkış maddesi olan PdCl₂ (aq) katkılanmak istenilen oran hesaplanarak tek metalli malzeme üzerine eklenir ve yukarıda belirtilen süreç tekrar işletilir. Kurutma işleminin ardından 3°C/dk ısıtma hızıyla 500 °C’de kalsine edilerek sentez işlemi tamamlanmış olur.

3.3 Karakterizasyon

Katalizör olarak sentezlenen Ni/Pd WO_x-ZrO₂ yapısının karakterizasyonu için, XRD, TEM, SEM-EDAX, H₂-TPR, NH₃-TPD, BET (tek noktalı) yüzey alanı, parçacık boyut dağılımı, XPS ve Bronsted/Lewis oranı için FT-IR analizi yapılmıştır.

HDO deneyleri sonrası katalizörün etkinliğini ölçmek için elde edilen sıvı ürünlerin analizi için GC ve GC-MS analizleri, gaz ürünlerinin analizi için u-GC analizleri yapılmıştır.

3.3.1 X-Işını kırınımı

Toz halde bulunan malzemenin kristal yapısını belirlemek için kullanılan bu yöntemde, toz örneklerinden saçılan monokromatik x-ışınından, x-ışının kırınım açısı ve x-ışının şiddet ölçümü esas alınarak hesaplama yapılır. Malzemenin yapısını oluşturan atomlardaki elektronlar üzerine gelen x-ışını ile titreşir ve x-ışını esnek saçılmaya uğrar. Kristal yapının bu öznel deseni her Kristal yapısı için özeldir (Donar 2013).

X-ışını kırınımı ile malzemelerin içerdiği fazları belirlenebilir, örgü sabitleri bulunabilir. Malzemenin farklı sıcaklık ve basınçlara tabii tutulduğunda değişen faz değişimleri belirlenebilir. Katı malzemelerin tanecik boyutu belirlenebilir ve nicel ayrıca nitel faz

analizi yapılabilir (Donar 2013).

Sentezlenen katı malzemeler İnel marka Equinox 1000 X-ışını difraktometresi ile analiz edilmiş. Analizler sırasında CoK α ışınımı kullanılıp, katı malzeme üzerine 30 kV voltajda 30 mA akım değerleri uygulanmıştır. XRD analizlerinin gerçekleştirildiği bu cihazda dedektör ve X-ışınları türü sabit yapıdayken, malzemenin bulunduğu örnek 360 derece dönebilen hareketli yapıdadır.

3.3.2 Geçirimli ve taramalı elektron mikroskobu

Işık mikroskopları ışığın fiziğinin doğası gereği 500x ila 1000x ile sınırlanmış yaklaşma sınırları ve 0,2 mikrometrelilik çözünürlük sınırları nedeniyle elektron mikroskopları geliştirilmiştir. 1930'ların başlarında katı malzemelerin yapısı ve hücrelerin organellerini görme isteği doğrultusunda yaklaşık 10000x yaklaşma kapasitesi ihtiyacı yüksek yakınlaştırma oranına sahip ve yüksek çözünürlüklü mikroskopların doğuşuna sebep oldu (Donar 2020).

Yüksek enerjili elektron demetleri kullanarak malzemelerin yüzey morfolojilerini, parçacıkların boyut ve şekillerini görsel olarak tanımlayabilmeyi sağlayan cihazlara elektron mikroskobu denir. Elektron mikroskoplarında vakum ortamında, elektron tabancaları ile elde edilen elektron akışlarının stabilize edilmiş pozitif bir voltaj kanalından geçmesiyle hızlandırılır. Hızlandırılan elektronlar, elektron mikroskobunun metal donanımları ve manyetik lensleri ile numune üzerine yönlendirilir. Görüntülenmek istenen numune, elektron ışınları ile uyarılır ve elektronlar numune ile etkileşime geçer. Bu etkileşimler ve sonuçları tespit edilerek görüntüye dönüştürülür (Donar 2013).

Elektron mikroskopları, geçirimli elektron mikroskopları (transmission electron microscopy) (TEM) ve taramalı elektron mikroskopları (scanning electron microscope) (SEM) olarak iki başlıkta incelenir. Geçirimli elektron mikroskobunda vakum altında tungsten ya da LaB6 filamente sahip bir elektron tabancası ile elektron üretilir. Üretilen elektronlar stabil pozitif potansiyel fark (10-120 keV) üzerinden geçirilerek hızlandırılır.

Cihaz kırınım ve görüntüleme modu olmak üzere iki modda çalışmaktadır. Görüntüleme modu en düşük aydınlatma olanağında çalışmakta ve hızlandırılmış elektronlar örnek üzerine yönlendirilir bunun sonucunda maksimum ışın açıklığına sebep olur. Görüntüleme modunda kırınım etkisini azaltacak şekilde odaklama modu kullanılır. Görüntüleme modunda yüksek çözünürlükte görüntü elde edilebilir. Taramalı elektron mikroskopları ile üretilen görüntüler ikincil görüntülere dayanmaktadır. Taramalı elektron mikroskopları yüksek vakum ve yüksek voltajla çalışmaktadır. Numune üzerinden geri saçılan elektron demetleri ve elementel x-ışınları yardımıyla oluşturulan görüntülerde numunenin yüzeysel taraması oluşur. Taramalı Elektron mikroskobu çalışma prensibi sebebiyle çözünürlük ve kristalografik verilerin oluşum sınırı bulunur. Numunenin iletken olmadığı durumlarda numune üzerine kaplama yapılması gereklidir. Karbondan daha küçük atom numarasına sahip atomların tespiti bu analiz ile gerçekleştirilemez. Elementel tarama ve bileşim bilgisi sağlamak için enerji dağıtıcı x-ışını analizörü (EDX) kullanıldığında elementel özelliklerde elde edilir (Donar 2020).

Bu çalışmada, geçirimli elektron mikroskop fotoğrafları FEI Tecnai G2 (200 kV) model TEM mikroskopu, taramalı elektron mikroskop fotoğrafları ve EDX analizleri ZEISS EVO 40 (500 V-30 Kv) model SEM mikroskobu kullanılmıştır.

3.3.3 Sıcaklık kontrollü indirgeme

Katalizörlerin indirgeme özelliklerinin incelenmesi ve anlaşılması için sıcaklık kontrollü indirgeme işlemi uygulanmaktadır. Numune üzerinde gaz akışı ve sıcaklık ile gerçekleştirilen proste katı malzemenin hangi sıcaklıklarda indirgendiğine dair bilgi elde edilmektedir.

Katalizörlerin aktif bölgeleri, katalizör yüzeyinde bulunup reaksiyonda rol oynayan aktif atom veya moleküller olarak bilinir. Bu çalışmada sentezlenen Ni/Pd katkılı katalizörün yüzeyinde bulunan nikel ve paladyum atomlarının H₂O reaksiyonlarını katalizleyen aktif bölgeler olarak düşünülebilir. Katalizörün hidrojen atmosferinde indirgenmesi ile, katalizör yüzeyinde oluşacak nikel ve paladyum oksit yapıları indirgenerek elemental yapıya geçmeleri sağlanır. H₂-TPR (Temperature Programmed

Reduction) analizinden elde edilen bilgiler ışığında bimetalik katalizörün indirgenme profilleri elde edilerek aktivasyon için gerekli sıcaklık ve süre belirlenmektedir.

H₂-TPR analizi, Micromeritics Chemisorb 2720 model cihazda gerçekleştirilmiştir. Numune quartz u şeklinde boru içerisine quartz cam pamuğu desteğiyle yerleştirilmiş ve 50 mg numune kullanılmıştır. %5 hidrojen - %95 argon gaz karışımı numune üzerinden 30 dakika geçirilerek indirgenme işlemi gerçekleştirilmiştir. Sonrasında dakikada 100 °C sıcaklık artışı ile fırın 1000 °C'ye ısıtılmıştır. Isıtma sürecinde malzeme üzerine desorplanmış H₂ miktarı TCD dedektör ile kaydedilerek grafiğe aktarılmıştır (Ünalın 2021).

3.3.4 Sıcaklık kontrollü amonyak desorpsiyonu

Katalizör tasarımı ve etkinliğinin belirlenmesi konusunda, katalizör olarak üretilen malzemenin asit OH gruplarının karakterizasyonunda, amonyağın sıcaklık programlı desorpsiyonu en çok kullanılan yöntemdir. Amonyak küçük molekül boyutları (3,70 x 3,99 x 3,11 Å) nedeniyle katı malzemenin gözenekleri, kanalları ve yüzey boşluklarında (≥ 4 Å) erişilebilen OH grupları için iyi bir probtur. (Hunger vd. 2002) Katalizör üzerinde adsorplanan amonyak sıcaklığın kademeli olarak artışıyla desorplanması sağlanır, amonyağın desorplanmasıyla üretilen sinyaller ve amonyağın miktarı kaydedilir. Desorpsiyonun gerçekleştiği sıcaklık aralıkları katalizör yüzeyindeki asit bölgelerinin profilini anlamaya yardımcı olmaktadır. Zayıf, orta ve kuvvetli asidik bölge profilleri ile birlikte toplam amonyak miktarı katalizörün toplam asitlik kuvvetini öğrenmemizi mümkün kılar (Ünalın 2021).

NH₃-TPD (Temperature Programmed Desorption) analizleri Micromeritics Chemisorb 2720 model cihazda gerçekleştirilmiştir. TPD analizlerinde 30 mg katı malzeme yüksek sıcaklığa dayanıklı quartz malzemedan yapılmış u şeklinde bir boru içerisine quartz cam pamuğu desteğiyle yerleştirilmiştir. Katı malzemede ortamdan gelebilen yabancı ürünleri uzaklaştırmak için saf helyum akışına tabi tutularak 220 °C'ye kadar ısıtılır. Bu sıcaklıkta dedektör sinyalleri stabilitesinden sonra, 100 °C'de 30 dakika boyunca %15 NH₃-%85 He gaz karışımı ile katı malzemeye NH₃ adsorpsiyonu sağlanır. NH₃ e doymuş malzemenin desorpsiyonu için dakikada 10 °C sıcaklık artışı ile 600 °C'a kadar

ısıtılır ve ısıtma esnasında TCD dedektörün tespit ettiği sinyaller kaydedilerek katı malzemenin NH₃-TPD profilleri oluşturulur.

3.3.5 Yüzey alanı analizi

Gazların fiziksel adsorpsiyonunun izotermlerinin yorumlanması, yüzey kimyası uzmanları arasında önemli tartışmalara neden olmuştur. Bu izotermi nitel ve nicel terimlerle açıklamak için birçok model, teori ve denklem önerilmiştir. Ancak tüm denklemlerin yanında en geçerli teori şüphesiz Brunaer, Emmett ve Teller (BET) tarafından önerilen çok katmanlı adsorpsiyon teorisidir. (Salvador vd. 2002) BET teorisine dayalı çalışan yüzey alanı ölçümü yapan cihazlar katı veya toz numunelerde fiziksel adsorpsiyona dayalı ölçümleri, mikro, mezzo ve makro gözenek boyunu ve gözenek boyut dağılımının hesaplanmasını sağlamaktadır. BET teorisi Langmuir teorisinin genelleştirilmiş ve çok tabaka sistemine uyarlanmış halidir. BET teorisinde; gaz moleküllerinin katıya tabakalar halinde adsorplandığı ve her bir tabakanın diğer tabakaya bir fiziksel ve kimyasal etkileşimde bulunmadığı kabul edilerek hesaplama yapılır (Ünal 2021).

Analiz yapılacak olan katı malzeme, düşük sıcaklığa dayanıklı u şeklinde bir boru içerisine yerleştirilir. Boru içerisinden gaz geçişi sağlanarak, numunenin gözeneklerini moleküler tabaka ile kaplaması sağlanır. Bu işlem, dewar kabı içerisinde tutulan sıvı azotun düşük sıcaklığından faydalanılarak yapılır. Sıvı faza geçerek katının tüm gözeneklerini doldurduğunu teoriye göre kabul ettiğimiz azot gazı, sıcaklığın yükselmesiyle tekrar gaz formuna geçerek dedektöre çarpar ve desorbe olan gazın alanından BET teorisine göre yüzey alanı hesaplanır.

Katalizörün destek malzemesi ve metal katkılı son hali için tek noktalı BET yüzey alanları Micromeritics Chemisorb 2720 model cihazda analiz yapılarak hesaplanmıştır. Şekil 3.1’de TPx BET cihazı görseli verilmiştir.



Şekil 3.1 TPx ve BET Cihazı

3.3.6 X-Işınları fotoelektron spektroskopisi

Temel X-ışını spektroskopisinde (XPS), bir X-ışını numuneye çarpar ve numuneden, dedektör tarafından tespit edilebilen fotoelektron çıkarır. XPS analiz cihazlarında bulunan standart enerji analizörü tasarımı, fotoelektronların iki eş merkezli metal yarım küre arasındaki boşluğa girdiği ve boşluktaki elektrik alanın elektronları dar bir enerji spektrumunda seçtiği eş merkezli yarım küre şeklindedir. Çok fazla veya çok az enerjiye sahip elektronlar bu seçim sayesinde uçtaki dedektöre ulaşamaz. Enerji analizörünün önünde, enerjiyi yönlendiren bir dizi mercek bulunur ve elektronları filtreye gönderir ve filtreye girmeden önce onları geciktirir. Bu işlemlerin tamamı yüksek ve düşük enerjideki farklı enerjileri içeren hesaplanması zor bilgi paketlerini azaltmak amacıyla yapılır ve tüm bu adımlar enerji çözünürlüğünü artırır. Bu sayede X-ışını farklı nokta boyutlarına odaklayarak analiz alanine azaltmak mümkün olur (Zubritsky 2001). XPS analizi ile numunenin elemental özeti ve malzemenin elektronik yapısı hakkında bilgi veren kantitatif bir analiz türüdür. Malzemelerin oksidasyon basamakları hakkında bilgi sağlar. Tez çalışmasında sentezlenen katalizörlerin XPS

analizleri için K-Alpha Thermo Scientific model XPS cihazı kullanılmıştır (Ünalın 2021).

3.3.7 Parçacık boyut dağılım analizi

Parçacık boyut dağılımı, lazer teknolojisinden faydalanılarak toz numunenin parçacıklarının boyutları hakkında ve bu malzemenin fiziksel ve kimyasal özellikleri hakkında bilgi edinilebilen bir karakterizasyon çeşididir. Lazer ışın demeti parçacıkların olduğu ortamdan geçirilerek lazer ışınlarının kırınımından faydalanarak hesaplanır. Lazer ışını bir parçacığa çarparak kırıldığında, o parçacığa özgü bir karakteristik bir kırınım oluşur. Kırınım yaşayan lazer ışığı dedektör üzerine düşer, ışığın enerjisi ve kırınımı parçacığın çapı ile ilişkilidir. Büyük çapta olan parçacıkların kırınım açılı olurken, küçük çaplı parçacıkların daha büyük açılı kırınımları oluşmaktadır. Bu çalışmada parçacık boyut dağılımı analizleri Malvern Hydro 2000 MU model lazer parçacık boyut analiz cihazı ile yapılmıştır (Ünalın 2021).

3.3.8 Mikro gaz kromatografisi

Gaz ürünlerinin analizinin yapıldığı μ GC cihazında itici gazlar olarak Helyum ve Argon gazları kullanılmaktadır. Cihaz içerisinde gaz basıncını düzenleyen elektronik basınç düzenleyici ve bu düzenlemeyi gerçekleştiren pnömatik vana sistemi mevcuttur. Enjeksiyon vanası cihaz standartlarına göre belirli miktar gaz numunesini kolona gönderir. Kolon sıcaklığını ayarlayan fırın ve itici gazla birlikte örnek gaz kolondan ayrılarak çıkar ve mikro termal iletkenlik dedektörü (Thermal Conductivity Dedector) (TCD) ile tespit edilir. TCD kolon Wheatstone köprüsü prensibine göre çalışır. Kolondan çıkış sürelerine göre kalibre edilerek kalitatif analize imkan sağlayan cihaz içerisinde farklı gazların geçişini mümkün kılan iki adet kolon bulunmaktadır. A kolonu ile helyum, hidrojen, azot, oksijen, karbon monoksit ve metan gazları analiz edilir. B kolonu ile karbondioksit, etilen, etan asetilen, propan, su buharı ve bütan gazlarının analizi yapılır. Şekil 3.2’de μ GC cihazı görüntüsü verilmiştir. HDO deneyleri sonrası elde edilen gaz numuneler SRA Instruments microGC T-3000 model cihazda gerçekleştirilmiştir (Donar 2013).



Şekil 3.2 µGC Cihazı

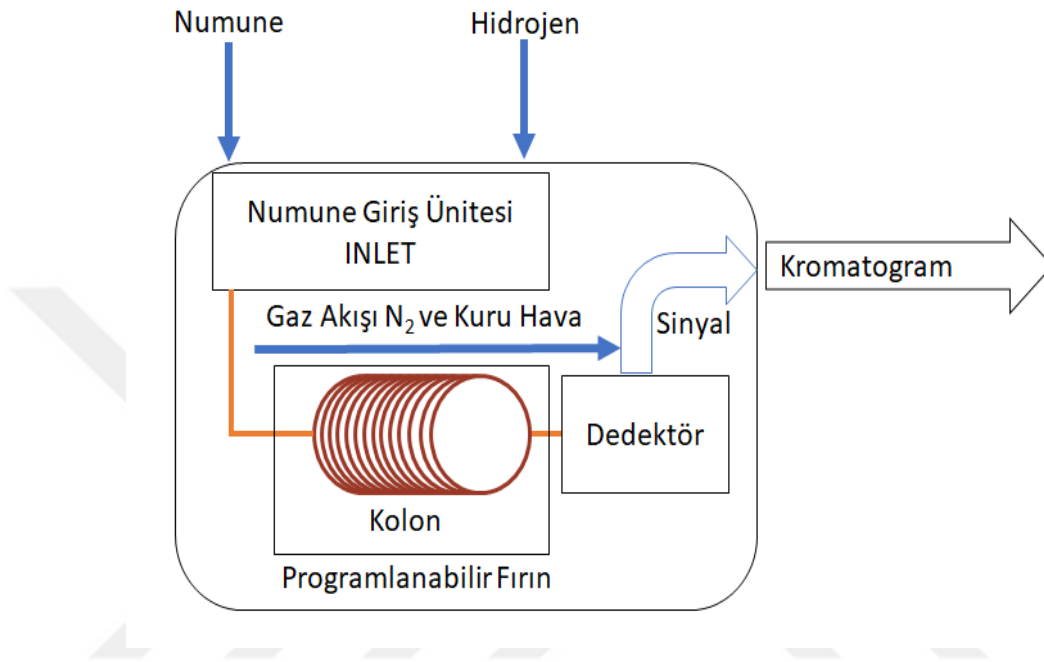
3.3.9 Gaz kromatografisi – kütle spektrometresi

Analitik gaz kromatografisi (Gas Chromatography) (GC) karışımların, moleküler bileşenleri hakkında bilgi edinmek amacıyla kullanılan bileşenlerini ayırma tekniğidir. Kromatografik bir analizden elde edilen bilgiler, birbirinden yeterince ayrılmış tepe noktaları, tepe noktası yükseklikleri ve alanları şeklindedir (Blumberg 2021).

Taşıyıcı gaz olarak inert helyum ve azot gazı kullanılır, gaz seçimi GC cihazında kullanılan dedektör tipine göre yapılır. Taşıyıcı gazın, cihazda bulunan regülatörler ile akışı ayarlanır ve kolona gönderilir (Kal 2020).

Gaz kromatografisi ve farklı analiz cihazlarında yaygın olarak kullanılan dedektör termal iletkenlik dedektörüdür, Wheatstone iletkenlik köprüsü üzerindeki dirençlerden birinden taşıyıcı gaz diğerinden numune ve taşıyıcı gaz karışımı geçirilir. Numune gaz karışımı ve taşıyıcı gazın termal iletkenliklerinin farklı olması prensibi ile dirençler farklı tepkiler vererek numune gaz karışımının geçtiği direnç ısınır. Numune miktarı ile orantılı olarak direnç üzerinden geçen akım sinyal olarak kaydedilir. TCD dedektörleri

dışında elektron yakalama dedektörü, halojenler, peroksitler, kinonlar ve nitro grupları tayininde tercih edilen dedektördür. Alev iyonlaşma (Flame Ionization Dedector) (FID) dedektörleri üzerlerine gelen numunenin hidrojen ve hava karışımı ile yanması sonucu sinyal üretir (Kal 2020).



Şekil 3.3 Gaz kromatografisi çalışma sistemi

Kolon GC cihazlarında maddelerin ayrılma işleminin gerçekleştiği parçadır. Alüminyum, çelik gibi paslanmaz malzemeden imal edilen kolonlarda dolgu malzemelerine göre farklılık gösterir. Numune karışımının içeriği ile cihazda kullanılacak kolon uyumlu olarak seçilmelidir. Kolon etrafında bulunan fırın ile kolon sıcaklığı cihaz içerisinde programlanmaktadır. Programlama şekli numune karışımının içeriği ile belirlenir (Kal 2020).

Numune enjektörü cihaz için özel olarak üretilmiş 10 uL'lik enjektörlerdir. Numune giriş kısmı kauçuktan yapılmış ve dışarıya numune sızdırmayı engelleyecek şekilde tasarlanmıştır. Operatörün enjektör ile sıvı numuneyi enjekte etme süresinin önemi büyüktür ve alıkonma süresini yanlış yönde etkileyebilecek bir faktördür. Bu sebeple autosampler bulunan cihazlar ile analiz hassasiyeti daha yüksektir. Enjekte kısmından numune buharlaştırma kısmına gönderilir. Buharlaşma kısmı hidrojen gazının

yanmasıyla sıcaklığı ayarlanabilen bir kısımdır. Buharlaşan numune buradan gaz akışı ile birlikte kolona gönderilir. Kolondaki çözünenlerin durağan faz ile farklı etkileşimlerinden kaynaklanan, sabit faz ve taşıyıcı gaz arasında farklı çözünenlerin birbirinden farklı dağılımı çözünen madde ayrımını sağlar. Bir numunenin bileşenleri olan farklı çözünenler, bir kolondaki durağan faz ve taşıyıcı faz arasında farklı dağılımlar sergiler, bunun sonucunda farklı çözünenler kolondan farklı hızlarda geçer ve çıkışta farklı alıkonma süreleri ölçülür, böylece maddeler birbirinden ayrılmış olur. Kolon çıkışında bulunan dedektör ile çıkan maddelerin tespiti ile kromatograma bir tepe noktalı sinyal çizilmiş olur.

Kütle Spektrometresi gaz kromatografisi cihazı ile eşgüdümlü çalışmaktadır. Kolonda ayrılan numune kütle spektrometresi cihazına gönderilir, numune vakum altında iyonlaştırıldıktan sonra bu iyonlar kütle/yük (m/z) oranlarına göre ayrılır. Parçalanma ürünlerinin parçalanma yapılarına bakılarak bileşiklerin yapısı aydınlatılır. Kütle spektrometresi günümüzde molekül yapılarını aydınlatmak için kullanılan en etkili yöntemidir. Kütle spektrometresi cihazı iyon kaynağı, kütle analizörü ve dedektörden oluşmaktadır. Kütle spektrometresinde moleküller elektron bombardımanı ile parçalanır ve oluşan iyon molekül iyon piki denir. Kararlı bir molekülün en yüksek kütle kütle yük oranı o bileşiğin molekül iyonudur (Canbay 2011).

HDO deneyleri sonrası deneyin aktiflik verilerinin hesaplanabilmesi için model bileşik olarak kullanılan gayakol farklı derişimlerde hazırlanmış ve içerisine iç standart olarak dodekan bileşiği eklenmiştir. Çözücü olarak HDO deneylerinde kullanılan izooktan kullanılmıştır ve iç standart yöntemine göre kalibrasyon grafiği hazırlanmıştır. Bu hazırlıktan sonra yapılan tüm deneylerin analizinden önce hazırlanan örneğe iç standart olarak dodekan konulmuş ve hesaplama bu yöntemle bağlı kalarak yapılmıştır. HDO deneyleri sonrası deneyin seçicilik sonuçları GC-MS cihazında gerçekleştirilmiş ve cihaz kütüphanesinin verdiği sonuçlardan seçicilik hesabı yapılmıştır.

Sıvı numunelerin GC analizleri, Agilent Technologies 6890N Network GC System gaz kromatografi HP-5 %5 fenil metil siloksan (30.0 m x 250 μ m x 0,25 μ m) kılcal kolon kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Taşıyıcı gaz olarak yüksek saflıkta helyum

kullanılmıştır. Sıvı numunelerin analizi, split mode enjekte edilerek ile numuneden 1 μ L çalışılmıştır. Fırının sıcaklığı, 50°C’de 2 dk tutulmuş daha sonra 10 °C.dk-1 ısıtma hızıyla 240°C sıcaklığa çıkarılmıştır. Bu sıcaklıkta 10 dk sabit tutulduktan sonra 50°C sıcaklığa soğuması beklenmiş toplam analiz süresi 26 dakika, ve akış hızı 13,5 mL.dk-1 olarak belirlenmiştir. Şekil 3.4’te GC analizlerinin yapıldığı cihaz görseli verilmiştir.



Şekil 3.4 Gaz Kromatografisi Cihazı

Sıvı numunelerin GC-MS analizleri, Agilent Technologies 6890N Network GC System gaz kromatografi ve Agilent Technologies 5975B VL MSD kütle spektrometresi ile HP-5MS %5 fenil metil siloksan (30.0 m x 250 μ m x 0,25 μ m) kılcal kolon kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Taşıyıcı gaz olarak yüksek saflıkta helyum kullanılmıştır. Sıvı numunelerin analizi, splitless mode ile numuneden 1 μ L enjekte edilerek çalışılmıştır. Fırının sıcaklığı, 40°C’de 2 dk tutulmuş daha sonra 20 °C.dk-1 ısıtma hızıyla 300°C sıcaklığa çıkarılmıştır. Bu sıcaklıkta 2 dk sabit tutularak toplam analiz süresi 17 dk., ve akış hızı 0,5 mL.dk-1 olarak belirlenmiştir.

3.3.10 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi

Kızılötesi spektroskopisi (Infrared Spectroscopy) (IR), maddelerin kızılötesi ışınları

adsorplaması özelliği ile çalışan bir spektroskopi dalıdır. Simetrik yapılar ve iki aynı atomdan oluşan N₂, O₂, Cl₂ gibi yapılar haricinde tüm yapılar kızılötesi ışığı adsorplayarak enerjileri değişir, bu anlık enerji değişiminden faydalanılarak kızılötesi spektroskopi tekniği gelişmiştir. Bileşiklerin fonksiyonel grupları veya işlevsel gruplar farklı dalga boylarında ışık adsorpsiyonları yaparlar. Moleküllerin titreşim ve dönme enerji seviyelerindeki değişimler spektroskopi yöntemleri ile ölçülür ve moleküllerin yapıları aydınlatılır (Ünsal 2020).

Sentezlenmiş olan destek malzemesi üzerindeki nemi kurutmak için 1 saat N₂ akışında 300 °C’de bekletilir sonrasında 200 °C’de Piridin adsorpsiyonu gerçekleştirilir. Brønsted ve Lewis asit bölgelerinin tayini için FT-IR analizleri yapılarak spektrumlar elde edilir.

3.4 HDO Deneyleri

HDO deneyleri 3 basamaktan oluşmaktadır. Katalizör sentezi ve metal eklemelerinden sonra kurutulup kalsine edilen katalizöre aktivasyon basamağı uygulanır, aktivasyon işleminden hemen sonra HDO deneyi yapılır ve katalizörün tekrar kullanılabilirlik testi için geri kazanım prosedürü uygulanır.

Katalizörlerin dönüşüm, seçicilik ve tekrar kullanılabilirlik performansları, aşağıda verilen denklemler kullanılarak belirlenmiştir.

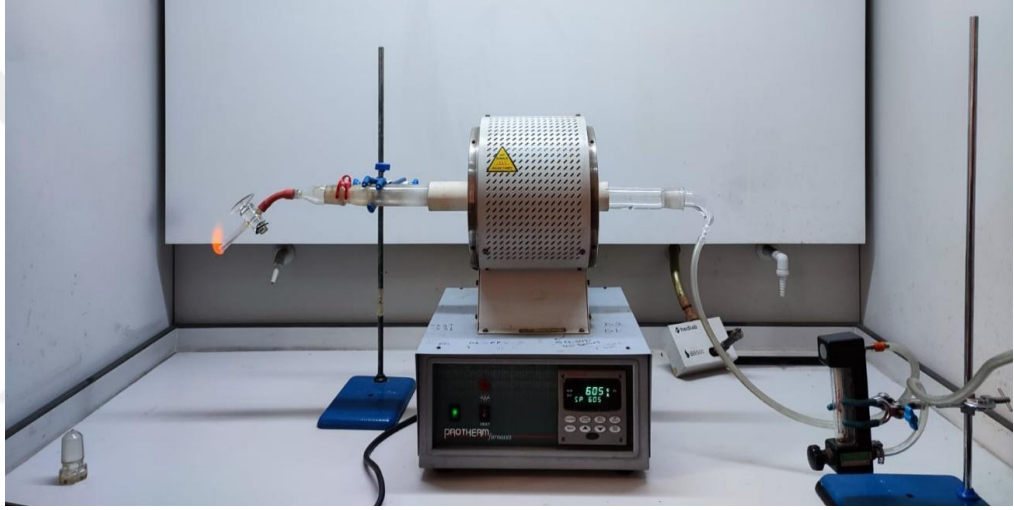
$$\text{Dönüşüm (\%)} = \frac{[\text{Gayakol}]_{\text{Reaksiyona giren}} - [\text{Gayakol}]_{\text{Reaksiyondan çıkan}}}{[\text{Gayakol}]_{\text{reaksiyona giren}}} \times 100 \quad \text{Eşitlik 3.1}$$

$$\text{Seçicilik (\%)} = \frac{[\text{hidrokarbon miktarı}]_{\text{Reaksiyondan çıkan}}}{[\text{Oksijenli bileşik}]_{\text{Reaksiyondan çıkan}}} \times 100 \quad \text{Eşitlik 3.2}$$

$$\text{Tekrar Kullanılabilirlik} = \frac{3.\text{tekrarda elde edilen \% dönüşüm oranı}}{1.\text{deneyde elde edilen \% dönüşüm oranı}} \times 100 \quad \text{Eşitlik 3.3}$$

3.4.1 Aktivasyon

Sentezlenen bimetalik katalizör kalsinasyon işleminden sonra silindirik piroliz tipi fırına uygun quartz tüp içerisine yerleştirilir. İnert ortam sağlamak amacıyla önce 5 dakika azot gazı geçirilir. Azot gaz ortamı hidrojen gazı akışı ile hidrojen atmosferine dönüştürülür. Sentezlenen katalizörün TPR analizinde belirlenen TPR profiline göre aktivasyon işlemi yapılır. TPR analizinde belirlenen sıcaklık 500 °C metalin indirgenme sıcaklığıdır ve aktivasyon sırasında hidrojen atmosferinde 2 saat tutulduğunda indirgenme işlemi tamamlanır. Aktivasyon düzeneği şekil 3.5’te görüldüğü gibidir.



Şekil 3.5 Aktivasyon Düzeneği

3.4.2 HDO deneyleri

HDO deneyleri aktivasyonu yapılmış taze katalizör kullanarak yapılmıştır. HDO deneylerinde Parr 4848 model 300 ml çelik otoklavda gerçekleştirilmiştir. Otoklav içerisine 100 ml inert çözücü olarak izooktan, 5 ml gayakol ve 0,5 g katalizör eklenmiş ve sıkıca kilitlenmiştir. HDO işlemi için gerek duyulan hidrojen atmosferini sağlamak için öncelikle 5 dakika boyunca azot gazı geçirilmiştir. Azot atmosferi sağlandıktan sonra çeker ocak çalışır halde 5 dakika boyunca hidrojen gazı geçirilmiştir. Otoklav düzeninde yapılan değişiklik ile basınç dengesi sağlanarak 20 bar hidrojen reaktör içerisine basılıp fazla basınç tahliye edilerek, otoklav manometresi ile 20 bar basınç ayarlanır. Otoklavın kendi ısıtma ünitesinin sabit ısıtma ayarı ile sistem 250 °C’ye

ısıtılır. 250 °C’de 3 saat boyunca karıştırıcı ve üst ünite soğutucusu ile HDO deneyi gerçekleştirilir. HDO deneyi sonrası oda sıcaklığına soğutulan sistemden gaz vanasıyla deney gazı tedlarbag ile tutulur ve uGC’de gaz analizi yapılır. Şekil 3.6’da HDO deney düzeneği görseli verilmiştir.



Şekil 3.6 HDO düzeneği

3.4.3 Geri kazanım

HDO deneyi sonrası katı ve sıvı faz ayrımı için süzme yapılır. Süzmeden elde edilen sıvı GC ve GC-MS analizleri için hacmi ölçülerek etiketlenerek cam şişede saklanır. Katı malzeme süzgeç kâğıdı ile birlikte 100 °C’de etüvde kurumaya alınır. Kuru katalizör tartımı alınır ve deney sonrası kok hesabı için not edilir. Yüzeydeki kok oluşumunun giderimi için 632 °C’de 6 saat kalsinasyon işlemi uygulanır. Tartım alınır ve kuru katalizör kütlelerinden kalsinasyon işlemi sonrası farktan kok hesabı yapılır. Kalsinasyon işleminde oksitlenen katalizör tekrar kullanım ve katalizör performansının belirlenmesi için tekrar aktivasyon işlemi uygulanır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Karakterizasyon

Bu tez çalışmasında, destek malzemesi WO_x-ZrO_2 ve bu destek malzeme üzerine sentezlenen bimetalik katalizörün karakterizasyon sonuçları karşılaştırma kolaylığı açısından ayrı başlıklarda verilmiştir. Destek malzemeleri karakterizasyonu çalışmanın kaynak noktası olan 119054 Tübitak 1001 projesi kapsamında Ali Tolga Ünalın'ın tez çalışmasında optimize edilmiş ve kaynak olarak bu tez çalışması gösterilmiştir. Bu çalışmada destek malzemesi üzerine bimetalik katalizör sentezlenerek deneyler yapılmış ve sonuçlar ilgili başlıklarda sunulmuştur.

4.1.1 WO_x-ZrO_2 Destek Malzemesi için BET Yüzey alanı ve Brønsted asit bölgesi sonuçları

Destek malzemesi olarak seçilen WO_x-ZrO_2 'nin sentezi sonrası, destek malzemesinin performansını etkileyen parametrelerin analizi yapılmış, yüzey alanı ve Brønsted asit bölgesi sonuçları Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1 WO_x-ZrO_2 Destek malzemesinin yüzey alanı ve Brønsted/Lewis oranı sonuçları

Numune Adı	Yüzey Alanı (m ² /g)	% Brønsted / Lewis
WO_x-ZrO_2	88,6	95

Brønsted asit bölgesi açısından değerlendirildiğinde literatürde belirtilen bilgiler ışığında Brønsted asit bölgesinin yoğunluğunun HDO reaksiyonları için önemli bir parametre olduğu bilinmektedir. Destek malzemesi için uygulanan tungsten oranı, kalsinasyon sıcaklığı ve sentez süresi, Brønsted bölgesi yoğunluğunun artmasında etkili değişkenlerdir.

Brønsted/Lewis asit bölgeleri oranı Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi kullanılarak hesaplanmıştır. Analizde sonuç Brønsted asit bölgesi pik alanı, Lewis asit bölgesi pik alanına oranı hesaplanarak bulunmuştur. Bu sonuç destek malzemesinin

tasarım aşamasında kok miktarını düşürmek amacıyla ve HDO mekanizmasının etkin rol oynaması üzerine seçilmiştir. %95 Baskın Brønsted asit bölgesi sonucu destek malzemesinin başarı ile sentezlendiğini göstermektedir (Ünalın 2021).

4.1.2 Bimetalik katalizör için BET yüzey alanı sonuçları

Destek malzemesinin 88,6 m²/g yüzey alanı üzerine Ni ve Pd metallerinin eklenmesi sonucu bimetalik katalizörün düzey alanında belirgin, bir düşüş yaşanmıştır. Çizelge 4.2’de HDO deney öncesi ve sonrası yüzey alanı sonuçları verilmiştir. HDO deneyleri sonrasında ise D7 numaralı numune kodu haricinde tüm katalizörlerin yüzey alanında belirgin bir düşüş yaşanmıştır.

Çizelge 4.2 Ni-Pd bimetalik katalizörlerin deney öncesi ve deney sonrası yüzey alanı sonuçları

Numune Kodu	HDO deneyleri öncesi yüzey alanı sonuçları (m ² /g)	HDO deneyleri sonrası yüzey alanı sonuçları (m ² /g)
D1	71,9	55,18
D2	61,42	60,89
D3	74,73	63,59
D4	70,04	54,2
D5	56,33	48,77
D6	64,49	58,38
D7	58	58,09
D8	62,91	58,97
D9	65,98	54,34

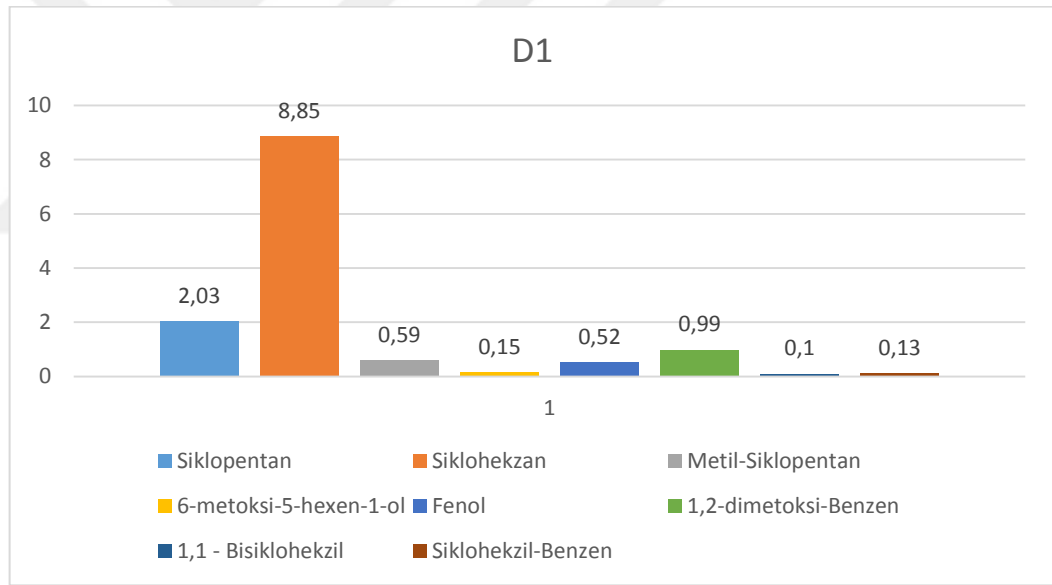
4.1.3 Bimetalik Katalizörün GC ve GC-MS analiz sonuçları

Ni-Pd bimetalik katalizörün tüm deneyleri bitiminde katalizörden süzülerek ayrılan sıvı fazı için GC ve GC-MS cihazlarında ayrı ayrı analizleri yapılmıştır. İki ayrı cihazda deney yapılmasının başlıca sebebi GC cihazında gayakolün toplam dönüşümü yani aktiflik sonuçları hesaplanırken, GC-MS ile gayakolün dönüştüğü ürün çeşitliliği ve

bunların pik alanlarından faydalanılarak seçicilik hesabı yapılmıştır.

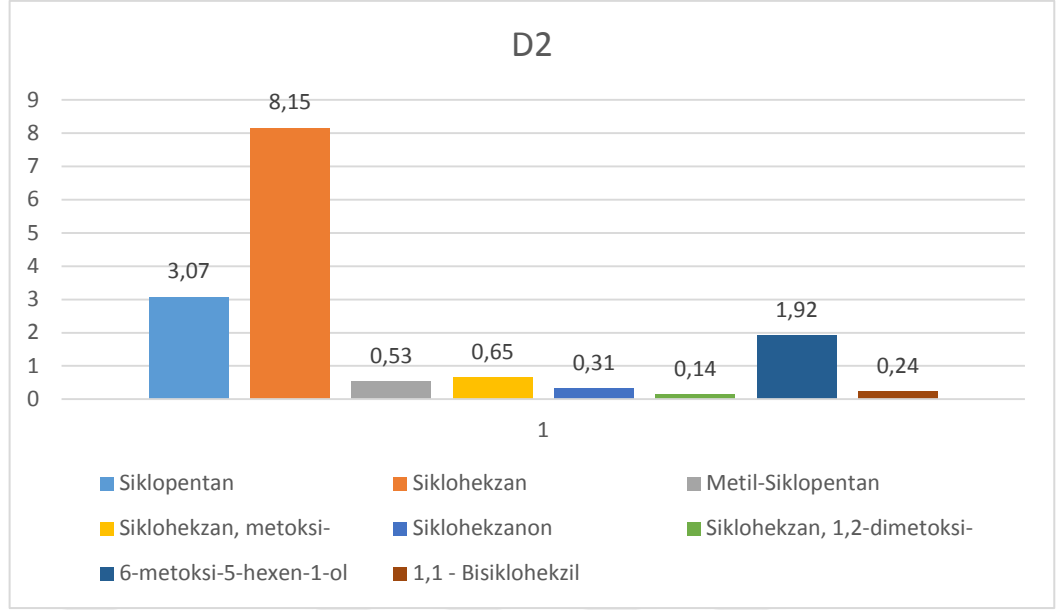
GC analizlerinde deneylerden önce hazırlık yapılarak 3 tekrarlı standart analizler gerçekleştirilmiştir. Bu standart analizlerinde 1 ml'lik vialler içerisine 1,3,5,10,20,30,40,50 uL'lik gayakol eklenmiş ve tüm viallere iç standart olarak 50 uL hacminde dodekan eklenmiştir. Bu standart analizler sonrasında iç standarta bağlı olarak hesaplanan gayakolün son pik alanı, başlangıç miktarından çıkarılarak aktiflik yanıtları yüksek doğrulukla hesaplanmıştır.

GC-MS Analizleri sonucunda gayakolden dönüşen oksijensiz bileşiklerin, gayakolden dönüşen oksijenli bileşikler oranı ile seçicilik yanıtları hesaplanmış ve ürün dağılımı ayrı ayrı grafiklerle şekil 4.1 - 4.9'te verilmiştir.



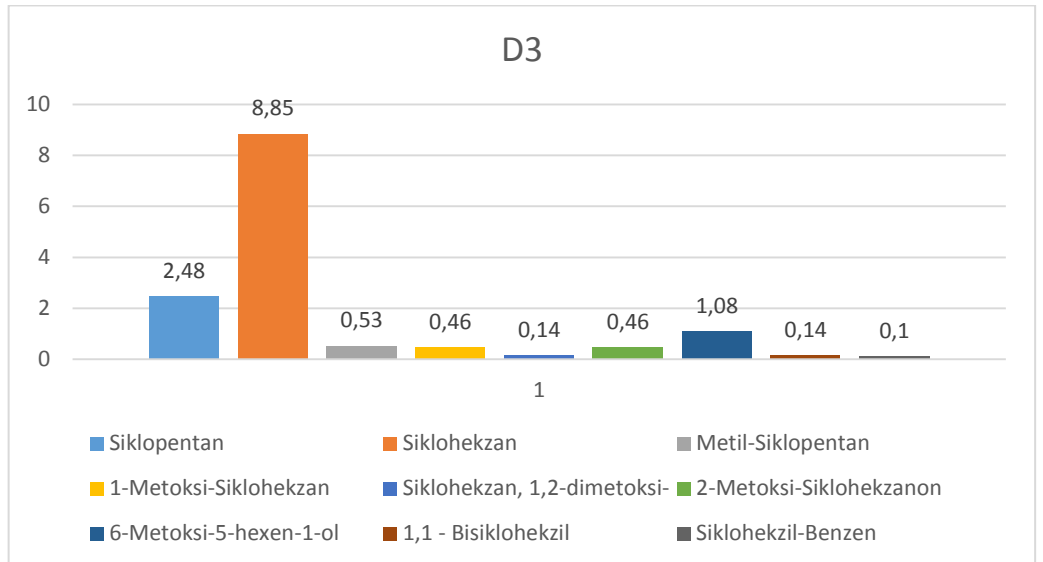
Şekil 4.1 Ni-Pd Bimetalik katalizör D1 için GC-MS'den elde edilmiş ürün dağılımı grafiği

D1 deney kodlu katalizörün HDO deneylerinin, GC-MS analizlerinden elde edilmiş ürün dağılımı grafiği şekil 4.1'de verilmiştir. GC-MS analizlerinden elde edilen verilere göre D1 deney kodlu katalizörün sikloheksan seçiciliği %66, siklopentan seçiciliği %15'tir.



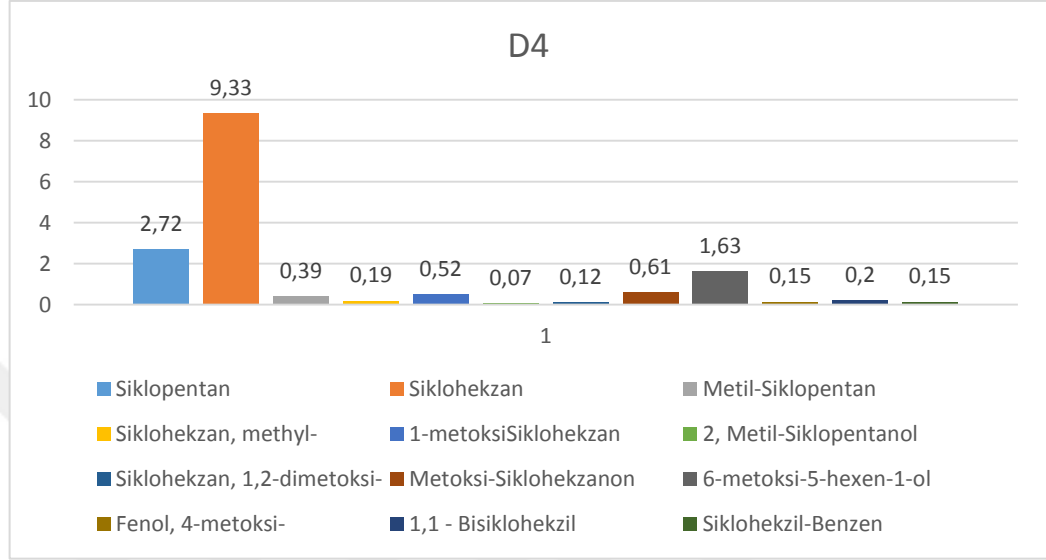
Şekil 4.2 Ni-Pd Bimetalik katalizör D2 için GC-MS'den elde edilmiş ürün dağılımı grafiği

D2 deney kodlu katalizörün HDO deneylerinin, GC-MS analizlerinden elde edilmiş ürün dağılımı grafiği şekil 4.2'de verilmiştir. GC-MS analizlerinden elde edilen verilere göre D2 deney kodlu katalizörün sikloheksan seçiciliği %54, siklopentan seçiciliği %20'dir.



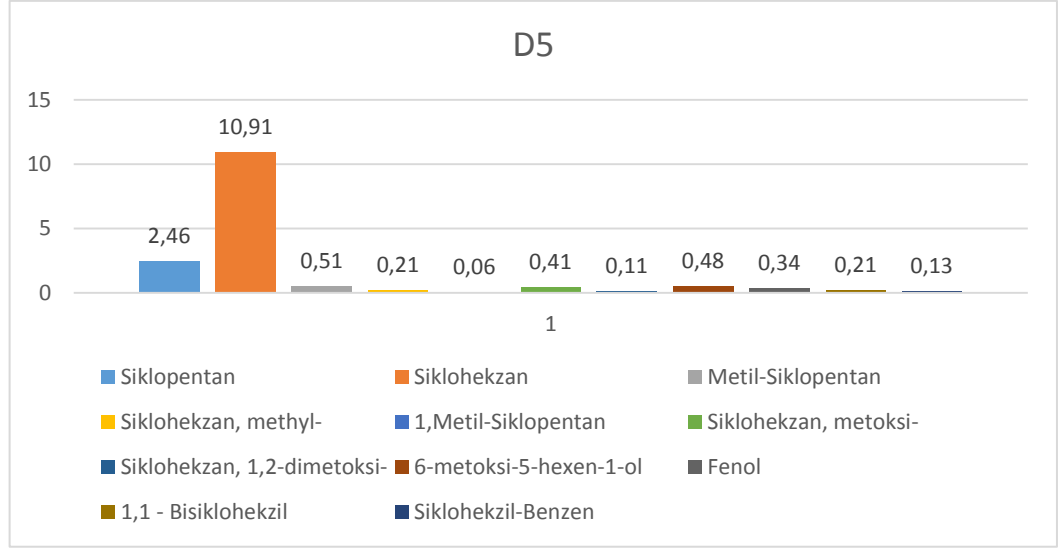
Şekil 4.3 Ni-Pd Bimetalik katalizör D3 için GC-MS'den elde edilmiş ürün dağılımı grafiği

D3 deney kodlu katalizörün HDO deneylerinin, GC-MS analizlerinden elde edilmiş ürün dağılımı grafiği şekil 4.3'te verilmiştir. GC-MS analizlerinden elde edilen verilere göre D3 deney kodlu katalizörün sikloheksan seçiciliği %62, siklopentan seçiciliği %17'dir.



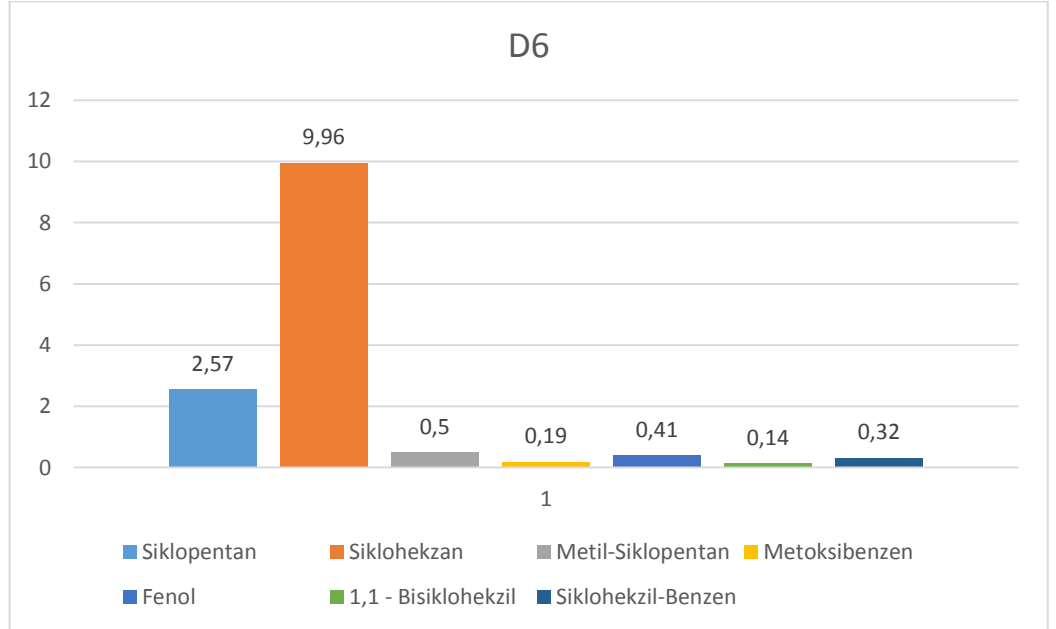
Şekil 4.4 Ni-Pd Bimetalik katalizör D4 için GC-MS'den elde edilmiş ürün dağılımı grafiği

D4 deney kodlu katalizörün HDO deneylerinin, GC-MS analizlerinden elde edilmiş ürün dağılımı grafiği şekil 4.4'de verilmiştir. GC-MS analizlerinden elde edilen verilere göre D4 deney kodlu katalizörün sikloheksan seçiciliği %58, siklopentan seçiciliği %17'dir.



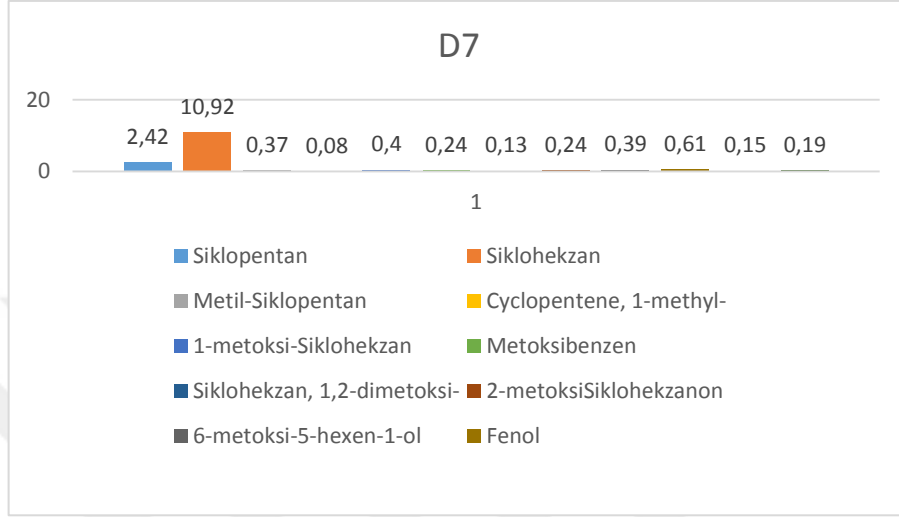
Şekil 4.5 Ni-Pd Bimetalik katalizör D5 için GC-MS'den elde edilmiş ürün dağılımı grafiği

D5 deney kodlu katalizörün HDO deneylerinin, GC-MS analizlerinden elde edilmiş ürün dağılımı grafiği şekil 4.5'te verilmiştir. GC-MS analizlerinden elde edilen verilere göre D5 deney kodlu katalizörün sikloheksan seçiciliği %69, siklopentan seçiciliği %15'tir.



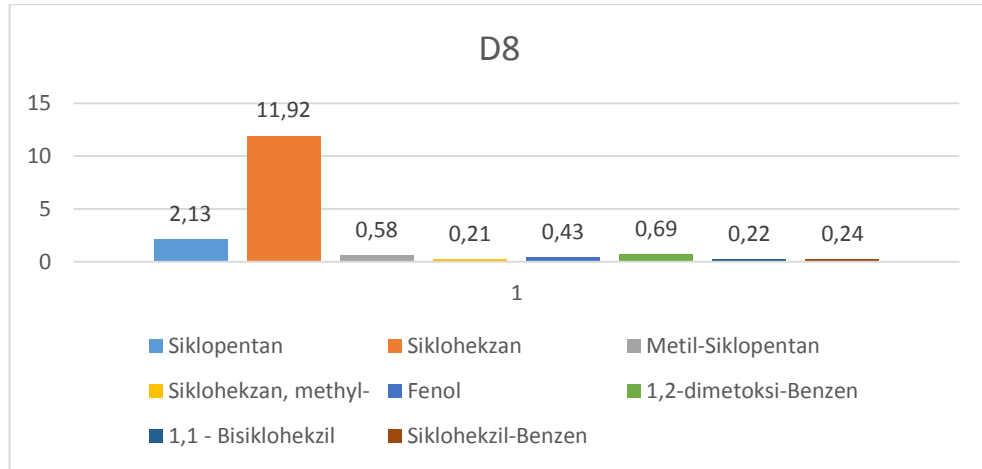
Şekil 4.6 Ni-Pd Bimetalik katalizör D6 için GC-MS'den elde edilmiş ürün dağılımı grafiği

D6 deney kodlu katalizörün HDO deneylerinin, GC-MS analizlerinden elde edilmiş ürün dağılımı grafiği şekil 4.6’da verilmiştir. GC-MS analizlerinden elde edilen verilere göre D6 deney kodlu katalizörün sikloheksan seçiciliği %70, siklopentan seçiciliği %18’dir.



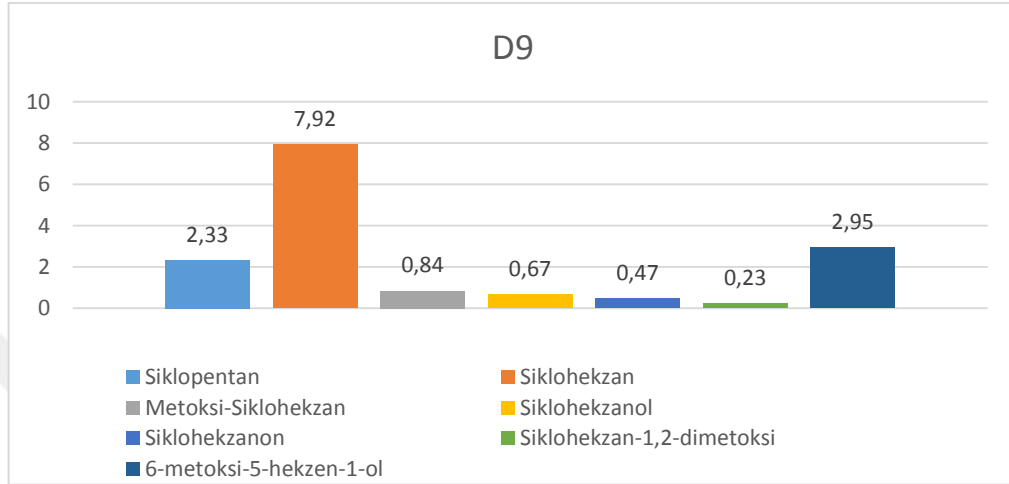
Şekil 4.7 Ni-Pd Bimetalik katalizör D7 için GC-MS’den elde edilmiş ürün dağılımı grafiği

D7 deney kodlu katalizörün HDO deneylerinin, GC-MS analizlerinden elde edilmiş ürün dağılımı grafiği şekil 4.7’de verilmiştir. GC-MS analizlerinden elde edilen verilere göre D7 deney kodlu katalizörün sikloheksan seçiciliği %67, siklopentan seçiciliği %13’tür.



Şekil 4.8 Ni-Pd Bimetalik katalizör D8 için GC-MS’den elde edilmiş ürün dağılımı grafiği

D8 deney kodlu katalizörün HDO deneylerinin, GC-MS analizlerinden elde edilmiş ürün dağılımı grafiği şekil 4.8’de verilmiştir. GC-MS analizlerinden elde edilen verilere göre D8 deney kodlu katalizörün sikloheksan seçiciliği %72, siklopentan seçiciliği %13’tür.



Şekil 4.9 Ni-Pd Bimetalik katalizör D9 için GC-MS’den elde edilmiş ürün dağılımı grafiği

D9 deney kodlu katalizörün HDO deneylerinin, GC-MS analizlerinden elde edilmiş ürün dağılımı grafiği şekil 4.9’da verilmiştir. GC-MS analizlerinden elde edilen verilere göre D9 deney kodlu katalizörün sikloheksan seçiciliği %51, siklopentan seçiciliği %15’tir.

4.1.4 WO_x-ZrO₂ destek malzemesinin HDO deneyleri sonuçları

WO_x-ZrO₂ destek malzemesinin tek başına ortamda bulunan moleküler hidrojeni aktive edecek bölgeleri bulunmadığından HDO etkinliğinin yüksek olması beklenmemektedir. Bununla birlikte asidik yapısından dolayı kriting reaksiyonlarını katalizleme ihtimali olduğu (Seo vd. 2013) ve bu sebeple belirli bir oranda ortamdaki model bileşikler ikincil türlerle dönüştürebileceği de göz ardı edilmemelidir. Sadece destek malzemesinden kaynaklanan dönüşümün bimetalik katalizördeki metallere kaynaklanan dönüşümden ayrılabilmesi için bu başlıkta destek malzemesinin HDO etkinliği belirlenmiştir. Çizelge 4.3’te destek malzeme olan WO_x-ZrO₂’nin aktiflik,

seçicilik ve tekrar kullanılabilirlik sonuçları verilmiştir.

Çizelge 4.3 WO_x-ZrO₂ destek malzemesinin HDO deneyleri sonuçları

Model Biyo-yağ	Deney	Aktiflik (%)	Seçicilik (%)	Tekrar Kullanılabilirlik (%)
Gayakol	1. Deney	11	0	90,9
	2. Tekrar	10		
	3. Tekrar	10		

4.1.5 Bimetalik katalizörün HDO deney sonuçları

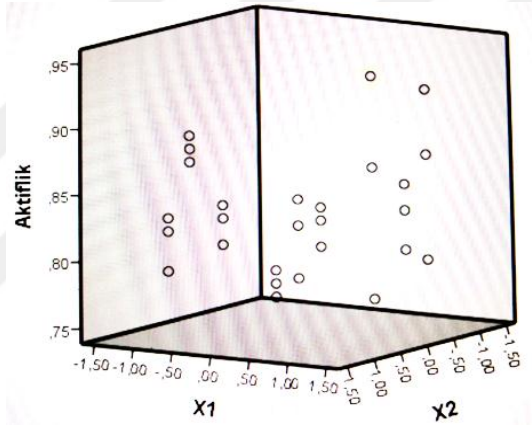
Ni-Pd WO_x-ZrO₂ Bimetalik katalizörünün deney setine uygun olarak hazırlanan farklı oranlardaki hali ile yapılan 9 serilik deney seti yanıt tablosu, izelge 4.4’de verilmiştir. Yapılan HDO deneyleri sonucunda en yüksek aktiflik sonucu D8 kodlu numune olan nikel oranı %15 paladyum oranı %2,2 olan katalizör ile bulunmuştur. Deney setinde daha yüksek Nikel oranlarına ait katalizörler bulunmuş olmasına karşın %15’den büyük nikel oranları aktiflik ve seçicilik yanıtlarında düşüşe sebep olmaktadır. Diğeryandan en yüksek seçicilik oranına sahip katalizör D6 numune kodlu katalizöre ait. D6 numune kodlu katalizörde ise nikel oranı %7,9 iken paladyum oranı %5’tir. Bu katalizöre ait seçicilik yanıtı %95 şeklinde gerçekleşmiştir. Bu da reaktör içerisine eklenen model yağ gayakolün %95’inin oksijensiz diğery bileşiklere özellikle sikloheksan bileşiğine dönüştüğünü göstermektedir. Çizelgede 4.4’te görüldüğü gibi en yüksek tekrar kullanılabilirlik %99,15 oranı ile D6 numune kodlu katalizöre aittir.

Çizelge 4.4 Ni-Pd WO_x-ZrO₂ Bimetalik Katalizörlerin HDO sonuçları

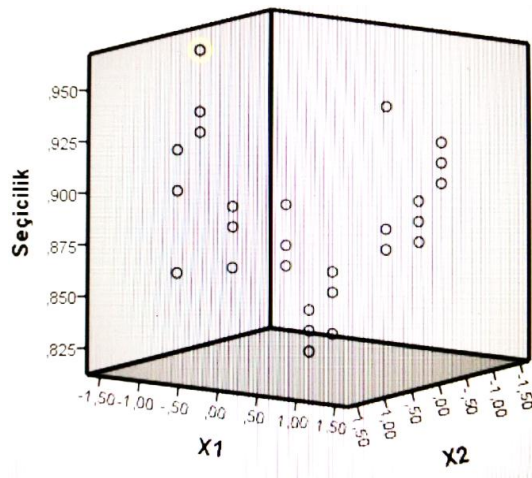
Deney Kodu	Deney No	X ₁ : Pd Oranı (%)	X ₂ : Ni Oranı (%)	Y ₁ : Aktiflik (%)	Y ₂ : Seçicilik (%)	Tekrar Kullanılabilirlik (%)
D1	1. Deney	3 (-1)	10 (-1)	76,07	88,56	97,88
	2. Tekrar			75,90	85,42	
	3. Tekrar			74,46	86,34	
D2	1. Deney	3 (-1)	20 (+1)	88,62	91,65	94,12
	2. Tekrar			83,35	90,60	
	3. Tekrar			83,41	91,40	
D3	1. Deney	7 (+1)	10 (-1)	85,63	91,94	92,97
	2. Tekrar			81,79	85,82	
	3. Tekrar			79,61	90,24	
D4	1. Deney	7 (+1)	20 (+1)	84,97	83,90	98,22
	2. Tekrar			84,80	86,81	
	3. Tekrar			83,46	87,32	
D5	1. Deney	5 (0)	22,1 (+1,414)	90,17	89,40	78,74
	2. Tekrar			79,78	89,33	
	3. Tekrar			71,00	88,87	
D6	1. Deney	5 (0)	7,9 (-1,414)	90,59	95,74	99,15
	2. Tekrar			85,53	91,92	
	3. Tekrar			89,82	93,45	
D7	1. Deney	7,8 (+1,414)	15 (0)	89,57	87,54	95,05
	2. Tekrar			88,23	89,55	
	3. Tekrar			85,14	90,10	
D8	1. Deney	2,2 (-1,414)	15 (0)	91,35	93,12	88,86
	2. Tekrar			76,02	85,62	
	3. Tekrar			81,17	87,24	
D9	1. Deney	5 (0)	15 (0)	79,12	82,26	98,71
	2. Tekrar			81,74	84,00	
	3. Tekrar			78,10	83,47	

Çizelge 4.4'te elde edilen verilere göre deney tasarımında belirtilen X_1 : (Pd) ve X_2 : (Ni) değişkenlerine bağlı Y_1 : (aktiflik), Y_2 : (seçicilik) yanıtlarını maksimum yapan optimum bimetalik katalizör tasarımına ait çözümlerinin formül ve grafikleri aşağıda verildiği gibidir.

Veri setine ilişkin gözlemlerin dağılımı Şekil 4.10 ve Şekil 4. 11'de saçılım grafiklerinde gösterilmiştir. Şekil 4.10'da verilmiş olan saçılım grafiğinden aktiflik yanıtını maksimum yapan girdi değişken değerleri $X_1=0$ ve $X_2= -1,414$ olarak belirlenmiştir. Şekil 4.11'deki saçılım grafiğinden, seçicilik yanıtını maksimum yapan girdi değişken değerleri $X_1= -1,414$ ve $X_2=0$ olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.10 Aktiflik yanıtı için saçılım grafiği



Şekil 4.11 Seçicilik yanıtı için saçılım grafiği

Seçicilik: Y_1 yanıtı için Pd: (X_1) ve Ni: (X_2) oranları arasında SPSS kullanılarak (Karagöz 2019) ikinci dereceden polinomsal regresyon modeli sonuçları çizelge 4.5, 4.6, 4.7’de verilmiştir.

Çizelge 4.5 Seçicilik: Y_1 için Pd: (X_1) ve Ni: (X_2) oran değişkenleri ile oluşturulan doğrusal regresyon modeli

Katsayı Tablosu ^a						
Model		Unstandardized Coefficients		Standardized Coefficients	t	Sig.
		B	Std. Error	Beta		
1	(Constant)	,830	,014		59,665	,000
	X_1	-,007	,005	-,195	-1,417	,171
	X_2	-,003	,005	-,081	-,590	,561
	X_1X_1	,037	,008	,806	4,517	,000
	X_2X_2	,024	,008	,514	2,880	,009
	X_1X_2	-,021	,007	-,412	-2,995	,007

a. Dependent Variable: Seçicilik

Çizelge 4.6 Seçicilik: Y_1 için Pd: (X_1) ve Ni: (X_2) oran değişkenleri ile oluşturulan doğrusal regresyon modeli (ANOVA tablosu)

ANOVA ^a						
Model		Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
1	Regression	,018	5	,004	6,350	0,01 ^b
	Residual	,012	21	,001		
	Total	,031	26			

a. Dependent Variable: Seçicilik

b. Predictors: (Constant), X_1X_2 , X_2X_2 , X_1X_1 , X_2 , X_1

Çizelge 4.7 Seçicilik: Y_1 için Pd: (X_1) ve Ni: (X_2) oran değişkenleri ile oluşturulan doğrusal regresyon modeli (model özeti)

Model Özeti				
Model	R	R Square	Adjusted R Square	Std. Error of the Estimate
1	,776 ^a	,602	,507	,02410

a. Predictors: (Constant), X_1X_2 , X_2X_2 , X_1X_1 , X_2 , X_1

Elde edilen analiz sonuçlarına göre, tahmini regresyon modeli %5 anlam düzeyinde anlamlıdır ($p=0,001<0,05$).

Aktiflik: Y_2 yanıtı ile Pd: (X_1) ve Ni: (X_2) oranları arasında SPSS kullanılarak (Karagöz 2019) ikinci dereceden polinomsal regresyon modeli sonuçları çizelge 4.8, 4.9 ve 4.10’da verilmiştir.

Çizelge 4.8 Aktiflik: Y_2 için Pd: (X_1) ve Ni: (X_2) oran değişkenleri ile oluşturulan doğrusal regresyon modeli

Katsayılar Tablosu ^a					
Model	Unstandardized Coefficients		Standardized Coefficients	t	Sig.
	B	Std. Error	Beta		
1 (Constant)	,813	,027		30,535	,000
X_1	,010	,009	,203	1,013	,322
X_2	,003	,009	,067	,336	,740
X_1X_1	,013	,016	,214	,824	,419
X_2X_2	,005	,016	,089	,343	,735
X_1X_2	-,019	,013	-,288	-1,439	,165

a. Dependent Variable: Aktiflik

Çizelge 4.9 Aktiflik: Y_2 için Pd: (X_1) ve Ni: (X_2) oran değişkenleri ile oluşturulan doğrusal regresyon modeli (ANOVA tablosu)

ANOVA ^a						
Model		Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
1	Regression	,008	5	,002	,788	0,570 ^b
	Residual	,045	21	,002		
	Total	,053	26			

a. Dependent Variable: Aktiflik

b. Predictors: (Constant), X_1X_2 , X_2X_2 , X_1X_1 , X_2 , X_1

Çizelge 4.10 Aktiflik: Y_2 için Pd: (X_1) ve Ni: (X_2) oran değişkenleri ile oluşturulan doğrusal regresyon modeli (model özeti)

Model Özeti				
Model	R	R Square	Adjusted R Square	Std. Error of the Estimate
1	,397 ^a	,158	-,042	,04614

a. Predictors: (Constant), X_1X_2 , X_2X_2 , X_1X_1 , X_2 , X_1

Elde edilen analiz sonuçlarına göre tahmini regresyon modeli %95 güvenilirlikle Y_2 : (aktiflik) yanıtı için anlamlı değildir. Buna göre Pd ve Ni değişkenlerine ilişkin doğrusal model elde edilememiştir. Çünkü, şekil 4.10, 4.11’deki saçılım grafiklerinden doğrusal

olmayan ilişki varlığının söz olabileceği görülmektedir.

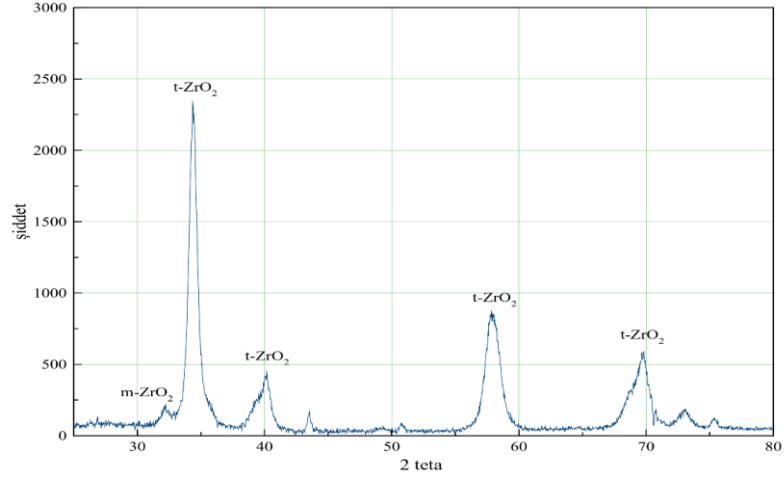
Çizelge 4.11 Belirlenen deney koşullarında elde edilen aktiflik ve seçicilik değerleri

Deney Kodu	X ₁ : Pd Oranı (%)	X ₂ : Ni oranı (%)	Y ₁ : Seçicilik	Y ₂ : Aktiflik
D6	5 (0)	7,9 (-1,414)	95,740	90,59
D8	2,2 (-1,414)	15 (0)	93,12	91,35
D9	5 (0)	15 (0)	84,00	81,74

Çizelge 4.11’de elde edilen sonuçlara göre karar verme aşamasında, seçicilik ve aktiflik yanıtlarının maksimum değerleri istendiğinden, D9 deney koşulları pasif (basılgın) durumdadır. Bu durumda D6 ve D8 deney koşulları aktiflik ve seçicilik yanıtını birlikte maksimum yapacak deney koşulları olarak değerlendirilebilir.

4.1.6 WO_x-ZrO₂ destek malzemesi X-ışını kırınım sonuçları

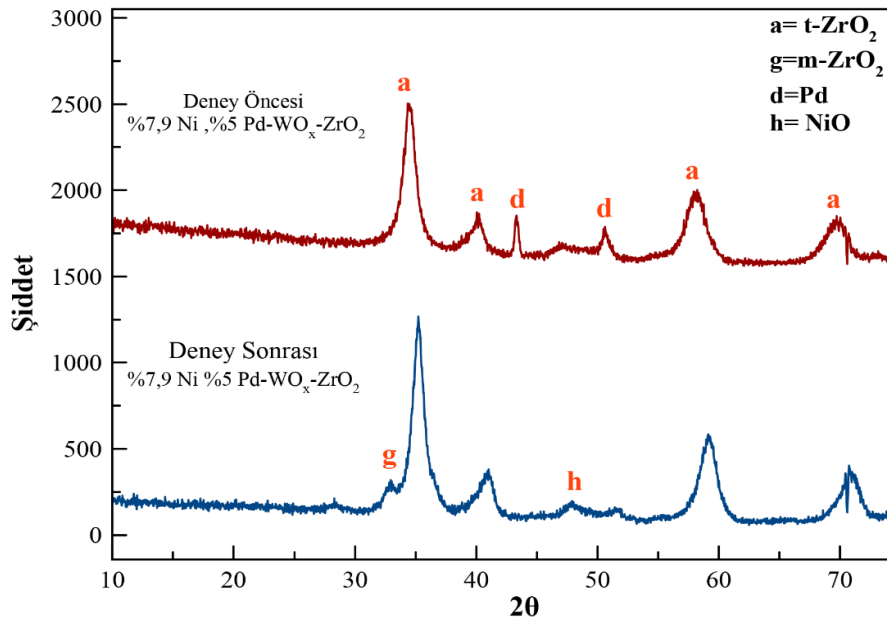
Şekil 4.12’ye göre ZrO₂ yapısı üzerine tungsten eklenmesiyle tetragonal fazın (t-ZrO₂) monoklinik faza (m-ZrO₂) dönüşümü baskılanmaktadır. Monoklinik faz termodinamik olarak tetragonal faza göre daha karardır. Ağırlıkça %10 üzerindeki tungsten miktarı tetragonal kristal yapının monoklinik yapıya dönüşümü ve sinterleşmesi engellenir. Tungstenin ZrO₂ üzerine tutturulmasıyla ZrO₂’nin yüzey hareketliliği azalmasından kaynaklanmaktadır. Sentezlenen %18 tungsten katkılı WO_x-ZrO₂ destek malzemesinde XRD kırınım desenlerinde baskın faz olan tetragonal ZrO₂’ye ait karakteristik kırınım desenleri 35, 40, 58 ve 70 derecelerde elde edilmiştir. (Jiang vd. 2018) Tüm bu kırınımın yanında çok düşük şiddette monoklinik faza ait pikler de gözlenmiştir. Sentezlenen destek malzeme üzerinde tungsten oksite dair herhangi bir kırınım deseni gözlenmemiştir. Özellikle tungsten atomlarının iyi disperse olduğu durumlarda ya da düşük kalsinasyon sıcaklıklarında ve %25-30 oranının altındaki tungsten içeriği olan WO_x-ZrO₂ yapılarında tungstene ait herhangi bir kırınım deseni gözlemlenmediği farklı araştırmacılar tarafından da ortaya konmuştur (Song vd. 2013, dos Santos vd. 2015).



Şekil 4.12 WO_x-ZrO₂ numuneninin XRD desenleri (Ünalın 2021)

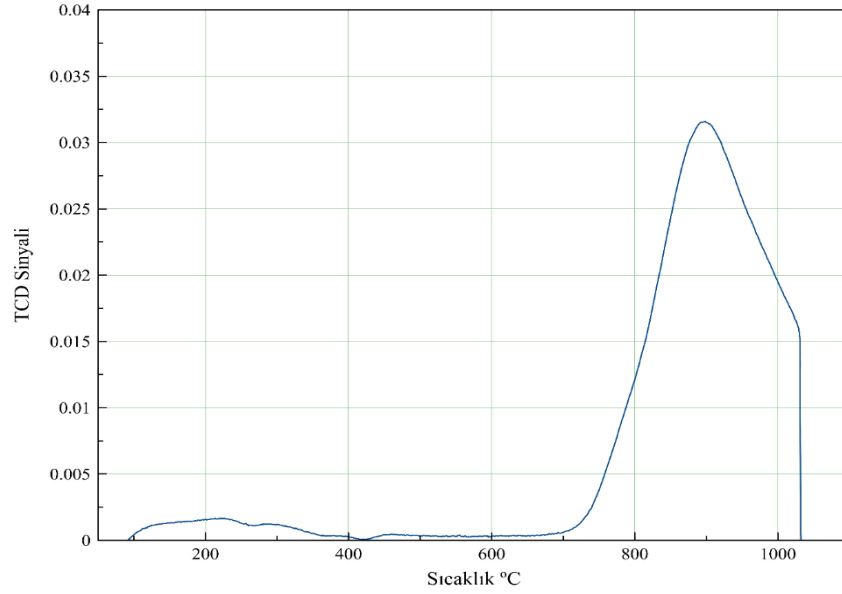
4.1.7 Bimetalik katalizörün XRD desenleri

Şekil 4.13'te verilen optimum Ni-Pd/WO_x-ZrO₂ katalizörünün XRD desenleri incelendiğinde ‘d’ ile tanımlanan metalik paladyuma ait pikler 43.2° ve 50.6° değerlerine karşılık gelirken; ‘h’ ile tanımlanan nikel ise 48.0° civarında kırınım deseni vermektedir (Siddique vd. 2016, Chen vd. 2018). Deney sonrasında kırınım desenlerinde tetragonal-monoklinik faz dönüşümü olduğu ve bunu destekleyecek monoklinik zirkonyum fazına ait kırınım desenleri 32.8° civarında gözlemlenmiştir.



Şekil 4.13 Optimum Ni-Pd/WO_x-ZrO₂ katalizörünün XRD desenleri

4.1.8 WO_x-ZrO₂ destek malzemesi için H₂-TPR sonuçları

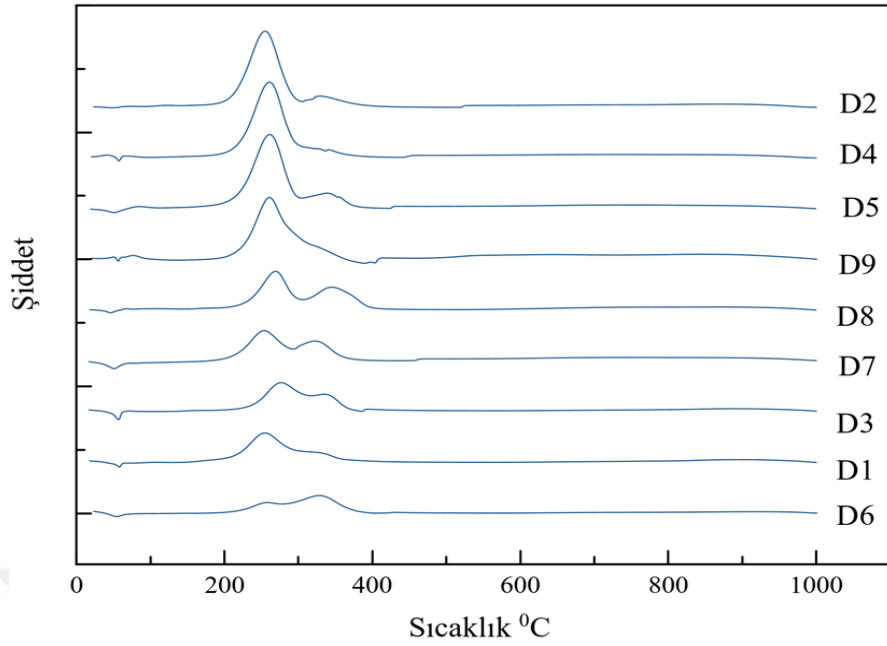


Şekil 4.14 WO_x-ZrO₂ numunesinin TPR analizi sonucu (Ünalın 2021)

WO_x-ZrO₂ destek malzemesinin TPR analizi sonucu Şekil 4.14'te verilmiştir. Literatürde, WO_x-ZrO₂'nin kademeli bir indirgenme sürecine sahip olduğu belirtilmektedir. Bu basamaklar ise WO₃ → WO_{2.9} → WO₂ → W olarak belirtilmiştir. Elde edilen grafikte 95-420 °C sıcaklık aralığındaki geniş pik WO₃ → WO_{2.9} indirgenme basamağıyla ilişkilendirilmiştir ve literatürle paralellik göstermektedir (Li vd. 2017). WO₂ → W indirgenme basamağının 750-850 °C arasında bulunduğu ve 900 °C üzerindeki sıcaklıklar ise ZrO₂ desteği ile kuvvetli etkileşime girmiş WO_x türlerinin indirgenmesi ile ilişkilidir (Zhu vd. 2014).

4.1.9 Bimetalik katalizör için H₂-TPR sonuçları

Sentezlenen bimetalik katalizörlerin aktivasyon sırasında indirgenecekleri sıcaklıkları bulmak ve indirgenme sıcaklık profillerinin belirlenmesi için her numuneye H₂-TPR analizi uygulanmıştır sonuçlar şekil 4.15'te verilmiştir.



Şekil 4.15 Farklı oranlarda Ni-Pd içeren bimetalik katalizörlerin TPR grafiği

Nikel oksitin TPR grafiklerinde 350 °C’de ana pik ve 310 °C’de ikincil bir yan pik gözlemlendiği ve bu piklerin yüzeyde adsorplanan oksijenin indirgenmesine ait pikler olduğu literatürde bilinmektedir (Song vd. 2017, Mauriello vd. 2018). Paladyum ve nikel içeren bimetalik sistemin indirgenme profilinde, bu pikin 290 °C’ye kaydığı gözlenmiştir. Bu durum ise paladyum iyonlarının katalizör yüzeyinde iyi disperse olmasından kaynaklanmaktadır (Liu vd. 2014, Jiang vd. 2015). Analiz sonucu elde edilen indirgenme profillerinde D8, D7 ve D9 numunelerinde paladyum oranı arttıkça nikel için gözlenen indirgenme pikinin sıcaklığı azalmaktadır. Benzer durumlarda diğer katalizörler için de gözlenmektedir. İndirgenme profillerinde düşük sıcaklıklarda negatif görünen pik ise paladyumun oda sıcaklığında H₂ adsorpsiyonu yapması sonucu β -Pd hidrit formundaki parçacıkların bozunma reaksiyonuna aittir (Lieske vd. 1985, Lixia vd. 2009). Ayrıca bu pik katkılanan paladyum miktarı arttıkça artmaktadır. Yapılan analiz sonucunda Ni-Pd WO_x-ZrO₂ bimetalik katalizörün indirgenme sıcaklığı 500 °C olarak belirlenmiş ve aktivasyon koşulları bu analiz sonucuna göre belirlenmiştir.

4.1.10 Bimetalik Katalizör için Kok Oluşum Sonuçları

Çizelge 4.12’de Ni-Pd bimetalik katalizörlerin kok oluşum oranları verilmiştir.

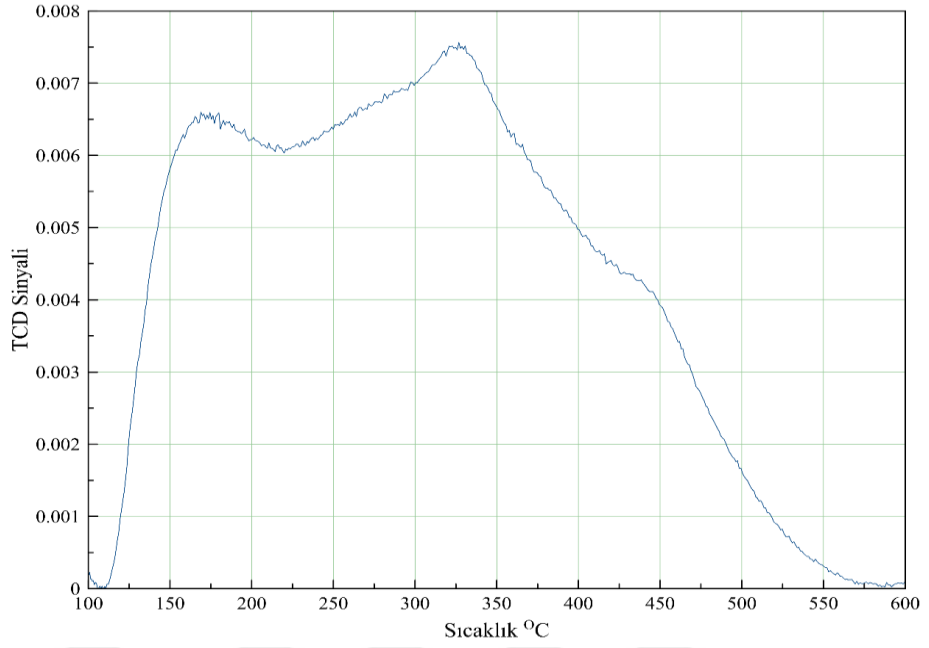
Sentezlenen tüm bimetalik katalizörlerin kok oluşum miktarları %1'in altındadır. Bu durum destek malzeme sentezinde açıklanan Brønsted/Lewis asit bölgeleri oranı ile doğrudan ilgili olup, Brønsted/Lewis asit bölgeleri oranında Brønsted asit bölgelerinin baskın olması durumunda kok oluşumunun doğrudan engellendiği ile örtüşmektedir.

Çizelge 4.12 Ni-Pd bimetalik katalizörlerin kok oluşum oranları

Numune Kodu	Kok Oluşum Oranı (%)
D1	0,58±0,068
D2	0,44±0,018
D3	0,47±0,096
D4	0,53±0,048
D5	0,34±0,031
D6	0,55±0,058
D7	0,42±0,057
D8	0,47±0,099
D9	0,53±0,101

4.1.11 WO_x-ZrO₂ destek malzemesi için NH₃-TPD sonuçları

WO_x-ZrO₂ katalizör destek malzemesinin toplam asitliği sıcaklık programlı amonyak desorpsiyonu (NH₃-TPD) yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Analiz sonucu elde edilen grafik Şekil 4.16'da verilmiştir. Elde edilen pikin alanı kullanılarak yapılan hesaplamalarla WO_x-ZrO₂ katalizör destek malzemesinin toplam asitliği 0,985 mmol NH₃/g olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.16 WO_x-ZrO₂ katalizör destek malzemesinin NH₃-TPD analiz sonuçları

4.1.12 Bimetalik katalizör için NH₃-TPD sonuçları

Ni-Pd WO_x-ZrO₂ Bimetalik katalizörünün HDO deneyleri öncesi ve sonrası yapılan NH₃-TPD analizleri toplam asidite sonuçları çizelge 4.13'te verilmiştir. HDO deneyleri sonrası bimetalik katalizörün yüzey alanında olduğu gibi, toplam asiditelerinde düşüş olduğu görülmektedir. Buna paralel olarak bimetalik katalizörlerin tekrar kullanılabilirlik oranları da azalmıştır. Özellikle D5 kodlu katalizörün toplam asitliğinde meydana gelen değişim dikkat çekicidir. Katalizörün toplam asitliği %89 oranında azalmış buna paralel olarak da deney seti üzerindeki en düşük tekrar kullanılabilirlik oranı da aynı katalizöre aittir.

Çizelge 4.13 Ni-Pd bimetalik katalizörlerin deney öncesi ve deney sonrası total asitlik sonuçları

Numune Kodu	HDO deneyleri öncesi asidite sonuçları (mmol/g)	HDO deneyleri sonrası asidite sonuçları (mmol/g)	Yüzde (%)
D1	0,7848	0,6417	18,23
D2	1,0118	0,6253	38,2
D3	0,8084	0,5083	37,12

Çizelge 4.13 Ni-Pd bimetalik katalizörlerin deney öncesi ve deney sonrası total asitlik sonuçları (devam)

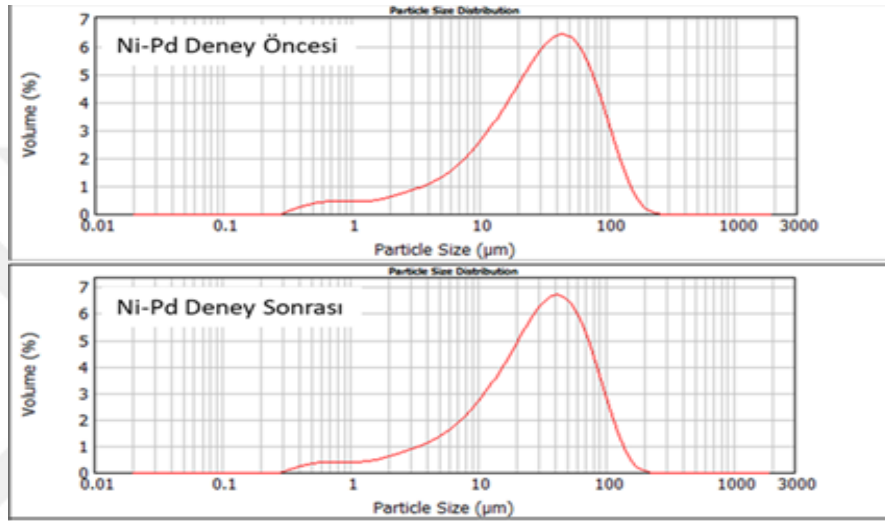
Numune Kodu	HDO deneyleri öncesi asidite sonuçları (mmol/g)	HDO deneyleri sonrası asidite sonuçları (mmol/g)	Yüzde (%)
D4	0,9767	0,7277	25,5
D5	0,978	0,1012	89,65
D6	1,1907	0,7256	39,06
D7	1,1592	0,6062	47,7
D8	1,2494	0,462	63,02
D9	0,5588	0,4899	12,32

4.1.13 Bimetalik Katalizör için Parçacık Boyut Dağılımı Sonuçları

Ni-Pd WO_x-ZrO₂ bimetalik katalizörü ile yapılan HDO deneyleri öncesi ve sonrasında yapılan parçacık boyut dağılımı analizi sonuçları çizelge 4.14'te verilmiştir. Orjinal dağılım grafiği şekil 4.17'de verilmiştir. HDO deneyleri sonrasında parçacık boyut dağılımlarının, deney öncesi katalizörlerin dağılım grafiklerine oranla daha geniş bir spektruma yayıldığı gözlemlenmiştir. Bu durum, deney sonrası ortalama parçacık boyutunun arttığını göstermektedir. Ni-Pd bimetalik katalizörünü oluşturan parçacıkların deney sonrası analizlerinde, parçacıkların %90'ının 89 µm'den küçük parçacıklar içerdiği, deney öncesinde ise bu boyuntun aynı oranda 81 µm'den küçük parçacıkları içerdiği belirlenmiştir. Farklı deneylerde kullanılmış Ni-Pd bimetalik katalizörlerinin parçacık boyut dağılımı analizi gerçekleştirildiğinde deney sonrası katalizörlerin ortalama gözenek çapı değerlerinde artış olduğu görülmektedir. Bu durumun, katalizör üzerine katkılanan metallerin çeşitli reaksiyonlar sonucunda destek malzemesi üzerine yeniden disperse olması ile ilişkilendirilmiştir (Hachemi vd. 2017).

Çizelge 4.14 Ni-Pd Bimetalik katalizörün deney öncesi ve sonrası parçacık boyut dağılımı analizi sonuçları

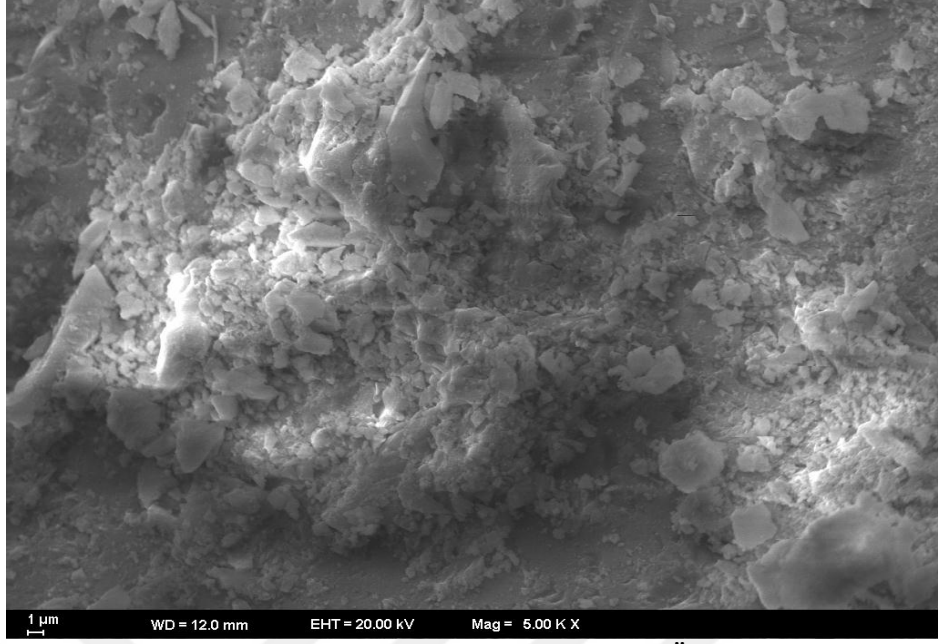
Optimum Katalizör	Çok Noktalı Yüzey Alanı (m ² /g)	Gözenek Hacmi (cc/g*10 ⁻¹)	Ortalama Gözenek Çapı (Å)
Ni-Pd (Deney Öncesi)	77,2	1,199	62,1
Ni-Pd (Deney Sonrası)	71,4	1,172	72,4



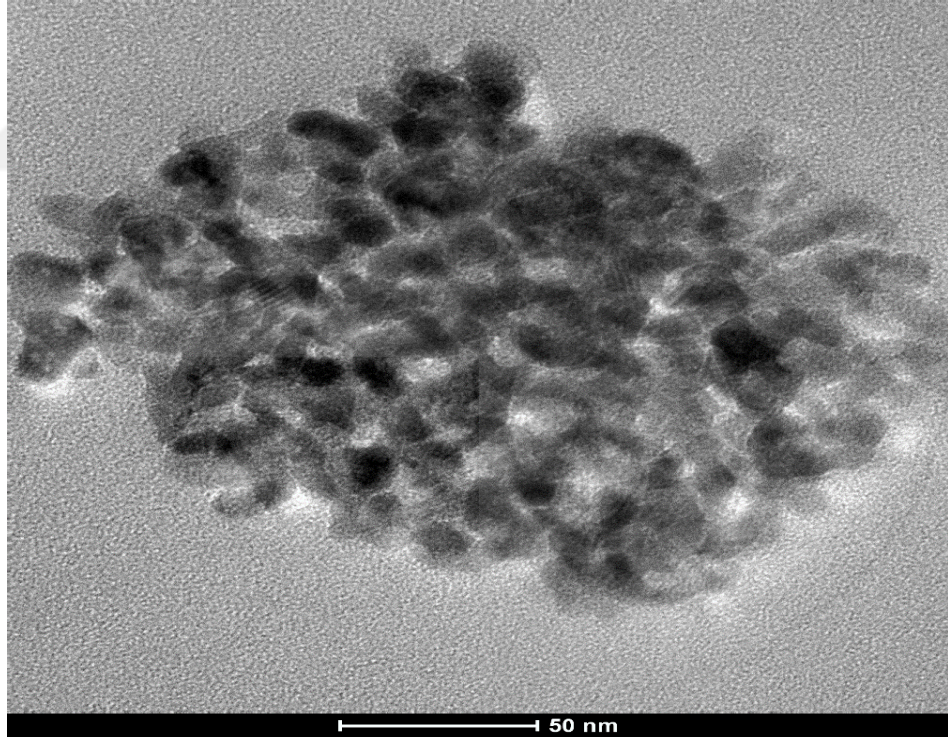
Şekil 4.17 Ni-Pd Bimetalik katalizörün deney öncesi ve sonrası parçacık boyut dağılımı analizi orjinal grafik sonuçları

4.1.14 WO_x-ZrO₂ destek malzemesinin SEM & TEM görüntüleri ve EDX sonuçları

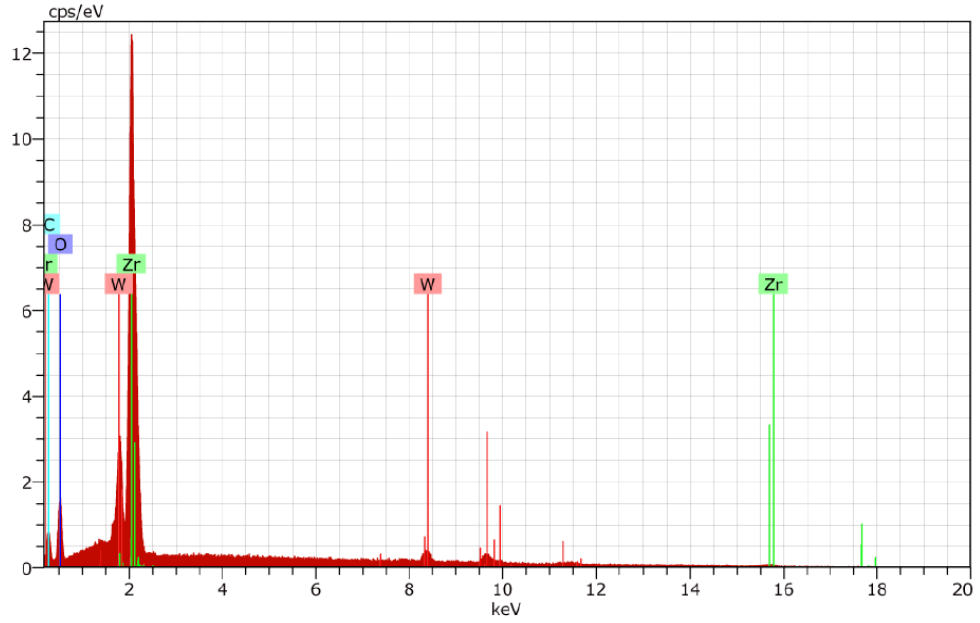
Sentezlenen WO_x-ZrO₂ destek malzemesinin SEM görüntüleri şekil 4.18’de ve TEM görüntüleri şekil 4.19’da verilmiştir. TEM görüntülerinden anlaşılabacağı üzere WO_x-ZrO₂ parçacıkları yaklaşık 20 nm boyutlarında elde edilmiştir. Ayrıca görüntülerden bu parçacıkların topaklanma eğiliminde olduğu görülmektedir. Parçacıklar nano boyut sınırları içerisinde olmasına rağmen topaklanmış parçacıklar SEM görüntülerinde daha büyük parçacıklar olarak görünmektedir. SEM görüntülerinden faydalanılarak elde edilen EDX analizinde ise tungsten içeriğinin sentezle kullanılan oran olan %18 olduğu görülmektedir. EDX analiz sonuçları şekil’4.20’de verilmiştir. EDX sonuçlarının gösterdiği gibi destek malzemesi başarı ile sentezlenmiştir.



Şekil 4.18 WO_x-ZrO₂ numunenin SEM görüntüleri (Ünalın 2021)



Şekil 4.19 WO_x-ZrO₂ numunenin TEM görüntüleri (Ünalın 2021)



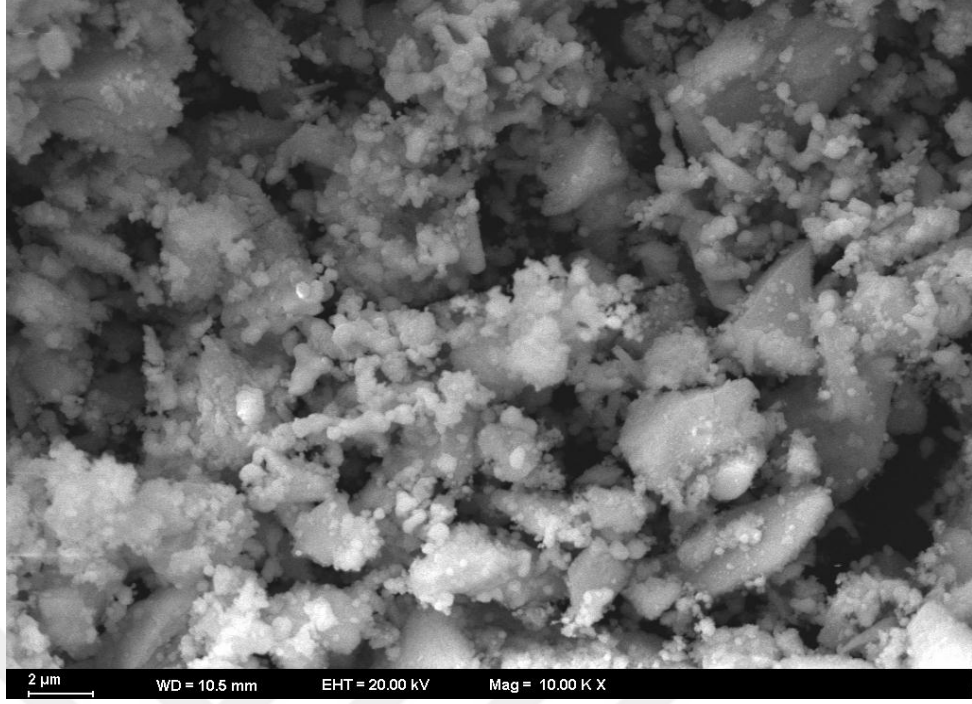
Spectrum: Acquisition

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error [%]
Zr	40	L-series	64.14	63.58	34.48	3.1
W	74	L-series	18.13	17.97	4.84	0.6
O	8	K-series	15.03	14.90	46.06	2.1
C	6	K-series	3.58	3.55	14.62	0.6
Total:			100.87	100.00	100.00	

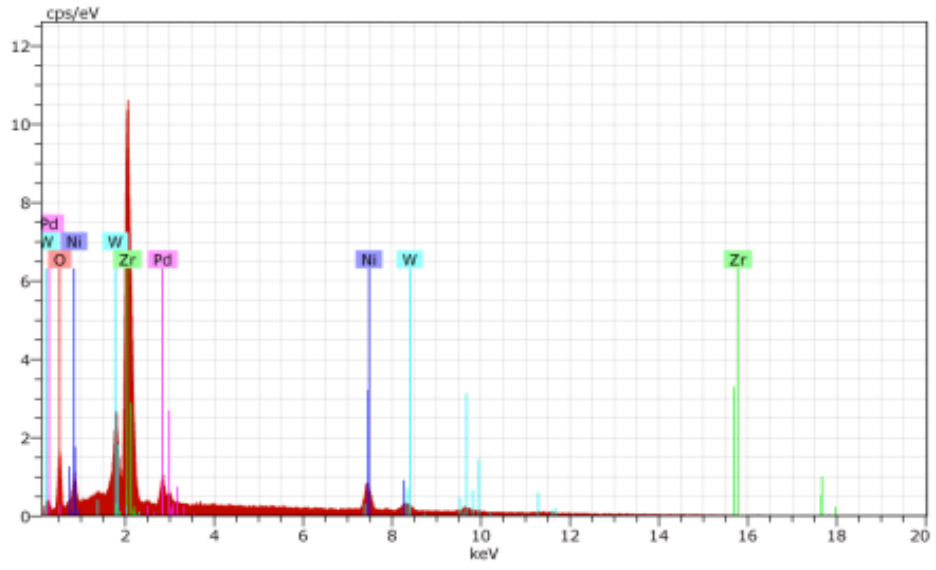
Şekil 4.20 W_x-ZrO₂ numunenin EDX analizi sonuçları (Ünalın 2021)

4.1.15 Bimetalik katalizörün SEM görüntüleri ve EDX sonuçları

Optimum Ni-Pd/WO_x-ZrO₂ katalizörüne ait deney öncesi SEM görüntüsü şekil 4.21’de verilmiştir. Optimum Ni-Pd/WO_x-ZrO₂ katalizörüne ait EDX analizi şekil 4.22’de verilmiştir. Optimum nikel ve paladyum oranları olan %7,9 ve 5 değerlerine önemli oranda ulaşıldığı görülmektedir. Buna karşın özellikle virgülden sonraki hanelerde görülen küçük farklılıkların dispersiyondan kaynaklı olabileceği değerlendirilmektedir. Optimum Ni-Pd/WO_x-ZrO₂ katalizörüne ait deney sonrası SEM görüntüsü şekil 4.23’te verilmiştir. Optimum Ni-Pd/WO_x-ZrO₂ katalizörüne ait deney sonrası EDX analizi şekil 4.24’te verilmiştir. Deney öncesi ve sonrası metal dağılımlarında küçük değişiklikler göze çarpmaktadır. Bu değişikliklerin deney ve geri kazanım süreçlerinde olduğu düşünülmektedir.



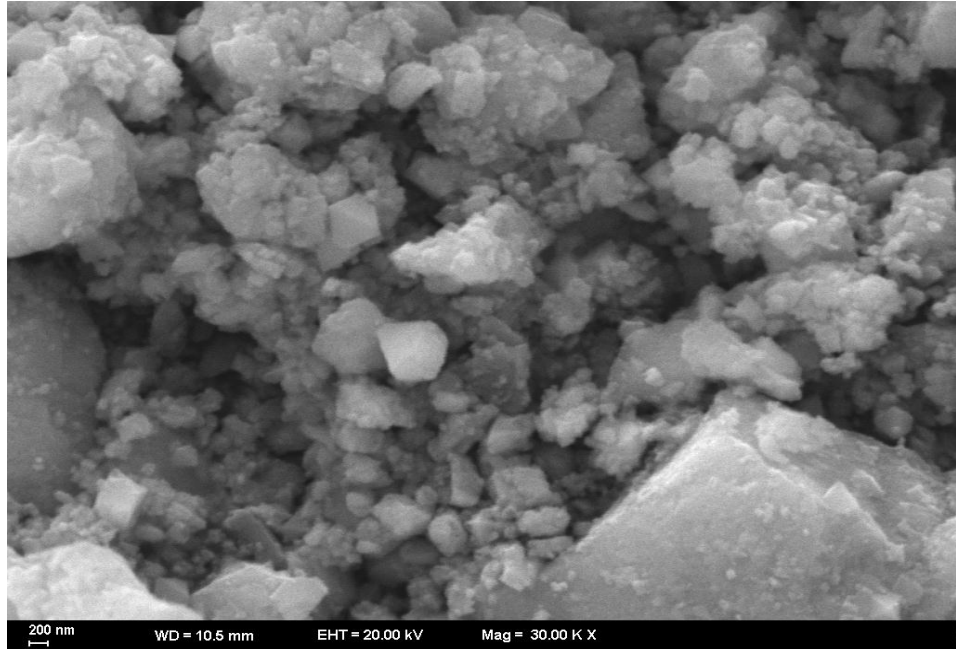
Şekil 4.21 Ni-Pd Bimetalik Optimum Katalizörün HDO deneyi öncesi SEM görüntüleri



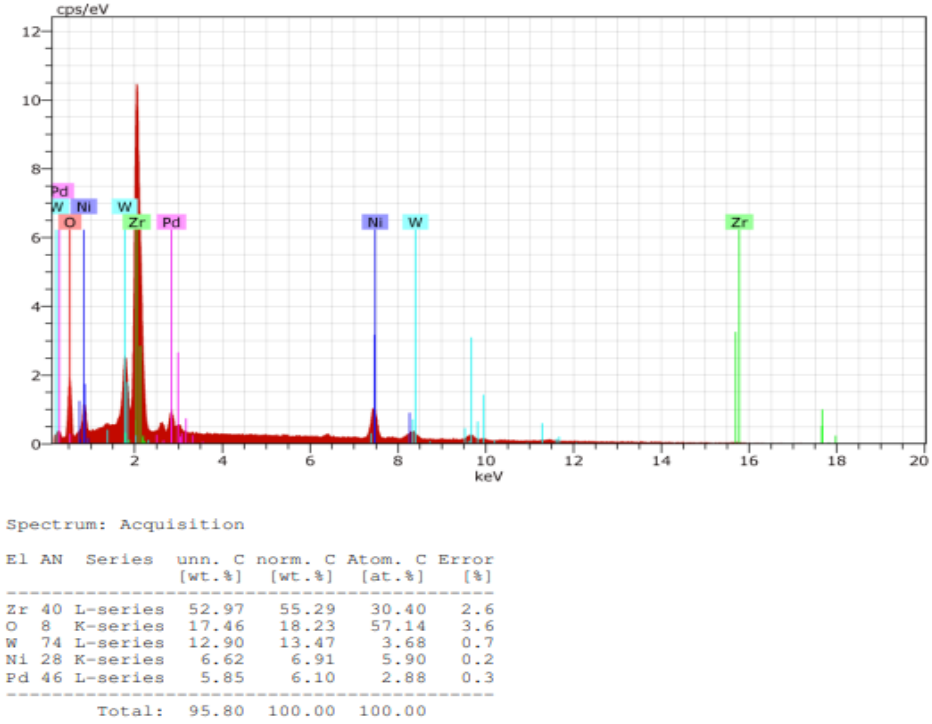
Spectrum: Acquisition

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error [%]
Zr	40	L-series	55.64	57.51	31.77	2.9
O	8	K-series	17.09	17.66	55.62	4.0
W	74	L-series	10.76	11.12	3.05	0.7
Ni	28	K-series	7.71	7.97	6.84	0.3
Pd	46	L-series	5.56	5.74	2.72	0.3
Total:			96.74	100.00	100.00	

Şekil 4.22 Ni-Pd Bimetalik optimum katalizörün HDO deneyi öncesi EDX analiz sonuçları



Şekil 4.23 Ni-Pd Bimetalik Optimum Katalizörün HDO deneyi sonrası SEM görüntüleri



Şekil 4.24 Ni-Pd Bimetalik optimum katalizörün HDO deneyi sonrası EDX analiz sonuçları

4.1.16 WO_x-ZrO₂ destek malzemesinin gaz analizi sonuçları

Çizelge 4.15'te WO_x-ZrO₂ destek malzemesinin HDO deneylerinin gaz analizi sonuçları verilmiştir. Çizelge 4.15'te verilen sonuçlarla uyumlu olarak elde edilen gaz kompozisyonunun neredeyse tamamı hidrojenden oluşmaktadır. Dönüşüm oranlarının çok düşük olması ile birlikte gaz fazında herhangi bir değerli gazın anlamlı oranlarda bulunmaması WO_x-ZrO₂ destek malzemesinin beklenildiği üzere, model-yaglar üzerinde anlamlı bir katalitik etkisi olmadığı şeklinde yorumlanabilir.

Çizelge 4.15 WO_x-ZrO₂ Destek malzemesinin HDO deneylerinin gaz analizi sonuçları

Model Biyo-yag	H ₂ (%mol)	CO ₂ (%mol)	Etilen (%mol)	Etan (%mol)
Gayakol	99,9930	0,0070	0	0

4.1.17 Bimetalik katalizörün gaz analizi sonuçları

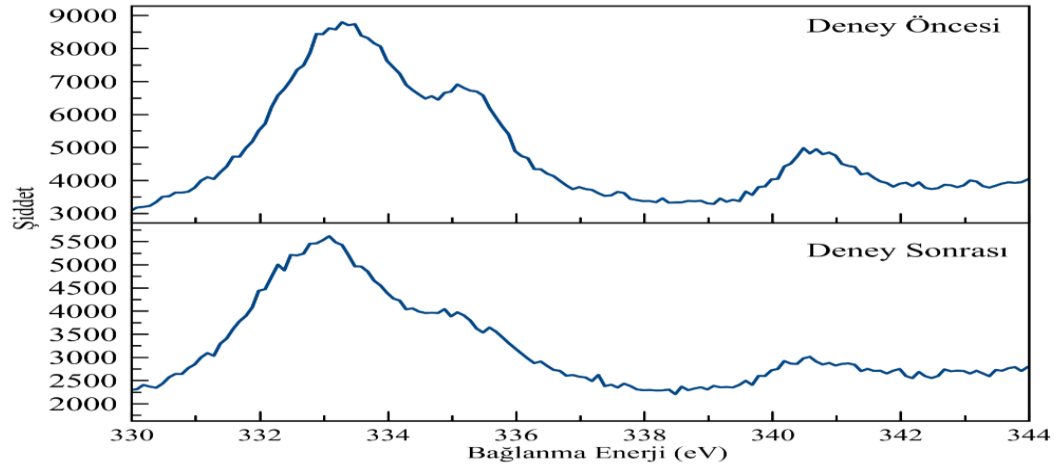
Ni-Pd / WO_x-ZrO₂ bitmetalik katalizörün HDO öncesinde reaktör atmosferi %100 hidrojen olacak şekilde ayarlanmış ve her deney için ortama 20 bar H₂ gazı basılmıştır. Deney sonrası gaz analizi sonuçları çizelge 4.16’da verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde hidrojen oranı ortalama %40 oranında azalmış ve CO, CH₃, CO, etilen, asetilen, bütan gibi gazların oluştuğu görülmektedir. Gaz analizi sonuçları deneylerin aktiflik ve seçicilik sonuçlarına dahil edilmemiş olup, metan, etilen, asetilen ve bütan yanıcı gazlardır ve oksijensiz bileşikler olduğu için aktiflik ve seçicilik sonuçlarını pozitif yönde etkilemektedir.

Çizelge 4.16 Optimum Bimetalik Katalizörün HDO deneyleri sonrası gaz analizleri

Deney Kodu	H ₂ (%mol)	CO (%mol)	CH ₃ (%mol)	CO ₂ (%mol)	Etilen (%mol)	Asetilen (%mol)	Bütan (%mol)
D6	60,73	2,93	3,49	24,95	4,78	0,057	3,063
D8	60,78	1,37	3,95	25,39	4,49	0,081	3,939

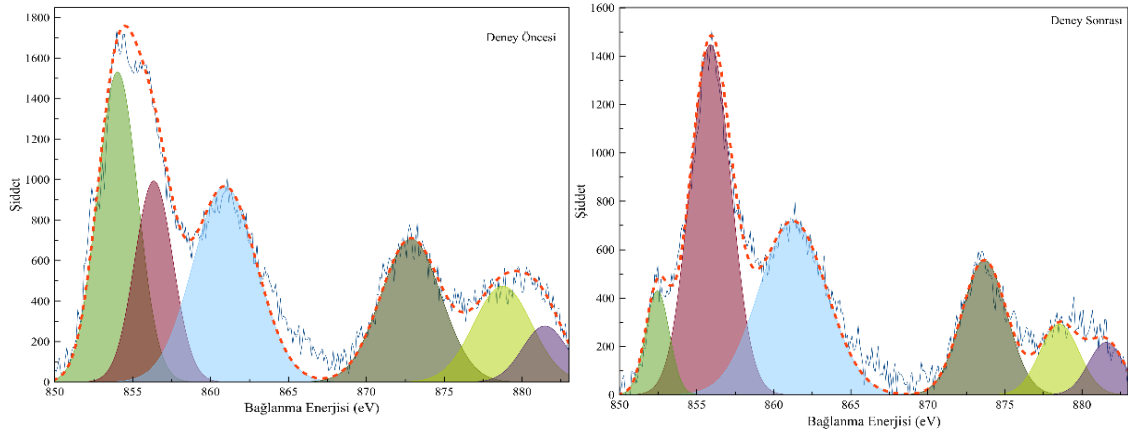
4.1.18 Bimetalik Katalizörün XPS Sonuçları

Optimum Ni-Pd/WO_x-ZrO₂ katalizörünün deney öncesi ve sonrası Pd 3d taramasını gösteren XPS spektrumları Şekil 4.25’te verilmiştir. Paladyuma ait deney öncesi XPS spektrumları incelendiğinde deney öncesinde 335.3 ve 340.6 eV’da gelen piklerin metalik paladyuma ait olup; Pd 3d_{3/2} spektrumuna karşılık geldiği görülmüştür (Hamdi vd. 1998). Deney sonrasında ise metalik paladyuma 335.2 ve 340.6 eV’da karşılık gelen pikleri sırasıyla Pd 3d_{5/2} ve Pd 3d_{3/2} spektrumlarına karşılık gelmektedir (Sanger vd. 2016).



Şekil 4.25 Optimum Ni-Pd/WO_x-ZrO₂ katalizörünün deney öncesi ve sonrası Pd 3d taramasını gösteren XPS spektrumları

Nikele ait 850 ve 885 eV aralığında gelen piklerin ayrılması ile nikelde ait 6 pik Şekil 4.26'da tanımlanmıştır. Deney öncesi Ni 2p_{3/2} spektrumuna karşılık gelen 854, 856.3, 861.1 eV'da gelen pikler nikel oksit ve uydusu olarak tanımlanmaktadır. Bunun yanı sıra 871.6, 873.8, ve 881.5 eV'da gelen 3 pik ise nikelde ait uydu pikleridir (Mansour vd. 1994). Deney sonrasında ise Ni 2p_{3/2} spektrumuna karşılık gelen 852.7, 856, 861.2 eV'da gelen pikler nikel oksit ve uydu formuna 873.6 ve 881.5 eV'da gelen 3 pik ise uydu pikleridir (Mansour vd. 1994, Cao vd. 2009).



Şekil 4.26 Optimum Ni-Pd/WO_x-ZrO₂ katalizörünün deney öncesi ve sonrası Ni 2p taramasını gösteren XPS spektrumları

4.2 Sonuç ve Tartışma

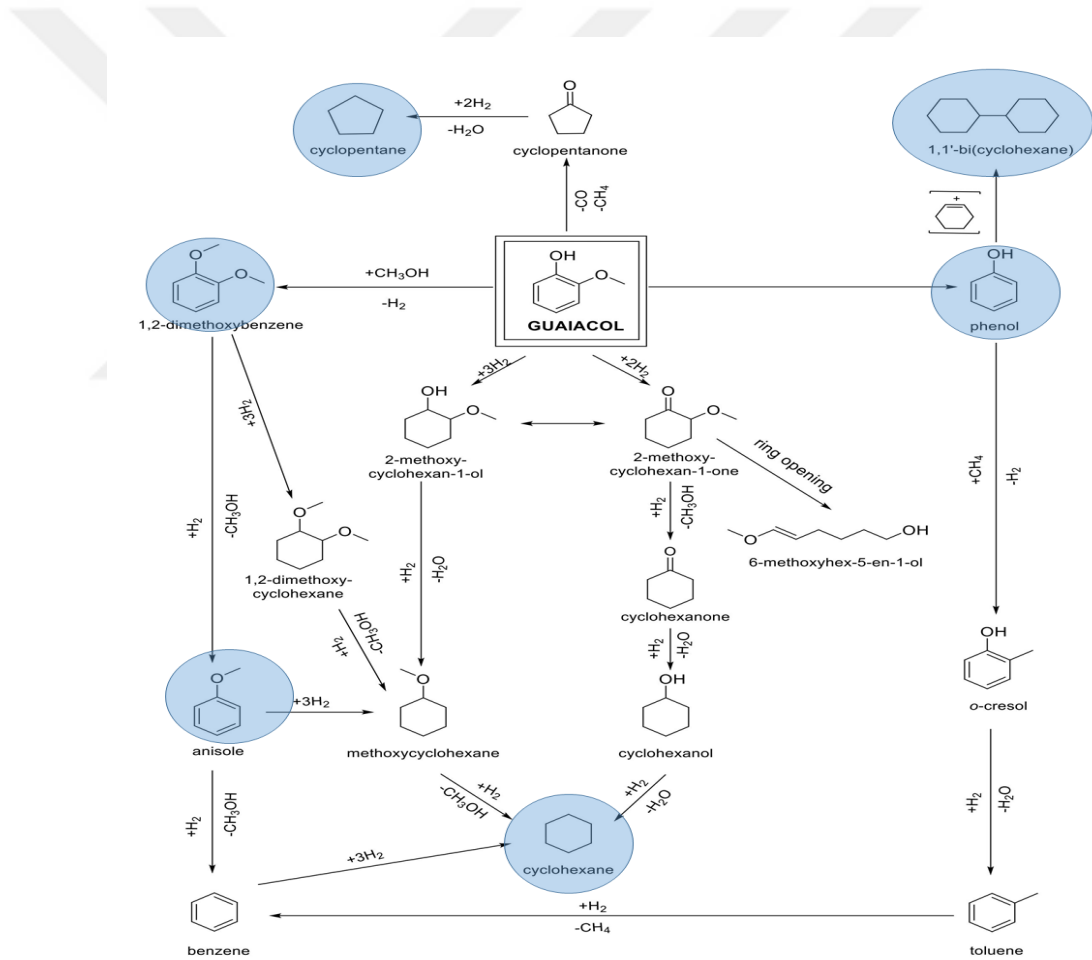
Bimetalik katalizör sentezi, deneysel tasarımı ve katalitik aktivitesinin belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen bu çalışmada, destek malzemenin sentezi ile başlanmış ve herhangi bir aktif metal eklentisi olmaksızın katalitik etkisi araştırılmıştır. Bu kapsamda WO_x-ZrO_2 yapısının Brønsted asit bölgesinin baskınlığıyla dahi tek başına anlamlı bir katalitik etki göstermediği belirlenmiştir. Destek malzeme üzerine öncelikle kütlece miktarı fazla oranda olan metal olarak Nikel sonrasında paladyum metali olacak şekilde 9 farklı oranda eklenmiştir. Oluşturulan veri setindeki deneyler sıcaklık, basınç, katalizör miktarı ve model bileşik oranı sabit tutularak gerçekleştirilmiştir. Bimetalik katalizör için deney öncesi SEM görüntüleri ve EDX analizleri incelendiğinde, metallerin topaklanmalarla dağıldığını ve metal oranlarının deney setine uygun şekilde yapıldığı görülmektedir. Yapılan 3. tekrarlı HDO deneyleri sonucunda katı faz olan katalizörün ortalama kok oluşumu %0,48 olarak belirlenmiştir. Bimetalik katalizörün XRD kırınım desenlerinden $32,8^\circ$ civarında gözlenen monoklinik zirkonyum pikinden anlaşılıyor ki tetragonal fazdan monoklinik faz dönüşümü olmaktadır. Bimetalik katalizörün yüzey alanı sonuçlarına göre optimum katalizör olarak belirlenen D6, D8 ve D9 numune kodlu deneylerde sırasıyla %9, %6 ve %17 düşüş gerçekleşmiştir. Bimetalik katalizör için yapılan deney öncesi ve deney sonrası NH_3 -TPD analizlerinde optimum olarak seçilen katalizörlerden D8 kodlu numunenin yüzde asitlik değişimi %63 ile tüm katalizörler içerisinde en yüksek ikinci değerdir. D6 ve D9 deney kodlu numunelerde sırasıyla %39 ve %12 şeklindedir. Bimetalik katalizörlerin deney öncesi ve deney sonrası parçacık boyut dağılımları incelendiğinde deney sonrası katalizörlerin ortalama parçacık boyutunun arttığı görülmektedir. Bimetalik katalizörlerden D6 deney kodlu optimum katalizörün deney sonrası SEM görüntüleri ve bu görüntülerden elde edilen EDX analiz sonuçları incelendiğinde, SEM görüntülerinden topaklanmaların arttığı görülmektedir. EDX analizi incelendiğinde tutturulan nikelin %16 oranında azaldığı görülmektedir. HDO deneylerinin sıvı fazının karakterizasyonu için yapılan GC analizlerinden hesaplanan aktiflik sonuçlarında en yüksek aktiviteyi gösteren katalizör %91,35'le D8 deney kodlu numunedir. Deney çözeltisi içerisine eklenen toplam gayakol miktarı %91,35 oranında azalmıştır. Sonraki en yüksek dönüşüm oranı %90,59'la yine optimum olarak belirlenen D6 deney kodlu numuneye aittir. Sıvı fazın

kalitatif karakterizasyonu için yapılan GC-MS analizlerinde, oksijensiz moleküller esas alınarak hesaplanan seçicilik sonuçlarında en yüksek seçicilik değeri optimum olarak belirlenen D6 numune kodlu katalizöre aittir. D6 numune kodlu katalizör birinci deneyi sonrası %95,74 seçicilikle gayakolü oksijensiz bileşiklere dönüştürmeyi başarmıştır. Ayrıca GC-MS verilerinden yararlanılarak oluşturulan ürün dağılımı grafikleri incelendiğinde sikloheksan molekülünün seçiciliğinin tüm deneyler için yüksek olduğu görülmektedir. Optimum olarak belirlenen D6 ve D8 numune kodlu katalizörlerin sikloheksan seçicilikleri hesaplandığında sırasıyla %70 ve %72 şeklindedir. Zhou vd. yaptığı çalışmaya göre biyo yağdan elde edilen biyodizelin kurumlaşma eğiliminin içeriğindeki doymamış moleküllerle doğrudan ilgili olduğu bulunmuştur. Biyodizelin alevinde oluşan kurum partiküllerinin geleneksel dizelden farklı bir yapıya sahip olduğu ve biyodizel yandığında oksijen içeriği yüksek bir kalıntı bıraktığını göstermiştir. Elde edilen oksijensiz yapıların yanında sikloheksan doymuş bir yapıdır ve çalışmada seçiciliğinin yüksek olması, katalizörün görece başarılı olduğunu göstermektedir. Kurum oluşumu konusunda zıt görüşlerde bulunmaktadır, yakıt içerisine eklenen sikloheksanol bileşiğinin kurum üretimini azaltabildiğini göstermiştir (Zhou vd. 2014). D9 numune kodlu deneyin GC-MS sonuçlarında sikloheksanol bileşiği varlığı görüntülenmektedir. Ayrıca n-heptan ve izooktan karışımının yakıt özelliğinin incelendiği çalışmada karışıma sikloheksan eklenmesiyle daha parlak bir alev oluştuğu ortaya konmuştur (Chu vd. 2021). Sikloalkanlar, benzinin yaklaşık %3'ünü oluşturması açısından önemli bir bileşiklerdir (Ziehn vd. 2009). Siklobenzenin dışında oksijensiz moleküller içerisinde tüm HDO deneyleri sonucunda siklopentan varlığı tespit edilmiştir. Siklopentan benzinlerin önemli bir bileşeni olarak kabul edilir. Farklı yüksek oktanlı bileşikler kullanarak yakıt özelliklerinin anlaşılması üzerine bir dizi deney içeren bir çalışmada, siklopentan ve aromatik diğer karışımlar içeren bir yakıtla oktan artırıcı etkiler görülmüştür. Ayrıca aynı çalışmada yakıt karışım siklopentanın eklenmesiyle düşük sıcaklıklardaki yanma profilinin değiştiği ve tutuşma gecikmesi gibi faktörleri etkilediği bildirilmiştir. Turbo şarjlı motorların yakıt tasarımı için önemli bir etki olarak görülmektedir (Song vd. 2020). Siklopentan seçiciliği seçilen optimum katalizörler D6 ve D8 için sırasıyla %18 ve %13 şeklindedir. Optimum katalizörler için önemli bileşik seçicilikleri çizelge 4.17'de verilmiştir.

Çizelge 4.17 Optimum bimetalik katalizörlerin seçicilik sonuçları

Deney Kodu	Hidrokarbon Seçiciliği	Sikloheksan Seçiciliği	Siklopentan Seçiciliği
D6	%95,74	%70	%18
D8	%93,12	%72	%13

Optimum bimetalik katalizörlerin deney sonu ürün dağılımı ile ilgili dönüşüm mekanizmasını aydınlatmak için belirli reaksiyon yolları çizilmiştir. Son ürünlerden Siklopentan, Siklo Hekzan, Fenol, 1,1 bisiklohekzil, 1,2-dimetoksi-benzen ve metoksi benzen için belirgin yollar şekil 4.27’de gösterilmiştir.



Şekil 4.27 Optimum Bimetalik Ni-Pd / WO_x-ZrO₂ için önerilen reaksiyon mekanizması

Şekil 4.27’de Reaksiyon mekanizmasından anlaşılacağı üzere sikloheksan ve siklopentan son oluşum ürünleri iken, Anisol, 1,2 dimetoksi benzen ve fenol ara ürünler

konumundadır. HDO deneyleri sonrası reaktör içerisinde alınan gazların analizinde ise farklı miktarlarda hidrokarbon yapıların oluşumu görülmektedir. Bu analiz sonucu gaz hacminin yüzde mol olarak büyük bir çoğunluğunu başta basılan H_2 gazı olsada metan, etilen, asetilen ve bütan gibi yanıcı hidrokarbon gazlarda deney sonrasında oluşan son ürünlerdendir. Bu sayılan bileşenler aktiflik ve seçicilik hesabına dahil edilmemiş olup aktiflik ve seçicilik yanıtlarını pozitif yönde etkilediği düşünülmektedir.

Reaksiyon koşullarından basınç, sıcaklık, deney süresi, katalizör miktarı gibi parametrelerin optimizasyonu ile ara ürünlerin son oluşum ürünlerine dönüşümü araştırmanın devamı için önemli görülmektedir. Ayrıca biyo yağa model olabilecek farklı model bileşikler ile katalizör performansının belirlenmesi geliştirilmesi gereken noktalardan bir diğeridir. Deneylerin gerçekleştirildiği izooktan yerine kullanılabilecek farklı bir çözücü reaksiyon mekanizmaları ve ürün çeşitliliği açısından araştırılması gereken konulardan bir diğeridir.

KAYNAKLAR

- Alonso, D. M., Bond, J. Q., and Dumesic, J. A. (2010). Catalytic conversion of biomass to biofuels. *Green Chemistry*, 12(9), 1493-1513.
- Ambursa, M. M., Juan, J. C., Yahaya, Y., Taufiq-Yap, Y. H., Lin, Y. C., and Lee, H. V. (2021). A review on catalytic hydrodeoxygenation of lignin to transportation fuels by using nickel-based catalysts. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 138, 110667.
- Ancheyta, J., and Speight, J. G. (Eds.). (2007). *Hydroprocessing of heavy oils and residua*. CRC Press.
- Anwar, Z., Gulfraz, M., and Irshad, M. (2014). Agro-industrial lignocellulosic biomass a key to unlock the future bio-energy: a brief review. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, 7(2), 163-173.
- Arun, N., Sharma, R. V., and Dalai, A. K. (2015). Green diesel synthesis by hydrodeoxygenation of bio-based feedstocks: Strategies for catalyst design and development. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 48, 240-255.
- Badawi, M., Paul, J. F., Payen, E., Romero, Y., Richard, F., Brunet, S., ... and Maugé, F. (2013). Hydrodeoxygenation of phenolic compounds by sulfided (Co) Mo/Al₂O₃ catalysts, a combined experimental and theoretical study. *Oil & Gas Science and Technology–Revue d'IFP Energies nouvelles*, 68(5), 829-840.
- Barbier, E. (2002). Geothermal energy technology and current status: an overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 6(1-2), 3-65.
- Basu, P. (2010). *Biomass gasification and pyrolysis: practical design and theory*. Academic press.
- Becker, J., & Wittmann, C. (2019). A field of dreams: Lignin valorization into chemicals, materials, fuels, and health-care products. *Biotechnology advances*, 37(6), 107360.
- Bianchini, C., Meli, A., and Vizza, F. (2001). Modelling the Hydrodenitrogenation of Aromatic N- Heterocycles in the Homogeneous Phase. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2001(1), 43-68.
- Blumberg, L. M. (2021). Theory of gas chromatography. In *Gas chromatography* (pp. 19-97). Elsevier.
- British Petrol 2019. Annual Report and Form 20f
- Bui, V. N., Laurenti, D., Delichère, P., and Geantet, C. 2011. “Hydrodeoxygenation of guaiacol: Part II: Support effect for CoMoS catalysts on HDO activity and

selectivity”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 101(3-4), 246-255.

- Bykova, M. V., Ermakov, D. Y., Kaichev, V. V., Bulavchenko, O. A., Saraev, A. A., Lebedev, M. Y., and Yakovlev, V. A. (2012). Ni-based sol–gel catalysts as promising systems for crude bio-oil upgrading: Guaiacol hydrodeoxygenation study. *Applied Catalysis B: Environmental*, 113, 296-307.
- Canbay, H. 2011 Doğal sularda ve atık sularda bazı analjezik kalıntılarının tayinleri için LC-UV ve GC-MS yöntemlerinin optimizasyonu. Doktora Tezi. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya ABD. Isparta
- Cao, Y., Nyborg, L., and Jelvestam, U. (2009). XPS calibration study of thin- film nickel silicides. *Surface and Interface Analysis: An International Journal devoted to the development and application of techniques for the analysis of surfaces, interfaces and thin films*, 41(6), 471-483.
- Chen, J., Wang, S., Lu, L., Zhang, X., and Liu, Y. (2018). Improved catalytic upgrading of simulated bio-oil via mild hydrogenation over bimetallic catalysts. *Fuel Processing Technology*, 179, 135-142.
- Chiaramonti, D., Bonini, M., Fratini, E., Tondi, G., Gartner, K., Bridgwater, A. V., ... and Baglioni, P. (2003). Development of emulsions from biomass pyrolysis liquid and diesel and their use in engines—Part 1: emulsion production. *Biomass and bioenergy*, 25(1), 85-99.
- Chu, H., Ya, Y., Nie, X., Qiao, F., and Jiaqiang, E. (2021). Effects of adding cyclohexane, n-hexane, ethanol, and 2, 5-dimethylfuran to fuel on soot formation in laminar coflow n-heptane/iso-octane diffusion flame. *Combustion and Flame*, 225, 120-135.
- Chumachenko, Y. A., Shkurenok, V. A., Smolikov, M. D., Gulyaeva, T. I., Buluchevskiy, E. A., Prosvirin, I. P., and Simakova, I. L. (2021). Continuous one-pot hydrodeoxygenation of sorbitol to fuel components over Pd/WOx–ZrO₂ catalysts. *Molecular Catalysis*, 513, 111730.
- Coan, P. D., Griffin, M. B., Ciesielski, P. N., and Medlin, J. W. (2019). Phosphonic acid modifiers for enhancing selective hydrodeoxygenation over Pt catalysts: The role of the catalyst support. *Journal of Catalysis*, 372, 311-320.
- Dabros, T. M., Stummann, M. Z., Høj, M., Jensen, P. A., Grunwaldt, J. D., Gabrielsen, J., ... & Jensen, A. D. (2018). Transportation fuels from biomass fast pyrolysis, catalytic hydrodeoxygenation, and catalytic fast hydropyrolysis. *Progress in Energy and Combustion Science*, 68, 268-309.
- De Rossi, S., Ferraris, G., Valigi, M., and Gazzoli, D. (2002). WOx/ZrO₂ catalysts: Part 2. Isomerization of n-butane. *Applied Catalysis A: General*, 231(1-2), 173-184.
- Diebold, J. P., and Czernik, S. (1997). Additives to lower and stabilize the viscosity of pyrolysis oils during storage. *Energy & Fuels*, 11(5), 1081-1091.

- Donar, Y.O. 2020. C/TiO₂ Kompozit Fotokatalizör Sentezi ve Uygulamaları. Doktora Tezi. Ankara Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü. Kimya ABD Ankara
- Dong, P., Lu, G. P., and Cai, C. (2016). Effective hydrodeoxygenation of dibenzofuran by a bimetallic catalyst in water. *New Journal of Chemistry*, 40(2), 1605-1609.
- dos Santos, V. C., Wilson, K., Lee, A. F., & Nakagaki, S. (2015). Physicochemical properties of WO_x/ZrO₂ catalysts for palmitic acid esterification. *Applied Catalysis B: Environmental*, 162, 75-84.
- Hachemi, I., Kumar, N., Mäki-Arvela, P., Roine, J., Peurla, M., Hemming, J., ... and Murzin, D. Y. (2017). Sulfur-free Ni catalyst for production of green diesel by hydrodeoxygenation. *Journal of Catalysis*, 347, 205-221.
- Hamdi, A. H., Qiu, X., Malaczynski, G. W., Elmoursi, A. A., Simko, S., Militello, M. C., ... and Nastasi, M. A. (1998). Microstructure analysis of plasma immersion ion implanted diamond-like carbon coatings. *Surface and Coatings Technology*, 103, 395-400.
- Hunger, B., Heuchel, M., Clark, L. A., and Snurr, R. Q. (2002). Characterization of acidic OH groups in zeolites of different types: An interpretation of NH₃-TPD results in the light of confinement effects. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106(15), 3882-3889.
- Ikura, M., Mirmiran, S., Stanciulescu, M., and Sawatzky, H. (1998). U.S. Patent No. 5,820,640. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Jenkins, B. M., Baxter, L. L., and Koppejan, J. (2019). Biomass combustion. *Thermochemical processing of biomass: conversion into fuels, chemicals and power*, 49-83.
- Jiang, G., Hu, Y., Xu, G., Mu, X., and Liu, H. (2018). Controlled hydrodeoxygenation of phenolic components in pyrolysis bio-oil to arenes. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6(5), 5772-5783.
- Jiang, T., Huai, Q., Geng, T., Ying, W., Xiao, T., and Cao, F. (2015). Catalytic performance of Pd–Ni bimetallic catalyst for glycerol hydrogenolysis. *Biomass and Bioenergy*, 78, 71-79.
- Kal, S. 2020. GC-MS ile Çörek Otu (*Nigella sativa*) Yağının İçeriğinin Analizi. İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Yüksek Lisans Tezi.
- Karagöz, Y. 2019. SPSS Amos Meta Uygulamalı İstatistiksel Analizler. Nobel Akademik Yayıncılık, 24, Ankara
- Kumbur, H., Özer, Z., Özsoy, D. ve Avcı, D. 2006. Türkiye’de Geleneksel ve Yenilenebilir Enerji Kaynaklarının Potansiyeli ve Çevresel Etkilerinin Karşılaştırılması, 34 s.

- Lai, Q., Zhang, C., and Holles, J. H. (2016). Hydrodeoxygenation of guaiacol over Ni@Pd and Ni@Pt bimetallic overlayer catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 528, 1-13.
- Li, W., Chi, K., Liu, H., Ma, H., Qu, W., Wang, C., ... & Tian, Z. (2017). Skeletal isomerization of n-pentane: a comparative study on catalytic properties of Pt/WO_x-ZrO₂ and Pt/ZSM-22. *Applied Catalysis A: General*, 537, 59-65.
- Lieske, H., and Voelter, J. (1985). Palladium redispersion by spreading of palladium (II) oxide in oxygen treated palladium/alumina. *The Journal of Physical Chemistry*, 89(10), 1841-1842.
- Liu, X., Zuo, Y., Li, L., Huang, X., and Li, G. (2014). Heterostructure NiO/Ce_{1-x}Ni_xO₂: synthesis and synergistic effect of simultaneous surface modification and internal doping for superior catalytic performance. *RSC Advances*, 4(13), 6397-6406.
- Lixia, W., Shuliang, X., Wenling, C., and Weishen, Y. (2009). Effect of structure of Pd/WO₃-ZrO₂ catalyst on its activity for direct oxidation of ethylene to acetic acid. *Chinese Journal of Catalysis*, 30(9), 864-872.
- Lup, A. N. K., Abnisa, F., Daud, W. M. A. W., and Aroua, M. K. (2017). A review on reaction mechanisms of metal-catalyzed deoxygenation process in bio-oil model compounds. *Applied Catalysis A: General*, 541, 87-106.
- Mahfud, F. H., Melian-Cabrera, I., Manurung, R., and Heeres, H. J. (2007). Biomass to fuels: upgrading of flash pyrolysis oil by reactive distillation using a high boiling alcohol and acid catalysts. *Process Safety and Environmental Protection*, 85(5), 466-472.
- Mäkelä, M. (2017). Experimental design and response surface methodology in energy applications: A tutorial review. *Energy Conversion and Management*, 151, 630-640.
- Mansour, A. N., Melendres, C. A., Pankuch, M., and Brizzolara, R. A. (1994). X-Ray Absorption Fine Structure Spectra and the Oxidation State of Nickel in Some of Its Oxycompounds. *Journal of the Electrochemical Society*, 141(6), L69.
- Mauriello, F., Paone, E., Pietropaolo, R., Balu, A. M., and Luque, R. (2018). Catalytic transfer hydrogenolysis of lignin-derived aromatic ethers promoted by bimetallic Pd/Ni systems. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6(7), 9269-9276.
- McKendry, P. (2002). Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. *Bioresource Technology*, 83(1), 37-46.
- Nava, R., Pawelec, B., Castaño, P., Álvarez-Galván, M. C., Loricera, C. V., & Fierro, J. L. G. (2009). Upgrading of bio-liquids on different mesoporous silica-

- supported CoMo catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 92(1-2), 154-167.
- Nazir, M. S., Mahdi, A. J., Bilal, M., Sohail, H. M., Ali, N., and Iqbal, H. M. (2019). Environmental impact and pollution-related challenges of renewable wind energy paradigm—a review. *Science of the Total Environment*, 683, 436-444.
- Oasmaa, A., and Czernik, S. (1999). Fuel oil quality of biomass pyrolysis oils state of the art for the end users. *Energy & Fuels*, 13(4), 914-921.
- Oasmaa, A., Kuoppala, E., Selin, J. F., Gust, S., and Solantausta, Y. (2004). Fast pyrolysis of forestry residue and pine. 4. Improvement of the product quality by solvent addition. *Energy & Fuels*, 18(5), 1578-1583.
- Olkuski, T., Suwała, W., Wyrwa, A., Zyśk, J., and Tora, B. (2021). Primary energy consumption in selected EU Countries compared to global trends. *Open Chemistry*, 19(1), 503-510.
- Önal, E. ve Yarbay, R.Z. 2010. Türkiye’de Yenilenebilir Enerji Kaynakları Potansiyeli ve Geleceği. *İstanbul Ticaret Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 9(18), 77-60.
- Patel, M., & Kumar, A. (2016). Production of renewable diesel through the hydroprocessing of lignocellulosic biomass-derived bio-oil: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 58, 1293-1307.2
- Rinaldi, R., & Schüth, F. (2009). Design of solid catalysts for the conversion of biomass. *Energy & Environmental Science*, 2(6), 610-626.
- Saidur, R., Abdelaziz, E. A., Demirbas, A., Hossain, M. S., & Mekhilef, S. (2011). A review on biomass as a fuel for boilers. *Renewable and sustainable energy reviews*, 15(5), 2262-2289.
- Saidur, R., Islam, M. R., Rahim, N. A., & Solangi, K. H. (2010). A review on global wind energy policy. *Renewable and sustainable energy reviews*, 14(7), 1744-1762.
- Salvador, F., Sánchez-Jiménez, C., Sánchez-Montero, M. J., & Salvador, A. (2002). A review of the application of the BET equation to experimental data: the C parameter. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 144, 379-386.
- Sanger, A., Kumar, A., Kumar, A., & Chandra, R. (2016). Highly sensitive and selective hydrogen gas sensor using sputtered grown Pd decorated MnO₂ nanowalls. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 234, 8-14.
- Saxena, R. C., Adhikari, D. K., & Goyal, H. B. (2009). Biomass-based energy fuel through biochemical routes: A review. *Renewable and sustainable energy reviews*, 13(1), 167-178.

- Seo, Y., Cho, K., Jung, Y., & Ryoo, R. (2013). Characterization of the surface acidity of MFI zeolite nanosheets by ^{31}P NMR of adsorbed phosphine oxides and catalytic cracking of decalin. *Acs Catalysis*, 3(4), 713-720.
- Siddique, M., Ilyas, M., & Saeed, M. (2016). Synthesis, Characterization and Catalytic Activity of Pd Supported Zirconia for the Oxidation of Benzyl Alcohol in Liquid Phase Solvent Free Conditions. *Journal of the Chemical Society of Pakistan*, 38(3).
- Sidhpuria, K. B., Parikh, P. A., Bahadur, P., Tyagi, B., & Jasra, R. V. (2009). Influence of the surface acidity of ZSM-5 support on the catalytic activity of Rh/ZSM-5 for hydrodearomatization of toluene. *Catalysis Today*, 141(1-2), 12-18.
- Song, C., Zhao, J., Li, H., Luo, S., Tang, Y., & Wang, D. (2017). Design, controlled synthesis, and properties of 2D CeO_2/NiO heterostructure assemblies. *CrystEngComm*, 19(48), 7339-7346.
- Song, H., Dauphin, R., & Vanhove, G. (2020). A kinetic investigation on the synergistic low-temperature reactivity, antagonistic RON blending of high-octane fuels: Diisobutylene and cyclopentane. *Combustion and Flame*, 220, 23-33.
- Song, K., Zhang, H., Zhang, Y., Tang, Y., & Tang, K. (2013). Preparation and characterization of WO_x/ZrO_2 nanosized catalysts with high WO_x dispersion threshold and acidity. *Journal of Catalysis*, 299, 119-128.
- Sriram, N., & Shahidehpour, M. (2005). Renewable biomass energy. In *IEEE Power Engineering Society General Meeting*, 2005 612-617. IEEE.
- Tang, Y., Yu, W., Mo, L., Lou, H., & Zheng, X. (2008). One-step hydrogenation-esterification of aldehyde and acid to ester over bifunctional Pt catalysts: A model reaction as novel route for catalytic upgrading of fast pyrolysis bio-oil. *Energy & Fuels*, 22(5), 3484-3488.
- Tekin, K., & Karagöz, S. (2013). Non-catalytic and catalytic hydrothermal liquefaction of biomass. *Research on Chemical Intermediates*, 39(2), 485-498.
- Tekin, K., Karagöz, S., & Bektaş, S. (2014). A review of hydrothermal biomass processing. *Renewable and sustainable Energy reviews*, 40, 673-687.
- Tsoutsos, T., Frantzeskaki, N., & Gekas, V. (2005). Environmental impacts from the solar energy technologies. *Energy policy*, 33(3), 289-296.
- Türkşen, Ö. 2011. Çok Yanıtlı Yüzey Problemlerinin Çözümüne Bulanık ve Sezgisel Yaklaşım. Doktora Tezi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya A.B.D. Ankara
- Türkşen, Ö. (2015). Optimization and decision making stages for multiple responses: an application of NSGA-II and FCM clustering algorithm. *Gazi University Journal of Science*, 28(2), 321-330.

- Ünal, A.Ü. 2021. Nikel Katkılı WO_xZrO₂ Katalizörünün Sentezi, Karakterizasyonu ve Lignin için Model Bileşik Gayakolün Hidrodeoksijenasyon Reaksiyonundaki Aktivitesinin Değerlendirilmesi. Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Kimya A.B.D. Ankara
- Ünsal, M. 2020. 4-(4-etil-fenil)-3-(4-metil-fenil)-1,2,4-oksadiazol-5(4h)-on ve 4-(4-etil-fenil)-3-(4-metil-fenil)-1,2,4-oksadiazol-5(4h)-tiyon Bileşiklerinin Sentezi ve FT-IR Spektroskopisinde Solvent Etkilerinin İncelenmesi. Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya A.B.D. Yüksek Lisans Tezi Kocaeli
- Vanholme, R., Demedts, B., Morreel, K., Ralph, J., & Boerjan, W. (2010). Lignin biosynthesis and structure. *Plant physiology*, 153(3), 895-905.
- Vassilev, S. V., Baxter, D., Andersen, L. K., & Vassileva, C. G. (2013). An overview of the composition and application of biomass ash. Part 1. Phase–mineral and chemical composition and classification. *Fuel*, 105, 40-76.
- Vaudagna, S. R., Canavese, S. A., Comelli, R. A., & Figoli, N. S. (1998). Platinum supported WO_x–ZrO₂: effect of calcination temperature and tungsten loading. *Applied Catalysis A: General*, 168(1), 93-111.
- Wang, J., Wang, S., Olayiwola, A., Yang, N., Liu, B., Weigand, J. J., ... & Du, H. (2021). Recovering valuable metals from spent hydrodesulfurization catalyst via blank roasting and alkaline leaching. *Journal of Hazardous Materials*, 416, 125849.
- Wildschut, J., Mahfud, F. H., Venderbosch, R. H., & Heeres, H. J. (2009). Hydrotreatment of fast pyrolysis oil using heterogeneous noble-metal catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48(23), 10324-10334.
- Xiu, S., & Shahbazi, A. (2012). Bio-oil production and upgrading research: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(7), 4406-4414.
- Xu, C., & Etcheverry, T. (2008). Hydro-liquefaction of woody biomass in sub-and super-critical ethanol with iron-based catalysts. *Fuel*, 87(3), 335-345.
- Yoo, C. G., Meng, X., Pu, Y., & Ragauskas, A. J. (2020). The critical role of lignin in lignocellulosic biomass conversion and recent pretreatment strategies: A comprehensive review. *Bioresource technology*, 301, 122784.
- Zhang, J., Asakura, H., van Rijn, J., Yang, J., Duchesne, P., Zhang, B., ... & Yan, N. (2014). Highly efficient, NiAu-catalyzed hydrogenolysis of lignin into phenolic chemicals. *Green Chemistry*, 16(5), 2432-2437.
- Zhao, H. Y., Li, D., Bui, P., & Oyama, S. T. (2011). Hydrodeoxygenation of guaiacol as model compound for pyrolysis oil on transition metal phosphide

- hydroprocessing catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 391(1-2), 305-310.
- Zhou, C. H., Xia, X., Lin, C. X., Tong, D. S., & Beltramini, J. (2011). Catalytic conversion of lignocellulosic biomass to fine chemicals and fuels. *Chemical Society Reviews*, 40(11), 5588-5617.
- Zhou, L., Dam, N. J., Boot, M. D., & De Goey, L. P. H. (2014). Investigation of the effect of molecular structure on sooting tendency in laminar diffusion flames at elevated pressure. *Combustion and Flame*, 161(10), 2669-2677.
- Zhou, W., Luo, J., Wang, Y., Liu, J., Zhao, Y., Wang, S., & Ma, X. (2019). WO_x domain size, acid properties and mechanistic aspects of glycerol hydrogenolysis over Pt/WO_x/ZrO₂. *Applied Catalysis B: Environmental*, 242, 410-421.
- Zhu, S., Gao, X., Zhu, Y., Cui, J., Zheng, H., & Li, Y. (2014). SiO₂ promoted Pt/WO_x/ZrO₂ catalysts for the selective hydrogenolysis of glycerol to 1, 3-propanediol. *Applied Catalysis B: Environmental*, 158, 391-399.
- Ziehn, T., Hughes, K. J., Griffiths, J. F., Porter, R., & Tomlin, A. S. (2009). A global sensitivity study of cyclohexane oxidation under low temperature fuel-rich conditions using HDMR methods. *Combustion Theory and Modelling*, 13(4), 589-605.
- Zoungrana, A., & Çakmakci, M. (2021). From non- renewable energy to renewable by harvesting salinity gradient power by reverse electrodialysis: A review. *International Journal of Energy Research*, 45(3), 3495-3522.
- Zubritsky, E. (2001). Product review: XPS up close.