



**T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**



DOKTORA TEZİ

**YENİLİKÇİ KATALİTİK SİSTEMLER ile GLİSERİNİN DEĞERLİ
KİMYASALLARA DÖNÜŞÜMÜ**

Yaşar ZENGİN

**DANIŞMAN
Prof. Dr. İsmail BOZ**

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Proses ve Reaktör Tasarımı Programı

Mart, 2023

TEZ KABUL VE ONAYI

Yaşar ZENGİN tarafından, **Prof. Dr. İsmail BOZ** danışmanlığında hazırlanan "**YENİLİKÇİ KATALİTİK SİSTEMLER ile GLİSERİNİN DEĞERLİ KİMYASALLARA DÖNÜŞÜMÜ**" başlıklı bu çalışma, jürimiz tarafından **21/03/2023** tarihinde yapılan sınav sonucunda **oy birliği** ile başarılı bulunarak **Doktora Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

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

BEYAN

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

Yaşar ZENGİN

(İmza)

Aileme ve 06/02/2023 tarihli Kahramanmaraş merkezli depremlerde hayatını kaybeden
vatandaşlarımıza ithaf ediyorum...

BÜTÇE DESTEKLERİ

[YENİLİKÇİ KATALİTİK SİSTEMLER ile GLİSERİNİN DEĞERLİ KİMYASALLARA DÖNÜŞÜMÜ]

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

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam öncesinde ve sonrasında, bu değerli proje kapsamına dahil olmamda, tez konusu ve kimya mühendisliği alanında geniş deneyim ve birikimleri ile yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen ve her konuda destekçi olan danışman hocam Sayın Prof. Dr. İsmail BOZ’a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalar boyunca her türlü laboratuvar imkanlarını sağlayan, bilgi ve birikimleri ile desteklerini esirgemeyen Sayın Doç. Dr. Mehtap ŞAFAK BOROĞLU’na da teşekkür ederim. Bugünlere gelmemde her zaman en büyük destekçilerim olan, hayatım boyunca ve koşulsuz şekilde maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen ve esirgemeyecek olan çok kıymetli AİLEM’e, ayrıca kuzenlerim Ali KÖROĞLU, Mustafa KÖROĞLU, Semih KÖROĞLU, Kasım AYYILDIZ ve Talha AYYILDIZ’a minnettarım.

Tez çalışmasını kapsayan projeye dahil olduğum ilk günden bugüne her türlü zorluk ve çalışmayı beraberce göğüslediğimiz, vaktimizin çoğunu laboratuvarında beraber geçirdiğimiz kıymetli çalışma arkadaşlarım Büşra KAYA ve Ainur SYEİTKHAJY’a ve Mohammed Alfatih Salah Hamza Hamid, Abdelillah Ali Elhussein ve Samah Haydar’a da teşekkür ederim. Dostluğumuzun baki olmasını ve bundan sonraki hayatlarında da daha nice başarılar elde etmelerini dilerim. Doktora süresi boyunca iyisiyle kötüsüyle beraber vakit geçirdiğimiz ve desteklerini esirgemeyen Arş. Gör. Oğuz YÜCEL, Arş. Gör. Ayça MÜFTÜLER ve Doç. Dr. Hasan ÖZDEMİR ile beraber adını sayamadığım herkese ve ayrıca Prof. Dr. Gülin S. POZAN SOYLU hocama da teşekkür ederim.

Bu tez kapsamında ayrıca dahil olduğum TÜBİTAK 2244 projesinin ortağı ve her türlü fiziki ve teknik altyapı anlamında desteklerini esirgemeyen HAYAT KİMYA A.Ş. firmasına da teşekkür ederim.

Mart 2023

Yaşar ZENGİN

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

1. GİRİŞ.....	1
1.1. ARKA PLAN	1
1.2. GLİSERİN KAYNAKLARI.....	2
1.3. ARAŞTIRMA KONUSU	3
2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE	5
2.1. AKROLEİN - ÖNEMLİ VE KULLANIŞLI BİR KİMYASAL ARA ÜRÜN.....	6
2.2. AKROLEİN SENTEZ METOTLARINA GENEL BAKIŞ	8
2.3. BİYO-TEMELLİ ROTAYA YÖNELME	10
2.4. SENTETİK AKROLEİN ÜRETİMİNİN TEKNİK YAKLAŞIMI	12
2.4.1. Mevcut Üretim Metodu: Propilenin Kısmi Oksidasyonu.....	12
2.4.2. Biyo-Temelli Rota: Gliserin Dehidrasyonu.....	15
2.4.3. Gliserinin Akroleine Dehidrasyonunda Kullanılan Katalizörler	17
2.4.4. Akrolein Verimi üzerine Katalizörün Fizikokimyasal Etkileri.....	27
2.4.5. Reaksiyon Kinetiği ve Termodinamik	34
2.4.6. Alternatif Katalitik Yaklaşımlar	35
2.5. BİYOTEMELLİ AKROLEİN ÜRETİMİNİN TEKNO-EKONOMİK DEĞERLENDİRMESİ.....	39
2.6. HEDEFLER	41
3. YÖNTEM	45
3.1. KATALİZÖR SENTEZİ	45
3.1.1. MCM-48 Destek Malzemesi Sentezi	45
3.1.2. MCM-48 Destek Malzemesine W ve x%W-5%M (M: Zr, Nb) Non-Hidrolitik Sol jel (NHSG) Metodu ile Katkısı.....	45
3.1.3. Destek Malzemelerinin Oksalik Asit yardımcı Hidrolitik Sol-jel (HSG) ile xW-yM (M: Zr, Nb, x:%5-35, y:%0-5) Katkısı	46
3.1.4. MCM-48 Destek Malzemesine Mikrodalga (MW) Yardımlı Sol-jel Metodu ile xW-yM (M: Zr, Nb) Katkısı.....	46
3.1.5. Kolloidal Silika (cSiO ₂) Toz Eldesi	47

3.1.6. xW ve ikili %15W-%5M (M: Nb, Zr) Tuzlarının cSiO ₂ Destek üzerine Mikrodalga (MW) Metodu ile İlavesi.....	47
3.1.7. cSiO ₂ Destek Malzemesine Non-Hidrolitik Sol-jel (NHSG) Metodu ile %15W İlavesi.....	47
3.1.8. cSiO ₂ Destek Malzemesine Okzalik Asit yardımcı Sol-jel (HSG) ile %15W İlavesi	48
3.1.9. Farklı Başlangıç Tuzları ve Hidrazin oranları kullanılarak Hidrotermal Yöntem ile Hekzagonal Tungsten Bronz (HTB) Sentezleri.....	48
3.1.10. Yüzey Aktif Malzeme olarak Pluronik P123 ve Benzen-1,3,5-Trikarboksilik Asit (TIPB) ile birlikte Mezogözenekli HTB Sentezi.....	49
3.1.11. Yüzey Aktif Malzeme olarak Pluronik P123 ve Bütanol (BuOH) ile birlikte Mezogözenekli HTB Sentezi.....	49
3.2. KATALİZÖR KARAKTERİZASYON TEKNİKLERİ	50
3.2.1. X-Işını Kırınımı (XRD).....	50
3.2.2. Amonyak Sıcaklık Programlı Desorpsiyon (NH ₃ -TPD).....	50
3.2.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	50
3.2.4. Brunauer – Emmett – Teller Yüzey Alanı Analizi (BET).....	50
3.2.5. İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrografisi Analizi (ICP-MS)	51
3.2.6. FTIR (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi) ve piridin-FTIR Analizleri	51
3.2.7. X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS).....	51
3.3. KATALİTİK TEST SİSTEMİ VE NUMUNELERİN ANALİZ ŞARTLARI	52
4. BULGULAR.....	53
4.1. MCM-48 GRUBU KATALİZÖRLERE AİT BULGULAR	53
4.1.1. MCM-48 Grubu Karakterizasyon Sonuçları	53
4.1.2. MCM-48 Grubu Katalizörlerin Optimizasyon Deneyleri	73
4.1.3. MCM-48 Grubu Katalitik Aktivite Sonuçları.....	75
4.1.4. MCM-48 Tartışma ve Sonuç	84
4.2. KOLLOİDAL SİLİKA (cSiO ₂) GRUBU KATALİZÖRLERE AİT BULGULAR	86
4.2.1. cSiO ₂ Grubu Katalizörlere ait Karakterizasyon Sonuçları	86
4.2.2. cSiO ₂ Grubu Katalitik Aktivite Sonuçları	101
4.2.3. cSiO ₂ Grubu Tartışma ve Sonuç	109
4.3. HEKZAGONAL TUNGSTEN BRONZ (HTB) GRUBU KATALİZÖRLERE AİT BULGULAR.....	110
4.3.1. HTB Grubu Katalizörlere ait Karakterizasyon Sonuçları	110
4.3.2. HTB Grubu Katalizörlere ait Reaksiyon Sonuçları.....	120
4.3.2. HTB Grubu Katalizörlere ait Sonuçlar.....	124

5. TARTIŞMA.....	125
6. SONUÇ VE ÖNERİLER	128



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 1.1: Farklı alanlarda gliserinin endüstriyel kullanım yüzdeleri [3].	2
Şekil 1.2: Gliserin üretimi için şematik gösterim.	3
Şekil 2.1: Biyoyakıt üretim prosesinde yan ürün olarak gliserin eldesi şeması.	5
Şekil 2.2: Akroleinden üretilebilen muhtemel kimyasallar.	7
Şekil 2.3: Akroleinden elde edilen kimyasallar.	8
Şekil 2.4: Akroleinin öncü sentez metotlarının özeti [31], [34].	10
Şekil 2.5: Biyodizel üretiminden gelen yıllık gliserin üretim grafiği [38].	12
Şekil 2.6: Alil ara ürününün oluşum mekanizmaları (propilenin kısmi oksidasyonunun başlangıç/hız belirleyici aşamaları) [45].	14
Şekil 2.7: Gliserin dehidrasyonunun iyonik yolları; A) akrolein ve B) aseton.	16
Şekil 2.8: Gliserin dehidrasyonu için reaksiyon mekanizmaları: Lewis siteleri üzerinde (a) ve Brønsted siteleri üzerinde (b).	22
Şekil 2.9: (a) İki bölmeli akışlı akışkan yatak reaktör (b) NTP yoluyla katalizör rejenerasyonu [112].	27
Şekil 2.10: Gliserin dehidrasyonu mekanizması.	34
Şekil 2.11: Kolloidal silika şematik gösterimi.	37
Şekil 2.12: Hekzagonal tungsten bronz (HTB) ait kristalografik gösterim [142].	38
Şekil 2.13: Gliserinden akrolein eldesi için önerilen proses akış şeması [151].	39
Şekil 3.1: Gliserin dehidrasyonu reaksiyon düzeneği şematik gösterimi.	52
Şekil 4.1: Saf MCM-48'e ait XRD kırınımı.	53
Şekil 4.2: NHSG rotası ile sentezlenen katalizörlere ait XRD kırınımları.	54
Şekil 4.3: HSG rotası ile sentezlenen katalizörlere ait XRD kırınımları.	56
Şekil 4.4: HSG rotası ile sentezlenen %15W-MCM-48 katalizörünün reaksiyon öncesi ve sonrası XRD analizleri.	58

Şekil 4.5: MW rotası ile farklı sıcaklıklarda sentezlenen %15W-MCM-48 katalizörlere ait XRD analizleri.	59
Şekil 4.6: Katalizörlerin izoterm eğrileri (A) ve ortalama gözenek boyutu dağılımları (B).	60
Şekil 4.7: Kalsinasyon öncesi ve sonrası saf MCM-48'e ait FTIR spektrumları.	62
Şekil 4.8: NHSG (A) ve HSG (B) rotasıyla sentezlenen %15W-MCM-48 örneklerine ait FTIR spektrumları.	63
Şekil 4.9: SEM resimleri: 1.a-b) %15W – MCM-48 (HSG) ve 2.a) %15W – MCM-48 (NHSG) sağ tarafta.	66
Şekil 4.10: %15W/MCM-48 (HSG) katalizörüne ait reaksiyon öncesi (a) ve sonrası (b) XPS genel yüzey tarama profilleri.	67
Şekil 4.11: %15W-MCM-48 (NHSG) reaksiyon öncesi ve sonrası XPS spektrumları; sırasıyla, a,c-) O 1s bağlanma enerjisi ve b,d-) W 4f bağlanma enerjisi spektrumu.	68
Şekil 4.12: %15W-MCM-48 (HSG) reaksiyon öncesi ve sonrası XPS spektrumları; sırasıyla, a,c) O 1s bağlanma enerjisi ve b,d) W 4f bağlanma enerjisi spektrumu.	69
Şekil 4.13: Sentezlenen katalizörlere ait Raman spektrumları: NHSG (A) ve HSG (B).	71
Şekil 4.14: NH ₃ -TPD eğrileri: NHSG metot (A) ve HSG metot (B); 1. %5W-MCM-48, 2. %15W-MCM-48, 3. %25W-MCM-48, 4. %35W-MCM-48.	72
Şekil 4.15: %15W-MCM-48 (HSG) katalizörü ile optimum sıcaklık belirlenmesi çalışmaları	74
Şekil 4.16: %15W-MCM-48 (HSG) katalizörü ile optimum partikül boyutu belirlenmesi çalışmaları.	75
Şekil 4.17: NHSG rotası ile sentezlenen katalizörlere ait 2 saat sonundaki aktivite grafikleri.	76
Şekil 4.18: HSG rotası ile sentezlenen katalizörlere ait 2 saat sonundaki aktivite grafikleri.	78
Şekil 4.19: NHSG (A) ve HSG (B) rotalı katalizörlerin aktivitelerinin B/(B+L) ve Orta kuvvetli asit konsantrasyonları ile ilişkileri.	80
Şekil 4.20: Lewis (a) ve Brønsted (b) asit siteler üzerinde gliserin dehidrasyonu mekanizması.	82
Şekil 4.21: Reaksiyon sonrasında (6 saat) katalitik aktivite kaybı-güçlü asit bölgesi konsantrasyonu ilişkisi: NHSG (A) ve HSG (B) rotaları için.	84
Şekil 4.22: MW metodu ile sentezlenen cSiO ₂ katalizörlerine ait XRD kırınımları.	87
Şekil 4.23: %15W-%5Zr ve %15W-%5Nb yüklü örnekler için XRD kırınımları.	87

Şekil 4.24: MW ve CH metodu ile sentezlenen 25%W-cSiO ₂ katalizörlere ait XRD kırınımları.	88
Şekil 4.25: Sentezlenen saf cSiO ₂ , %15W(wt.)-cSiO ₂ ve %15W-%5Zr-cSiO ₂ örneklerine ait XRD kırınımları.	88
Şekil 4.26: cSiO ₂ örneklerine ait BET izoterm eğrileri.	90
Şekil 4.27: Hem CH (a) hem de MW yöntemleri (b) ile sentezlenen cSiO ₂ örneklerinin ortalama gözenek boyutu dağılım eğrileri.	91
Şekil 4.28: W yüklü cSiO ₂ örneklere ait FTIR spektrumları.	92
Şekil 4.29: cSiO ₂ örneklerine ait FTIR-piridin absorpsiyon spektrumları.	93
Şekil 4.30: 25%W – cSiO ₂ (CH) (I-II) and 25%W – cSiO ₂ (MW) (III-IV) örneklerine ait SEM resimleri.	95
Şekil 4.31: Reaksiyon sonrası %25W-cSiO ₂ (MW) (a,b) ve %25W-cSiO ₂ (CH) (c,d) ait SEM resimleri.	96
Şekil 4.32: MW metodu ile sentezlenen katalizörlere ait Raman spektrumları.	97
Şekil 4.33: CH metodu ile sentezlenen katalizörlere ait Raman spektrumları.	98
Şekil 4.34: %25W yüklü CH ve MW metotlarına ait reaksiyon öncesi ve sonrası %25W yüklü ve saf cSiO ₂ katalizörlere ait NH ₃ -TPD eğrileri.	100
Şekil 4.35: MW metodunda sentezlenen cSiO ₂ katalizörlere ait NH ₃ -TPD eğrileri.	100
Şekil 4.36: MW metodu ile sentezlenen cSiO ₂ katalizörlerine ait aktivite grafikleri.	102
Şekil 4.37: MW yöntem ile sentezlenen %25W (a) ve %35W (b) yüklü cSiO ₂ katalizörlere ait TOS grafikleri.	103
Şekil 4.38: CH yöntemi ile sentezlenen %25W cSiO ₂ örneğine ait TOS grafiği.	104
Şekil 4.39: Akrolein verimlerindeki farkın MW yönteminde B/(B+L) oranları ve orta kuvvetli asitlikler ile korelasyonu.	105
Şekil 4.40: Reaksiyon sonrası %25W yüklü cSiO ₂ örneklerine ait TGA eğrileri.	107
Şekil 4.41: Rejenere %25W-cSiO ₂ (MW) katalizörüne ait TOS çalışması grafiği.	108
Şekil 4.42: Sürfaktan kullanılmayan HTB örneklerine ait XRD kırınım pikleri.	111
Şekil 4.43: HTB (NH ₄) ₂ O örneğine ait reaksiyon öncesi ve sonrası XRD kırınım pikleri. .	111
Şekil 4.44: HTB (P123-TIPB) ve HTB (P123-BuOH) örneklerine ait XRD kırınımları.	112
Şekil 4.45: HTB Örneklerine ait BET izotermi (A) ve gözenek boyutu dağılımları (B).	114

Şekil 4.46: Başlangıç tuzları farklı HTB örneklerine ait FTIR analizleri.	116
Şekil 4.47: Hidrazin oranları değiştirilen HTB(NH ₄) örneklerine ait FTIR spektrumları.	116
Şekil 4.48: Saf HTB (A) ve P123 kosüurfaktanlı HTB (B) örneklerine ait FTIR-piridin spektrumları.	117
Şekil 4.49: HTB örneklere ait NH ₃ -TPD eğrileri: 1) HTB (NH ₄):0,5 2) HTB (NH ₄):1,0 3) HTB (NH ₄):2,0 4) HTB (H ₂ WO ₄).	120
Şekil 4.50: HTB (NH ₄):0,5 (a) ve 1,0 (b) örneklerine ait 12 saat time-on-stream (TOS) çalışmaları sonuçları.	121
Şekil 4.51: HTB (NH ₄):2,0 örneğine ait 12 saat time-on-stream (TOS) çalışması sonuçları.	122
Şekil 4.52: HTB (P123-BuOH) ve HTB (P123-TIPB) ait 12 saat time-on-stream (TOS) çalışması sonuçları.	123
Şekil 6.1: MCM-48 grubu katalizöre ait şekilsel özet.	155
Şekil 6.2: cSiO ₂ grubu katalizörlere ait MW ve CH metot farklılığı şekilsel özet.....	155

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 1.1: Gliserinin özellikleri [2].	1
Tablo 2.1: Gliserinden akrolein eldesi literatür çalışmalarının özeti.....	18
Tablo 2.2: Gliserin dehidrasyonu ile akrolein eldesinde kullanılan zeolit katalizörler.	19
Tablo 2.3 devamı	20
Tablo 2.4: Gliserinden akrolein eldesinde kullanılan metal oksit katalizörler.....	24
Tablo 4.1: Katalizörlere ait BET sonuçları.	61
Tablo 4.2. Piridin-FTIR absorpsiyon spektroskopisinden NHS ve NHSG rotası ile sentezlenen MCM-48 katalizörlere ait asidik karakteristikler.	65
Tablo 4.3: HSG ve NHSG rotasında sentezlenen %15W-MCM-48 örneklerinin reaksiyon öncesi ve sonrası XPS analiz raporu.	67
Tablo 4.4: NHSG rotası ile sentezlenen katalizörlere ait genel aktivite ve karakterizasyon sonuçları.	77
Tablo 4.5: HSG rotası ile sentezlenen katalizörlere ait genel aktivite ve karakterizasyon sonuçları.	79
Tablo 4.6: MW rotası ile sentezlenen MCM-48 destekli katalizörlerin fizikokimyasal özellikleri ve gliserin dehidrasyonundaki etkinlikleri.....	79
Tablo 4.7: cSiO ₂ örneklerine ait BET analizi sonuçları.....	89
Tablo 4.8: Farklı metotlar ile sentezlenen cSiO ₂ katalizörlere ait bulgular.	99
Tablo 4.9: %25W yüklü reaksiyon öncesi ve sonrası katalizörlere ait NH ₃ -TPD ve ICP-MS analiz sonuçları.	101
Tablo 4.10: TOF değerleri ve katalizörlerin özgün asitlik verileri.	106
Tablo 4.11: HTB Katalizörlere ait BET analizi sonuçları.....	115
Tablo 4.12: HTB katalizörlere ait genel fizikokimyasal özellikler ve aktivite sonuçları.	120

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
Al	: Alüminyum
Al ₂ O ₃	: Alüminyum oksit
Å	: Angstrom
BEA	: Beta Zeolit
BiMoO _x	: Bizmut molibden oksit
Cs	: Sezyum
HTB	: Hekzagonal Tungsten Bronz (hWO ₃)
Na-HTB	: NaWO ₄ kullanılmış HTB
HSiW	: H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀
H-Y	: Hidrojenlenmiş Y Zeolit
H-ZSM-5	: Hidrojenlenmiş Zeolit
La	: Lantanyum
Na	: Sodyum
Nb	: Niyobyum
Nb ₂ O ₅	: Niyobyum pentaoksit
Nb ₂ O ₅ nH ₂ O	: Niobik asit
P123	: PEO-PPO-PEO
PEG	: Polietilenglikol
PO ₄	: Fosfat
Rb	: Rubidyum
SAPO-34	: Silikoalüminofosfat
Si	: Silika
SiO ₂	: Silisyum dioksit
TiO ₂	: Titanyum dioksit
UO ₂	: Uranyum dioksit
W	: Tungsten
WO ₃	: Tungsten oksit
ZrO ₂	: Zirkonyum dioksit
ZSM-5	: Zeolit

Kısaltmalar	Açıklama
ACR	: Akrolein
Ace	: Asetaldehit
AcA	: Asetik asit
(B)	: Brønsted
BET	: Taramalı Elektron Mikroskobu
BuOH	: n-Bütanol
EPR	: Sıvı Saatlik Akış Hızı Hidrolitik Sol Gel
FTIR	: Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektroskopisi
GHSV	: Gaz Saatlik Akış Hızı
HSG	: Hidrolitik Sol Gel
(L)	: Lewis
LHSV	: Sıvı Saatlik Akış Hızı Hidrolitik Sol Gel
MW	: Mikrodalga sentez rotası
NHSG	: Non Hidrolitik Sol Gel
SAP	: Süper Absorban Polimer
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
TPD	: Sıcaklık programlı desorpsiyon
TIPB	: Benzen-1,3,5-Trikarboksilik Asit
XPS	: X-Ray fotoelektron Spektroskopisi
XRD	: X Işını Kırınımı

ÖZET

[DOKTORA TEZİ]

[YENİLİKÇİ KATALİTİK SİSTEMLER ile GLİSERİNİN DEĞERLİ KİMYASALLARA
DÖNÜŞÜMÜ]

[Yaşar ZENGİN]

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Proses ve Reaktör Tasarımı Programı

[Danışman : Prof. Dr. İsmail BOZ

Unvan]

[Bu tez çalışması kapsamında silika bazlı destek malzemeleri (MCM-48 ve $cSiO_2$) üzerinde tungsten içerikli ve yığın tungsten katalizörleri gliserin dehidrasyonu ile akrolein eldesinde test edilmiştir. Mikro gözenekli silika malzeme MCM-48, hidrolitik basınca dirençli, yüksek yüzey alanına sahip üç boyutlu kübik kristaller üretmek için hidrotermal bir yöntemle sentezlendi. Kolloidal halde silika ($cSiO_2$) solüsyonu kurutma sonrası toz halde destek olarak özgün bir mikrodalga (MW) yöntemi ile farklı tungsten içerikli katalizörler sentezinde kullanıldı. Yığın halde hekzagonal tungsten bronz (HTB) yapıları asidik ortamda bir hidrotermal yöntem ile farklı yüzey aktif malzemeleri ve başlatıcılar ile sentezlendi. Sentezlenen bu MCM-48 destekli W bazlı katı asit katalizörleri, oksalik asit ilaveli sol-jel (HSG) ve hidrolitik olmayan sol-jel (NHSG) yöntemleri ile iki farklı sentez yöntemiyle hazırlandı. Katalizörlerin morfolojik ve dokusal özellikleri XRD, BET, SEM, Raman, XPS ve FT-IR teknikleri ile karakterize edilmiştir. Sentezlenen örneklerin asidik özellikleri ayrıca piridin-FTIR adsorpsiyonu ve NH_3 -Sıcaklık Programlı Desorpsiyon (NH_3 -TPD) ile aydınlatıldı. Toplam yüzey asit bölgesi konsantrasyonu ve B/(B+L) oranları sırasıyla NH_3 -TPD ve piridin-FTIR'dan hesaplandı.

Katalitik etkinlik açısından değerlendirildiğinde sıralama $\text{HTB} > \text{cSiO}_2 > \text{MCM-48}$ şeklindedir. Bu çalışmanın sonucunda, gliserin dehidrasyonu ile akrolein eldesine yönelik orta-kuvvetli yüzey asitliği ve $B/(B+L)$ oranlarının birlikte hem aktivite hem de seçimlilik ile deneysel olarak ilişkili olduğu bulundu. Ayrıca, ilk grup çalışmada mikro gözenekli ve HSG ve NHSG yöntemleri ile sentezlenen W bazlı MCM-48 katalizörlerinde, NHSG yöntemi daha kararlı bir katalizör üretti ve orta derecede güçlü asit bölgelerinin sayısının akrolein verimini doğrudan etkilediği, HSG rotasının ise ilk saatlerde daha yüksek verimler gösterdiği bulundu. CH ve MW ısıtma tekniği karşılaştırılan ikinci grup cSiO_2 , daha homojen ve hızlı bir ısıtma tekniği olan MW yöntemi, katalitik aktiviteyi ve kararlılığı dolaylı olarak iyileştiren kübik WO_3 kristallerinin oluşumunu sağladığını gösterdi. Buna ek olarak, MW yöntemi, oluşan WO_3 nanoparçacıklarının daha küçük parçacık boyutu ve yüksek yüzey alanı nedeniyle daha aktif ve kararlı bir katalizör üretmiştir. Üçüncü grup olan gözenekli ve yığın HTB katalizörler genel olarak deaktivasyona karşı daha yüksek dirençlidir. Bunda temel etken gözeneklerin yanında NH_3 -TPD toplam yüzey asit konsantrasyonlarının daha yüksek olması ve FTIR-piridin analizlerinde Lewis+Brønsted piklerinin daha belirgin elde edilmesi gerekçe gösterilebilir. Netice itibarıyla 12 saat sonunda %97 akrolein verimi ile HTB (P123-BuOH) en aktif katalizördür. Bu sonuçlara göre gliserin dehidrasyonunda uzun süre yüksek verimde akrolein eldesi için saf Brønsted sitelerin yerine Lewis+Brønsted siteleri elde edebileceğimiz sentez rotaları öne çıkmaktadır.]

Mart 2023 , [179] sayfa.

Anahtar kelimeler: [Akrolein, gliserin dehidrasyon, W-bazlı materyaller, Lewis-Brønsted Asitlik]

ABSTRACT

[Ph.D. THESIS]

**[CONVERSION OF GLYCERINE INTO VALUABLE CHEMICALS VIA NOVEL
CATALYTIC SYSTEMS]]**

[Yaşar ZENGİN]

**İstanbul University-Cerrahpaşa
Institute of Graduate Studies
Department of Chemical Engineering
Process and Reactor Design**

**[Supervisor : Prof. Dr. İsmail BOZ
Academic Title]**

[In this thesis, tungsten-containing and bulk tungsten catalysts on silica-based support materials (MCM-48 and cSiO₂) were tested in the production of acrolein by glycerin dehydration. Microporous silica material, MCM-48 was synthesized by a hydrothermal method to produce three-dimensional cubic crystals with high surface area, resistant to hydrolytic pressure. Colloidal silica (cSiO₂) solution was used as powder support after drying in the synthesis of different tungsten-containing catalysts by a unique microwave (MW) method. Bulk hexagonal tungsten bronze (HTB) structures were synthesized with different surfactants and precursors by a hydrothermal method in an acidic environment. These synthesized MCM-48 supported W-based solid acid catalysts were prepared by two different synthesis methods with oxalic acid added sol-gel (HSG) and non-hydrolytic sol-gel (NHSG) methods. The morphological and textural properties of the catalysts were characterized by XRD, BET, SEM, Raman, XPS and FT-IR techniques. The acidic properties of the synthesized samples were further elucidated by pyridine-FTIR adsorption and NH₃-Temperature Programmed Desorption (NH₃-TPD). Total

surface acid region concentration and $B/(B+L)$ ratios were calculated from NH_3 -TPD and pyridine-FTIR, respectively. The order of these three different groups of synthesized catalysts in terms of acrolein yield is $HTB > cSiO_2 > MCM-48$. As a result of this study, it was found that medium-strength surface acidity and $B/(B+L)$ ratios for the production of acrolein by glycerin dehydration were experimentally correlated with both activity and selectivity. Moreover, in the first group microporous and W-based MCM-48 catalysts, the NHSG method produced a more stable catalyst, and it was found that the Brønsted type medium-strength acid site concentration directly affected the acrolein yield, while the HSG route exhibited higher yields in the beginning of reaction. The second group $cSiO_2$, in which CH and MW heating technique were compared, demonstrated that the MW method, which is a more homogeneous and rapid heating technique, provides the formation of cubic WO_3 crystals, which indirectly improves the catalytic activity and stability. In addition, the MW method produced a more active and stable catalyst due to the smaller particle size and high surface area of WO_3 nanoparticles. The third group, the mesoporous and bulk HTB catalysts, generally have higher resistance to deactivation. In addition to the mesoporosity, the main reason for this is the higher NH_3 -TPD total surface acid concentrations and the more prominent Lewis+Brønsted peaks in FTIR-pyridine analyses. As a result, HTB (P123-BuOH) is the most active catalyst with 97% acrolein yield after 12 hours. According to these results, the synthesis route, where we can dominantly obtain Lewis+Brønsted sites instead of pure Brønsted sites, become prominent to obtain the higher yields for producing acrolein via glycerin dehydration with the more resistance to deactivation.]

March 2023, [179] pages.

Keywords: [Acrolein, glycerol dehydration, W-based materials, Lewis-Brønsted Acidity]

1. GİRİŞ

1.1. [ARKA PLAN]

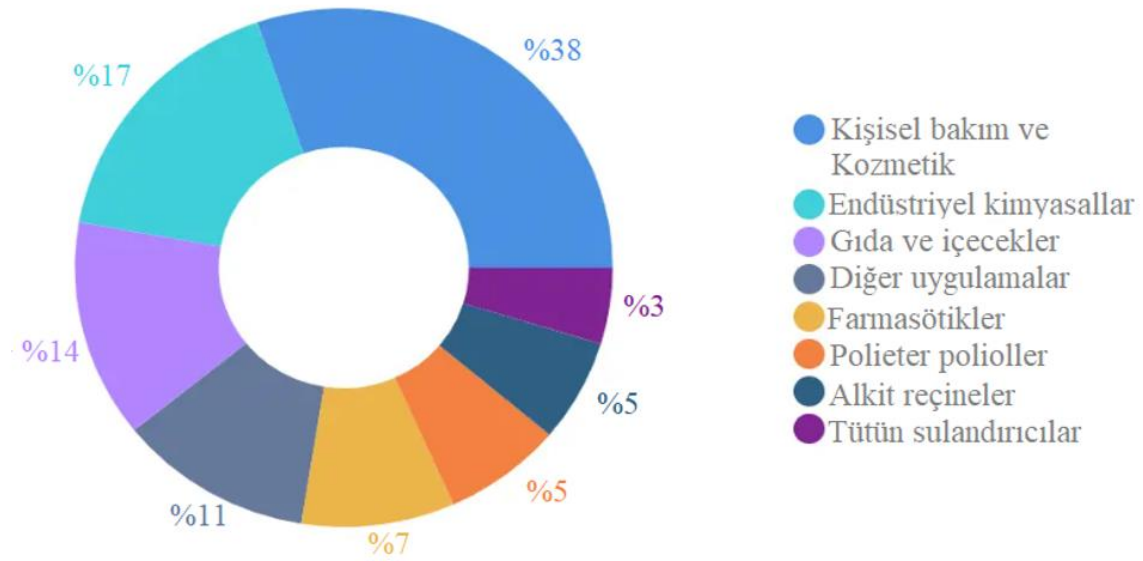
Gliserin (propan-1, 2, 3-triol), 1779 yılında İsveçli kimyager Carl Wilhelm Scheele tarafından doğal yağların alkali işlemi sırasında keşfedilen iyi bilinen bir kimyasaldır. Bununla birlikte, gliserinin keşfinin, Nobel kardeşlerin dinamit üretmesine kadar, 1866'ya kadar hiçbir etkisi olmadı. 19. yüzyılın sonunda hızlı büyüme doğal sıvı ve katı yağların işlenmesinde büyük miktarda gliserin üretimi ile sonuçlanmıştır [1].

Gliserin, saf haliyle renksiz, higroskopik ve tatlı test olan en basit trihidroksilli alkoldür. Gliserinin bazı özellikleri Tablo 1.1'de verilmiştir.

Tablo 1.1: Gliserinin özellikleri [2].

Kimyasal formül	$C_3H_8O_3$
Moleküler ağırlık	$92,09 \text{ g mol}^{-1}$
Yoğunluk	$1,261 \text{ g cm}^{-3}$
Kaynama noktası (1 atm)	$290 \text{ }^{\circ}\text{C}$
Erime noktası	$18,17 \text{ }^{\circ}\text{C}$
Donma noktası (%66,7'lik gliserin çöz.)	$-46,5 \text{ }^{\circ}\text{C}$
Viskozite (20 $^{\circ}\text{C}$)	1499 cP
Spesifik ısı (26 $^{\circ}\text{C}$)	$0,579 \text{ cal (g }^{\circ}\text{C)}^{-1}$
Parlama noktası (%99 gliserin)	$177 \text{ }^{\circ}\text{C}$
Yüzey gerilimi (20 $^{\circ}\text{C}$)	$63,4 \text{ dyne cm}$
Elektrik iletkenliği (20 $^{\circ}\text{C}$)	$0,1 \text{ } \mu\text{S cm}^{-1}$
Çözelti molar ısısı	1381 Cal
Yanma entalpisi	397 kcal/mol
Termal iletkenlik (0 $^{\circ}\text{C}$)	$0,000691 \text{ Cal sn}^{-1} (\text{cm/ }^{\circ}\text{C})$

Saf gliserin, başta farmasötikler, yiyecek ve içecekler ve farklı kimyasallar için bir platform olarak geniş bir uygulama alanına sahiptir. Gliserinin farklı alanlardaki ayrıntılı uygulamaları Şekil 1.1'de verilmiştir.



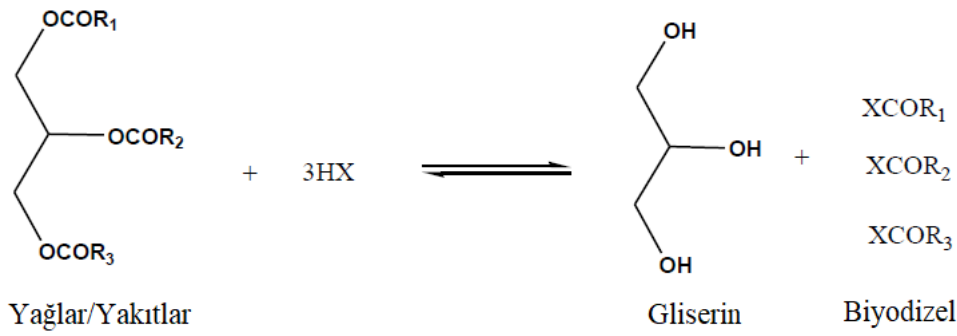
Şekil 1.1: Farklı alanlarda gliserinin endüstriyel kullanım yüzdeleri [3].

Çevresel ve ekolojik kaygılar ve fosil yakıt kaynaklarının azalması nedeniyle, yeşil ve sürdürülebilir kimyasal süreçlere olan talep önemli ölçüde artmıştır. Daha sürdürülebilir ve temiz bir yaklaşımla kimyasallar üretmek için yenilenebilir biyolojik bazlı hammaddelerin kullanılması son yıllarda gittikçe artan bir şekilde ilgi görmektedir.

1.2. GLİSERİN KAYNAKLARI

Günümüzde gliserin pazarda sentetik ve doğal gliserin olmak üzere iki formda bulunmaktadır. Sentetik gliserin propilenin kimyasal dönüşümü ile üretilir ve bu toplam gliserin pazarının yaklaşık %10'una tekabül etmektedir. Doğal gliserin ise temel olarak biyodizel üretiminden oleo-kimyasal endüstride bir yan ürün olarak üretilmektedir. Biyodizel yağlar ve basit alkollerin yağları arasındaki reaksiyon ile üretilen yenilenebilir bir yakıttır [4]. Bu prosesin ana yan ürünü ham gliserindir. Sentetik gliserinin US'da tek sağlayıcısı, Dow Kimyasal biyodizelden türetilen bu ham gliserinin artmasından dolayı Ocak 2006'da US'daki tesislerini kapatmışlardır [5].

Günümüzde piyasada erişilebilir gliserinin büyük çoğunluğu ham gliserinin saflaştırılmasındandır. Ham gliserin üç farklı rota ile yağlar ve alkol yağlarından elde edilmektedir: sabunlaşma, hidroliz ve transesterifikasyon (bkz. Şekil 1.2) Alkalın ilavesi ile yağ ve basit alkollerin yakıtlarının sabunlaşması gliserin ve sabun üretir (Şekil 1.2'de $X=ONa$, OK)



Şekil 1.2: Gliserin üretimi için şematik gösterim.

Hidroliz reaksiyonu sonucu gliserin ve yağ asitleri açığa çıkar ve transesterifikasyon reaksiyonu sonucu da yine gliserin ve biyodizel (Şekil 1.2’de $X=\text{OCH}_3$, OC_2H_5) olarak bilinen yağ asidi metil esterleri (FAME) oluşur. Ham gliserin reaksiyona girmeyen reaktifler (metanol veya etanol, alkali), tuzlar ve sabunlar ihtiva ettiği için safsızlık içermektedir [6]. Bu safsızlıkların gliserinin yüksek değerli uygulamaları için uzaklaştırılmasına ihtiyaç vardır.

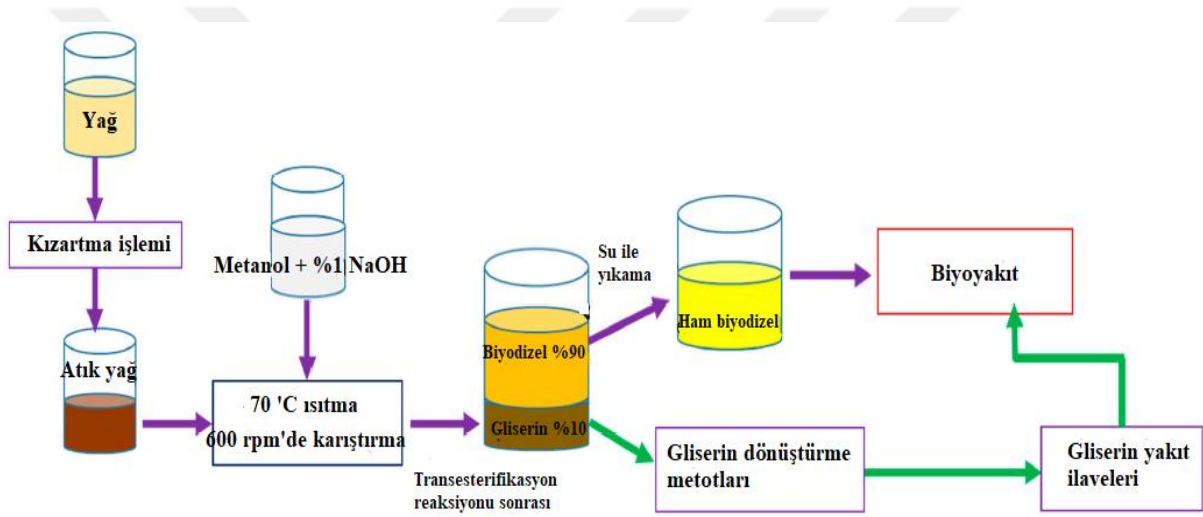
1.3. ARAŞTIRMA KONUSU

Gliserin, biyotemelli yapısal kimyasallarından biridir, ve bitkisel yağların transesterifikasyon reaksiyonunun bir yan ürünüdür. Ayrıca gliserin, mikrobiyal metabolizmadan ve şekerin fermantasyonu yoluyla da üretilebilir. Fiziksel olarak gliserin, berrak, renksiz, kokusuz, higroskopik, viskoz ve tatlı tat veren sıvı; kimyasal olarak, iki birincil ve bir ikincil hidroksil grubu içeren 3 karbonlu reaktif bir moleküldür. Gliserinin bu tür özellikleri sayesinde oksidasyon, hidrojenoliz, esterifikasyon, yeniden biçimlendirme ve dehidrasyon gibi birçok reaksiyona girmesi kolaylaşır. Bu reaksiyonlar arasında katalitik gliserin dehidrasyonu aracılığı ile eter, asetal, etilen glikol ve akrolein üretebildiğinden endüstriyel açıdan önemli ölçüde dikkat çekmektedir. Özellikle akrolein, birçok katma değerli kimyasala ve polimere dönüştürülebilir [7]. Geleneksel yöntemlerde akrolein propilenin selektif oksidasyonu ile BiMO_x vb. katalizörleri ile 300-370 °C, 1-2 bar reaksiyon şartlarında üretilmektedir. Fakat kimya sektörünün sürdürülebilir ham maddeler ile çalışması eğilimi akroleinin üretimini de bu yöne kaydırmıştır. Gliserinin buhar fazı dehidrasyonu reaksiyonu ile akrolein üretimi için literatür çalışmalarında zeolitler [8], [9], heteropoli asitler [10], metal oksitler [11] ve fosfat bazlı yapılar [12] kullanılmaktadır. En güncel araştırılan katalizör grubu olan metal oksit katalizörleri sol-jel [13], birlikte çöktürme ve impregnasyon [14] gibi yöntemleri kullanarak sentezlenmektedir.

Akrolein, akrilik asit vd. bazı önemli kimyasalların üretiminde bir ara kimyasal olarak halen ticari propilen oksidasyonu ile elde edilmektedir. Akrilik asit ise propilenin ilk kademe oksidasyonu sonucu elde edilen akroleinden ikinci kademe bir oksidasyon ile yüksek verimlerle ticari olarak elde edilebilmektedir [15]. Kısıtlı petrol ve doğal gaz kaynakları, çevresel sorunlar ve polipropilene artan talep nedenleriyle, alternatif yenilenebilir kaynaklardan üretim fırsatları araştırılmaktadır. Biyodizel üretiminin yan ürünü (~%10 ağırlık) gliserin alternatif ham madde olarak öne çıkmaktadır. Artan biyodizel üretimi ile artan gliserin üretimine rağmen, gliserine olan talep aynı oranda artmamaktadır. Biyodizel üretimi yıllık ortalama %4-5 artmaktadır. Bununla birlikte, ham gliserin bolluğuna rağmen rafine gliserin fiyatlarında önemli dalgalanmalarda gözlenmektedir. Rafine gliserin fiyatları 2006'larda 70 USD/ton civarında iken son yıllarda kararlı bir şekilde 700 - 900 USD/ton ve üzeri fiyatlar görülmektedir [16]. Özet olarak, gliserin bertaraf edilmesi gereken ve nispeten düşük karbon ayak izli faydalı kullanıma açık bir yapısal kimyasal hammadde olarak karşımıza çıkmaktadır. Gliserini hammadde olarak kullanan ve 2007 yılından beri ticari olarak çalıştırılan tek ticari süreç, Dow ve Solvay tarafından geliştirilen gliserinin klorinasyonu ile epiklorhidrin üretimidir. Bilindiği üzere rafine gliserin poliüretan ve poliester üretiminde kısıtlı da olsa kullanım alanı bulmaktadır. Gliserinden başlayarak, dihidroksiaseton, 1,3 propandiol, gliserin reformingi ile hidrojen ve metiyonin (sülfür içeren bir amino asit) vd. kimyasallarında yakın zamanlarda pilot üretimlerden geçip ticarileşmek üzere oldukları da bilinmektedir. Bu sebeple de, sürecin ilk kademesi olan gliserinden akrolein eldesine yönelik “seçiciliği iyileştirilmiş”, “verimi artırılmış” ve “deaktivasyonu yavaşlatılmış” katalizörler geliştirmek bu projede ana hedef olarak belirlenmiştir. Bu çalışmanın ikincil hedefleri “ekonomik” ve “rejenere edilebilir katalizörler” geliştirmektir.]

2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE

Gliserin gelecek biyo-rafineriler için en temel kimyasal haline gelecektir. Son çalışmalara göre, gliserin dünyada 12 en önemli biyotemelli kimyasalların birisi olarak görülmektedir [17]. Araştırmacıların çoğu bir yan ürün olan gliserinin biyodizel üretim maliyetini litrede yarı yarıya düşürebileceğini göstermişlerdir [18]. Ancak, gliserin i) yağ asidi üretimi, ii) mikrobiyal fermentasyon, iii) sabun üretimi, iv) biyodizel üretimi ve v) propilen oksit sentezi gibi farklı prosesler ile üretilebilir.



Şekil 2.1: Biyoyakıt üretim prosesinde yan ürün olarak gliserin eldesi şeması.

Gliserinin saflığı endüstriyel uygulamalarda anahtar faktör olarak dikkat çekmektedir. Endüstriyel biyodizel tesislerinde geleneksel olarak homojen asitler (H_2SO_4 , HCl) ve alkali ($NaOH$ ve KOH) katalizörleri kullanılır. Bu nedenle, konvansiyonel yöntemler ile üretilen gliserin metanol, su, katalizör kalıntıları, serbest yağ asitleri, reaksiyona girmemiş mono-, di-, ve tri-gliseridler, metil esterler ve çeşitli organik ve inorganik bileşikler gibi ürünleri içerir [19]. Bu düşük kaliteli gliserin fosforik asit ile nötralizasyon veya aşırı metanol, katalizör ve sabunu gidermek için geri dönüşüm gibi işlemleri gerektirir. Nihai olarak yaklaşık %80-95 saflıkta gliserin düşük fiyatlar ile endüstriyel rafinerilere satılır [17]. Ancak, saflaştırma prosesleri maliyetli olduğu için, bazı endüstriler düşük kaliteli gliserini atık olarak yakmayı tercih eder, ve saflaştırılmış ham gliserin yerine saf (>98.5) gliserin kullanmayı tercih ederler. Bunun

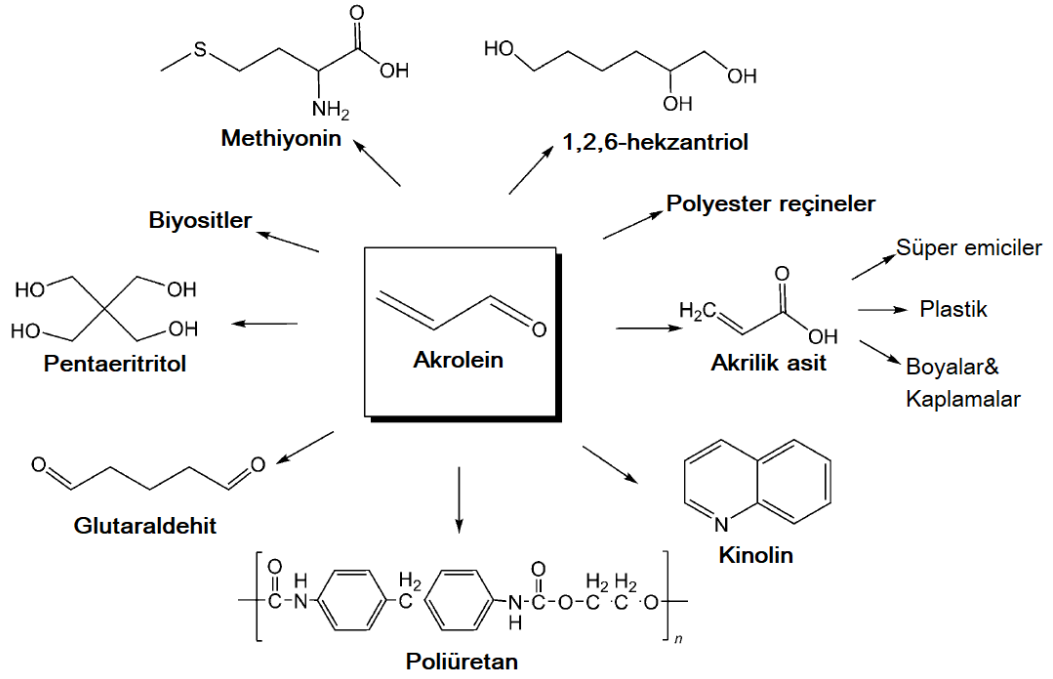
sonucu olarak, 250 bin ton ham gliserin 2007 yılında en değerli organik hammadde atığı olarak yakılmıştır [20].

Biyotemelli prosesler üzerine günümüzde yapılan araştırmaların çoğu yüksek kaliteli biyodizel ve gliserin üretimi için heterojen katalitik sistemlere yoğunlaşmıştır. Bournay ve diğ. [21] biyodizel üretimini heterojen katı katalizör olarak Zn-Al karışık oksitlerin kullanıldığı sürekli bir proseste incelemişlerdir. Bu araştırmacılar sırasıyla %98.3 ve %98 saflıkta biyodizel ve gliserini nihai ürün olarak üretmişlerdir. Bu katalitik proses farmasötik, kozmetik ve gıda gibi endüstrilerde doğrudan üretilen gliserinin kullanımını olanaklı kılıp, bütün maliyetli saflaştırma işlemlerini ortadan kaldırmaktadır [21]. Katma değerli kimyasallar için gliserinden istifade sadece ulaşılabilir gliserinin günden güne artması değil aynı zamanda gliserinin yenilebilir, biyo-sürdürülebilir, zararsız ve biyobozunur olmasından dolayı oldukça ilgi çekici olmaktadır. Gliserinin çok fonksiyonel yapısı ve fiziko-kimyasal karakteristiği farklı reaksiyon rotalarında çeşitli uygulamalarını olanaklı kılmaktadır [21], [22].

2.1. AKROLEİN- ÖNEMLİ VE KULLANIŞLI BİR KİMYASAL ARA ÜRÜN

Gliserinden üretilen en değerli üç katma değerli kimyasal 1,3-propandiol, hidrojen ve akroleindir. Akrolein ayrıca en basit doymamış aldehit akrilik aldehit veya 2-propenal olarak ta bilinir [23]. Bir vinil grubu ile karbonil grubunun konjugasyonu yüksek derecede reaktif akrolein eldesini sağlar. Gerekli bir araürün olarak akrolein kimya endüstrisinde oldukça zaruridir. Akrolein akrilik asit ve esterleri, gluteraldehit, methiyonin, poliüretan ve polyester reçine üretiminde başlangıç maddesidir (bkz. Şekil 2.2).

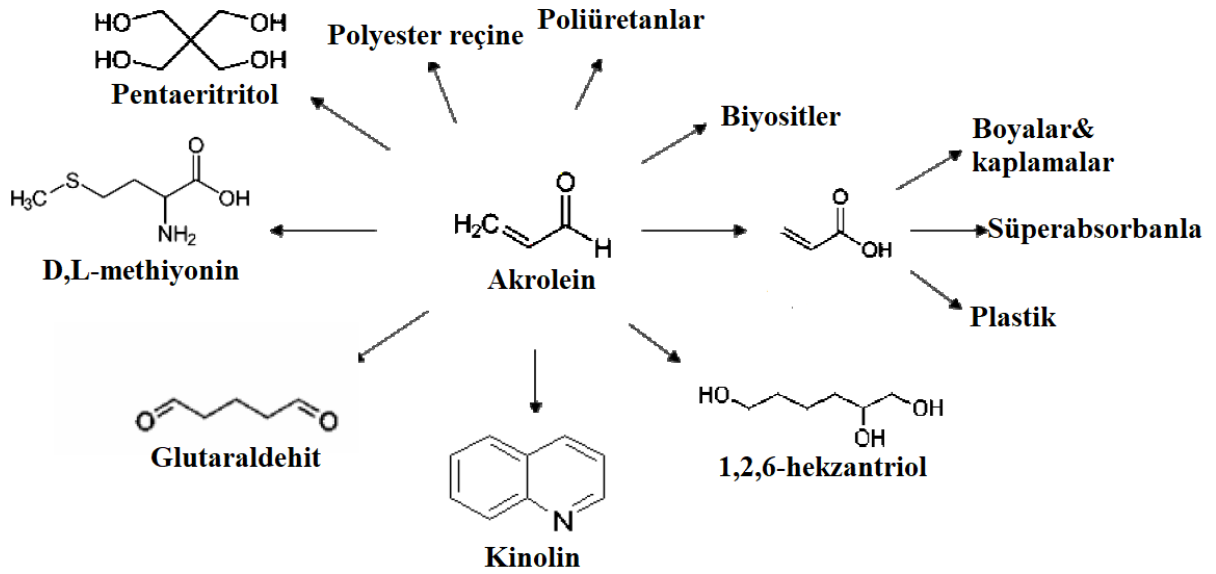
Bu kimyasalların bir kısmının oldukça yüksek endüstriyel değere sahip olduğunu vurgulamakta fayda vardır. Akrilik asidin polimerik formu bezler gibi süper absorban polimerler, akrilatlar gibi sert plastik materyaller ve boyalar ve kaplamalara formülize edilmesi mümkündür. En hızlı büyüyen emtia kimyasallardan birisi olan akrilik asit her yıl giderek daha fazla talep edilmektedir; istatistikler akrilik asit ihtiyacındaki yaklaşık %4'lük yıllık büyümenin küresel olarak beklendiğini göstermektedir [24].



Şekil 2.2: Akroleinden üretilen muhtemel kimyasallar.

Ham akroleinin büyük bir çoğunluğu akrilik asit üretiminde kullanılıyor iken, rafine akroleinin büyük bir çoğunluğu (2020 yılında yaklaşık %80) metihyonin sentezinde kullanılmaktadır [25]. Metihyonin hayvanların gereksinim duydukları sülfür içeren bir aminoasittir ama doğal besin kaynaklarında yeterli miktarda bulunmamaktadır. Günümüzde, dünyanın en büyük metihyonin tedarikçisi yıllık 120.000 ton üretim kapasitesi ile Antwerp, Belçika'da 2006 yılında kurulmuştur [26].

Üretilen akroleinin geri kalanı glutaraldehit, 1,2,6-heksantriol, kinolin, pentaeritritol, sikloalifatik epoksi reçine ve su işlem kimyasallarını da içeren birçok kimyasalın üretiminde kullanılır (bkz. Şekil 2.2) [27]. Ayrıca, akrolein istenmeyen mikrobiyal ve suya yabancı otları kontrol eden suya enjeksiyon yoluyla oldukça geniş spektrumda sulu biosit olarak ta kullanılmaktadır [28].



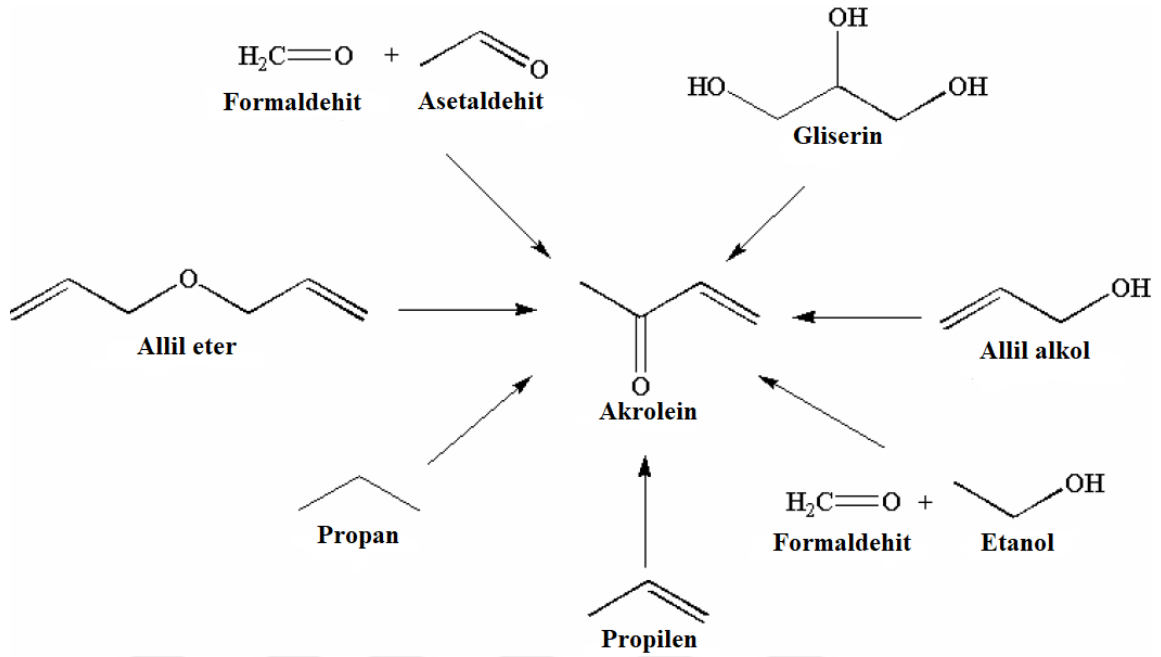
Şekil 2.3: Akroleinden elde edilen kimyasallar.

2.2. AKROLEİN SENTEZ METOTLARINA GENEL BAKIŞ

Kimya endüstrisinde akroleine olan ihtiyaç sürekli ve artan şekilde devam etmektedir. Akrolein üretimi üzerine gelişmeler ve çabalar on yıllardır sürekli şekilde yapılmaktadır [29]. Akrolein ilk endüstriyel proses olarak adlandırabileceğimiz şekilde asetaldehit ve formaldehitin katalitik aldol kondenzasyonu yoluyla sentezlenmiştir [30]. Çok bileşenli metal katalizörleri ile katalizlenen propilenin kısmi oksidasyonu da bir üretim metodu olarak kullanılmaktadır. Çok fazla çaba prosesin optimizasyonu ve yüksek etkinlikli katalizörler geliştirmek üzerine hem akademik hem de endüstriyel olarak gerçekleştirilmiştir. Akrolein propanın kısmi oksidasyonu yoluyla da üretilebilir, ancak seçiciliği kontrol etmek daha zordur; bu nedenle, verimler şimdiye kadar istenilen seviyelerde değildir. Çeşitli diğer petrol-bazlı sentetik rotalar akrolein sentezinde başarılı şekilde kullanılmıştır. Al ve diğ. nikel fosfat veya silika destekli metal (tungsten, çinko, nikel veya magnezyum) oksitler kullanarak 240-320 °C'de etanol ve formaldehit reaksiyonu yoluyla sentezlemişlerdir [31]. Akrolein ayrıca alil alkolün oksidasyonu yoluyla veya alil eterin bozunması yoluyla da elde edilebilir. Ancak, bu iki rota büyük ölçekli uygulamalarda düşük uygulanabilirlik, reaktanların yüksek maliyeti, yüksek enerji gereksinimi ve düşük seçicilik gibi önemli engeller ile karşılaşmaktadır.

Akrolein ayrıca biyo-temelli rotalar ile de üretilebilmektedir. 1900'lü yıllarda, akrolein üretimi buğdayın *Bacillus*, *Klebsiella* ve *Lactobacillus* gibi belli bakteri varyantları ile alkolik fermentasyonu yolu ile sağlanmaktaydı [32]. Alkolik fermentasyon durumunda, akrolein

istenmeyen üründür, bu çalışmaların amacı her zaman akrolein üretimi ile alakalı önlemek veya minimize etmektir. Sadece son dönemde araştırmacılar bu istenmeyen rotayı muhtemel kimyasal üretime evirecek ihtimal üzerinde araştırma yapmaya başladılar. Vollenweider ve diğ. akrolein üretimi üzerine sadece biyoteknolojik yolun potansiyeline vurgu yapmışlardır [33], ancak, şimdiye kadar bakteriyel katalitik metot herhangi üretim kademesinde kayda değer bir ilerleme kaydedemedi. Ayrıca yanmış yağlardan gelen rahatsız edici kokunun kaynağının da akrolein olduğu yüzyıllar önce fark edilen bir gerçektir. Gliserin pirolizi işleminde gliserin distilasyonu süresince akroleinin toplanması muhtemelen gliserinden akrolein üretimi çift kademe dehidrasyon prosesinin prototipiydi. Gliserinden akrolein üretimi yalnızca pirolize kıyasla asit kullanıldığında çok daha seçimli ve hızlı hale gelmektedir. Asit katalizörlü gliserin dehidrasyonu biyo-temelli rota olarak kategorize edilmektedir, çünkü gliserin büyük oranda yenilenebilir biyolojik kaynaklardan elde edilen biyodizel üretiminin yan ürünüdür. Bu biyo-temelli gliserin rotası geçtiğimiz on yıllardan itibaren çokça çalışılmış ve asit katalizörlerin geliştirilmesiyle endüstriyel öneme de sahip olmuştur. Biyo-temelli rota bundan sonra gliserin dehidrasyonu ile akrolein üretimine işaret edecek.



Şekil 2.4: Akroleinin öncü sentez metotlarının özeti [31], [34].

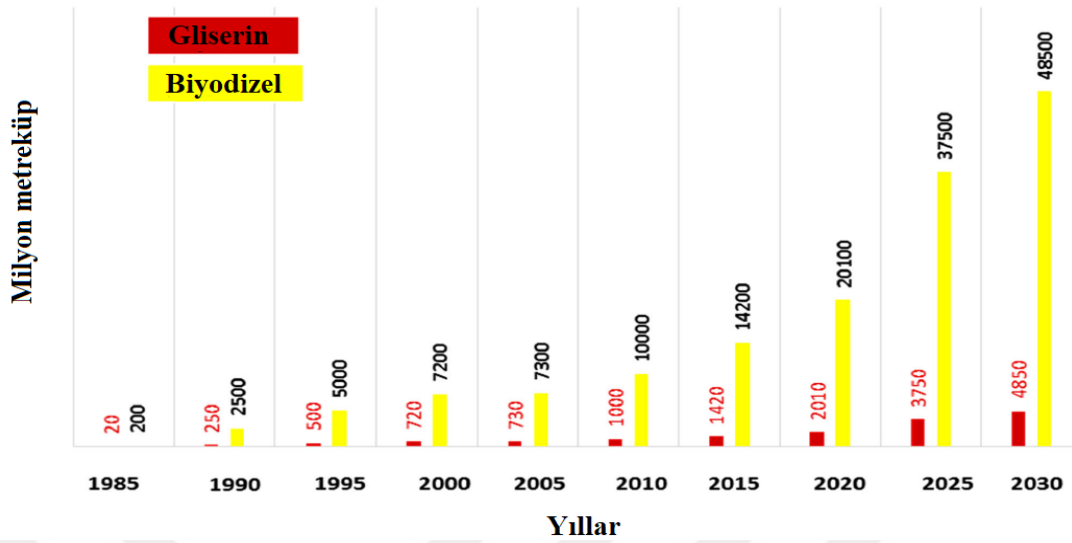
2.3. BİYO-TEMELLİ ROTAYA YÖNELME

Biyotemelli rotaya doğru yönelimi doğrulamadan önce, akrolein üretimine kronolojik bir bakış yapmakta fayda vardır. Degussa asetaldehit ve formaldehitin aldol kondenzasyonu ile akrolein üretimini 1942 yılında ilk endüstriyel akrolein üretimini başlattı [31]. Aldol kondenzasyon metodu yakın zamana kadar endüstriyel uygulaması vardı. 1900'lerin ortalarında, petrol endüstrisi oldukça büyüme katetti, ve propilen oldukça ulaşılabilir ve ucuz bir hammadde kaynağı oldu. Propilen kısmi oksidasyonu kullanarak akrolein üretimi endüstriyel ve akademik anlamda oldukça ilgi çekmişti. 1958'de Shell firması gaz-faz propilen kısmi oksidasyonu üzerine ilk pilot ölçekli üretime başlamıştır. Daha sonra SOHIO firması bizmut-molibden katalizörleri keşfetti, ve yüksek çıktılı ve maliyeti azaltılmış akrolein üretimini başardılar. Propilenin kısmi oksidasyonu şüana kadar dünya çapında en efektif rota olarak görülmektedir. Karbon-karbon çift bağları propileni değerli olarak görülen kimyasalların üretildiği bir takım reaksiyon grubunda kullanışlı kılar. Polipropilen, akrolein, propilen oksit ve izopropil alkol propilenden üretilen ticari ürünlerin örnekleridir. Birçok proste artan talep propilen fiyatlarını sürekli olarak yukarı yönde etkilemektedir. Bunun aksine, propan hem doğalgaz üretiminde hem de petrol saflaştırılmasında yan üründür, ama bu sadece ekonomik anlamda yakıt olarak kullanımının fazlasını sağlamamıştır. Birden fazla kaynaktan üretilebiliyor olmasına ek olarak, propan çok fazla uygulamalı kullanımı mevcut değildir; bunun sonucunda, propan propilene

göre oldukça ucuz bir kimyasaldır [35]. Propandan akrolein üretimi üzerine olan çalışmalar da on yıllardır gerçekleştiriliyor. Ancak, propan kısmi oksidasyonu ile akrolein verimi ticarileşebilecek düzeyde bir değere henüz ulaşamamıştır. Dahası, propan temelde petrole bağlı üretim rotasını değiştirmeyecek bir petrol türevi üründür sonunda.

Pahalı olmayan bir hammadde kaynağı genellikle kimyasal proses geliştirilmesi için birincil öncelik olması beklenen bir durumdur. Hammaddenin ulaşılabilirliği ve sürdürülebilirliği önemli parametreler olarak kabul görmektedir. Petrolün sürdürülebilir olmayışının sürekli artan problemleri nedeniyle yenilenebilir kaynaklardan bir sentez metodolojisi çok daha istenilen bir durumdur.

Dünyanın enerji ve hammaddeye olan ihtiyacı fosil yakıt kaynaklarındaki geniş çaplı külfet gerçekleşmesi nedeniyle artmaya devam ediyor. Maalesef, fosil yakıt kaynakları sürdürülebilir değildir ve önümüzdeki on yıllarda tükeneceği öngörülmektedir. Ayrıca, fosil yakıt kullanımından kaynaklanan yüksek CO₂ emisyon miktarı çevre ve iklim üzerinde geri dönüşü olmayan zararlar verebilecek şekilde sabit hızla artmaktadır. Bu problemlere çözüm yenilenebilir kaynaklardan faydalanmak ve daha sürdürülebilir bir geleceğe doğru küresel ekonomiyi aşamalı olarak geçirmektir. Biyodizel böyle dönüşümler için güzel bir örnektir; kolay işletme nedeniyle, ticari üretim bütün dünyada küçük çaplı olarak zaten kurulmuştur. Dünya çapında biyodizel üretimi ve üretim kapasitesi yenilenebilir enerjiye olan sosyoekonomik baskılar ve regülasyonlar ile her geçen gün artmaktadır. Gliserinin bir molü trigliseritin biyodizele dönüşen her molü başına üretilmektedir. Biyodizel endüstrisinin büyümesinin bir sonucu olarak, yüksek miktarda gliserin üretilmektedir ve bu nedenle piyasa değeri de gün geçtikçe düşmektedir (bkz. Şekil 2.5). Çeşitli kaynaklar [36], [37] gliserin fiyatı yüksek miktarda bulunmasından dolayı düşmektedir olduğunu rapor etmektedir.



Şekil 2.5: Biyodizel üretiminden gelen yıllık gliserin üretim grafiği [38].

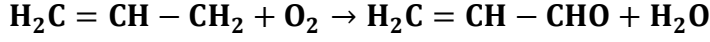
Gliserin bolluğundan dolayı, katma değerli kimyasal türevlerinden birisi olan, akrolein son yıllarda oldukça fazla ilgi çekmektedir. Asit katalizörlü dehidrasyon üzerine son çalışmalar yüksek akrolein verimleri göstermiştir ve gelecekte propilen oksidasyon rotasının yerine geçecek veya tamamlayacak bir metot olarak oldukça büyük potansiyele sahiptir.

2.4. SENTETİK AKROLEİN ÜRETİMİNİN TEKNİK YAKLAŞIMI

2.4.1. Mevcut Üretim Metodu: Propilenin Kısmi Oksidasyonu

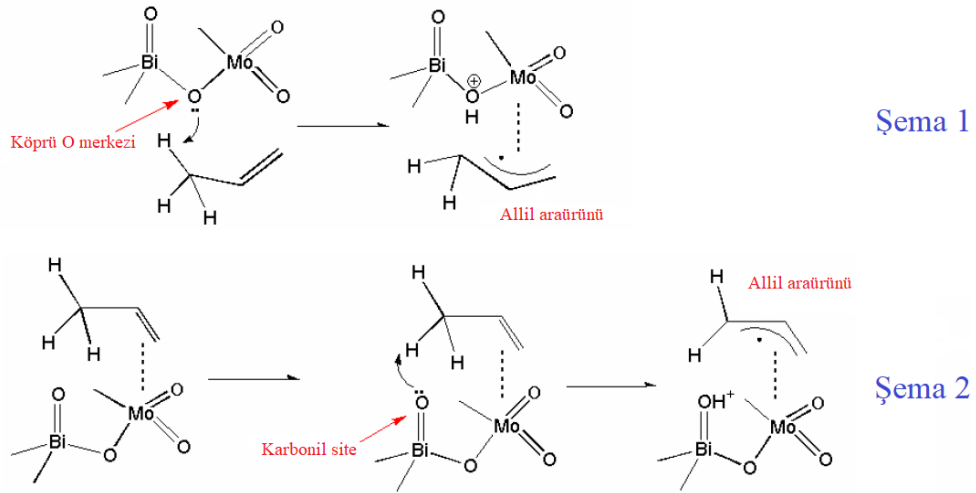
Propilenin akroleine kısmi oksidasyonu Eşitlik 2-1’de gösterildiği gibi gerçekleşmektedir. Bu reaksiyon için üretim prosesi genellikle çok bileşenli metal katalizörler ile dolu 3-5 m uzunluğunda ve yaklaşık 2,5 cm çapında tüplerden oluşan bir çok tüplü dolgu yatak reaktörde 300-450 °C’de gerçekleştirilir [39]. Propilenin kısmi oksidasyonu için çok bileşenli metal katalizörler genellikle genel bir formül olan $\text{Mo-Bi-X}^{\text{II}}\text{-X}^{\text{III}}$ ($\text{-X}^{\text{I}}\text{-Y-Z-O}$) ile ifade edilebilir; burada $\text{Mo-Bi-X}^{\text{II}}\text{-X}^{\text{III}}$ dört içeren temel yapılardır. gerekli metal bileşenler: Mo, Bi, X^{II} (şu elementlerden biri: Co, Ni, Me, Mg, Pb), X^{III} (Fe, Cr, Ce, Al elementlerinden biri). Bizmut molibdatlar, ana aktif bölgeler olarak işlev gören katalizör partiküllerinin yüzeyinde bulunur; ancak, yüksek aktivite yalnızca iki değerlikli (ör. Co^{2+}) ve üç değerlikli (ör. Fe^{3+}) metal bileşenlerinin eşzamanlı katalizörde bulunduğu durumda ortaya çıkar. İsteğe bağlı olarak bu katalizörlerde katkı maddesi olarak, X^{I} alkalin metallerden biri, Y Sb, Te, W, V, Nb’den biri veya Z, P veya B kullanılabilir. Reaksiyonda su, güçlü oksidasyon bölgelerini yarışmalı bir şekilde işgal ederek akroleinin CO_2 ’ye ileri oksidasyonunu önler [40]; sonuç olarak akrolein

oluşum hızı artar [41]. Ayrıca, su muhtemelen propilenin katalizör yüzeyine adsorpsiyonu için yeni bölgeler oluşturarak kısmi oksidasyonu artırır. Bu endüstriyel katalizörlerin kullanım ömrü genellikle 2-5 yıl civarındadır. Klasik petrokimya işlemlerinden biri olarak, propilenin kısmi oksidasyonu, 1960'tan bu yana sürekli ilgi görmüştür. Başlıca yenilikler, katalizörlerdeki iyileştirmeleri ve patent literatüründeki kaynaklar genellikle endüstri tarafından sağlandı.



Eşitlik 2-1

Genel olarak, propilenin akroleine kısmi oksidasyonunun, propilen C-C çift bağ bölgesinin aktif katalizör bölgesine koordine olması ile başlayarak, devamında bir alil ara yüzey türünün oluşumu adımlarını takip ettiği konusunda yaygın bir görüş hakimdir Şekil 2.6. Bu oranı belirleyen ilgili spesifik katalizörlerin doğasına bağlı olarak köprü O merkezinde (bkz. Şekil 2.6.'da Şema 1) veya karbonil bölgesinde (bkz. Şekil 2.6.'da Şema 2) meydana gelen adımlardır [42]. C-O bağı ise daha sonra O eklemesi ve ardından ikinci bir dehidrojenasyon ile oluşturulur. Genel olarak, katalizör yüzeyindeki kafes oksijen spesifik seçiciliğe katkıda bulunurken, adsorbe edilen oksijen radikali/molekül toplam oksidasyona katkıda bulunarak CO_x oluşumuna yol açar [43]. Gaz halindeki moleküler oksijen, kafes oksijeninin yeterli olması durumunda katalizörü yeniden oksitlemek için donör olarak görev yapar [44]. Kafes oksijeninin yüksek hareketliliği nedeniyle ise hem propilen hem de akrolein başlatıcılarından doğrudan CO_x de oluşturulabilir. Bu nedenle, katalizörün yapısı tarafından belirlenen kafes oksijenin hareketliliği hem propilen dönüşümü hem de akrolein seçimliliğinin her ikisi için de kritiktir [44]. Akrilik asit oluşumu, adsorbe edilmiş akrolein başlatıcısının ardışık oksidasyonundan meydana gelir.



Şekil 2.6: Alil ara ürününün oluşum mekanizmaları (propilenin kısmi oksidasyonunun başlangıç/hız belirleyici aşamaları) [45].

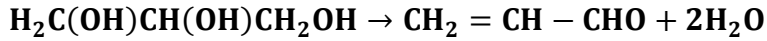
Propilenin akroleine gaz fazı kısmi oksidasyonu oldukça ekzotermiktir [41]. Sonuç olarak, akrolein üretiminin reaktör tasarımı için en önemli konulardan biri, reaksiyon sırasında üretilen ısıнын verimli bir şekilde nasıl tahliye edileceğidir. İzotermal reaksiyon şartları korumak için ısı salınımı gereklidir ve bu sıcaklık akışını ve patlamayı önler. Yaygın olarak kullanılan çok borulu reaktöre ek olarak, ısı salınımını iyileştirmeye yönelik yaklaşımlar literatürde oldukça ilgi gören bir konudur. Patience ve Mill [46] sirkülasyonlu bir akışkan yataklı reaktörün potansiyel kullanımını keşfetti ve ticari ölçekli uygulamasının ilk modellemesini ve değerlendirmesini gerçekleştirdi. Leib ve ark. [47] daha sonra akışkan yataklı reaktörün performansını simüle etmek için bir sinir ağı modeli kullandı ve daha fazla endüstriyel uygulama esnekliği sağladılar. Bu sirkülasyonlu akışkan yataklı reaktör, üst patlama limitinin daha düşük kısıtlamaları ile daha yüksek propilen konsantrasyonlarının kullanımına izin verdi, daha yüksek bir ısı ve kütle transfer hızı verdi, daha fazla katalizör ekleme ve çıkarma işlemini basitleştirdi. Bununla birlikte, aşınmaya karşı yüksek dirençli bir katalizör gereksinimi ve yetersiz kinetik temel bilgileri, şimdiye kadar ticarileşmesinin önüne geçti. Song ve ark. reaktörün çalışması sırasında CO₂'nin ısı transfer etkisinden yararlanarak çok borulu reaktörü iyileştirdi ve verimliliği %14 artırdı. Bu çalışmada inert gazın neden olduğu ısı transferi etkileri hem teorik hem de deneysel olarak incelenmiştir. CO₂ ilavesi, daha geniş bir güvenli reaktan giriş aralığı ve soğutucu sıcaklıkları sağladı [48]. Redingshofer ve ark. [41] belirli bir sıcaklığın çalışma sırasında çok daha iyi korunabilen bir katalitik duvar reaktörü kullanmışlardır. Daha güvenilir sonuçlar elde etmek için yüksek derecede ekzotermik reaksiyonların kinetik ve

mekanik çalışmasını yürütmek için bu tür "duvar reaktörünün" kullanılmasını önerdiler. O'Neil ve ark. [49] akrolein verimini artırabilen ve kısmi oksijen basıncını düşürerek CO_x üretimini baskılayabilen bir dağıtıcı membran reaktörü geliştirdiler.

Bunun yanında, akrolein üretimi üzerine endüstri ve literatürde farklı üretim prosesleri de mevcuttur. İlk endüstriyel akrolein üretimi, asetaldehit ve formaldehitin aldol yoğunlaştırmasına dayanmaktadır. Degussa bu sentez yöntemini kullanarak akrolein üretimini ilk olarak 1941 yılında başlatmıştır. Ayrıca, propanın ucuz fiyatı ve hazır bulunabilirliği nedeniyle, araştırmacılar, propanın kısmi oksidasyonu yoluyla akrolein üretme olasılığını da araştırmışlardır [50], [51]. Bu reaksiyonu gerçekleştirmek oldukça zordur çünkü alkanlarda bağlar güçlüdür. Genellikle, alkanlar istenen oksidasyon ürünlerine kıyasla termodinamik olarak daha kararlıdır; hammadde propandan daha kararlı tek ürün olan CO_x'e aşırı oksidasyonu çok daha kolaydır.

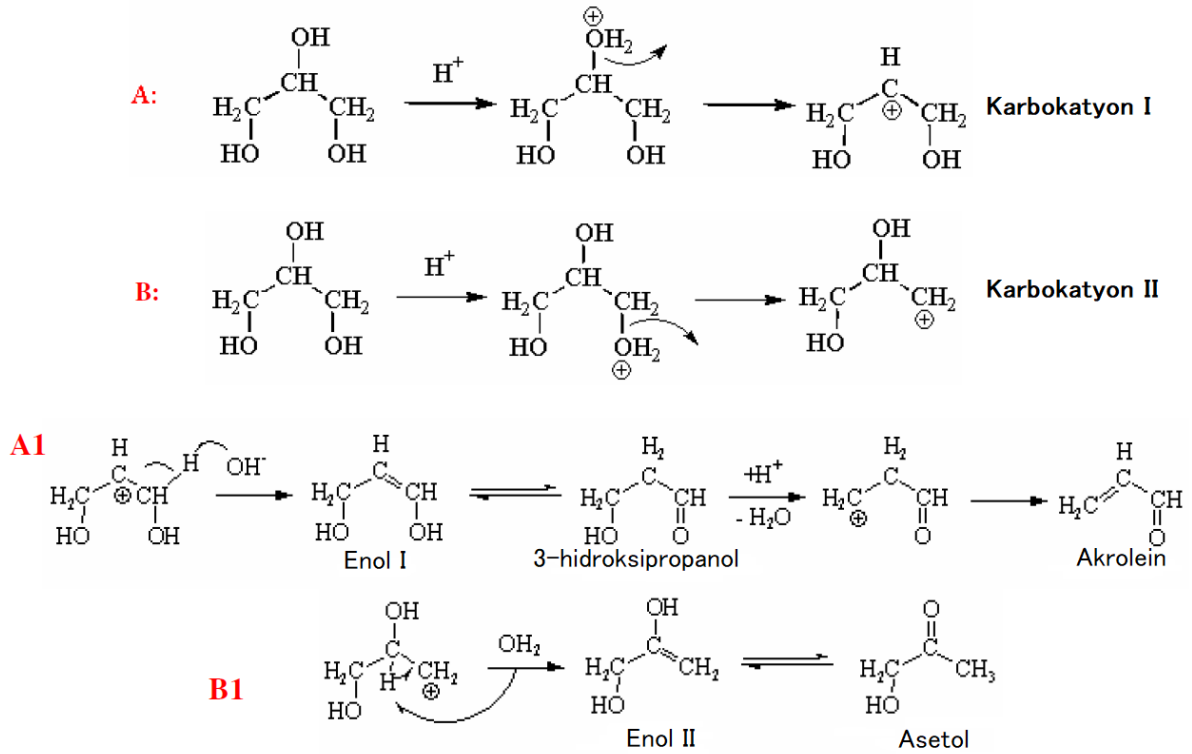
2.4.2. Biyo-Temelli Rota: Gliserin Dehidrasyonu

Gliserin dehidrasyonunu kullanan biyo-temelli rota, artan biyodizel üretiminin yan ürünü gliserinün yeterli miktarı nedeniyle son yıllarda akrolein üretimi için çok umut verici bir yol haline gelmiştir. Genel denklem, Eşitlik 2-2'de gösterilmektedir.



Eşitlik 2-2

Asidin varlığı, gliserin dönüşümünü ve/veya akrolein seçimliliğini büyük ölçüde etkileyebilir. Muhtemel mekanizma, Şekil 2.7'de gösterildiği gibi bir asidin (örneğin bir elektron alıcı, hidronyum iyonu) karbokasyonların (enol I ve enol II) oluşumuna yardımcı olmasıdır. Katalizörün asitliği ve yüzey/gözenek yapısı, iki karbokasyonun nihai oranında spesifik şekilde bir etkiye sahiptir. Bununla birlikte, termodinamik olarak 1° karbokatyondan çok daha kararlı olduğundan ve oluşum hızı daha hızlı olduğundan, 2° karbokasyon her zaman baskın olacaktır. Daha sonra 2° karbokasyon, komşu karbondan bir elektron çekebilir ve hızla 3-hidroksipropanole (3-HPA) dönüşecek olan enolü oluşturabilir. 3-HPA üzerinde bir kez daha dehidrasyon meydana gelebilir ve akrolein oluşumuna yol açabilir (bkz. Şekil 2.7 A1 rotası). Benzer şekilde, 1° karbokasyon, daha az kararlı bir enol bileşiği yoluyla da asetol oluşturabilir (bkz. Şekil 2.7 B1 rotası). Molekül içi enol oluşumuna ek olarak, genellikle daha düşük sıcaklıklarda tercih edilen gliserin oligomerleri oluşturmak için moleküller arası yoğunlaşma meydana gelebilir [13], [52].



Şekil 2.7: Gliserin dehidrasyonunun iyonik yolları; A) akrolein ve B) asetol.

Asidik katalizör kullanıldığı durumda dahi, aktivasyon enerjisi bariyeri hala dikkate değer düzeydedir. Sonuç olarak, atmosferik basınç altında sıvı fazda yürütülen gliserinin akroleine dönüştürülmesi çalışmalarının tümü, mineral asit veya mineral tuzları varlığında bile tatmin edici bir akrolein verimi göstermedi [53]. Bu nedenle, reaktan gliserin molekülüne dışarıdan enerji verilmesi, biyo-temelli yöntemde çözülmesi gereken en önemli problem olarak görülmektedir. Genel olarak, enerji gereksinimini karşılamak için iki farklı yaklaşım vardır: 1) reaksiyon kabını basınçlandırmak ve reaksiyonları kritik altı/süperkritik koşullar altında yürütmek; 2) reaksiyon sıcaklığını arttırmak ve gaz fazı reaksiyonunu yürütmek.

2.4.2.1. Sıvı Faz Gliserinin Akroleine Dönüşümü

Ramayya ve ark. [54] 1987'de yüksek basınç altında sıvı faz gliserin dehidrasyonu gerçekleştirdi. Bu çalışmada yaklaşık olarak %100 molar akrolein seçimliliği elde edildi, ancak gliserin dönüşümü nispeten düşüktü (<%40). Katalizör olarak 0.005M H₂SO₄ ve reaktan beslemesi olarak 0.5M gliserin çözeltisi kullandılar. 34.5 MPa'daki sabit basınçla, daha yüksek bir sıcaklığın gliserin dönüşümünü desteklediğini, ancak akrolein seçimliliğinin doğrudan etkilenmediğini tespit etmişlerdir.

Bühler ve ark. 2001 yılında kritik altı/süper kritik su koşulları altında gliserin reaksiyonlarını inceledi. Bu çalışma, 25, 35 ve 45 MPa'da 349 ila 475°C sıcaklık aralığını kapsamıştır ve

yürütme süresi 32 ile 165 saat arasında değişmektedir [55]. Açıkça, yüksek sıcaklık H_2 , CO ve CO_2 gibi gaz fazlı ürünleri destekler ve üretim $450^\circ C$ 'nin üzerindeki sıcaklıklarda daha da artar. Akrolein üretimi için daha uzun kalma süreleri, daha düşük sıcaklık ve daha yüksek basınçlar tercih edilebilir görünüyordu; ancak, bu koşullu parametreler açısından akrolein veriminde güçlü eğilimler gözlenmedi.

2.4.2.2. Gaz Faz Gliserinin Akroleine Dönüşümü

Gliserinin akroleine sürdürülebilir ve ekonomik şekilde dehidrasyonu propilen oksit ve Bi/Mo karışık oksit katalizörler ile geleneksel petrokimyasal prosese alternatif yeni bir süreçtir [56]. Gaz fazında gliserinin dehidrasyonu ile akrolein üretimi çabaları oldukça eskiye dayanan bir tekniktir. Schering Kahlbaum AG 1933'te ilk gaz fazı katalitik gliserin dehidrasyonunu $300-600^\circ C$ sıcaklıkta %80 akrolein verimi ile patentlediler [57]. Ancak, geçmişte gliserinin yüksek maliyeti, 15-20 yıl öncesinde ucuz gliserinin biyodizel üretimi yan ürünü olarak elde edilinceye kadar ticari bir proses olamamasındaki temel sebep olarak görülmekteydi. Gliserin dehidrasyonu üzerine yeni nesil araştırmalar lityum fosfat katalizörlerin Hammett asitliklerinin uygulanmasını detaylı şekilde kıyaslayan Neher ve diğ. [58] tarafından başlatılmıştır. Bu araştırma grubu, $300^\circ C$ sıcaklıkta alumina destekli fosforik asit katalizörler ile %100 gliserin dönüşümü ve %75 akrolein seçiciliği sağlamışlardır. Bunun bir sonucu olarak, gliserine olan ilginin artışı yüksek katma değerli kimyasalların eldesini ucuz yolla elde etmek mümkün olması sebebiyledir. Gliserinin akroleine dehidrasyonunda heteropoli asitler, zeolitler, karışık metal oksitler, fosfatlar ve pirofosfatlar olarak rapor edilmiştir.

2.4.3. Gliserinin Akroleine Dehidrasyonunda Kullanılan Katalizörler

Gliserin dehidrasyonu ile akrolein eldesinde seçiciliği katalizörün “asitlik” ve “yapısal” özellikleri gibi çeşitli fiziko-kimyasal etkileri üzerinden karakterize etmek ve ilişkilendirmek mümkündür. Bu konuda yapılmış son yıllarda etkinlik ve seçicilik yönünden öne çıkan bazı araştırmalar Tablo 2.1’de sunulmuştur. Ayrıca, katalizörün yüzey asitlerinin tipi ve kuvveti gliserin dehidrasyonu için istenmeyen yan ürünleri, ve özellikle kok oluşumunu kayda değer biçimde etkiler. Reaksiyon sisteminde, gliserin, ara ürünler, ve akrolein tamamı reaktif fonksiyonel gruplarına sahiptir, ve güçlü asit siteleri varlığından dolayı yüksek sıcaklıklarda kok birikimine yatkındırlar [59].

Tablo 2.1: Gliserinden akrolein eldesi literatür çalışmalarının özeti.

Katalizör	En iyi katalizör	T(K)	TOS	Dön (%)	S _{AC} (%)	Referans
HY Zeolit(3.5)	HY Zeolit(30)	523	36	86.3	80.9	[60]
HY Zeolit(30)		598		80.3	93.8	
HY Zeolit(80)				91.8	82.9	
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ /Y-zeolit	H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ /Y-zeolit	558	50	100	79	[61]
H ₆ P ₂ W ₁₈ O ₆₂ /MCM-41		513		87	64	
MoP				41	88	
MOF-808-S	MOF-808-S (in situ)	443	10	100	90.7	[62]
MOF-808-S (in situ)				100	96.1	
t-ZrO ₂				100	76.7	
VOP/Ti	VOP/Al	473	-	100	19	[63]
VOP/Al		623		100	35	
VOP/Zr				100	10	
S34-P (Si _x Al _y P ₂ O ₂)	A(0.01M)	558	7	38	49	[64]
W(90C)		648		54	68	
A(0.01M)				56	74	
15W-Si	35W-Si	553	8	100	82.2	[13]
WO ₃		653		99.8	79.0	
15W-40ZrSi				100	82.3	
TiO ₂ (HKT-1)	20wt% HPW/HKT-1	543	3	65	8.5	[65]
10wt% HPW/HKT-1		553		96	41.3	
20wt% HPW/HKT-1				100	48.3	
30wt% HPW/HKT-1				100	41.4	
15%WO ₃ -Zr (CP)	15%WO ₃ -Zr (CP)	588	2	77	71	[66]
15%WO ₃ -Zr (AN)						
(Na, K, Ag, Ni, Pt, Pd, and Rh)						
5-30% VPO-Zr	20%VPO-Zr	573	5	100	66	[66]
-	Endüstriyel ZR24	543	-	94	82	[67]
WO ₃ & V ₂ O ₅	WO ₃ & W1V0.25	573	-	100	-	[68]
W ₁ -V(0.25-4)						
MO ₁ -V(0.25-4)						
G1: CeO ₂ & MgO; G2: ZrO ₂ & Nb ₂ O ₅ -700;	MgO	588	10	13	20	[69]
G3: Al ₂ O ₃ , HZSM-5,	SiO ₂ -Al ₂ O ₃			47	20	
15%WO ₃ /ZrO ₂ , 5%H ₃ PO ₄ /α-Al ₂ O ₃ ,	Hβ			12	22	
SAPO-34; G4: SiO ₂ -Al ₂ O ₃ , Hβ, Nb ₂ O ₅ -350	3.8W0.95Si-ZrO ₂ -E	573	20	100	80	[70]
(2.3-4.3)W-(0.5-6.7Si)/ZrO ₂ -E						
(2.5-4.1)W-ZrO ₂						
2W/ZrSiO ₂ -SG	W-Zr-Al/HMS	528	10	86	60	[71]
H ₂ SO ₄ işlemli Zr/HMS						
Sülfatlanmış Zr-Al/HMS						
Klorosülfonik asit işlemli Zr/HMS	0.5Nb0.5W-Al	578		100	71.9	[72]
W-Zr-Al/HMS						
(0.25-0.75)Nb(0.25-0.75)W-Al						
(0.25-0.75)Nb-(0.25-0.75)W-Si						
(0.25-0.75)Nb-(0.25-0.75)W-Ti						
1Nb-Al, Ti, Si; 1W-Ti, Al, Si	1W-Ti				80	

Gliserin dehidrasyon işlemi için kullanılan katalizörler, zeolitler, karışık metal oksitler, fosfat katalizörler ve heteropoli asitler gibi dört kategoriye ayrılabilir. Bu dört katalizör kategorisi aşağıda detaylı şekilde tartışılmaktadır. Buna ek olarak hibrit katalizör grupları da yukarıdaki katalizör kategorilerinin birlikte olduğu kombinasyonlardan ortaya çıkar.

2.4.3.1. Destekli Mineral Asitler

Destekli mineral asitler arasında fosforik asit şimdiye kadar rapor edilen gruplardan en bilinenidir. Fosforik asit ile, aktif bentonit, α -Al₂O₃ ve aktif karbon gibi çeşitli destekleyici malzemeler üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Yaygın mineral asitler genellikle suda çözünür; bu nedenle kendi başlarına katı asit olamazlar. Önceki çalışmalar, bazı katalizör şablonları kullanılarak desteklendikten sonra bunlar katı asitler olarak kullanıldı. Silika [73], alümina [74], zeolit [75] tarafından desteklenen boronik asit, sülfürik asit ve fosforik asit geçmişte incelenmiştir. 1993 yılında Neher ve ark. [58] gliserinden 1,2- ve 1,3-propandiol ürettiklerini belirtmişlerdir. Patentlerinde açıklanan ilk adım, akrolein üretimi için alümina destekli bir fosforik asit kullanılarak gaz fazı gliserin dehidrasyon reaksiyonudur. Bu çalışmada, akrolein verimi mol olarak %70.5 olarak rapor edildi.

2.4.3.2. Zeolitler

Zeolitler mikro gözenekli, kristalin malzemeler olup, bir şebeke oksijen atomları ile bağlı silis (Si) ve alümina (Al) atomlarından oluşur. Zeolitler, düzenli bir morfolojiye, belirli bir gözenek boyutuna, optimum asitliğe ve geniş yüzey alanına sahiptirler. Zeolitler, yüksek termal ve kimyasal kararlılıkları nedeniyle katalitik çalışmalarda genellikle tercih edilmektedir [76]. Tablo 2.2, gliserin dehidrasyonu ile akrolein üretimi reaksiyonu için incelenen çeşitli zeolit tiplerini özetlemektedir.

Tablo 2.2: Gliserin dehidrasyonu ile akrolein eldesinde kullanılan zeolit katalizörler.

Katalizör	Sıcaklık (°C)	Taşıyıcı Gaz	WHSV (saat ⁻¹)	Gliserin Dön. (%)	Akrolein Seç. (%)	TOS (saat)	Kok (%)	Referans
Fe _{0.6} -MFI (Si/Al = 60)	320	Hava	8.8	80	82	24	9.2	[77]
Fe _{0.6} -MFI-PS (Si/Al = 60)	320	Hava	2770	90	87	24	10	[78]
H-ZSM-5 (T)	275	N ₂	0.75	68.9	33	7	–	[79]
ZSM-11/SS (Si/Al = 131)	300	N ₂	0.75	30.3	63.0	5	0.8	[80]
ZSM-5 (T) (Si/Al = 25)	300	N ₂	38.5	99	70	4	4.3	[75]
H-ZSM-5 (Si/Al = 25)	350	O ₂	1091	97	~60	15	3.9	[81]
Nanosheet MFI (Si/Al = 50)	320	N ₂	2.1	99	87	12	–	[82]
Nano H-ZSM-5 (Si/Al = 75, b axis = 60 nm)	320	N ₂	4	98	87	30	8.2	[83]

Tablo 2.3 devamı

60bx-ZSM-5 (75)	320	N ₂	4	83	87	10	0.17b	[84]
NS-ZSM-5 (Si/Al = 150)	320	N ₂	4	70	92	24	0.102	[85]
Mezopor Alümina	500	N ₂	–	99	37	5	–	[86]
SAPO-34	315	N ₂	18.6	56	74	2	11.5	[87]
NaHSO ₄ @Zr-MCM-41	310	N ₂	6	89.6	82.1	10	1.3	[88]
H–Y zeolite (Si/Al = 60)	325	N ₂	7910	1.8	62.7	7	17.3	[60]
ZSM-5 (T)	315	N ₂	–	95	85	6	–	[89]

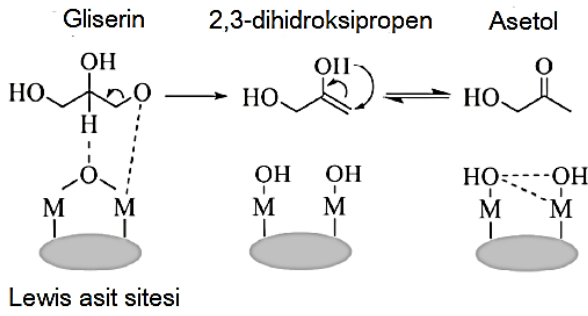
Zeolitlerin metal ile katkılanması veya iyon değişimi yöntemi ile yüzeyinin fonksiyonel hale getirilmesi benzersiz sonuçlar vermektedir. İki işlevli katalizörlerde, zeolitler şu şekilde davranır: destek değiştirilmiş özelliklere sahip katalizör (asitlikte, gözenek hacminde ve yüzey alanında bir değişiklik gibi), metal (yükleme) ise aktif bir bileşen gibi davranır. Değişken demir (Fe) yüklemesinin (%0,15–2,3) MFI zeolit topolojisi (Si/Al = 12, 23 ve 60) üzerindeki etkisi gliserin dehidrasyonu reaksiyonunda incelenmiştir. Katalizör, amonyum florür (NH₄F) kullanılarak izomorf yerine geçme yoluyla hazırlandı. Fe_{0.6}-MFI-60 katalizörü, 24 saatlik akış süresi (TOS) için %82 ile en yüksek akrolein seçiciliğini sergiledi [77]. Benzer devam çalışmasında yazarlar, hazırlama prosedürlerinin (sentez sonrası, iyon değişimi, emdirme ve hidrotermal sentez) Fe_{0.6}-MFI-60 katalizörü üzerindeki etkisini karşılaştırdılar. Reaksiyonda kullanılacak katalizörün eşmolar florür ortamında sentez sonrası hazırlama yönteminde, %87 ile en yüksek akrolein seçiciliği gözlemlenmiştir. Buna karşılık, hidrotermal sentez yöntemi, akrolein oksidasyonunun bir sonucu olarak oluşan başka bir ürün olan akrilik asidin oluşumunu destekledi. Fe_{0.6}-MFI-60 katalizörünün saf MFI topolojisine kıyasla gelişmiş katalitik performansı, zeolit çerçevesindeki Fe'nin (tetrahedral Fe⁺³ türleri) varlığına bağlanabilir. DR-UV/vis spektroskopisi ve sıcaklık programlı indirgeme (TPR) analizi, Fe türlerinin varlığını ve davranışını tespit etti [78]. Bununla birlikte, NH₄F kullanımı bazen ana zeolit yapısını büyük ölçüde değiştirerek kritik Si ve Al iyonlarının kaybına neden olabilir. Ayrıca, H₂-TPR profilinin toplam eğri altındaki alanda azalma (430 °C) çerçeve tetrahedral demir türleri ile ilişkilendirilmiştir. Ancak diğer yayınlar bu alandaki zeolit kristallerinin iç ve dış yüzeylerinde bulunan hematit (Fe₂O₃) ve manyetit (Fe₃O₄) azalmasına bağlanmaktadır [90], [91].

Genel zeolit yapısal özelliklerine bakıldığında sinüzoidal kanallardan oluşması dikkat çekicidir. Ticari zeolit, düşük akrolein seçiciliği, koklaşma ve yan reaksiyonlarla sonuçlanan reaktanların yavaş difüzyonu ile sonuçlanan daha uzun kanallara sahiptir. Düşük akrolein seçiciliğinin üstesinden gelmek ve istenmeyen reaksiyonları önlemek için zeolit yapısının

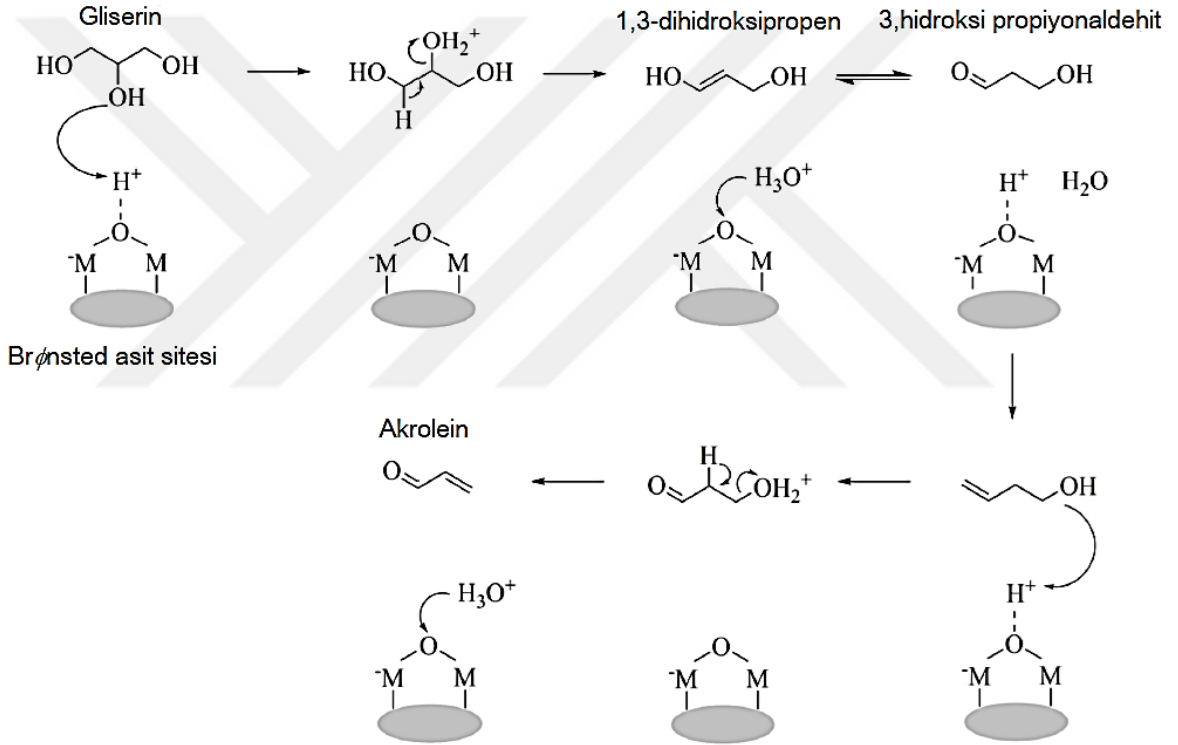
nano seviyede modifikasyonu üzerinde çalışılan konular arasındadır. Shan ve ark. [82], nano tabaka ZSM-5 (MFI) zeolitini geliştirdi. MFI zeolitinin yeni nano yapısı, geleneksel ZSM-5 zeolit ile kıyaslandığında aktivitenin iyileştiğini tespit etmişlerdir. Nanotabaka yapısı, daha kısa mikro gözenekler ve yüksek bir mezo gözenek hacmi sağlayarak gliserinin taşınmasını kolaylaştırdı, kok çökelme oranını düşürdü ve kok inhibisyon kapasitesini önemli ölçüde iyileştirdi, böylece daha yüksek katalitik aktivite ve stabilite sağladı. Hazırlanan bu MFI katalizör, 36 saatlik reaksiyon süresinden sonra bile %85'e kadar akrolein seçiciliği gösterirken, ticari zeolit yalnızca 10 saat sonra akrolein seçiciliğinde %84'e kadar ani bir düşüş gösterdi. Nano ZSM-5'in morfolojisinin, Al içeriği değiştirilerek değiştirilebileceği de gözlemlendi; bu, nano zeolitinin Si/Al oranının asitliliği ve morfolojiyi belirlemede etkili olduğunu ve dolayısıyla katalitik performansı etkilediğini gösterir.

Nano H-ZSM-5 zeolit katalizörü, Qureshi ve diğ. [83] ve Ali ve diğ. [84] tarafından gerçekleştirilen bir dizi çalışmada aktivite testlerine tabii tutulmuştur. Bu çalışmalarda araştırmacılar esas olarak reaktan difüzyonunun optimizasyonu ve katalizör koklaştırma üzerine odaklanmıştır. Yalnızca 60–70 nm uzunluğunda (ticari: 1.5–1.7 μm) b eksen (y eksen) uzunluğuna sahip bir nano H-ZSM-5, 25, 50, 75, 100, 125 farklı Si/Al oranlarında sentezlendi. Küçük kanal nano H-ZSM-5 (Si/Al = 75), hızlı reaktan difüzyonu gösterdi ve reaktanların asit bölgeleriyle etkileşimini artırarak %87'lik yüksek bir akrolein seçiciliği sağladı [83]. Ayrıca H-ZSM-5'in optimum b-ekseni kanal uzunluğunu belirlemek için kanal uzunluğunun akrolein seçiciliği ve katalizör aktivitesi üzerindeki etkisi incelenmiştir. H-ZSM-5, b ekseninin kanal uzunluklarının 60 nm, 130 nm, 180 nm ve 250 nm olacak şekilde değişken biçimde sentezlendi. Gliserin dönüşümü, akrolein seçiciliği, karbon biriktirme ve katalizör stabilitesi aşağıdaki sırayı takip etti: 60 nm-bx-ZSM-5 > 130 nm-bx-ZSM-5 > 180 nm-bx-ZSM-5 > 250 nm-bx-ZSM-5. Daha kısa b eksen kanal uzunluğundaki iyi sonuçlar asit bölgelerine yüksek erişilebilirlik ve kısa difüzyon kanalı uzunluklarını ön plana çıkarmıştır [84]. Ayrıca, sentez yöntemindeki değişikliklerle, yani kendinden sütunlu (montajlı) MFI nano-tabakalarının (Si/Al = 75, 100, 150 ve 200) kullanılmasıyla, 150'lik bir Si/Al oranında %92'lik oldukça yüksek bir akrolein seçiciliği elde edildi. Nanotabakaların benzersiz a,c (x,z) düzlemleri, b eksen (y eksen) boyunca yaklaşık 2 nm kalınlık ve daha hızlı reaktan difüzyonunu destekleyen ve koklaşmayı azaltan ara tabakalı mezo-boşluklar göstermiştir [85]. Özetle, nano zeolit büyük bir reaksiyon yüzey alanına ve kısaltılmış difüzyon yoluna sahipti, bu da önemli aktif bölgelerle kütle transfer etkileşimini geliştirdi ve kok oluşumuna karşı direnç gösterdi, böylece katalizör reaktivitesini, kararlılığını ve ömrünü artırdı.

(a) Lewis asit siteleri üzerinde dehidrasyon mekanizması



(b) Brønsted asit siteleri üzerinde dehidrasyon mekanizması



Şekil 2.8: Gliserin dehidrasyonu için reaksiyon mekanizmaları: Lewis siteleri üzerinde (a) ve Brønsted siteleri üzerinde (b).

Zeolitler, Brønsted asit ve Lewis asit sitelerinden oluşur. Brønsted asidi siteleri gliserin dehidrasyonu için çok önemlidir [92]. Orta ve zayıf asit bölgelerinin uzaklaştırılmasıyla güçlü Brønsted asit bölgelerinin artırılmasının etkisi, Zhao ve diğ. [64] tarafından incelenmiştir. SAPO-34 zeolit üzerinden. SAPO-34 zeolit, sentetik sonrası ileri bir işlem kullanılarak (H_2O ve seyreltik HNO_3 ile) sentezlendi. Zeolit in güçlü Brønsted asit bölgeleri, uygun yapısal optimizasyonla birleştiğinde akrolein oluşumunu destekledi (%74 akrolein seçimliliği) ve katalizörün aktivite kaybını sınırladı. Lima ve Perez-Lopez [93], mezo gözenekli alümina

üzerinde değişen pH ve çökteltici madde ile zeolit hazırlama prosedürlerinin etkisini inceledi. NaOH çökteltici ajan olarak Na_2CO_3 'e göre daha avantajlıdır. Başka bir çalışmada ise, yazarlar alüminyum kaynağı olarak sodyum alüminat kullanmışlardır [86]. Burada, kristalizasyon süresi ve asit çözeltisinin konsantrasyonu incelenmiştir. Katalizörün asiditesi, kristalleşme süresinden büyük ölçüde etkilenirken, asit konsantrasyonunun etkisi daha düşüktü. Toplam asit bölgelerinin yoğunluğu, kristalleşme süresi arttıkça önemli ölçüde azaldı. Benzer şekilde, zayıf asit bölgelerinin sayısı artarken, orta asit bölgelerinin sayısı azaldı. Farklı kristalizasyon zamanlarında sentezlenen numunelerde azaltılmış asitlik, düşük karbon oluşumu ve akrolein için optimal iyi bir seçimlilik sağladı.

Zeolit ZSM-11 yapısı, zeolit ZSM-5 ile yakından ilişkilidir, ancak ZSM-11 bir katalizör olarak daha az çalışılmıştır. Kısa bir kanal uzunluğu bulunan ve oldukça kararlı ZSM-11 zeolit ($\text{Si}/\text{Al} = 78\text{--}283$) özgün bir yaklaşımla paslanmaz çelik (S.S) mikrofiberler üzerinde sentezlendi. Bu özgün mikrofibröz yapı, artan iç difüzyon ve kısa kalma süresi nedeniyle istenmeyen yan reaksiyonları azaltmıştır. Ticari ZSM-11 ile karşılaştırıldığında, ZSM-11/S.S zeolit akrolein seçimliliğini (%63) ve katalizör kararlılığında bir iyileştirme kaydetti. Yüzeyi birbirine bağlayan oldukça kararlı Si-OH-Al grupları, Brønsted asit aktif bölgeleri olarak görev yaptı. Buna karşılık, yüksek moleküler ağırlıklı bileşiklerin gelişmiş difüzyonu nedeniyle kok oluşumu zayıfladı [80], [94]. Widayat John ve ark. [95], doğal bir silika kaynağından elde edilen zeoliti kullanarak gliserin dönüşümü gerçekleştirmiştir. Silis içeren jeotermal katı, $\text{Al}(\text{OH})_3$ uygulanarak zeolit formuna dönüştürüldü. Elde edilen zeolit katalizörü analsim tipindedir ($\text{Al}_{1.9}\text{Na}_{1.86}\text{O}_{12}\text{Si}_4$). Çalışma, benzersiz bir kaynak dönüştürme yaklaşımı olmasına rağmen, sonuçlar beklenen iyileştirmeyi sağlayamadı ve gliserinin akroleine dehidrasyonu için büyük miktarda katalizör gereklidir.

Seçimlilik, katalizör stabilitesi ve reaksiyon süresi gibi kinetik reaksiyon parametreleri, ürün için belirleyici faktördür. Aynı zamanda, proses parametrelerinin optimum seviyelerde doğru kombinasyonu, başlangıç maddelerinin daha yüksek dönüşümünü sağlayacaktır [96]. Daha az katalizör deaktivasyonu ile yüksek akrolein seçimliliği elde etmek için reaksiyon parametrelerinin optimizasyonu esastır. Gliserin dehidrasyonu ile akrolein eldesi için H-ZSM-5 katalizörü üzerinden ürün seçimliliğini ve kok oluşumunu etkileyen faktörler, oksijen konsantrasyonu (%0,0, 10,0, 15,0 ve 20,0), sıcaklık (300–350 °C), gliserin solüsyonu konsantrasyonu (%10,0–20,0 wt) ve boşluk hızı (1091, 1227 ve 1363 saat) değiştirilerek Fernandes ve diğerleri (2021) tarafından incelenmiştir [81]. Genel olarak, yüksek oksijen

konsantrasyonu ve sıcaklığın yanında, düşük gliserin konsantrasyonu ve boşluk hızının gliserin dönüşümünü desteklediği ve akrolein seçimliliğini geliştirdiği gözlemlendi. Yüksek oksijen konsantrasyonu ayrıca reaksiyon sırasında katalizör aktivitesini daha kararlı hale getirdi ve kokun giderilmesine yardımcı oldu. Benzer şekilde, yüksek sıcaklık, karbonlu türlerin (oligomerler ve polimerler) çıkarılmasına yardımcı oldu. Gliserin konsantrasyonunun ve boşluk hızının arttırılması kok birikimine neden oldu. Yüksek boşluk hızı, reaktanların katalizör yüzeyi ile temas süresinin düşmesine, dolayısıyla katalizör aktivitesinin azalmasına yol açtı.

2.4.3.3. Metal/Karışık Metal Oksitler

Metal oksitler verimli katalizörlerdir ve genellikle bunların kimyasal ve fiziksel özellikler, ikili veya üçüncül kombinasyonlarına bağlıdır. Karışık metal oksit katalizörlerin özellikleri de sentezleme prosedüründen, özellikle kalsinasyon sıcaklığından büyük ölçüde etkilenir [53], [97], [98]. Tablo 2.4, gliserinin akroleine dehidrasyonu için incelenen çeşitli karışık metal oksit katalizörlerini göstermektedir.

Tablo 2.4: Gliserinden akrolein eldesinde kullanılan metal oksit katalizörler.

Katalizör	Sıcaklık (°C)	Taşıyıcı Gaz	WHSV (saat ⁻¹)	Gliserin Dön. (%)	ACR Seç. (%)	TOS (saat)	Kok (%)	Referans
WO ₃ -SiO ₂	300	O ₂ + He	110	>99	80-85	0.5-8	-	[13]
%8Nb ₂ O ₅ /Zr-mSiO ₂	350	N ₂	-	100	74%	2	7.8	[99]
WO ₃ /ZrO ₂ @SiC	250	N ₂	1	100	71.1	24	-	[100]
WO ₃ /Al ₂ O ₃	315	N ₂ + O ₂	4.7	>90	80	6	13.1	[101]
Zr ₆ (MOF-808)	260	-	0.9	100	91	0	-	[102]
%1Pt-Ce/Al	355	N ₂	18.18	98	26	10	-	[62]

Huang ve ark. [62] Al bazlı bir metal-organik çerçeve (MIL-96) kullanarak oldukça kararlı bir γ -Al₂O₃ katalizörü geliştirdi. Çok sayıda asit bölgesi ve iyi gözenekliliğe sahip MOF γ -Al₂O₃ için toplu ve nanorod γ -Al₂O₃ ile karşılaştırıldığında üstün katalitik aktivite sağladığı görüldü (%80 gliserin dönüşümü ve %74'e kadar akrolein seçimliliği). Ek olarak, katalizör 200 saatlik reaksiyon boyunca daha yüksek asit bölgeleri yoğunluğu ve koklaşma önleyici nitelik ile yüksek stabilite sergiledi. Akrolein seçimliliği için gözlemlenen sıralama; MOF-Al₂O₃>nano-Al₂O₃>bulk-Al₂O₃ şeklindedir. García-Sancho ve ark. [103], fosforik asit işleminin (Nb/P = 0,1-1) ağırlıkça %8Nb₂O₅/Zr-mezogözenekli SiO₂ üzerindeki etkisini araştırdı. Gliserin dönüşümü muhtemelen P içeriğinde bir artış ile ilişkilendirilen zirkonyum hidrojen fosfat oluşumuyla iyileştirilmiştir. Hidrojen fosfat fazı, akrolein seçimliliğini (%74) geliştirirken,

düşük ve orta kuvvetli asit bölgeleri, gelişmiş katalitik stabilite sağlamıştır. Katalizör ayrıca 550 °C'de havada ısıtılarak, hemen hemen aynı akrolein aktivitesine ulaşılarak (TOS = 24 saat) başarılı bir şekilde rejenere edilmiştir.

Isı yönetimi ve sıcaklık kontrolü, tüm endüstriyel süreçler için kritik öneme sahiptir [104], [105]. Reaksiyon sıcaklığı, gliserin dehidrasyonu ile akrolein eldesi için istenen ürün seçiciliğini ve katalizör stabilitesini belirlemek için çok önemlidir. Katalizörün devre dışı kalmasına neden olan önemli bir faktör, geleneksel fırın ısıtması nedeniyle katalizör yatağı boyunca eşit olmayan sıcaklık dağılımıdır. Xie ve ark. [100], SiC'nin bir mikrodalga emici olarak çalıştığı WO₃/ZrO₂@SiC katalizörü üzerinde mikrodalga ısıtımını kullanan alternatif bir ısıtma tekniği kullandı. Katalizör yatağı içindeki tek tip sıcaklık dağılımı, geleneksel elektrikli ısıtmaya kıyasla kaydedildi. Mikrodalga ısıtma, daha düşük bir sıcaklıkta (geleneksel fırın ısıtmasına kıyasla) gelişmiş akrolein verimi ve geliştirilmiş katalizör stabilitesi ile sonuçlandı. Mikrodalga ısıtma ile birleştirilmiş mikrodalga enerjisi adsorplanan katalizör sistemi, akrolein ölçeğini büyütmek için sürdürülebilir üretim için yeni ve verimli bir süreçtir. Katalizör yüzeyinde biriken kokun (amorfs karbon tipi) azaldığı gözlemlendi. Katalizöre mikrodalga ile sıcaklık hapsedildi ve muhtemelen karbon eliminasyon reaksiyonu ($C + CO_2 \rightarrow 2CO$) meydana geldi. Kirlenmeyen ve kirlenmeyen özellikleri nedeniyle mikrodalga teknolojisinin kullanımında bir artış vardır. Bu teknik karmaşık oksidasyon süreçlerini kullanan endüstriyel uygulamalar tasarlamak için gereken önemli maliyetler ve yatırımları azaltma potansiyeline sahiptir [106].

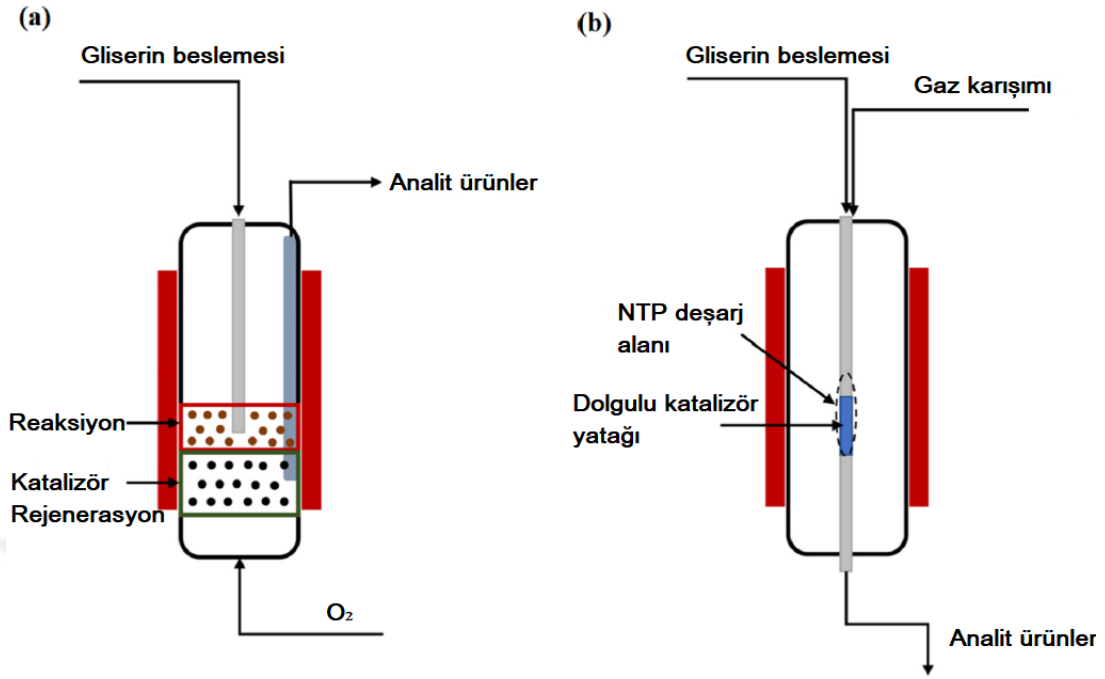
2.4.3.4. Heteropoliasitler

Heteropoli asit (HPA'lar) katalizörleri, güçlü Brønsted asit bölgelerine, nemli koşullarda stabiliteye ve polar sistemde (su, alkol ve aseton) yüksek çözünürlüğe sahiptir. HPA'lar metal oksitlerle karşılaştırıldığında, daha az toksisiteye sahiptir ve aşındırıcıdır [107]. Bununla birlikte, HPA'ların önemli dezavantajları vardır: düşük yüzey alanı, polar solventlerde kolay aktif faz kaybı, yüksek sıcaklıkta kararsızlık, etkisiz yüksek sıcaklıkta rejenerasyon ve hızlı deaktivasyon. HPA'ların güçlü asitliği, daha hızlı deaktivasyonla sonuçlanan kok oluşumuna yol açarken, düşük yüzey alanları, daha az aktif bölge ve reaksiyon sisteminden zor ayrılma ile sonuçlanır [108], [109]. Tablo 2.1, gliserin dehidrasyonu ile akrolein reaksiyonu için incelenen çeşitli heteropoli asit katalizörlerini de özetlemektedir.

HPA katalizörlerinin özellikleri, uygun bir destek malzemesine ekleme veya emprenye etme yoluyla önemli ölçüde geliştirilebilir. Katalizör yüzey alanını iyileştirmek ve termal kararlılığı artırmak için, Wang ve Liu [59] tarafından mezogözenekli silika (sırasız) üzerinde desteklenen tungsten-HPA üzerinde inert desteğin kullanımı incelenmiştir. Akrolein verimi için gözlemlenen sıra şuydu: %30 $H_3PW_{12}O_4/MSU-x$ (%69,5 verim [Y]) > %30 $HSiW/MSU-x$ (%60,0 [Y]) > %30 $WO_x/MSU-x$ (%50,2 [Y]). Ancak, %10–50 HPW/MSU-x için, %30 ve %50 HPW yüklemde hemen hemen aynı akrolein verimi ve %40'ta daha az verim, sonuçlardan tam olarak belirlenememiştir. Genel olarak, desteklenen PAH'lar için, destek üzerine yüklendikten sonra HPA'ların Keggin birim yapısı korunmaz. Bununla birlikte, HPA-MSU-x için, FTIR analizinde gözlemlendiği gibi, HPA biriminin HPA yüklemesinden sonra bile bozulmamış olduğu gözlemlendi. HPA-MSU'nun kararlı Keggin yapısı, inert destek ve gözenekli davranışa bağlanabilir.

Katalizör aşınması, aktif türlerin kaybını ifade eder ve katalizörün işlevselliğini yitirmesiyle sonuçlanır. Aşınmanın üstesinden gelmek, işlevsellik kaybını en aza indirmek ve HPA katalizörünün kararlılığını artırmak için, Ding ve ark. [88], [110] MCM-41 desteğinin yüzeyini amino siloksanlarla ön işleme tabi tuttu. Destek fazın amino grupları ile işlevsellik kazandırılması, heteropoli asit molekülleri ve amin grupları arasında gelişmiş kimyasal etkileşimle sonuçlanarak, HPW'nin etkili bir şekilde MCM-41 yüzeyinde dağılmasını sağlar. Ek olarak, güçlü anyon oluşumu, oldukça aktif H^+ türleri nedeniyle (deforme olmuş heteropoli anyon yapısından kaynaklanan) Brønsted asit bölgelerini arttırdı. Genel olarak, katalitik kararlılığı %81'e varan akrolein seçiciliği üzerinden artırarak, katalizör için aşınma ve kokuşma kısmen giderildi.

Brønsted ve Lewis asit bölgelerinin miktarı, istenen akrolein seçiciliğine ulaşmak için kritik öneme sahiptir. Metal emdirmenin desteklenen heteropoli asit asitliği ve akrolein seçiciliği üzerindeki etkisi Han ve diğerleri [111] tarafından Ni katkılı tungstosforik asit/Y-amorf silika-alümina (ASA) ($Ni_xH_3-2xPW/Y-ASA$, $x = 0, 0.5, 1.0, 1.5$) üzerinden incelenmiştir. $PW_{12}O_{40}O^{3-}$ katalizörünün Si-O grupları (ASA desteğiyle) ile etkileşimi asidik bölgelerin oluşmasına neden oldu. Nikel ilavesi, Brønsted ve Lewis asit bölgelerinin miktarını daha da arttırdı. Bu katalizörler içinde $Ni_{1.0}HPW/Y-ASA$, %72.7 ile en yüksek akrolein seçiciliğini sergiledi.



Şekil 2.9: (a) İki bölmeli akışlı akışkan yatak reaktör (b) NTP yoluyla katalizör rejenerasyonu [112].

Koklaşma yoluyla deaktivasyon, gliserin bazlı akrolein üretiminin endüstriyel olarak gerçekleştirilmesi için büyük bir engel olmaya devam etmektedir. Raporlar, gliserin dehidrasyon işlemi için katalizörler üzerinde ağırlıkça %30'a kadar koklaşma birikimini göstermektedir [7]. Katalizör rejenerasyonu için yeni bir yaklaşımda, Katryniok ve ark. [112] sürekli gliserin dehidrasyonu ve oksijen yoluyla katalizör rejenerasyonu için iki bölgeli bir akışkanlaştırılmış akışkan yataklı reaktör (TZFBR) kullandı (Şekil 2.9). Katalizör olarak ağırlıkça %20 H₃PW₁₂O₄₀/CARIAC-T-Q10 ticari silika kullanıldı. Reaksiyon-rejenerasyon bölgesinin boyutu ve O₂/gliserin konsantrasyonunun etkisi de araştırıldı. Rejenerasyon bölgesi dar tutulduğunda ($V_{\text{reaksiyon}}/V_{\text{rejenerasyon}}=2$), sistemin zayıf katalizör rejenerasyonu ile sonuçlandığını tespit ettiler. Yüksek O₂ oranı gliserin dönüşümünü arttırırken kok birikimini azaltıp akrolein seçimliliğini de azaltmıştır. Akrolein seçimliliğindeki azalma, akroleinin aşırı oksidasyonu veya yanmasından kaynaklanıyor olabilir.

2.4.4. Akrolein Verimi üzerine Katalizörün Fizikokimyasal Etkileri

Katalizörün dokusal yapısı gibi fiziksel ve kimyasal ve asitlik özellikleri, gliserin dehidrasyon reaksiyonundaki katalizör performansını ve kararlılığını belirler. Katalizörün asitliği, reaksiyondaki katalizör davranışını belirleyen Lewis veya Brønsted asitliği olarak

tanımlanabilir. Bu arada, dokusal özellikler arasında yüzey alanı, gözenek boyutu ve gözenek çapı yer alır.

2.4.4.1. Katalizör Asitliği

Asit bölgelerinin miktarı ve doğası, amonyak sıcaklık programlı desorpsiyon (NH₃-TPD) ve Piridin-FTIR (Py-FTIR) karakterizasyon teknikleri ile belirlenebilir. NH₃-TPD, zayıf ve güçlü asit bölgelerine karşılık gelen düşük ve yüksek sıcaklıkta desorpsiyon eğrileri hakkında bilgi sağlar. Asidik bölgelerin gücü genel olarak desorpsiyon sıcaklığına göre zayıf (150–300 °C), orta (300–500 °C) ve güçlü (500–650 °C) olarak sınıflandırılabilir [113].

Buna rağmen, sıcaklık programlı desorpsiyon (TPD) analizi bazen belirsiz asidik özellikler gösterir. Bu, amonyağın yeniden adsorpsiyonuna ve birbiri ile örtüşen desorpsiyon eğrilerine bağlanabilir. Ayrıca, Brønsted ve Lewis asit bölgelerinin amonyak (NH₃) ile birleştirilmiş teması, farklı asit bölgelerinin karmaşık bir şekilde değerlendirilmesine neden olur. Sonuç olarak, Py-FTIR, katalizörün doğru asidik bileşenini oluşturmak için önemli hale gelir. IR aralıkları, belirli bir asit bölgesi ile etkileşime giren piridin için belirgindir. Kimyasal olarak adsorbe edilmiş piridin ile ilişkili sinyaller tipik olarak 1700–1400 cm⁻¹ aralığında elde edilir [89], [114].

Katalizörün asitliği katalitik aktivite ve kararlılık üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Dubois ve diğ. [115], [116], heteropoli asitler, zeolitler, farklı metal katalizörler ve nafyon gibi farklı katalizörlerin asitlik etkisini ilk defa akrolein seçimliliği üzerinden değerlendirmişlerdir. Zirkonyum ve tungsten oksitler Hammet asitlikleri (HA) -14,5 olurken, Nafyon -12 değeri asitlik göstermektedir. Bu katalizörler gliserini tam olarak dönüştürürken %70 akrolein seçimliliği elde ederler, zeolitler HA<+2 değeri ile sadece %60 akrolein seçimliliği göstermektedirler. Bu nedenle, HA değerleri -10 ile -16 aralığında olan katalizörler gliserin dehidrasyonu ile akrolein eldesi için daha seçici oldukları bilinmektedir.

Chai ve diğ. [73], [117] çeşitli asit katalizörler ve niobyum oksitler uygulamaları ile asitlik etkilerini kıyaslamışlardır. Çalışma sonuçlarına göre kalsinasyon sıcaklıkları katalizör asitliği üzerinde oldukça etkilidir. %90 gliserin dönüşümünde en yüksek %50 akrolein seçimliliği düşük kalsinasyon sıcaklıklarında (250-300 °C) elde edilmektedir. Katalizörler ayrıca yüksek sıcaklıkta kalsine edilen katalizörlere göre daha yüksek yüzey alanları göstermişlerdir. Ancak bu tür katalizörler çok kolay deaktive olmaktadır. Bu nedenle, asitlik kuvveti dikkatli şekilde

kontrol edilmeli ve çok kuvvetli asitlik kolay deaktivasyon ve düşük asitlik seçimliliği düşürdüğü için iyi ayarlanmalıdır.

Katalizör yüzeyindeki asit sitelerin tipi (Brønsted ve Lewis asitleri) katalitik aktivitesi üzerinde de önemli bir etkiye sahiptir. Alhanash ve diğ. [9] saf Brønsted asit katalizörlere (fosfotungstik asidin sezyum tuzları) karşı saf Lewis asit katalizörler (kalay-krom karışık oksitler) uygulamasını çalıştılar. Sonuç olarak, Lewis asit katalizörlerin Brønsted asit tiplerine kıyasla daha büyük aktivasyon enerjisine (E_a) sahip oldukları için yüksek reaksiyon sıcaklıkları gerektirdiğini tespit etmişlerdir. Buna ek olarak gliserin dehidrasyonunda ana yan ürün olan asetol Lewis asit katalizörler ile yüksek seçimlilikte oluşmaktadır. Kim ve diğ. [118] farklı Si/Al oranları bulunan HZSM-5 uygulamalarında benzer sonuçları rapor etmişlerdir. Suprun ve diğ. [119] yüksek asidik katalizörlerin (silika-alümina fosfat (SAPO)) 280 °C’de daha yüksek (%72) akrolein seçimliliği gösterdiğini rapor etmişlerdir. Ayrıca, mikro gözenekli yapıların (5-6 Å) kok oluşumuna yol açan iç difüzyon kısıtlamaları nedeniyle düşük aktivite gösterdiklerini de söylemişlerdir.

Stosic ve diğ. [120] farklı Ca/P oranları ve tungsten oksit emdirilmiş hidroksiapatit (HAP) içeren kalsiyum fosfat bileşikli katalizörler (1.5HAP, P/HAP, W/HAP) sentezlemişlerdir. Gliserinin gaz faz dehidrasyonu dolgulu yatak reaktörde 350 °C’de gerçekleştirilmiştir. Bu reaksiyonda, asidik/bazik özellikler üzerinde etkinin yanında Ca/P oranının katalizörün redoks özelliklerini etkilediğini göstermişlerdir. Bifonksiyonel katalizörlerin uygulaması hem asidik hem de bazik sitelerde reaksiyonun ilerlemesine, böylece yarışmalı reaksiyonların oluşmasına izin verir. Bu sonuçlara göre, en yüksek akrolein seçimliliği asitliğin artırılması ve baz sitelerin engellenmesi ile mümkündür.

Tsukuda ve diğ. [121] tarafından yapılan bir araştırmada akrolein verimi üzerine katalizör yapısal özelliklerinin (gözenek boyutu) etkisi tartışılmıştır. Katalizör olarak çeşitli heteropoli asitler ($H_3PW_{12}O_{40}$, $H_4SiW_{12}O_{40}$ ve $H_3PMo_{12}O_{40}$) ile farklı mezo gözenekli (3, 6 ve 10 nm) silika destekli yapılar kullanılmıştır. Gliserin tam dönüşümünde %74 ve %65 akrolein seçimlilikleri 6 nm gözenek boyutlu silika destek üzerinde sırasıyla $H_3PW_{12}O_{40}$ ve $H_4SiW_{12}O_{40}$ ile elde edilmiştir. Ancak, $H_4SiW_{12}O_{40}$ 10 nm boyutlu silika destek üzerinde %86 akrolein seçimliliği sağlamıştır. Aksine 3 nm gözenek boyutlu silika destek üzerinde gliserin dönüşümü ve seçimlilik düşerken kok oluşumu artmaktadır. Benzer çalışma koşullarında, Atia ve diğ. [122] $H_4SiW_{12}O_{40}$ katalizörünü 5 ve 12 nm gözenek boyutlu alümina destek üzerinde sentezlemişler ve sırasıyla %65 ve %85 akrolein seçimliliği elde etmişlerdir.

Son zamanlarda üzerinde durulan önemli bir konu ise, aktif fazın dağılımı ve destek fazın gözenek boyutlarının katalitik aktiviteyi doğrudan etkilediği üzerinedir. Bu nedenle, Tsukuda ve diğ. [121] ayrıca destekli heteropoli asitler (HPA) ile gaz faz gliserin dehidrasyonu ile akrolein üretiminde bu parametreler üzerine odaklanılmıştır. Sonuçlar 6-10 nm gözenek çapı boyutlarında silika destekli silikotungstik asit ($H_4SiW_{12}O_{40}$) 275°C sıcaklıkta %87 akrolein verimi elde edilmiştir. Benzer şekilde Pathak ve diğ. [123] akrolein seçimliliği üzerine ZSM-5 katalizör gözenek boyutlarının (0.54, 0.74, 3.15 ve 11.2 nm) etkisini araştırmışlardır. Bu çalışmaya göre, akrolein seçimliliği gözenek boyutu ile doğrusal artarken asetol, formaldehit ve asetaldehit gibi diğer yan ürünlerin seçimliliğinin azaldığını görmüşlerdir. Sıcaklık uygulamaları da katalizör yapısal özelliklerinin modifikasyonunda oldukça pozitif bir yaklaşımdır. Bu metot spesifik yüzey alanları düşerken gözenek boyutları genişlemektedir. Aslında, sıcaklık uygulamaları asetol oluşumunu engellerken katalizör deaktivasyon prosesini yavaşlatır.

M. Dalil ve diğ. [65] gliserin dehidrasyonunda TiO_2 destekli fosfotungstik asit (ağırlıkça %10, 20 ve 30) katalizörlerin etkinliklerini kok oluşumu üzerinden incelemişlerdir. Bu çalışmada ayrıca tetralin ve dekalin gibi hidrojen zengin kok gidericiler kullanılarak akroleine seçimli olmayan sitelerin inhibe edilmesini amaçlamışlar ve bunu da ileri bir hidrojen transfer reaksiyonu ile doğrulamaya çalışmışlardır. Burada önemli olarak tespit ettikleri: TiO_2 destek malzemesi por boyutlarının düşük olduğu durumda gliserin kapiller kondenzasyonu sonucu akrolein seçimliliğinin üç kat düştüğünü tespit etmişlerdir. Ayrıca, yüksek hidrojen içeren kok yakıcıların katalizör üzerinde akroleine seçimli olmayan sitelerde kok oluşumunu tetiklediği ve hidrojen transfer reaksiyonu sonucunda propanal ve asetol gibi hidrojene ürünlerin oluşumunu arttırdığını tespit etmişlerdir. Bu çalışmada destek malzemesinin mezo gözenekli olmasının ve yüzeyde aktif sitelerin çeşitli ajanlar ile modifikasyonunun kok oluşumunu kontrol ederek istenilen ürün verimini nasıl arttırabileceğini kanıtlamaya çalışmışlardır.

Zhao ve diğ. [64] ardışık SAPO-34 yapılarının çeşitli ajanlar ile Brønsted asit site konsantrasyonunu maksimum yapacak düzgün gözenekli yapılar elde etmeye çalışmışlardır. Bu çalışmada temel olarak fark ettikleri durum SAPO zeolitlerde Brønsted asitliğin değişimi gliserin dönüşümü üzerinde kısıtlı bir etkiye sahip iken gözenekli yapı çok daha etkindir. Ardışık SAPO-34 mezoporlu yapıların modifikasyonu sonucu Al^{IV}/Al^{VI} oranlarının ve yüzeyde $SiOHAl^{IV}$ bağlarının artması ile güçlü Brønsted sitelerin konsantrasyonu da arttığını gözlemlemişlerdir. Ayrıca, ikincil mezopor yapılarının varlığı difüzyonel kısıtlamaları

iyileştirerek ortalama gliserin dehidrasyon reaksiyonu hızını arttırmaktadır. Bunun yanında, güçlü Brønsted asit sitelerin de varlığı yüzey reaksiyonunu basitleştirerek yan reaksiyon/ara ürün oluşumunu en aza indirerek, zeolit yüzeyinde kok oluşumunu da zayıflattığı sonucuna varmışlardır.

Gliserin dehidrasyonunda vanadyum ortofosfat (VOP) destekli Al_2O_3 , TiO_2 ve ZrO_2 katalizörlerin etkinliğinin yüzey asitliği üzerinden tanımlandığı bir çalışma Ruoppolo ve diğ. [63] tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada dehidrasyon aktivitesini zayıf ve orta kuvvetli asit sitelerin konsantrasyonunun fazlalığına göre tanımlarken, redoks kabiliyetinin düşük olması da akroleinin oksidasyonunu azalttığını savunmuşlardır. Bunun yanında genellikle CO , CO_2 ve asetik asit gibi parçalanma ürünlerine olan yüksek seçimlilik çok detaylı şekilde bildirilmese de muhtemelen yüksek Lewis asitlik gösterebilen ve redoks potansiyeli yüksek VOP destek maddelerinden kaynaklanmaktadır. Reaksiyon besleme akımında oksijen kullanımı katalizör yüzeyinde kararlılığı sağlayıp kok oluşumunu azalttığını da savunmuşlardır.

Katı asit katalizör olarak Zr içerikli metal organik yapıların (MOF) gliserin dehidrasyonunda kullanıldığı bir çalışma Li ve diğ. [62] tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada orta kuvvetli Lewis/Brønsted asit karakteristiğinde MOF-808 yapısında Zr^{IV} grupları ile koordine $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ konsantrasyonunu arttırmak için 170°C 'de buhar ile işlem yapılarak modifiye edilmiştir. Gliserin dehidrasyonunda 240 dakika sonunda bir miktar deaktivasyon görülse de, MOF yapısındaki Brønsted asit gruplarının Zr^{IV} grupları ile güçlü etkileşimi sayesinde %96 akrolein seçimliliği verirken asetol tespit edilememiştir. Bu çalışmada oldukça yüksek yüzey alanları ($1911 \text{ m}^2/\text{g}$) yanında; yapıda bulunan güçlü asit sitelerin yoğunluğu (alt ünitelerde yaklaşık 9 merkezli köprü OH^- bağları ve 5 H_2O), gözenek içinde dahi spesifik katalizör-substrat etkileşimi ve MOF Lewis asitliğini azaltarak yarışmalı reaksiyon yolunun kapatılması akrolein verimlerini bu şekilde arttırmıştır.

Liu ve diğ. [61] gaz fazı gliserin dehidrasyon çalışmasında özgün bir sıcaklık programlı yöntem ile desteksiz MoP katalizörleri kullanarak bir çalışmada, $\text{P}-\text{OH}$ ve $\text{Mo}-\text{OH}$ yüzey grupları üzerinden zayıf-orta kuvvetli Brønsted sitelerin hem aktivite hem de stabilite üzerinde etkilerini göstermeye çalışmışlardır. Reaksiyon sıcaklığı aktivasyon enerjileri farklı Lewis ve Brønsted sitelere farklı etkileyerek (Lewis aktivasyon enerjisi yüksek olduğu için reaksiyon sıcaklığı arttıkça Lewis site etkinlikleri artarak daha çok asetol verimi) akrolein seçimliliğini etkilediği için sıcaklık programı denenmiş ve 240°C optimum sıcaklık olarak bulmuşlardır. NH_3 -TPD ve piridin adsorpsiyonu IR spektrum çalışmalarından detaylı şekilde yapılan deaktivasyon

çalışmalarında MoP katalizörlerde reaksiyon sonraları karbokatyon oluşumları ve dolayısıyla Brønsted sitelerin kaybolduğu ve 7 saat sonunda koklaşmaya bağlı aktivite kayıplarına dikkat çekilmiştir. Kullanılmış MoP katalizöründe yapılan TG analizlerinde ise yaklaşık 293 °C’de tespit edilen asit sitelere adsorplanmış çözünmeyen karbon türlerinin aktivite düşüşündeki temel etmen olduğu da tespit edilmiştir.

2.4.4.2. Katalizör Dokusal Özellikleri

Katalizörün dokusal özellikleri, akrolein seçimliliğinin belirlenmesinde kritik öneme sahiptir. Gözenek boyutu, katalizör üzerinden akrolein üretimi için kontrol parametresi haline gelir. Bu, akrolein ürününün dağılması gerekirken, reaktan gliserinin katalizörün yüzeyinde dağılması gerektiği gerçeğine dayanmaktadır. Ayrıca kok birikimi katalizör üzerinde gerçekleşir ve bu da gözeneklerin tıkanmasıyla sonuçlanarak akrolein seçimliliğinin azalmasına neden olur.

Zeolitlerin kanal yapısı ile akrolein verimi arasındaki ilişki Gu ve ark. [124] H-ZSM-5, H-β, HY, HZSM-11, nano HZSM-5 ve nano HZSM-11 zeolitleri üzerinden incelenmiştir. H-zeolitler, çapları reaktan gliserin molekülünün çapı ile karşılaştırılabilir olduğundan, daha yüksek akrolein verimi sergilemiştir. Gözlenen asitlik sırası HY>H-Beta>H-ZSM-5>nano HZSM-11>nano H-ZSM-5>H-ZSM-11 şeklindedir. Bununla birlikte, nano boyutlu HZSM-5 ve HZSM-11, gelişmiş difüzyon ve daha kısa kanal uzunluğu nedeniyle daha yüksek akrolein verimi sergiledi. Nano-HZSM-11 üzerinden %75'e varan akrolein seçimliliği ve %82'ye varan gliserin dönüşümü sağlandı.

Gözenek boyutu, reaktant moleküllerin girişine izin verecek, ancak ağır bileşiklerin oluşumunu kısıtlar şekilde olmalıdır. Gliserinin kinetik çapı 0.61 nm aralığındadır. Bu nedenle, katalizörün gözenek çapı aynı aralıkta olmalıdır. Benzer şekilde, reaksiyon için daha fazla sayıda aktif bölge sağladığından, daha geniş yüzey alanı reaksiyon için faydalıdır. Tablo 2.1, bazı katalizörler için gözenek boyutu, yüzey alanı ve akrolein verimi ilişkisini göstermektedir.

Güncel çalışmalarda, aktif faz dağılımı ve desteğin gözenek boyutu katalitik aktivite ile doğrudan ilişkili olarak görülmektedir. Bu nedenle, Katryniok ve diğ. [97] ve Talebian ve diğ. [125] gibi araştırmacılar destekli HPA katalizörler ile gaz faz gliserin dehidrasyonunda bu konulara değinmişlerdir. Gözenek boyutu 6 ve 10 nm olan silika destek üzerinde $H_4SiW_{12}O_{40}$ ile yapılan çalışmalarda 275 °C’de tam dönüşüm ve %87 akrolein seçimliliğine ulaşmışlardır. Ancak, 3 nm gözenek boyutuna sahip katalizörde katalitik performans oldukça düşmektedir. Pathak ve diğ. [123] akrolein seçimliliği üzerinde farklı gözenek boyutlu ZSM-5 denemeleri

gerçekleştirmişlerdir ve sonucunda gözenek boyutu arttıkça seçimliliğin arttığını ve asetol, formaldehit ve asetaldehit gibi yan ürünlere seçimliliğin ise düştüğünü gözlemlemişlerdir.

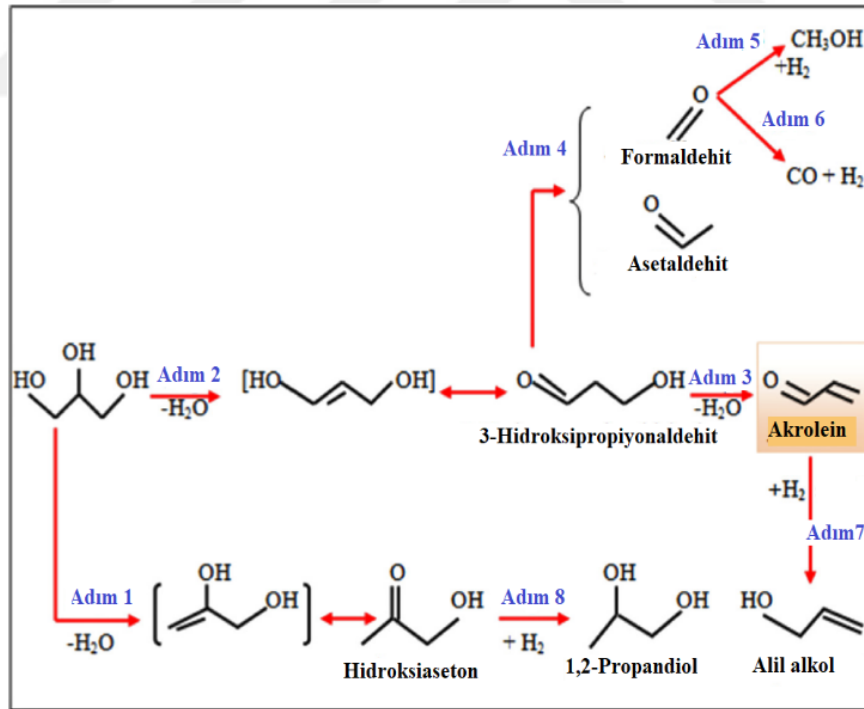
H-zeolitler genellikle gliserin moleküler çapından daha geniş olan daha küçük kanallar gerektiren reaksiyonlar için tercih edilirler. Partikül boyutu (300-500 nm) ve küçük gözenek çapları gibi bazı anahtar rolleri nedeniyle H-zeolitler akrolein üretimi için idealdirler. Bu reaksiyonlar boyunca H-zeolit dış yüzeyinde birikmiş grafit benzeri katmanlı kok ve kanalların iç kısımlarında sıkışmış oligomerler veya oksijen içeren alkil aromatikler olmak üzere iki tür kok oluşumuna yol açarlar. Buna ek olarak, kanal veya kanal iç bölgelerinde Brønsted asit siteleri gliserin dehidrasyonundan sorumludur. Pala-Rosas ve diğ. [60] gliserin dehidrasyonunda HY zeolitlerin deaktivasyon mekanizması üzerine bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. Deaktivasyon testlerinde farklı $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranlarında ticari HY katalizörlerin ömrünün geniş yüzey alanlar varlığında gözenek yapısına bağlı olduğunu savunmuşlardır. XRD, BET ve TG gibi analiz tekniklerinden elde edilen sonuçlara göre mikro gözeneklerde tamamen bir tıkanma ve makro gözeneklerde ise kısmen kapanma olduğunu göstermişlerdir. HY (3.5) örneği hariç bütün katalizörlerde artan sıcaklığa paralel olarak ana ürün akrolein seçimliliği artarken, sıcaklıktan bağımsız şekilde yüzeydeki Brønsted/Lewis oranı arttıkça da seçimliliğin iyileştiği tespit edilmiştir. Bu durum daha önce önerilen Brønsted sitelerin gliserin merkez hidroksil gruplarına bağlanma kabiliyeti ve 3-hidroksipropanal üzerinden akrolein oluşum mekanizmasına uygundur. Ayrıca, HY yapısındaki zeolitlerin yüzeyindeki H^+ varlığı proton donörü gibi davranarak gliserin dehidrasyonu reaksiyonunda dehidrasyon-izomerizasyon ürünü asetol yerine hidrojenasyon ürünü allil alkol ve aseton yan ürünlerini incelemiştir.

Brønsted asit katalizörler kısa katalizör ömrü yanında yüksek akrolein seçimliliği sağlar, ancak Lewis asit katalizörler uzun süreli reaksiyonlarda daha uzun aktivasyon zamanına sahiptir. Bu nedenle, rejenerasyon metotları katalizörlerdeki Brønsted ve Lewis asidik sitelere farklı etkir. Brønsted asit katalizörler ile reaksiyon bölgesinde kısa temas süresinden dolayı akışkan katalitik yatak reaktör daha uygun iken, Lewis asit katalizörler hareketli yatak bir proseste daha optimum düzeyde çalışır. Aslında, katalizörün reaktörde kalma süresi saatler ve günler gibi uzun süreler olursa, katalizörün aktivasyon periyodu ciddi şekilde düşer.

2.4.5. Reaksiyon Kinetiği ve Termodinamik

Gliserin dehidrasyonu ile akrolein eldesi için hem sıvı hem de gaz fazları için incelenen bazı reaksiyon mekanizmaları vardır. Çeşitli katalizörler üzerinde gliserol dehidrasyonu için bildirilen çeşitli ürünler asetaldehit, propiyonaldehit, akrolein, alil alkol, asetol ve fenoldür. Akroleine gliserol dehidrasyonunun kinetik parametrelerini araştıran bazı çalışmalar olmasına rağmen, mevcut veriler sınırlıdır [126]. Süreci başarılı bir şekilde ölçeklendirmek için kinetik parametrelerin belirlenmesi kritik öneme sahiptir.

Gliserin dehidrasyonu reaksiyonu üzerine katalitik çalışmalar oldukça fazla olmasına rağmen reaksiyon mekanizması, aktivasyon enerjileri ve frekans faktörleri henüz tam olarak aydınlatılmamış daha yeni bir konu olarak dikkat çekmektedir. Bu alanda araştırmacıların birçoğuna göre, gliserin katalitik dehidrasyonu ile akrolein üretiminin ticarileşmesi ve endüstriyelmesi üzerindeki çalışmalar her geçen gün daha da artmaktadır. Bu nedenle, yan ürünlerin oluşumunu gösterimi ve reaksiyon ara basamaklarının tanımlanması elzem bir konu olarak görülmektedir.



Şekil 2.10: Gliserin dehidrasyonu mekanizması.

Gaz fazı gliserin dehidrasyon reaksiyonu mekanizması ilk olarak Tsukuda ve diğ. [121] tarafından önerilmiştir. Bu çalışmaya göre ilk dehidrasyon aşamasının kontrol edilmesi akrolein seçimliliğinin artırılması için anahtar faktör olarak görülmektedir. Buna ek olarak, Chai ve diğ.

[117] bu mekanizmaya 1,2-propandial ve alil alkol reaksiyon yollarını eklediler (bkz. Şekil 2.10). Gliserin reaksiyon rotası iki enol ara ürün oluşumunu sağlayan terminal —OH (adım 1) ve merkez —OH (adım 2) içeren dehidrasyon ile başlar. Bu enoller hızlıca 1-hidroksiaseton ve 3-hidroksipropiyonaldehit (3-HPA) ürünlerine dönüşür. 3-HPA 310°C reaksiyon sıcaklığında oldukça kararsızdır ve akrolein üretimi için yeni dehidrasyon aşamasında (adım 3) kullanılır. Dahası, karasız haldeki 3-HPA ters aldol kondenzasyonu (adım 4) ile formaldehit ve asetaldehite bozunur. Ayrıca, formaldehitin hidrojenasyonu veya dekompozisyonu CO, H₂, ve metanol oluşumunu sağlar (adım 5 ve 6). Daha önce bahsedildiği üzere, Chai ve diğ [117] ise bu mekanizmaya akroleinin alil alkole ikincil hidrojenasyonu (adım 7) ve CeO₂ ve La₂O₃ gibi katı baz katalizörler ile 1-hidroksiaseton karbonil grubunun 1,2-propandiole hidrojenasyonu (adım 8) aşamalarını eklemişlerdir.

2.4.6. Alternatif Katalitik Yaklaşımlar

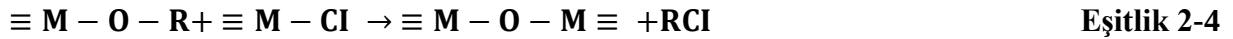
Literatürde mevcut bilgilere göre destekli metal katalizör yığın kompozisyonunun yanında, yüzeyde aktif türlerin boyutu ve yapısı katalitik aktivite ve seçiciliği büyük oranda etkiler [127]. Destekli metal katalizörler için, aktif sitelerin iyi dağılımı yüzeyde ulaşılabilir aktif site konsantrasyonunu artırır ve bu durum doğrudan aktivite ile ilişkilendirilebilir [128]. Metal ve destek arasındaki etkileşimi kontrol ederken aktif metal oksitlerin dağılımını iyileştirmek, katalitik aktivitenin artırılması için etkin bir yoldur [129]. Ancak, aktif türlerin dağılımının artırılması için kullanılan tekniklerden çoğu destek ve aktif tür arasındaki bağlanma kuvvetini arttırmaya dayanır [130]. Bazı durumlarda nitritoasetik asit (NTA) veya etilendiamin tetraasetik asit (EDTA) gibi şelat ajanları ilavesi [131], metal oksit ve destek arasındaki etkileşimi zayıflatıp, daha yığın halde metal oksitler eldesine yol açabilir. Bu durum daha büyük aktif partiküllerin oluşumuna ve yüzey dağılımının düşmesine neden olur ve çoklu reaksiyon mekanizmalarında bu istenmeyen bir durumdur [132].

Oksalik asit TiO₂, LiMn₂O₄ gibi oksitlerin hazırlanması için solüsyon kimyası metotlarında kullanılan indirgeme potansiyeli yüksek ve kompleks karakterde bir organik asittir [133]. Oksalik asit bu özellikleri sayesinde katalizör sentezlerinde okzalit komplekslerinin eldesinde kullanılan ve partikül boyutu ve elektrokimyasal özellikleri kontrol etmeyi sağlayan iyi bir şelat ajanıdır [134]. Strassberger ve diğ [135], bütan dehidrojenasyonunda amonyum metavanadat başlatıcısından oksit yapısının destek üzerinde dağılımını oksalik asit kullanarak iyileştirdiklerini söylemektedirler.

Bu proje kapsamında gliserin temelli dehidrasyon reaksiyonu ile akrolein sentezi için katalizörler sentezlenmiş ve buhar fazı reaksiyonlarında katalitik aktiviteleri test edilmiştir. Gliserinin buhar fazı dehidrasyonu reaksiyonu için zeolitler [8], [9], heteropoli asitler [10], metal oksitler [11], [136] ve fosfat bazlı yapılar [12] kullanılmaktadır. En güncel araştırılan katalizör grubu olan metal oksit katalizörleri sol-jel [13], birlikte çöktürme ve impregnasyon [14] gibi yöntemleri kullanarak sentezlenmektedir. Metal alkoksitlerin hidroliz ve kondenzasyonuna dayanan sol gel kimyası, çeşitli morfolojide metal oksit sentezinde öne çıkan bir yöntemdir. Fakat metal oksitlerin hidroliz hız farklılıkları homojen bir yapı eldesini güçleştirirken kullanılan suyun kapiller basıncı ise gözenek göçüklerine neden olur. Bu yönteme alternatif olarak non-hidrolitik sol gel yöntemi son yıllardaki çalışmalarda trend olmaktadır. Nonhidrolitik sol-jel yöntemini geleneksel sol-jel yönteminden ayıran temel fark oksijen donörü olarak su yerine eterler, karboksilatlar, karboksilik asitler, alkolleler kullanılmasıdır [137], [138]. Bu sayede;

- Kondenzasyon hızı kontrolü sayesinde metal katyonlarının homojen dağılımı,
- Kullanılan uçucu organik çözücüler ile daha yüksek yüzey alanlı mezoporöz yapıların eldesi,
- M-O-R jelleşme zamanı kontrolü sağlanabilir.

Nonhidrolitik sol gel metodu temel olarak metal klorürlerin ve eterlerin termal kondenzasyonu ile metal alkoksit oluşumunu (M-O-R) kapsar (Eşitlik 2-3). Kondenzasyon sonrası inorganik oksit oluşumu olurken, uçucu alkil klorürlerde ürün olarak açığa çıkar (Eşitlik 2-4). Bu reaksiyon mekanizması iki aşamada aşağıdaki gibi gerçekleşir:

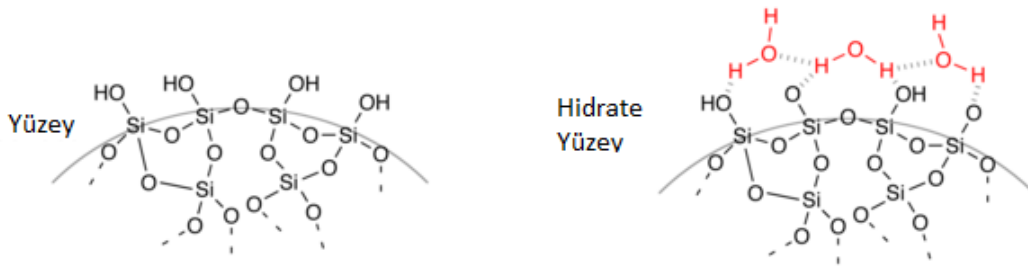


Aslında çoğu araştırmacı nonhidrolitik sol-jel kimyasının avantajlara sahip olduğundan bahsetmekte ve farklı metal oksitler hazırlanması üzerine birçok değerli bilgiler edinmektedirler [139].

Literatüre göre bu katalizörlerde hem yığın hem de destek yapısında W metali kullanımı akrolein için seçimliliği artırırken katalizöre kararlı bir yapı kazandırmaktadır. Nadji ve ark. [13] çalışmalarında W içerikli katalizörleri nonhidrolitik sol-jel metodu ile hazırlamışlardır. Bu katalizörler, gliserinün aerobik dönüşümü sırasında yüksek katalitik aktivite ve akroleine

seçicilik göstermiş; akrolein verimleri %40 ile %90 arasında bulunmuştur. Etkinliğin katalizör yüzey özelliklerine büyük ölçüde bağlı olduğu görülmüştür. Farklı W yüzdelere bağlı olarak Brønsted/(Brønsted+Lewis) oranlarındaki değişimi akrolien seçiciliği üzerinde paralel bir etkisi olduğu görülmüştür.

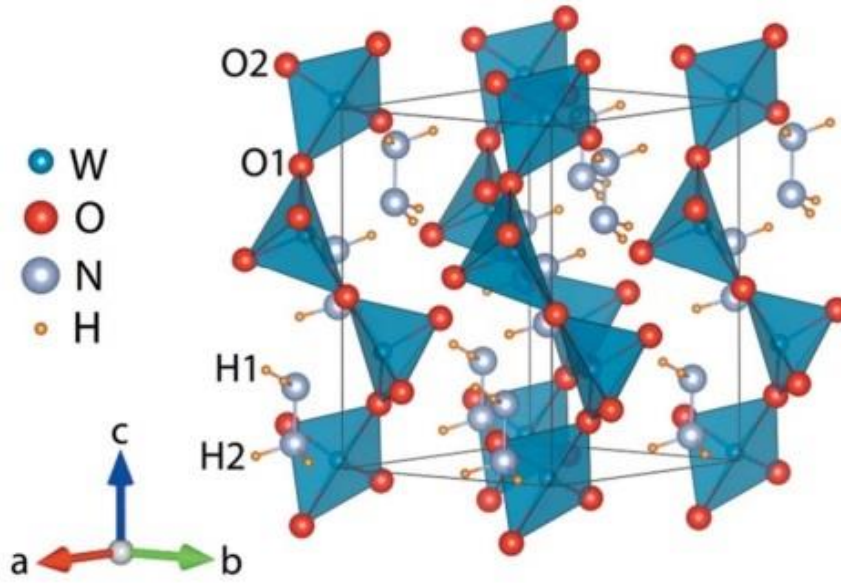
Kolloidal silikalar sıvı fazda dağıtılmış ince amorf, gözeneksiz ve tipik olarak küresel silika partiküllerinin süspansiyonlarıdır. Su ile temas halindeki kolloidal silika yüzeyi siloksan ($\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$) ve silanol grupları ($\equiv\text{Si}-\text{OH}$) tarafından kaplanmıştır. Bu durum kolloidal silikayı oldukça hidrofilik ve çeşitli hidrojen bağları oluşturmaya kabiliyetli yapar.



Şekil 2.11: Kolloidal silika şematik gösterimi.

Kolloidal silikalar genellikle alkali silikat çözeltisinin nötralizasyonu sonrası silika çekirdekleri oluşumunu içeren birçok kademeli proses ile üretilirler. Kolloidal silika partiküllerinin alt üniteleri karakteristik olarak 1-7 nm aralığındadırlar. Bu alt ünitelerin bir araya gelip gelmeme durumu polimerizasyon koşullarına bağlıdır. Çözelti pH'ı 7'nin altına düşerse veya tuz eklenirse, bu alt üniteler zincir şeklinde birleşmeye eğilimli olurlar (silika jel). Eğer pH nötralin alkalın tarafına yakın olursa, bu alt üniteler ayrılır ve kademeli şekilde büyürler (çökelmiş silika veya silika sol). Kolloidal silika yüzeyindeki hidrojen iyonları ($-\text{OH}$) sulu çözeltide ayrılmaya elverişlidir, bu durumda negatif yüklenir [140].

Kolloidal süspansiyon pH ayarlaması ile kararlı hale getirilir ve daha sonra evaporasyon ile konsantre hale getirilir. Elde edilebilecek en yüksek konsantrasyon partikül boyutuna bağlıdır. Bu çalışma kapsamında kullanılan kolloidal silika Nouryon firmasından temin edilen Levasil CC301 (Cas no: 1239225-81-0) nötral süspansiyonudur. Levasil CC301 yaklaşık %28 ağırlıkça katı içeren yoğunluğu 1.2 g/ml, pH'ı 8 olan ve ortalama partikül boyutu 7 nm olan bir kolloidal silika örneğidir. Ayrıca partiküller epoksi silan ile yüzey modifikasyonu yapılmış ve hidroksil sayıları 0.45 mol OH/kg ürün olacak şekildedir [141].

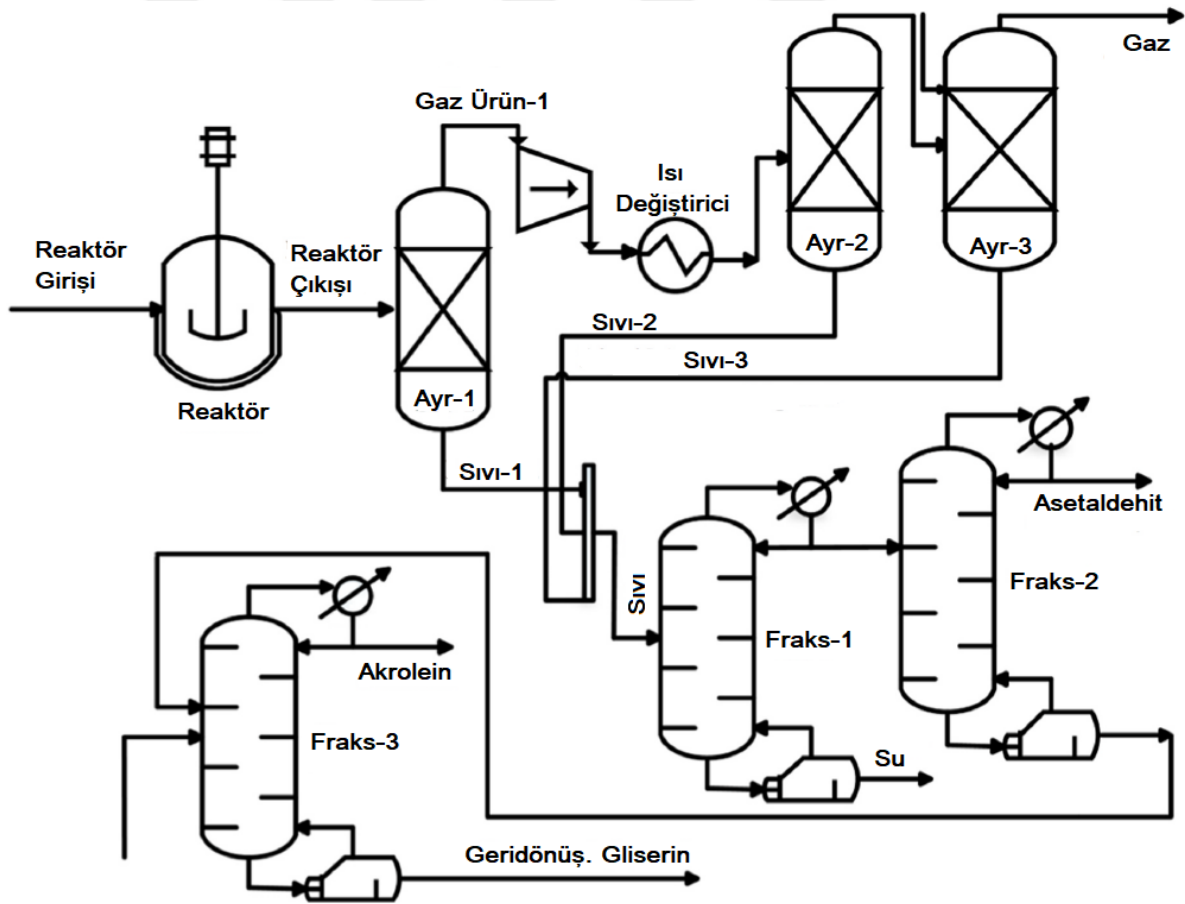


Şekil 2.12: Hekzagonal tungsten bronz (HTB) ait kristalografik gösterim [142].

Son yıllarda, nanoteknoloji ve nanobiliminin hızlı gelişmesi metal nano-materyallerin sentezi, karakteristiği ve uygulamaları üzerine araştırmalar mevcuttur [94], [143]. Homojen boyutlu, şekilli ve bileşimli metal ve alaşım nano-materyaller katalizör, elektronik ve biyomedikal gibi farklı alanlarda kullanım için sentezlenmektedir [144]. Bahsedilen konular ile kıyaslandığında, metal nano-materyallerin kristal-faz mühendisliği daha nadiren çalışılan konular olmasına rağmen, bazı öncül çalışmalar farklı kristal-fazlı metal nano materyaller farklı atomik düzen ve modifiye elektronik yapılar nedeniyle özgün özellikler sergilediğini göstermektedir [145]. Bu anlamda metal oksitlerin bronz kristal fazları asit ve oksidasyon reaksiyonlarında etkin katalizörler olduğu için son yıllarda sıklıkla araştırılmaktadır [146]–[148]. Beklendiği gibi, metal oksitlerin redoks ve asit-baz özellikleri kristal boyutların yanında yerel yapının ve elektronik/katalitik özelliklerin belirlendiği katalizör hazırlama koşulları ve bileşimi ile sıklıkla ilişkilendirilir [144]. Benzer şekilde, gliserin dehidrasyonunda W metalinin hekzagonal tungsten bronz yapısının da elektronik ve asit özelliklerinin düzenlenmesi ile akrolein eldesinde katalitik etkinliğin iyileşeceği öngörülebilir. Nadji ve diğ. (2019) yaptıkları bir çalışmada su içermeyen bir sol-jel yöntemi kullanılarak elde edilen monoklinik faz WO_x kıyasla hekzagonal tungsten bronz (HTB) kristal fazının daha yüksek verimde akrolein eldesini sağlayacağını iddia etmişlerdir [13].

2.5. BİYOTEMELLİ AKROLEİN ÜRETİMİNİN TEKNO-EKONOMİK DEĞERLENDİRMESİ

Biyo-gliserol bazlı akrolein üretimi, endüstriyel ölçekte başarılı olmak için geleneksel propilen bazlı yolla eşit olmalıdır. Birkaç araştırmacı, gliserolden yeşil akrolein ve akrilik asidin ekonomisini inceledi. Bir gliserol biyo-rafinerisinin beklentileri, Lari ve diğ. [149] tarafından yapılan araştırmada değerlendirildi. Modelleme çalışmasına dayalı olarak CO₂ üretiminde ve enerji gereksinimlerinde büyük azalma rapor edildi. Dimian ve Bildea [150], nano tabaka MFI zeolit üzerinde gliserol dehidrasyonunun akroleine dönüştürülmesi için bir süreç önerdi. Aspen Plus kullanılarak modelleme ve simülasyonda dört farklı reaktör üzerinde çalışılmıştır. Kabarcıklı akışkan yataklı (BFB), türbülanslı akışkan yataklı (TFB), yüksek yoğunluklu sirkülasyonlu akışkan yataklı (HD-CFB) ve sirkülasyonlu türbülanslı akışkan yataklı reaktör (CTFB) arasında HD-CFB en iyi sonuçları sergiledi.



Şekil 2.13: Gliserinden akrolein eldesi için önerilen proses akış şeması [151].

Bir MFI zeolit katalizörü kullanan dolgu yataklı bir reaktör kullanan akrolein üretim sürecinin simülasyonu ve optimizasyonu, López [152] tarafından incelenmiştir. Çalışma, %58'lik bir iç

verim oranı (IRR) değeri gösterdi. Ayrıca 2015 yılında yapılan bir çalışmada Banu ve ark. [151], gliserolün akroleine dönüştürülmesi için bir işlem akış şeması önermiştir (Şekil 2.13). Bu araştırmacılar ayrıca akrolein üretim maliyetinin EURO 1,13€/kg, akrolein pazar fiyatının ise 3,3€/kg olduğu varsayımını yapmışlardır. Çalışma, biyo-temelli bir hammadde kaynağı olarak gliserin kullanan akrolein üretiminin fizibilitesini vurguladı.

Geleneksel (propilen bazlı) ve sürdürülebilir (biyo-gliserin bazlı) akrolein üretimi arasındaki karşılaştırma, proses tasarımı açısından bazı benzerlikler ortaya koymaktadır. Örneğin, çoklu dolgu yataklı reaktörün (PBR) kullanımı her iki proseste de yaygındır. Bununla birlikte, gliserinin akroleine dönüşümü endotermik reaksiyon davranışı gösterirken, propilenin yanması ekzotermik bir süreçtir. Bu nedenle, biyo-gliserin işlemi, reaksiyon sıcaklığını sürdürmek için fırın tipi bir reaktörün kullanılmasını gerektirir. Ek olarak propilen bazlı proses, biyo-gliserin bazlı prosese göre daha yüksek çalışma basıncı (150–250 kPa) gerektirir. Bununla birlikte, iki süreç arasındaki karşılaştırma, süreçlerin sabit maliyetindeki farkın büyük olmaması gerektiğini göstermektedir. Proses sistemi değerlendirmesi ayrıca geleneksel propilen bitkilerini biyo-bazlı bir prosese dönüştürme olasılığını da göstermektedir [30], [153].

Tesisi çalıştırmanın maliyeti, sabit maliyeti, ve enerji, hammadde, işçilik ve katalizör maliyetleri gibi değişken maliyetleri içerir. Proseste kullanılacak hammaddenin regüle edilmiş sabit maliyeti de gereklidir. Ayrıca azot/oksijen kullanımı gliserin bazlı rotanın fiyatını artıracaktır. Bununla birlikte, gliserin bazlı akrolein üretim süreci, geleneksel propilen bazlı yola kıyasla 1,02 kata kadar daha ucuzdur.

Corma ve ark. [154], gliserin rotasını kullanan akrolein üretiminin propilen bazlı rota ile karşılaştırılabilir olduğunu gösterdi. Propilenin maliyeti 1.000 \$/ton iken, gliserinin maliyeti 300 \$/ton idi. Çalışmada elde edilen sonuçlara göre üretim maliyeti, propilen için 1.120\$/ton ve gliserin rotası için 900\$/ton idi (%85 gliserin dönüşümü ile %58'e varan akrolein verimi). Çalışma ayrıca, ham petrol işlemine kıyasla gliserin bazlı işlemin tatmin edici enerji yönetimini ve ekonomik beklentilerini de gösterdi.

Posada ve diğ. [155] gliserin dehidrasyon reaksiyon modeli %100 gliserol dönüşümü gösterirken, akrolein verimi %85,2 idi. Ayrıca, ekonomik değerlendirme, tartı fiyatının (ticari) toplam üretim maliyetine oranının, ağırlıkça %98.5 saflıkta akrolein için 0.99 olduğunu gösterdi. Ayrıntılı ekonomik analiz, reaktanın ve akrolein ürününün saflığının dikkate alınmasını içerir. Yüksek saflıkta akrolein (%99) üretmek için üretim maliyeti yüksekti ve bu

da %35'e kadar kar gösteren ağırlıkça %92 saflıkta akrolein ile karşılaştırıldığında ihmal edilebilir düzeydeydi. Ayrıca, tartı fiyatının (ticari) toplam üretim maliyetine oranı ağırlıkça %92 akrolein için 1.34 idi. Bu çalışmada en yüksek oran 1,2-propandiol ve 1,3-propandiol için elde edilmiştir.

Liu ve diğ. [156], propilen ve gliserol bazlı prosesleri 10.000 ton/yıl akrolein üretimi için değerlendirdi. Simülasyon çalışmasında laktik asit, 1,3-propandiol ve epiklorohidrin gibi çeşitli kaynaklardan gelen gliserin dikkate alınmıştır. Ayrıca, ham gliserin kullanımı, maliyetlerde %42'ye varan önemli düşüşler göstermiştir.

Günümüzde temel eğilim olarak, dünya ekonomileri biyo-temelli süreçlere kaymaktadır. Gliserin kullanımı, fazla üretimi ve fiyatı nedeniyle popülerlik kazanmıştır. Ayrıca, hükümet politikaları ve vergi politikaları gliserin üretimini ve tüketimini de desteklemektedir. Hatta bazı ülkeler sürdürülebilir üretimi içeren yeşil normlara uyan şirketlere vergi teşvikleri de sağladığı bilinmektedir.

2.6. HEDEFLER

Gliserin dahil biyo-temelli ve düşük karbonlu bileşenlerin yüksek sıcaklıkta oksidan atmosferde dehidrasyon reaksiyonlarında kullanılan geleneksel katalizörlerin neredeyse tamamının performansı endüstriyel olarak uygulanabilir limitlerin altındadır. Yığın metal oksitleri de içeren bu geleneksel katalizörler yüksek kafes enerjilerinden dolayı nispeten reaktivite göstermezler. Yüksek kafes enerjisine sahip olmayan küçük metal oksit kümeleri daha düşük enerji bariyeri sayesinde seçimli bir şekilde katma değerli ürünler verebilir. Eşit boyutta gözenekli kristalin zeolit benzeri yapılar küçük metal oksit kümelerini desteklemek için mükemmel kalıplar sağlarlar. Bu projede, gliserinden akrolein eldesinde aktivitesi kanıtlanmış (W, Nb, Zr vb.) metal oksitleri içeren silika bazlı yüksek yüzey alanlı ($\sim 600 \text{ m}^2/\text{g}$) inert MCM-48 ve cSiO_2 (kolloidal silika) destekli katalizörler ve yığın fazda kristal faz farklılıkları bulunan WO_3 grubu katalizörler ile gliserin dehidrasyonunu etkin bir şekilde gaz fazında paslanmaz çelik bir dolgulu yatak reaktörde gerçekleştirmek temel hedeftir.

Bir diğer hedeflenen nokta ise küçük partikül çaplı metal oksit kümeleri içeren silika destek malzemeleri sentezlemek ve gliserinin gaz-fazı dehidrasyon reaksiyonunda katalitik davranışlarını incelemek için bir metodoloji geliştirmektir. Nanoteknolojinin hızlı gelişimi sayesinde, çok farklı nanoyapılı destek materyalleri yaygın araştırma konuları olmuşlardır [85].

Gözenekli nano-materyaller ayarlanabilir gözenek boyutları, geniş gözenek hacmi ve yüksek yüzey alanları sayesinde diğer destek malzemelerine nazaran daha avantajlı konumdadırlar [86,87]. Bu türden çalışmalarda sadece materyal özelliklerinin modifikasyonu değil aynı zamanda da dehidrasyon reaksiyonlarında yüksek kararlılık ve tekrar kullanılabilirlikleri üzerinde durulmaktadır. Bu nedenle,

- 1) Gliserin dehidrasyon çalışmaları öncesinde reaktör tasarım parametrelerinin optimizasyonu literatürdeki referans bir katalizör ile gerçekleştirildi.
 - a) Diğer tasarım parametreleri sabit tutulup reaksiyon sıcaklığı değişiminin reaktanların aktif hale geçmesi, ana ve yan reaksiyonların üzerine etkisi ile muhtemel kinetik oluşturulmaya çalışıldı,
 - b) Reaktan ve katalizör yatağı arasındaki temas süresi gaz besleme hızı sabit tutulup yatak yüksekliğinin değişmesi ile değiştirildi ve gliserin dönüşüm hızı üzerindeki etkisi incelendi,
 - c) Katalizör partikül boyutu belli partikül boyutları aralığında (0,2-1,4 mm) değiştirilerek basınç düşüşü ve by-pass akımı olmadığı durumda kütle transfer ve difüzyon olaylarının reaksiyon üzerindeki etkisi incelendi,
 - d) Son olarak gaz fazı gliserin/oksijen/azot/su bileşim % oranı değiştirilerek gliserin akrolein gibi değerli kimyasalların eldesinde teorik oksijen ihtiyacı ile deneysel miktarı kıyaslandı.
- 2) Optimal sıcaklık, GHSV, partikül boyutu ve besleme hızlarında gliserinden akrolein gibi değerli kimyasalları elde etmek için silika destekli (MCM-48 ve cSiO₂) W, Nb veya Zr içerikli ve yığın metal oksit katalizörler ile referans katalizör aktiviteleri karşılaştırıldı.
 - a) Bu metal grupları destek malzemeleri üzerine in situ ekleme, hidrotermal, su içermeyen sol-jel ve mikrodalga gibi farklı katkılama yöntemleri ile katkılanıp aktivite farklılıkları gözlemlendi,
 - b) Belirli tez katalizörleri ile elde edilen aktivite sonuçlarından tekrarlanabilirlik testleri ile doğrulamaları yapıldı,
 - c) Time-on-stream çalışmaları ile varsa aktivite düşüşleri tespit edilecek ve katalizör üzerinde sinterleşme, zehirlenme gibi deaktivasyona neden olabilecek etkenler araştırıldı,
 - d) Deneysel parametreler (sıcaklık, GHSV, partikül boyutu vs) tez katalizörleri üzerinde de tekrarlanıp aktivite üzerinde değişimler takip edildi.

- 3) Reaktanların kütle transferlerini iyileştirecek ve aktif metal türleri ile temasını maksimize edecek fonksiyonel silika destek sentezlemek te hedefler arasındadır. Homojen ve tek dağılımlı mezo gözenekli silika nano-materyallerinin ayarlanabilir merkez-açısız gözenek çapları ile sentezlenerek metal oksitlerin yüzey dağılımlarının iyileştirilmesi de amaçlanmaktadır [90].
- 4) Hidrofobik özellik gösterebilen silika materyal destekli metal oksit kümelerinin mi yoksa destek materyalin kendisinin mi gliserin dehidrasyonunda aktif olduğu incelendi ve yığın metal oksit katalizörlerin de yapısal farklılıkları irdelendi.
- 5) W, Nb, Zr ve geçiş metallerinin destek üzerindeki yerlerinin gliserin dehidrasyonunda (DHR) aktiviteye etkisi, silika desteğin kendi asitliği ve nanokürelerin hidrofobikliği ve çoklu metal kümeleri yüklemelerinde aktivite değişimleri incelendi.
- 6) Mezo gözeneklere sahip ve oldukça yüksek yüzey alanlı silika destek maddeleri ile nispeten düşük verimli akrolein gibi değerli kimyasallar için;
 - a) Gliserin DHR ile akrolein eldesinde hali hazırda denemeleri yapılan ve yüksek verimler elde edilen W, Nb veya ikili metal oksitleri çeşitli yöntemler (hidrotermal, sol-jel...) ile yığın ve yüksek yüzey alanlı sentezleyip aktiviteleri test edildi.
 - b) Benzer şekilde yine birçok seri ve paralel reaksiyonu içeren gliserinden DHR ile yine değerli olarak atfedilebilecek asetol (3-hidroksipropiyonik asit) ve propiyonaldehit gibi kimyasalların eldesi için farklı katalizör grupları da denenecektir
- 7) Silika destekli ve yığın WO₃ katalizörlerinin karakterizasyonları, hidrojen gazı Brunauer – Emmett – Teller Yüzey Alanı Analizi (BET), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), X-ışını Difraktometresi (XRD), Fourier Transform Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR), Amonyak Sıcaklık Programlı Desorpsiyon (NH₃-TPD) ve Termal Gravimetrik Analiz (TGA) gibi teknikler kullanılarak yapıldı.
- 8) Paslanmaz çelikten dolgulu yatak reaktörde veya kuvarz tüp reaktörlerde sentezlenen katalizörlerin gliserin DHR reaksiyonlarında; reaktörde kalma süresi, katalizör miktarı, sıcaklık gibi deneysel parametrelerin fraksiyonel-faktöriyel tasarımları yapıp optimal koşullarda en yüksek seçicilik ve aktivite sonuçları elde edildi.

Gliserin dehidrasyon reaksiyonlarından elde edilen bütün bu deneysel veriler ile literatür kıyaslamaları detaylı şekilde yapıp, sentezlenen katalizörlerin doğası üzerinden reaksiyonun detaylı mekanizması üzerinde seçicilik, kararlılık ve dayanımları irdelenecektir. Ayrıca,

TÜBİTAK 2244 projesi kapsamında HAYAT KİMYA A.Ş. ile koordineli şekilde ticari uygulanabilirlik ve sürdürülebilir yeşil bir proses normları ile değerlendirilecektir.



3. YÖNTEM

3.1. KATALİZÖR SENTEZİ

3.1.1. MCM-48 Destek Malzemesi Sentezi

Shuguo Wang ve arkadaşlarının makalesine göre MCM-48 sentezi gerçekleştirilmiştir [157]. Sentezde setil-trimetil-amonyum bromit (CTAB, %98 saflık, Alfa Aesar, Cas no: 57-09-0), sodyum hidroksit (Sigma Aldrich, %98), tetraetil ortosilikat (TEOS, %98 saflık, Merck, CAS No: 78-10-4) kimyasalları ve destile su kullanılmıştır. Molar oranları [CTAB 0.48: TEOS 1: NaOH 0.48: H₂O 55] olacak şekilde hazırlanan karışım TEOS eklenmeden önce oda sıcaklığında CTAB'in çözünmesi için 1 saat homojen çözelti elde edilinceye kadar manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Manyetik karışım altında karışıma damla damla TEOS eklenmiş ve otoklava alınarak 100 °C etüvde 72 saat bekletilmiştir. Daha sonra karışıma damla damla hidroklorik asit (%35'lik) eklenerek pH=7'ye ayarlanmıştır. pH'ı ayarlanan karışım otoklava konularak tekrar 100 °C etüvde 72 saat beklemeye bırakılmıştır. Elde edilen karışım yüksek devirli santrifüjde (Sigma,3-16L) süzme işlemine tabi tutulmuştur. Süzüntü destile su ile 3 kere yıkama işlemine tabi tutulmuş ve kurutma işlemi oda sıcaklığında 12 saat olarak uygulanmıştır. Kurutulmuş numuneler 550 °C tüp fırında (1°C/dak.) hava ortamında 6 saat kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur.

3.1.2. MCM-48 Destek Malzemesine W ve x%W-5%M (M: Zr, Nb) Non-Hidrolitik Sol jel (NHSG) Metodu ile Katkısı

Sentezlenen silika bazlı destek malzemesi MCM-48 üzerine W ve ikili x%W-5%M (M: Zr, Nb) ile katkılanması Nadji ve arkadaşlarının non-hidrolitik sol-jel çalışmasına göre yapılmıştır [13]. Çalışmada destek malzemelerine %5, 15, 25 ve 35 atom ağırlığınca tungsten katkılanması amaçlanmıştır. Katkılama işleminde diizopropil eter (Sigma Aldrich, %99,5), diklorometan (Sigma Aldrich, %99,8) ve tungsten klorür (Alfa Aesar, %99) kimyasalları kullanılmıştır. Karışımındaki diizopropil eter ve tungsten klorür molar oranı 1:1 kullanılmıştır. Katkılama nemsiz sayılabilecek bir ortamda (<%10) cam kabininde gerçekleştirilmiştir. MCM-48 destek malzemesi, tungsten klorür ve diizopropil eter otoklava konularak baget yardımıyla iyice karıştırılmıştır. Karışım üzerine diklorometan damla damla eklenerek cam bagetle karıştırmaya devam edilmiştir. Daha sonra karışım 110 °C etüvde otojen basınç altında 24 saat bekletilmiştir.

Elde edilen karışım oda sıcaklığına soğutularak 3 defa diklorometan ile yıkanarak yüksek devirli santrifüjde çöktürülerek çözeltiden ayrılmıştır. Elde edilen süzöntü azot atmosferinde 20 °C vakum etüvünde 12 saat kurutulmuştur. W (%5-35) veya Zr (sadece %15 atom ağırlığında) ile katkılanmış MCM-48 destek malzemesi son olarak safsızlıkların giderilmesi ve kristalizasyon aşaması için kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur. Kalsinasyon işlemi 500 °C’de tüp fırında hava atmosferinde (3°C/dak.) 3 saat olarak gerçekleştirilmiştir. Benzer şekilde $ZrCl_4$ (Alfa Aesar, reactor grade) ve $NbCl_5$ (Sigma Aldrich, >%99.9 metal basis) başlangıç tuzları kullanılan %15W-%5Zr ve %15W-%5Nb ikili şekilde katkılanmış MCM-48 katalizörleri de aynı aşamalardan geçerek sentezlenmiştir.

3.1.3. Destek Malzemelerinin Oksalik Asit yardımcı Hidrolitik Sol-jel (HSG) ile xW-yM (M: Zr, Nb, x: %5-35, y: %0-5) Katkısı

Literatürdeki bir sentez yöntemine göre okzalit tuzları üzerinden sentez hedeflenmiştir [135]. Bu yöntemde göre, ilk aşamada 8,1 mmol oksalik asit, 50 mL deiyonize su ve etanol karışımında (1:1) çözünür. Reaktif metal başlangıç malzemesi olarak 2,7 mmol amonyum paratungstat benzer şekilde 100 mL deiyonize su:etanol (1:1) karışımında tamamen çözününceye kadar oda sıcaklığında manyetik olarak karıştırılır. Bu aşamadan sonra oksalik asit çözeltisi amonyum paratungstat çözeltisine ilave edilerek 900 rpm karıştırma hızında 10 dakika karıştırılır. Homojen bir karışım oluştuktan sonra 5,0 gram MCM-48 destek malzemesi karışım üzerine ilave edilerek 10 dakika daha 900 rpm hızında karıştırmaya devam edilir. Nihai süspansiyon 100 °C’de gece kurutulur. Kurutma sonrası son olarak iyice öğütülen örnek 500 °C’de 2 °C/dk ısıtma hızında 4 saat süre ile kalsine edilir.

3.1.4. MCM-48 Destek Malzemesine Mikrodalga (MW) Yardımlı Sol-jel Metodu ile xW-yM (M: Zr, Nb) Katkısı

Sentezlenen MCM-48 destek malzemesi benzil alkol kullanılan bir sol-jel metodu üzerinden yine WCl_6 başlatıcısı ile nemsiz bir cam kabin kullanılarak mikrodalga yöntem ile katkılındı. Bu metoda göre, ilk olarak toz halde MCM-48 örneği mikrodalga tüpüne tartılarak eklendi. Sentezde istenilen %W (ağırlıkça) oranında WCl_6 tuzu tartılarak destek üzerine ilave edildi. Bu aşamadan sonra WCl_6 konsantrasyonu 0,25 mol/L olacak şekilde benzil alkol ilavesi yapıldı. Başlangıçta sarı-turuncu olan renk bir süre karıştırma sonrası lacivert-mor bir renk olarak ilk alkolliz reaksiyonunun gerçekleşmesi sağlanmıştır. Mikrodalga sentez yönteminde basınçlandırılabilen bir mikrodalga ekipmanı (UltraWAVE, Milestone, SRC Technology) kullanılmıştır. Bu yöntemde göre öncelikle 40 atm N_2 ile basınçlandırılan mikrodalga reaktörü

daha sonra 200 °C sıcaklığa 10 dakika sürede çıkmış ve doğrudan soğutma işlemi uygulanmıştır. Bu süre sonunda kondenzasyona uğramış katalizörler etanol ile 3 defa yıkanarak difenileter/benzil klorür (sarı çökelek) kalıntıları iyice temizlenip 50 °C’de 12 saat kurutuldu. Kurutma sonrası seramik havanda öğütülen örnek 1 °C/dak hızında 350 °C’de 1 saat kalsinasyon işlemine tabii tutuldu.

3.1.5. Kolloidal Silika (cSiO₂) Toz Eldesi

Kolloidal silikadan (cSiO₂) toz halde SiO₂ eldesi için başlangıç malzemesi olarak kolloidal silika (Levasil CC301, %28 ağırlıkça SiO₂, NOURYON, Cas No: 1239225-81-0) kullanılmıştır. Bu kolloidal çözelti toz haline getirmek üzere 60 °C’de 24 saat kurutuldu. Daha sonra agar bir havanda iyice öğütülüp stoklandı.

3.1.6. xW ve ikili %15W-%5M (M: Nb, Zr) Tuzlarının cSiO₂ Destek üzerine Mikrodalga (MW) Metodu ile İlavesi

Sentezlenen cSiO₂ destek malzemesi benzilalkol kullanılan bir sol-jel metodu üzerinden WCl₆ başlatıcısı ile nemsiz bir cam kabin kullanılarak katkılındı [158]. Bu metoda göre, ilk olarak toz halde cSiO₂ örneği mikrodalga tüpüne tartılarak eklendi. Sentezde istenilen %W (ağırlıkça %5, 15, 25 ve 35) oranında WCl₆ tuzu tartılarak destek üzerine ilave edildi. Bu aşamadan sonra WCl₆ konsantrasyonu 0.25 mol/L olacak şekilde benzilalkol ilavesi yapıldı. Başlangıçta sarı-turuncu olan renk bir süre karıştırma sonrası lacivert-mor bir renk alarak ilk alkoliz reaksiyonunun gerçekleşmesi sağlanmıştır. Mikrodalga sentez yönteminde basınçlandırılabilen kullanılmıştır. Bu yöntemle göre öncelikle 40 atm N₂ ile basınçlandırılan mikrodalga reaktörü daha sonra 200 °C sıcaklığa 10 dk sürede çıkmış ve doğrudan soğutma işlemi uygulanmıştır. Bu süre sonunda kondenzasyona uğramış katalizörler etanol ile 3 defa yıkanarak difenileter/benzil klorür (sarı çökelek) kalıntıları iyice temizlenip 50 °C’de 12 saat kurutuldu. Kurutma sonrası agar havanda öğütülen örnek 1 °C/dk hızında 350 °C’de 1 saat kalsinasyon işlemi.

Benzer şekilde ikili %15WO₃-yMO katkılanması da %5 Nb veya Zr içeriğine denk gelecek şekilde metal klorürlerden başlayarak aynı mikrodalga metodu ile sentezlenmiştir. Metal klorür tuzları doğrudan destek malzemesi üzerine beraber şekilde eklenerek senteze başlanmıştır.

3.1.7. cSiO₂ Destek Malzemesine Non-Hidrolitik Sol-jel (NHSG) Metodu ile %15W İlavesi

Silika destek malzemesine ilk olarak W katkılanması Nadji ve arkadaşlarının çalışmasına göre yapılmıştır [13]. Çalışmada destek malzemesine %15 atom ağırlığınca tungsten emdirilmesi

amaçlanmıştır. Bu işlemde diizopropil eter (Sigma Aldrich, %99.5), diklorometan (Sigma Aldrich, %99.8) ve tungsten klorür (Alfa Aesar, %99) başlatıcı kimyasal malzemeler olarak kullanılmıştır. Karışımdaki diizopropil eter ve tungsten klorür molar oranı 1:1 kullanılmıştır. Katkılama işlemi hidroliz hızını kontrol edecek şekilde nemsiz ortamda (<%10) cam kabinde gerçekleştirilmiştir. cSiO_2 destek malzemesi, tungsten klorür ve diizopropil eter bir havanda cam baget yardımıyla iyice ezilerek karıştırılmıştır. Daha sonra teflon otoklava alınan karışım üzerine diklorometan damla damla eklenerek cam bagetle karıştırmaya devam edilmiştir. Daha sonra karışım 110°C etüvde 24 saat bekletilmiştir. Elde edilen karışım oda sıcaklığına soğutularak 3 kere diklorometan ile yıkanarak yüksek devirli santrifüjde çöktürülerek çözeltiden ayrılmıştır. Elde edilen süzöntü azot atmosferinde 20°C vakum etüvünde 12 saat kurutulmuştur. WO_3 katkılanmış cSiO_2 destek malzemesi son olarak safsızlıkların giderilmesi için kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur. Kalsinasyon işlemi 500°C 'de tüp fırında ($3^\circ\text{C}/\text{dak}$) 3 saat olarak gerçekleştirilmiştir.

3.1.8. cSiO_2 Destek Malzemesine Okzalik Asit yardımcı Sol-jel (HSG) ile %15W İlavesi

Literatürdeki bir sentez yöntemine göre okzalik tuzları üzerinden sentez hedeflenmiştir [135]. Bu yöntemde göre, ilk aşamada 8.1 mmol okzalik asit 50 mL deiyonize su ve etanol karışımında (1:1) çözünür. Reaktif metal başlangıç malzemesi olarak 2.7 mmol amonyum paratungstat benzer şekilde 100 mL deiyonize su:etanol (1:1) karışımında tamamen çözününceye kadar oda sıcaklığında manyetik olarak karıştırılır. Bu aşamadan sonra okzalik asit çözeltisi amonyum paratungstat çözeltisine ilave edilerek 900 rpm karıştırma hızında 10 dakika boyunca karıştırılır. Homojen bir karışım oluştuktan sonra 5,0 gram cSiO_2 destek malzemesi karışım üzerine ilave edilerek 10 dakika daha 900 rpm hızında karıştırmaya devam edilir. Nihai süspansiyon 100°C 'de gece boyu kurutulur. Kurutma sonrası son olarak iyice öğütülen örnek 500°C 'de $2^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızında 4 saat süre ile kalsinasyon uygulandı.

3.1.9. Farklı Başlangıç Tuzları ve Hidrazin oranları kullanılarak Hidrotermal Yöntem ile Hekzagonal Tungsten Bronz (HTB) Sentezleri

Başlangıç tuzları ve hidrazin miktarları değiştirilen hekzagonal tungsten bronz (HTB) yapıları hidrotermal yöntem ile sentezlenmiştir [142]. Bu yöntemde göre ilk olarak sodyum tungstat dihidrat (Na_2WO_4), amonyum paratungstat tetrahidrat ($(\text{NH}_4)_{10}(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) veya tungstik asit (H_2WO_4) deiyonize suda 0.15 mol.L^{-1} başlangıç konsantrasyonu oluşturacak şekilde karıştırılır. Bu tuz karışımları iyice çözüldükten sonra sulu çözeltiye tungsten molar konsantrasyonunun 0,5, 1,0 veya 2,0 katı oranında hidrazin hidrat damla damla ilave edilir ve

kısmi indirgeme tamamlanıncaya kadar 1 saat oda sıcaklığında karıştırılmaya devam edilir. Bu aşamadan sonra konsantre HCl (12 mol.L^{-1}) ile çözelti pH'ı 0.6 olacak şekilde damla damla ilave edilir. Bu şekilde 30°C 'de tutulan bu karışım 12 saat boyunca amorf bileşik elde edilinceye kadar karıştırılır. Burada, elde edilen çözelti teflon kaplı otoklava alınarak kapatıldı ve 120°C 'de 12 saat bekletildi. Bu süre sonunda teflon kap soğutuldu, elde edilen mavi-mor çökelek santrifüj yardımıyla pH nötral olana kadar deiyonize su ile yıkandı (yıkama sonrası çökelek rengi açık mavi renge döndü). Bu çökelek halde katı etüvde 95°C 'de 3 gün boyunca kurutuldu. Kurutma sonrası agar havanda öğütülen katı toz numune kullanıma hazırdır.

3.1.10. Yüzey Aktif Malzeme olarak Pluronik P123 ve Benzen-1,3,5-Trikarboksilik Asit (TIPB) ile Mezogözenekli HTB Sentezi

Amonyum paratungstat tetrahidrat başlatıcısı kullanılarak HTB sentezi otoklav işlemi öncesine kadar yukarıda açıklanan prosedür (N_2H_2 molar oranının 2 kat olduğu durum) ile aynı şekilde hazırlandı. Bu aşamadan önce Pluronik P123 tungsten mol miktarının $1,72 \cdot 10^{-2}$ oranında 0,02 M konsantrasyonda olacak şekilde deiyonize suda karıştırma altında tutuldu. Bu çözeltiye HCl (%37'lik) çözeltisinden 7,64 ml alınarak 2 M olacak şekilde deiyonize su ile seyreltilerek damla damla ilave edilerek 1 saat karıştırma altında bırakıldı. Homojen berrak çözelti elde edildikten sonra kosürfaktan olarak TIPB:P123 molar oranı 2,9:1 olacak şekilde tartılarak çözeltiye ilave edildi ve 35°C 'de 18 saat karıştırıldı. Daha önceden hazırlanan HTB (NH_4) yavaşça faz oluşturmayaacak şekilde sürfaktan çözeltisine ilave edilerek 24 saat daha karıştırma devam edildi. Sonunda, elde edilen süspansiyon teflon kaplı otoklava alınarak 120°C 'de 24 saat yaşlandırıldı. Oluşan mavi-mor renkli çökelek 8000 rpm santrifüj işlemi ile ayrıştırılıp 100°C 'de etüvde 4 saat kurutuldu. Elde edilen toz numune havanda iyice öğütülerek 350°C 'de 1°C/dk ısıtma hızında 4 saat kalsine edildi.

3.1.11. Yüzey Aktif Malzeme olarak Pluronik P123 ve Bütanol (BuOH) ile Mezogözenekli HTB Sentezi

Amonyum paratungstat tetrahidrat başlatıcısı kullanılarak HTB sentezi otoklav işlemi öncesine kadar yukarıda açıklanan prosedür (N_2H_2 molar oranının 2 kat olduğu durum) ile aynı şekilde hazırlandı. Pluronik P123 içeren sürfaktan çözeltisi tungsten molar konsantrasyonu dikkate alınarak P123:W oranı 0,017:1 olacak şekilde ayarlandı. Belirlenen miktarda tartılan P123 üzerine $\text{W:H}_2\text{O}$ molar oranı 1:195 olacak şekilde deiyonize su ilavesi yapılarak manyetik karıştırıcıda 35°C 'de karıştırılmaya başlandı. Bu aşamadan sonra %37'lik HCl çözeltisi W molar oranı 1,83:1 olacak şekilde yavaşça ilave edildi ve 1 saat karıştırıldı. Bu yöntemle göre

kosürfaktan olarak BuOH:W molar oranı 1,3:1 olacak şekilde ölçülüp P123 çözeltisine yavaşça ilave edilerek 12 saat süre ile karıştırıldı. Sonunda, elde edilen süspansiyon teflon kaplı otoklava alınarak 120 °C’de 24 saat yaşlandırıldı. Oluşan mavi-mor renkli çökelek 8000 rpm santrifüj işlemi ile ayrıştırılıp 100 °C’de etüvde 4 saat kurutuldu. Elde edilen toz numune havanda iyice öğütülerek 350 °C’de 1 °C/dk ısıtma hızında 4 saat kalsinasyon uygulandı.

3.2. KATALİZÖR KARAKTERİZASYON TEKNİKLERİ

3.2.1. X-Işını Kırınımı (XRD)

Sentezlenen katalizörler Rigaku D/Max-2200 CuK ile açı olarak $2\Theta=1-70^\circ$ aralığında, CuK α ışımalı 40 kV ve 30 mA akım değerinde, dalga boyu 1.54059 Å ve tarama hızı 2-10°/dk olan difraktometre ile analiz edilmiştir.

3.2.2. Amonyak Sıcaklık Programlı Desorpsiyon (NH₃-TPD)

Katalizörlerin toplam yüzey asitliğinin ölçümünde kütle spektroskopisi bağlı QuantaChrome marka ChemBet-3000 model bir TPD cihazı kullanılmıştır. Bu analiz yöntemine göre 200 mg katalizör tartılmış ve öncelikle 400 °C’de hava atmosferinde 6 saat ısıtma işlemi ile yüzeyindeki ve gözeneklerindeki nem içeriği uzaklaştırılmıştır. Bu şekilde kuartz bir örnek kabına alınan numune 100 °C’de %5 (ağırlıkça) NH₃/He karışımı ile muamele edilip daha sonra He ile fizisorbe amonyak uzaklaştırılmıştır. Bu aşamadan sonra 10 °C/dk ısıtma hızında desorpsiyon pikleri üzerinden analiz yapılmıştır.

3.2.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Katalizörlere ait morfolojik yapı görselleri Zeiss Ultra Plus marka bir alan emisyonu taramalı elektron mikroskobu ile analiz edildi. Net görüntüler elde etmek için bir SE2 detektörü kullanıldı. 5,00 kV hızlanma gerilimi ve 5,0-5,1 mm çalışma mesafesi ayarlandı.

3.2.4. Brunauer – Emmett – Teller Yüzey Alanı Analizi (BET)

Katalizörlerin yüzey alanları Micromeritics TriStar II 3020 model bir yüzey alanı analiz cihazı ile tek noktalı N₂ adsorpsiyonu (77 K) yoluyla belirlendi. Elde edilen datalar hem BET yüzey alanı hem de BJH (Barrett-Joyner-Halenda) gözenek boyutu ve hacmi olarak değerlendirilmiştir.

3.2.5. İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrografisi Analizi (ICP-MS)

ICP-MS ölçümleri He gazı kullanılan üçüncü nesil bir Oktopol Reaksiyon Sistemi (ORS³) donanımlı bir 7700 Seri X (Agilent Teknoloji) cihazda gerçekleştirilmiştir. Örnek çözeltiler CETAC ASX-500 seri otomatik-örnekleyici (CETAC Teknoloji, Omaha, NE, USA) üzerine yerleştirilmiş tüplerden peristaltik bir pompa yardımı ile enjekte edildi.

Torç pozisyonu, iyon lensleri, gaz çıkışı, rezolüsyon eksenleri (pik yüksekliğinin %10'u, $m \pm 0.05$ a.m.u) ve zemin (<20 çekim) cihazın kısa dönem kararlılık testini gerçekleştirmek için ayar çözeltisi (1 mgL^{-1}) ile literatüre göre optimize edilmektedir [159]. Analiz öncesi numunelerin yakılması işlemi bir mikrodalga ekipmanı (ultraWAVE, Milestone, SRC Teknoloji) kullanılarak gerçekleştirildi. Analit çözeltisi 4 mL HF ve 1 mL HNO₃ kullanılarak 50 mL toplam hacime destile sui le tamamlanarak hazırlandı. Bu çözeltiden yakma işlemi sonrasında 0,5 mL alınarak 10 mL hacime tamamlanarak cihazda analiz edildi.

3.2.6. FTIR (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi) ve piridin-FTIR Analizleri

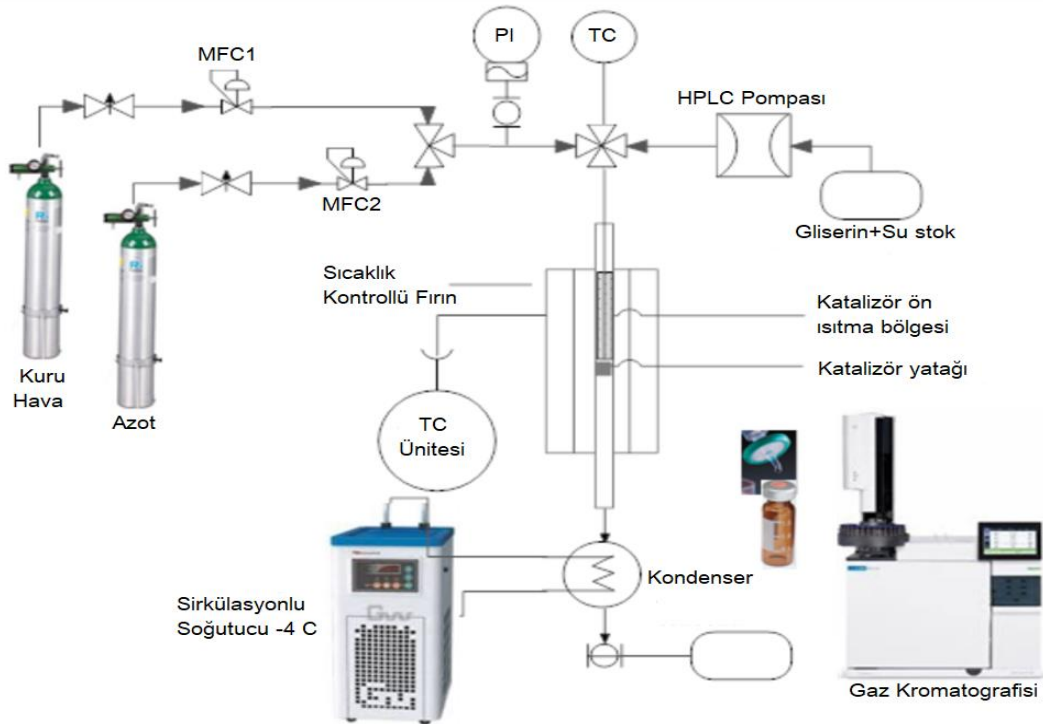
Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR), Termo Nicolet 3800 spektrometrede gerçekleştirildi. Tipik olarak, 10 mg MCM-48 destekli katalizörler, 200 mg potasyum bromür (KBr) ile karıştırıldı ve bir pellet elde etmek için preslendi. Spektrumlar, tarama başına 128 birikimde $400\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$ bölgesinde toplanmıştır. Katalizörlerin yüzey asitlik tayini için, DRIFT ünitesi ile adsorbe edilmiş piridinin ölçümü bir Termo spektrometrede gerçekleştirildi. 10 mg katalizör preslendi ve 1 saat 400°C 'de vakumda aktive edildi. Numuneler 25°C 'ye soğutuldu, ardından 5 μL sıvı piridin enjekte edildi ve 150°C 'de ısıtıldı ve numuneler tekrar oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Spektrumlar, tüm deneylerde oda sıcaklığında 4 cm^{-1} çözünürlük kullanılarak ortalama 128 adımda elde edildi.

3.2.7. X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)

X-ışını fotoelektron spektroskopik analizleri 90° lik elektron çıkış açısında (numune ve analizör lensinin eksenini arasında) bir alüminyum anot ($\text{Al K}\alpha = 1468.3 \text{ eV}$) kullanılarak Thermo Scientific K-Alpha spektrometresi ile alınmıştır. Spektrumlar, Advantage 5.9 veri sistemi kullanılarak kaydedildi. Bağlanma enerjisi ölçeği, $284,5 \text{ eV}$ 'de C 1s sinyali atanarak kalibre edildi.

3.3. KATALİTİK TEST SİSTEMİ VE NUMUNELERİN ANALİZ ŞARTLARI

Deneyler, iç çapı 7,5 mm olan paslanmaz çelikten yapılmış sabit yataklı bir reaktörde, atmosferik basınçta ve 300 °C sıcaklıkta gaz fazında gliserin reaksiyonlarını içermektedir. Reaktörler, iki gaz akış kontrolörü, sıvı besleme akışını kontrol etmek için bir şırınga pompası, iki sıcaklık kontrol detektörü ve ürün hattında bir yoğunlaştırıcı ile donatıldı. İlk 30 dakika için reaktöre 45 ml/dakika hızında nitrojen gazı verilirken, besleme akışı olarak 7.2 ml/saat akış hızında %10 ağırlıkça sulu gliserin çözeltisi kullanıldı. Her deneyde, 0.2-0.5 mm boyutunda 0.97 g'lık bir katalizör, katalizör seyreltici olarak belirli miktarda kuvars partiküller ile birlikte reaktöre yerleştirildi. -2 °C'de tutulan yoğunlaştırıcı, reaksiyon ürünlerini ve dönüştürülmemiş reaktanı toplamak için kullanıldı. Sıvı numuneler saatte bir toplandı, süzüldü ve bir otomatik numune alıcı, INNOWAX kılcal kolon (30m*0,32mm*0,52µm) ve bir FID detektörü ile donatılmış bir gaz kromatografisi cihazı kullanılarak çevrimdışı olarak analiz edildi. Sıvı numuneleri analize hazırlamak için iç standart olarak n-bütanol eklendi ve numuneler, GC'nin giriş sıcaklığı 300 °C'ye ayarlanarak buharlaştırıldı. Fırın programı 60 °C'de 6 dakika tutulacak şekilde ayarlandı, ardından 10 °C/dk ile 150 °C'ye ısıtıldı, 8 dakika tutuldu, 20 °C/dk ile 240 °C'ye ısıtıldı, ve FID sıcaklığı 250 °C'ye ayarlandı. Şekil 3.1, reaksiyon düzeneğinin şematik bir temsiliyi sağlar.



Şekil 3.1: Gliserin dehidrasyonu reaksiyon düzeneği şematik gösterimi.

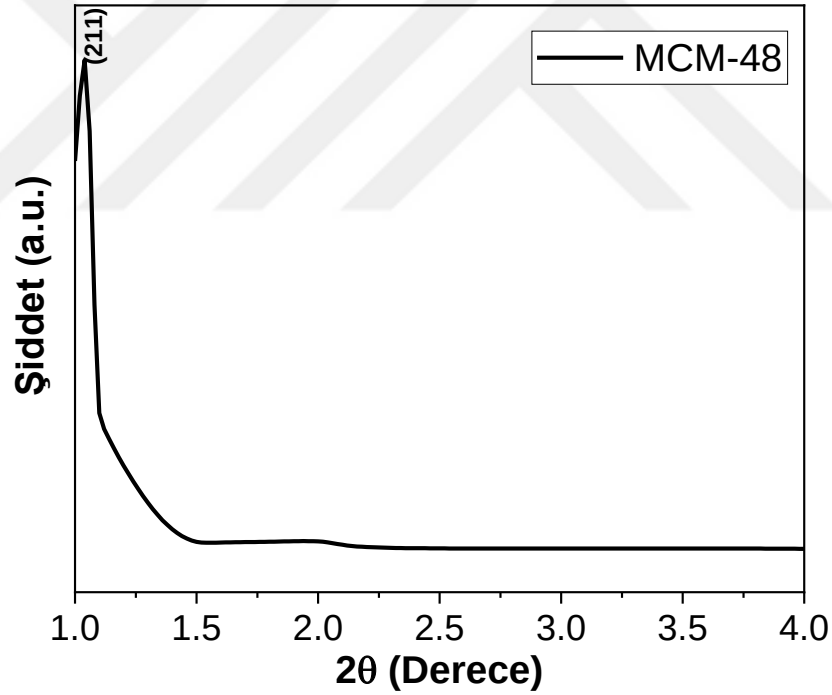
4. BULGULAR

4.1. MCM-48 GRUBU KATALİZÖRLERE AİT BULGULAR

4.1.1. MCM-48 Grubu Karakterizasyon Sonuçları

4.1.1.1. MCM-48 Grubu X-ray Kırınimleri

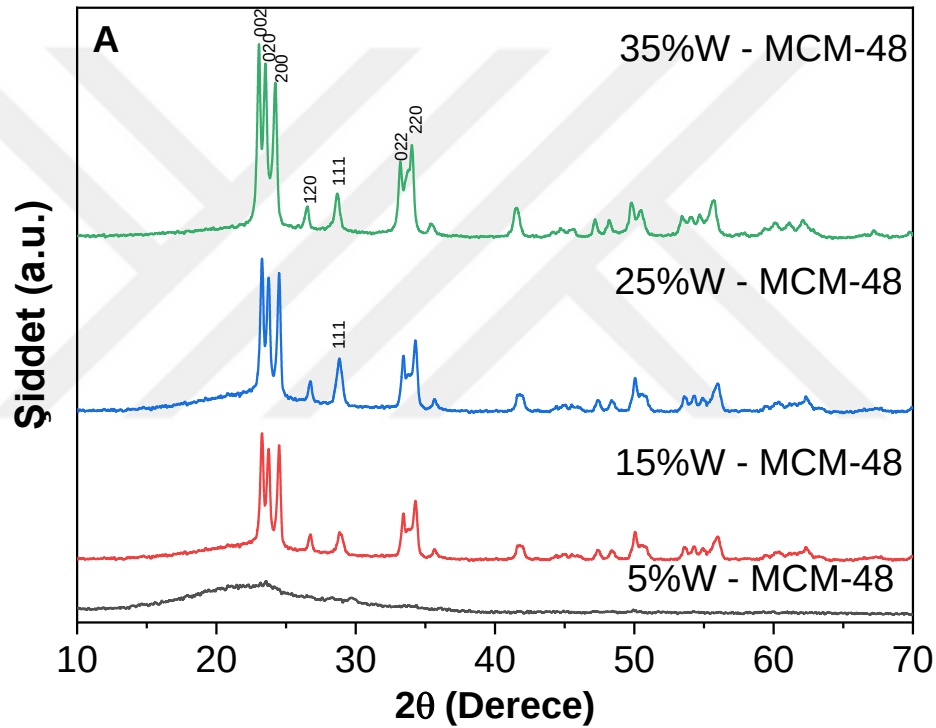
Sentezlenen MCM-48 destek malzemesine ait XRD analizi $2\theta = 1-6^\circ$ aralığında $0,05^\circ/\text{dak}$ hızında gerçekleştirilmiş ve Şekil 4.1’de gösterilmiştir. Mevcut literatürde karakteristik pikleri $2\theta = 2,34, 2,62$ ve $4,42^\circ$ ve sırasıyla hkl yansıma değerleri (211), (220) ve (420) kübik MCM-48 yapısına işaret eder [157]. Bu çalışma kapsamında sentezlenen örnekteki XRD kırınımından literatürdeki kübik MCM-48 ile aynı şekilde sentezlendiği anlaşılmaktadır (bkz. Şekil 4.1).



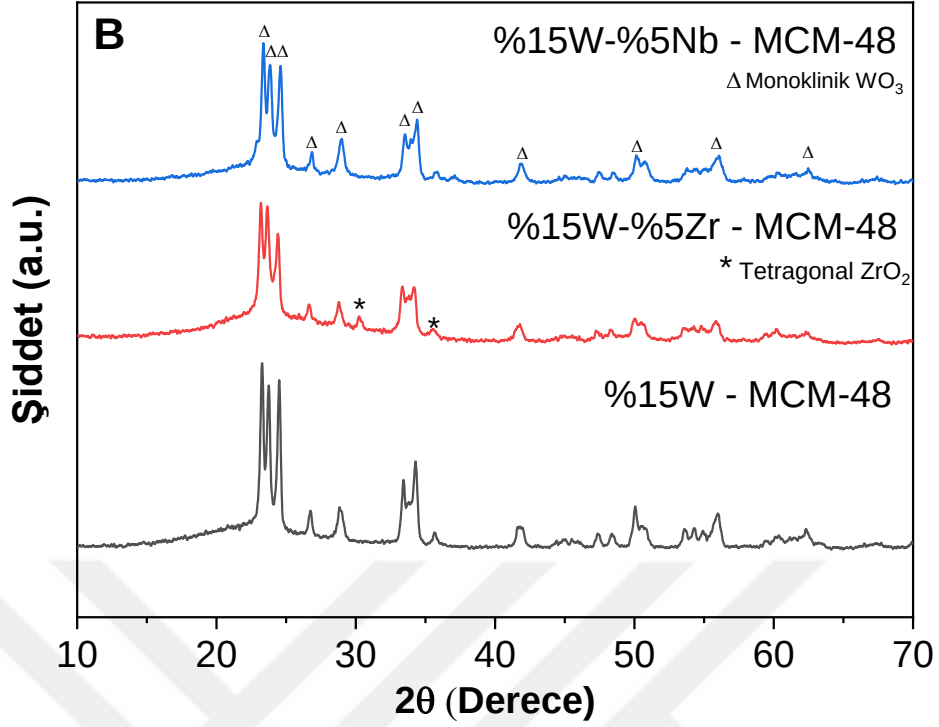
Şekil 4.1: Saf MCM-48’e ait XRD kırınımı.

Şekil 4.2’de NHSG ile sentezlenen katalizörlerden %5W içerikli MCM-48 katalizöründe karakteristik WO_3 pikleri net olarak gözlemlenememiştir. Bunun nedeni yüzeyde tam olarak tutunmadığı veya gözenek içlerine kadar girip oldukça yüksek dağılım göstermesinden de kaynaklanabilir. %15W katkılı MCM-48 katalizörde ise XRD analizi $2\theta = 5-70^\circ$ değerleri arasında ve $2^\circ/\text{dak}$ tarama hızında gerçekleştirilmiştir. Bu sonuçlara göre WO_3 katkılı MCM-

48 katalizörünün ana pikleri $2\theta = 23,1^\circ$, $23,5^\circ$, $24,3^\circ$ ve $34,2^\circ$ olup literatürdeki monoklinik faz WO_3 (JCPDS no: 83-0950) ile uyum içinde olduğu görülmüştür [136]. Nadji ve ark. (2018) çalışmasında benzer non-hidrolik sol-jel rotası ile WO_3 sentezlemişlerdir. Bu çalışmada XRD kırınımına göre monoklinik faz WO_3 kristal büyümesi (020) düzleminde gerçekleşmektedir, ancak bizim çalışmamızda sentezlenen oksit yapısı (002) kristal düzleminde büyüme göstermiştir. Metal yükleme oranı %35W olduğu durumda ise beklendiği şekilde monoklinik faz WO_3 (JCPDS no: 83-0950) ait karakteristik $2\theta = 23,1^\circ$, $23,5^\circ$, $24,3^\circ$ ve $34,2^\circ$ pik şiddetlerinde gözle görülür şekilde artış görülmektedir. Bu durumda yüzeydeki tungsten % miktarı yükselirken kristal boyutlar da belirgin şekilde artmaktadır.



Şekil 4.2: NHSG rotası ile sentezlenen katalizörlere ait XRD kırınımaları.



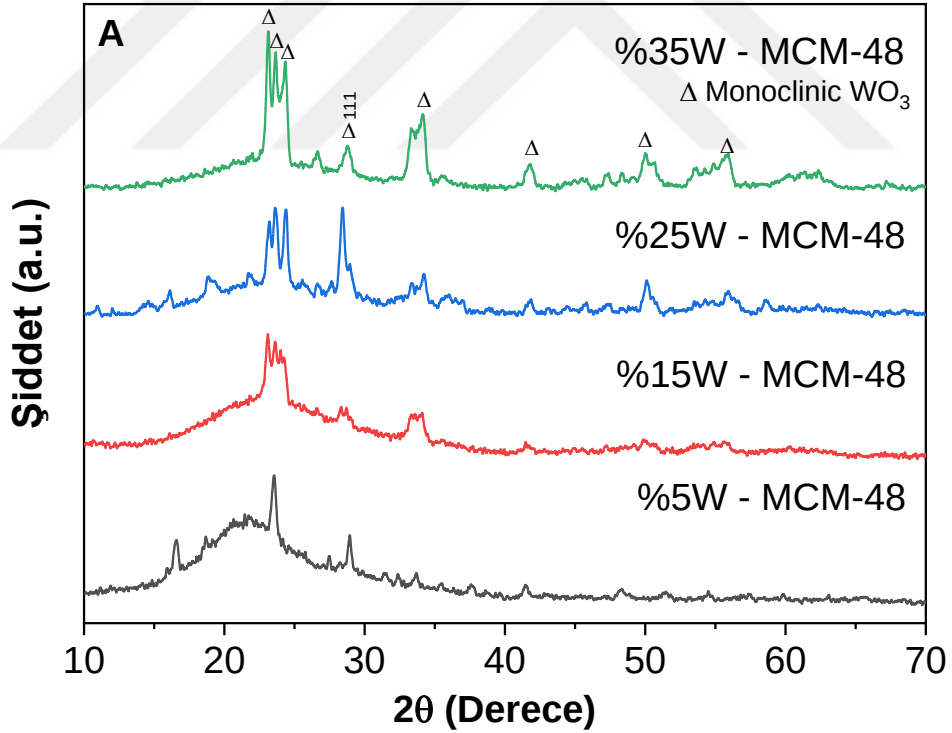
Şekil 4.2: devamı.

Şekil 4.2.B'deki XRD kırınımından anlaşılabacağı üzere, %15W-%5Zr-MCM-48 katalizörün ana pikleri $2\theta = 23,1^\circ, 23,5^\circ, 24,3^\circ$ ve $34,2^\circ$ olup literatürdeki monoklinik faz WO_3 (JCPDS no: 83-0950) ile uyum içinde olduğu görülmüştür [13]. Ayrıca %5 Zr katkısı ile XRD kırınımında ana pikleri $2\theta = 27,4^\circ, 30,1^\circ, 35,1^\circ$ ve $39,2^\circ$ olan tetragonal faz ZrO_2 (JCPDS no: 80-0965) yapısı da tespit edilmiştir. Tek %15W yüklenmiş örnekten farklı olarak, sol-jel aşamasında ZrO_2 'in ilavesi referans çalışma ile benzer şekilde monoklinik WO_3 kristal yapısında (020) düzleminde bir büyümeye neden olmuştur.

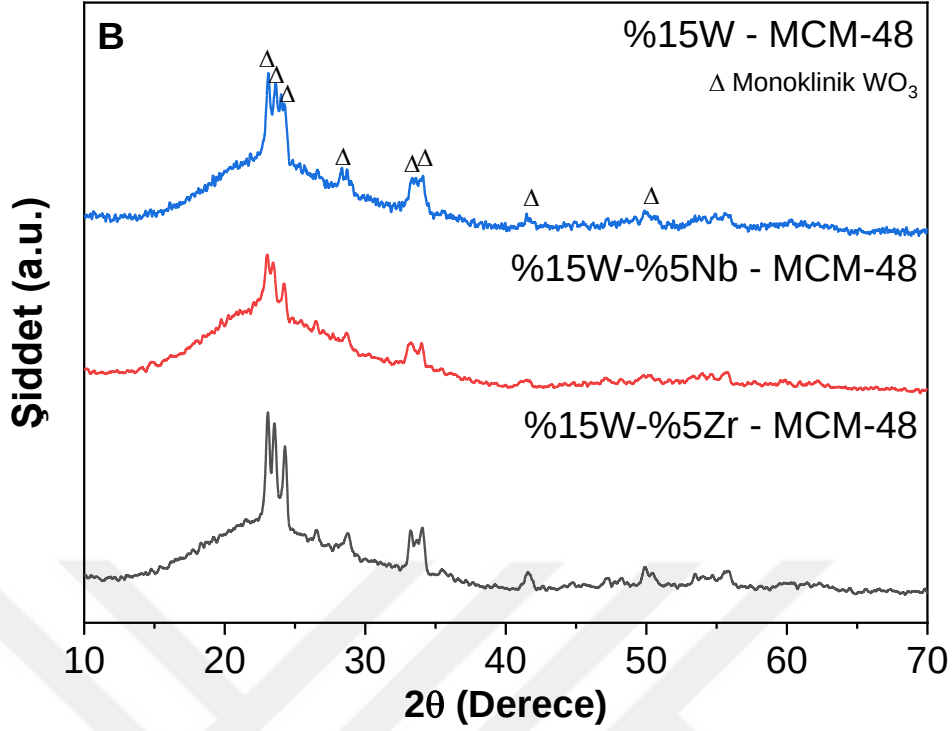
Şekil 4.2.B'deki XRD kırınımından anlaşılabacağı üzere, %15W-%5Nb katkılı MCM-48 katalizörünün ana pikleri $2\theta = 23,1^\circ, 23,5^\circ, 24,3^\circ$ ve $34,2^\circ$ olup literatürdeki monoklinik faz $\text{WO}_{2,90}$ (PDF no: 96-153-8318) ile uyum içinde olduğu görülmüştür [13]. Bu durumda, WO_x şebeke oksijenlerindeki eksiklik muhtemelen Nb_2O_5 'in etkileşimi ile $\text{WO}_{2,90}$ kristal yapısında dislokasyona sebep olmasından ötürü gerçekleşmiştir [160]. Bizim çalışmamızda referans makaleye göre farklı olarak MCM-48 sentez aşamasında yapıya WCl_6 katılmaması stokiometrik oranlarda monoklinik WO_3 yapısı yerine monoklinik $\text{WO}_{2,90}$ yapısı eldesine yol açmış olabilir. Jiang Feng ve ark. (2020) çalışmalarında sol-jel rotası ile NbCl_5 kullanarak W-Nb-KIT-6 katalizörü sentezlemişler ve XRD karakterizasyonda Nb_xO_y ait pikler görememişlerdir [161]. Benzer şekilde bizim çalışmamızda da niyobyum okzalit ($\text{C}_{10}\text{Nb}_2\text{O}_{20}$)

tuzu ilavesine rağmen tungsten okside göre yüzeyde çok iyi dağılım göstermesi XRD kırınımında Nb_xO_y 'e ait pik görülmemesine yol açmış olabilir.

HSG yöntemi ile sentezlenen katalizörlerde Şekil 4.3, %5W-MCM-48 hariç karakteristik ana pikleri $2\theta = 23,1^\circ, 23,5^\circ, 24,3^\circ$ ve $34,2^\circ$ olan ve literatürdeki monoklinik faz WO_3 (JCPDS no: 83-0950) yapısına karşılık gelen oksit yapıları görülmüştür [13]. Metal yüklemesi %15W ve üzerinde olduğu durumda yükleme oranı arttıkça kristal büyümelerinin olduğu aşıkardır. Ayrıca yükleme oranlarına bağlı olarak monoklinik faz WO_3 yapısının kristal kafes (latis) büyümelerinde de bir miktar farklılıklar gözlemlenmektedir. %25W – MCM-48 (HSG) örneğinin XRD analizinde bu doğrultuda (111) yansıması şiddetinde bir artış olması dikkat çekmektedir. %5W-MCM-48 örneği kristal boyutu açısından incelendiğinde de diğerlerinden oldukça düşüktür. Bu durum yüzeyde çok daha iyi dağılım gösterdiğini açıklayabilir, ayrıca temel kristal fazı diğer örneklerdeki monoklinik faz WO_3 'e göre farklılıklar göstermektedir.



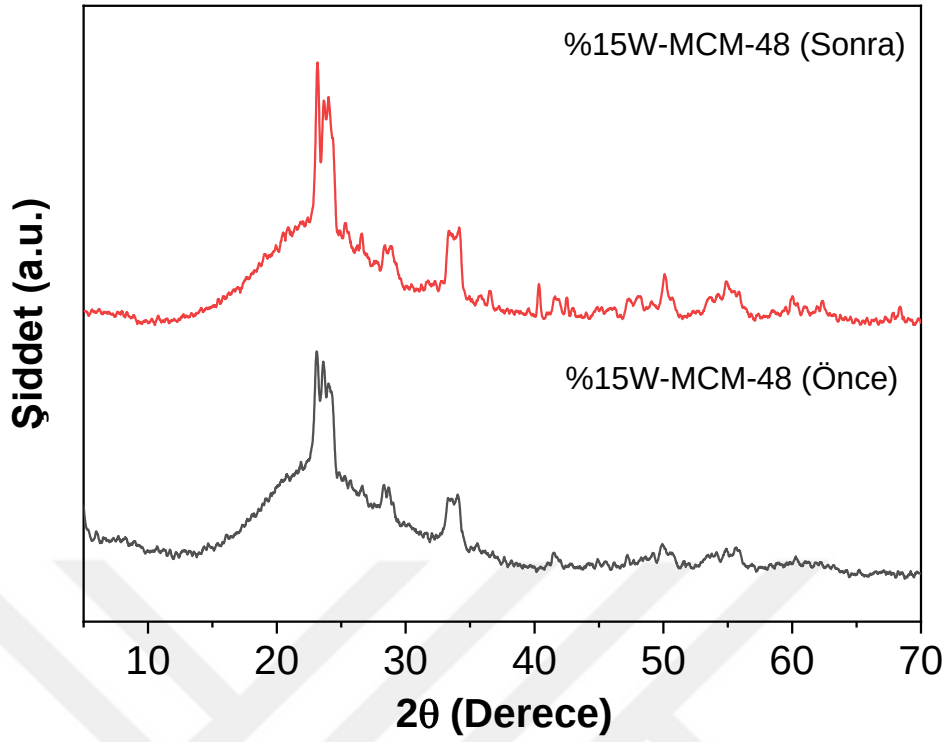
Şekil 4.3: HSG rotası ile sentezlenen katalizörlere ait XRD kırınımları.



Şekil 4.3: devamı.

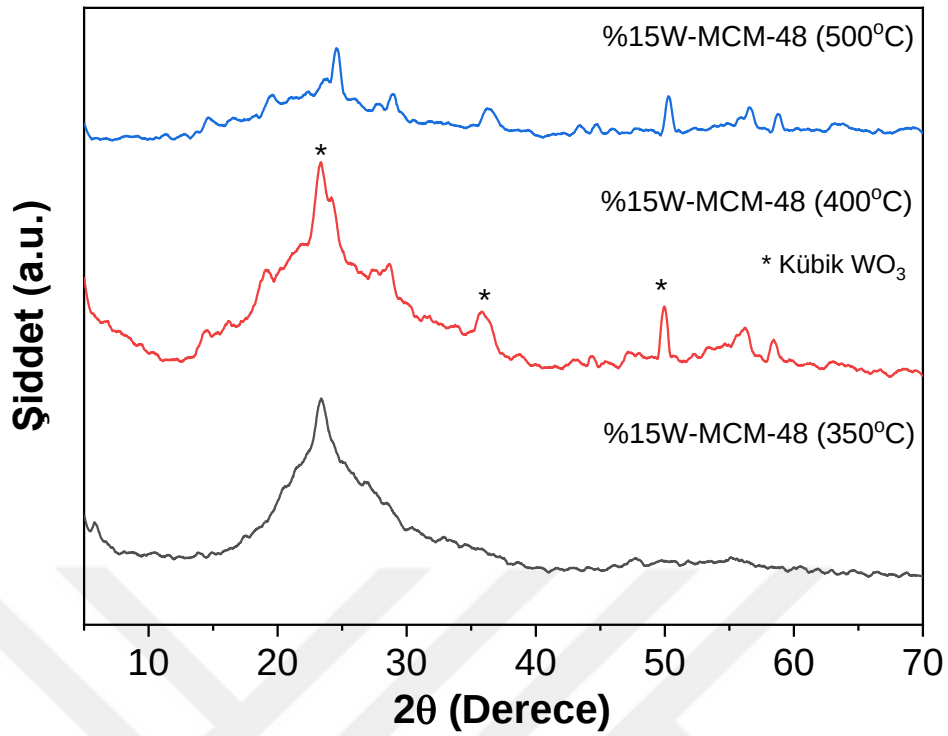
Şekil 4.3’de ayrıca W-Zr ve W-Nb ikili grupları ile sentezlenen MCM-48 katalizörlere ait kırınım da görülmektedir. Burada dikkat çekici durum yapıya Zr katıldığında kristal boyut bir miktar büyürken Nb tersi yönde kristal boyutları düşürmektedir. Tespit edilen kristal faz yalnızca monoklinik WO_3 (JCPDS no: 83-0950) ait olup ZrO_2 veya Nb_xO_y oksit formlarına ait herhangi kristal faz tespit edilememiştir. Burada oksalik asit impregnasyon metodunda metal tuzları ilk olarak birlikte çözündürme işlemine tabii tutulduğu için yapısal etkiler ile Zr-Si-O veya Nb-Si-O bağlarına ait kırınım da görülmemiştir. Ayrıca kristal boyutlar üzerine etkileri de katalizör yüzeyine tutunduklarını ve W dağılımına etki ettiğini kanıtlar niteliktedir.

Katalitik aktivitesi diğer gruplara göre daha iyi olan, %15W-MCM-48 (HSG) katalizörün reaksiyon öncesi ve sonrası XRD kırınım da Şekil 4.4’te görülmektedir. Bu sonuçlara göre reaksiyon sonrasında WO_3 kristal fazına ait kristal boyut 33.4 nm boyutundan 40.9 nm’ye çıkarak bir büyüme göstermiştir. Liu ve diğ. (2017), Ni ve Fe içerikli yapıların gaz fazında reaksiyon öncesinde ve sonrasında incelemişler, ve reaksiyon sonrası Ni/SiO₂-L kristallerinde büyüme tespit etmişlerdir [162]. Bu temelde sıcaklık etkisi ile metal partiküllerin sinterleşmeye meyilli olmasından kaynaklanıyor olabilir. Benzer etkiler %15W yüklemesinde MCM-48 üzerinde de açıkça görülmüş ve aktivitedeki düşüşün bu nedenle olduğu düşünülmüştür.



Şekil 4.4: HSG rotası ile sentezlenen %15W-MCM-48 katalizörünün reaksiyon öncesi ve sonrası XRD analizleri.

Bu çalışma kapsamında ayrıca mikrodalga sentez (MW) yöntemi ile çalışmalar da yapılmıştır. %5W ve %15W içerikli MCM-48 katalizörler özel bir mikrodalga yöntemi ile sentezlenmiş ve %15W-MCM-48 (MW) üzerinde kalsinasyon sıcaklığı kristal faz dönüşümleri incelenmiştir. Şekil 4.5’de farklı sıcaklıklarda kalsinasyon uygulanan MW örneklerin XRD kırınimleri görülmektedir.



Şekil 4.5: MW rotası ile farklı sıcaklıklarda sentezlenen %15W-MCM-48 katalizörlere ait XRD analizleri.

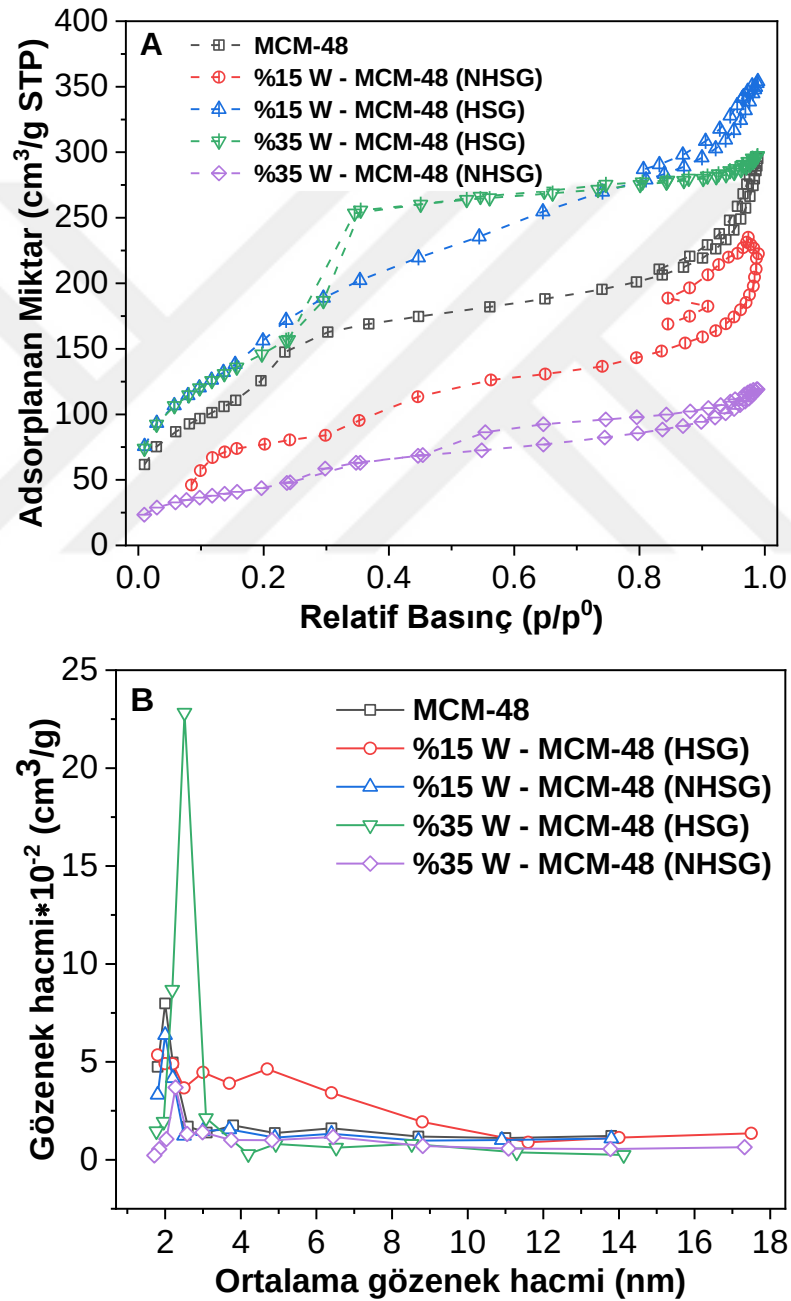
Bu sentez yöntemi ile elde edilen WO_3 miller indisleri monoklinik fazdan farklı olarak JCPDS kart numarası 41-0905 olan kübik WO_3 yapısına denk gelmektedir. Burada, HSG metodundan farklı olarak WCl_6 başlatıcıları ile su kullanılmayan bir sol-jel metodu kullanılması, hücre simetrisini monoklinikten kübik forma dönüştürdüğü düşünülebilir [163]. Kalsinasyon sıcaklığının artması kristal boyutlarını da 18.11 nm'den 45.77 nm büyüklüğe ulaştırmaktadır. Termal etki ile kristal yapıda herhangi faz geçişi gözlemlenmez iken, sıcaklık artışı ile daha kristalin bir kübik WO_3 yapısı oluştuğunu söylemek mümkündür.

4.1.1.2. MCM-48 Grubu Katalizörlerin BET Analizi Sonuçları

Saf ve %15-35 W destekli MCM-48 katalizörlerinin BET izotermi ve gözenek boyutu dağılımları sırasıyla Şekil 4.6.A ve B'de gösterilmiştir. Katalizörlerin adsorpsiyon izoterm eğrileri, numuneler üzerinde mikro gözenekler ve mezogözeneklerin varlığını gösteren Tip I + IV izotermelerini sergilemektedir [29]. MCM-48'in spesifik yüzey alanı, literatürde 660 m^2/g olarak bildirilen MCM-48 yüzey alanına yakın ve 528 m^2/g olarak bulunmuştur [25]. %15W-MCM-48 (HSG) katalizörü, $p/p^0 \sim 0.8$ 'de geniş bir histerez ve ortalama 3.0 nm'de bir d_p gösterdi. %15W – MCM-48 (HSG) ayrıca gözenek boyutu dağılımının yaklaşık 2-17 nm arasında olduğunu göstermiştir. %35W – MCM-48 (HSG), $p/p^0=0.4$ 'te keskin kılcal yoğunlaşma gösterdi ve 3,0 nm gözenek boyutu ve 0,43 cm^3/g yüksek gözenek hacmine sahip olması

mezogözeneklerin varlığını gösterir (Şekil 4.6.B). Hem %15W hem de %35W yüklü MCM-48 (NHSG), saf MCM-48 yüzey alanından sırasıyla 419 ve 179 m²/g ile daha düşük yüzey alanları gösterdi. Oysa, %15W – MCM-48'in (NHSG) ortalama gözenek boyutu ve hacmi, sırasıyla 2,57 nm ve 0,27 cm³/g ile MCM-48'e benzer kalmıştır (

Tablo 4.1). Öte yandan, %35W – MCM-48 (NHSG)'nin gözenek hacmi 0.15 cm³/g'a düşerken, ortalama gözenek boyutu 3.22 nm'ye yükseldi.



Şekil 4.6: Katalizörlerin izoterm eğrileri (A) ve ortalama gözenek boyutu dağılımları (B).

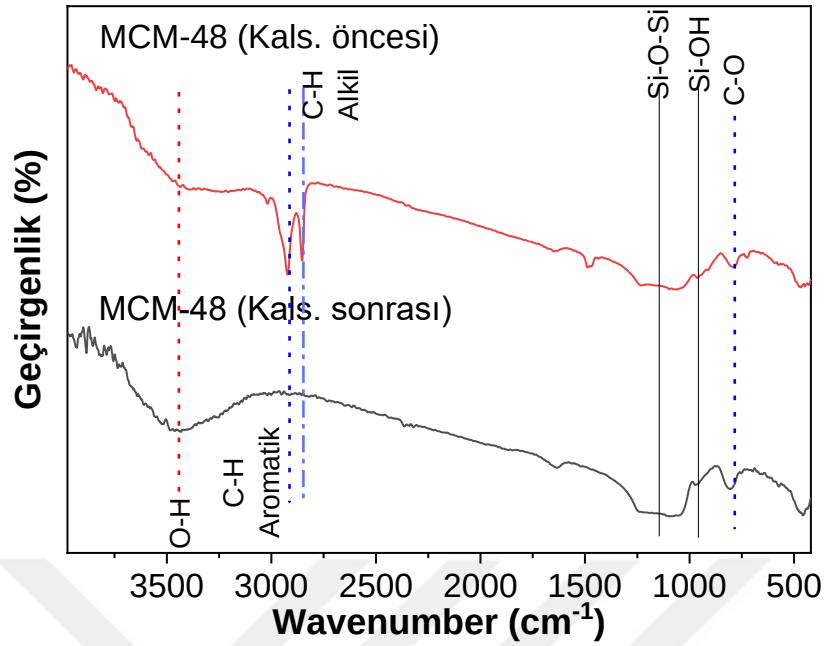
Tablo 4.1: Katalizörlere ait BET sonuçları.

Katalizör	BET Yüzey Alanı (m ² /g)	Gözenek hacmi (cm ³ /g)	Ort. Gözenek Boyutu (nm)
MCM-48	528	0,34	2,56
%15W / MCM-48 (HSG)	621	0,46	2,95
%15W / MCM-48 (NHSG)	419	0,27	2,57
%35W / MCM-48 (HSG)	584	0,43	2,95
%35W / MCM-48 (NHSG)	179	0,15	3,22

%15W-MCM-48 (HSG) katalizörü 621 m²/g daha geniş bir spesifik yüzey alanına sahipken, %15W - MCM-48 (NHSG) yüzey alanı 419 m²/g'ye düşmüştür. HSG yönteminde katalizörlerin yüzey alanı ve gözenek hacmi, oksalik asidin gözenek oluşturuıcı özellikleri sayesinde MCM-48 yüzeyinde ilave gözenekler oluşması sonucu artmıştır.

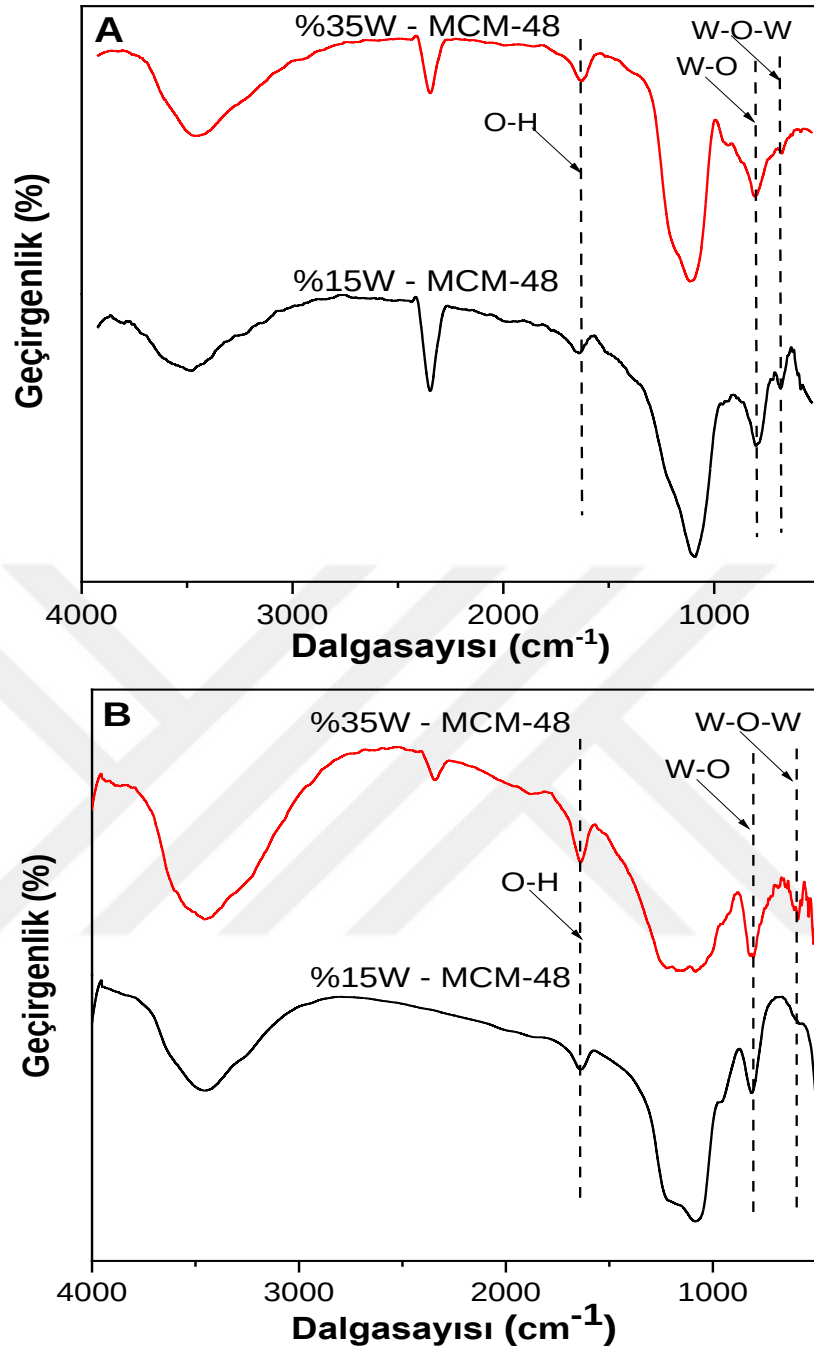
4.1.1.3. MCM-48 Grubu FTIR ve piridin-FTIR Adsorpsiyon Spektroskopisi Analiz Sonuçları

Kalsinasyon öncesi ve sonrası MCM-48 numunelerinin FTIR spektrumları Şekil 4.7'de gösterilmiştir. 3000 cm⁻¹ ve 1483 cm⁻¹'deki C-H bağları, kalsine edilmemiş numune spektrumundaki sürfaktan (CTAB) varlığına işaret eder [164]. Numunelerde 1229 cm⁻¹ ve 1067 cm⁻¹ civarında gözlemlenen spektrumlar, MCM-48'in Si—O titreşimlerine karşılık gelir.



Şekil 4.7: Kalsinasyon öncesi ve sonrası saf MCM-48'e ait FTIR spektrumları.

NHSG ve HSG yolları ile sentezlenen katalizörlerin FTIR spektrumları sırasıyla Şekil 4.8.A ve B'de gösterilmiştir. Tüm örneklerde O—H bağ spektrumu 1630 cm^{-1} civarında gözlenmektedir. W—O—W gerilme ve W—O bükülme bantları da sırasıyla tüm numunelerde 815 ve 603 cm^{-1} 'de tespit edildi [27]. Şekil 4.8.A'dan, %15W – MCM-48 (NHSG) örneğindeki W—O—W gerilme bandının yoğunluğu, %35W – MCM-48 (NHSG) örneğinden daha yüksektir. HSG rotasında tungsten yüklemesi %15'ten %35'e yükseldikçe, hem W-O-W gerilme hem de W-O bükülme bantları yoğunluklarında bir artış vardır (bkz. Şekil 4.8.B). FTIR spektroskopisinden, %15-35 W yüklü numunelerde tungsten türlerinin varlığı her iki sentez yönteminde de açıkça gözlemlenebilir.



Şekil 4.8: NHSG (A) ve HSG (B) rotasıyla sentezlenen %15W-MCM-48 örneklerine ait FTIR spektrumları.

Piridin adsorpsiyonu ile FTIR analizi Brønsted ve Lewis asit sitelerinin ayrı şekilde karakterize edilmesini sağlar, dağınık yansıma kızılötesi fourier dönüşüm spektroskopisi (DRIFT) 1545 ve 1455 cm^{-1} gözükten absorpsiyon bantları sırasıyla adsorbe piridin iyonları ve Lewis asit sitelerine koordine piridinlere denk gelir [165], [166]. Lambert-Beer yasasının integrasyonuna göre:

$$A_I = C_S \epsilon_I$$

Eşitlik 4-1

integre absorbands değerlerinden A_I/cm^{-1} , yüzey asit sitelerin konsantrasyonu $C_S/\mu mol. cm^{-2}$ belirlenmesi oldukça doğru ve güvenilir bir yöntemdir, ancak burada sırasıyla Brønsted ve Lewis sitelere bağlı piridin için $\epsilon_{I,B}$ ve $\epsilon_{I,L}$ molar absorpsiyon katsayılarının güvenilir gerçek değerleri gereklidir (Eşitlik 4-1). Bu katsayıların belirlenmesi üzerine muhtemelen bir çok araştırmacının farklı deneysel koşullarına uygun olduğu düşünülen bir çok araştırma literatürde mevcuttur [167]–[169].

Lambert-Beer eşitliğine göre, integre molar absorpsiyon katsayıları asidik katılara adsorbe olan piridin miktarının artması, sırasıyla 1545 ve 1455 cm^{-1} absorpsiyon bant piklerini oluşturan $A_{I,B}$ ve $A_{I,L}$ alanlarından belirlenir. Bu türden analizler katalizör araştırmalarının çoğunda gerçekleştirilir, ve katalizörün yüzey sitelerinin doygunluk değerine kadar adsorbe olan piridin miktarından Brønsted ve Lewis asit site konsantrasyonlarına göre gösterdiği farklılıklar üzerinden karakteristik özellikleri belirlenir.

Katı asit katalizörlerin hepsi belli derecede yüzeylerinde hem Brønsted hem de Lewis asit siteleri bulundurlar. Bu nedenle, piridin molekülünün ilavesinden sonra birim katalizör yüzeyine S/cm^2 , adsorplanan toplam piridin miktarı $n/\mu mol$, sırasıyla Brønsted ve Lewis asit sitelerin $C_{S,X}$ ($X=B$ veya L denk gelen) yüzey konsantrasyonlarının toplamına eşittir. Bu durum Eşitlik 4-2’de olduğu gibi ifade edilir:

$$\frac{n}{S} = C_{S,B} + C_{S,L} = \frac{A_{I,B}}{\epsilon_{I,B}} + \frac{A_{I,L}}{\epsilon_{I,L}} \quad \text{Eşitlik 4-2}$$

Eşitlik 4.2’nin n ’e göre diferansiyeli alınırsa:

$$\frac{1}{S} = \frac{dA_{I,B}/dn}{\epsilon_{I,B}} + \frac{dA_{I,L}/dn}{\epsilon_{I,L}} \quad \text{Eşitlik 4-3}$$

Eğer Eşitlik 4-3’te $S=1 cm^2$ olursa, bu durumda neticesinde elde edilen denklem

$$\frac{dA_{I,L}}{dn} = \epsilon_{I,L} + \left(\frac{\epsilon_{I,L}}{\epsilon_{I,B}} \frac{dA_{I,B}}{dn} \right) \quad \text{Eşitlik 4-4}$$

$(dA_{I,L})/dn$ ve $(dA_{I,B})/dn$ sırasıyla Lewis ve Brønsted siteleri ile alakalı relatif integre absorbands eğimlerini ifade eder, ve n değeri arttıkça Eşitlik 4-4’ten farklı katalizör özellikleri belirlenebilir.

Adsorplanmış piridin-FTIR spektroskopisi, Brønsted ve Lewis asit bölgeleri arasındaki karakteristik farklılıkları ayırmaya izin verir. Sırasıyla Brønsted (PyH^+ , B) ve Lewis (L-Py, L) asit bölgelerine karşılık gelen absorpsiyon bantları IR spektrumunda (DRIFT) 1545 ve 1455

cm^{-1} 'de görünen karakteristik pikler ile ifade edilir [170]. Brønsted tipi asitlik, gliserinün dehidrasyonu ile akrolein üretiminde kullanılan W içeren katalizörlerdeki ürün verimi ile doğrudan ilişkili olabilir [13], [171].

Tablo 4.2. Piridin-FTIR absorpsiyon spektroskopisinden NHS ve NHSG rotası ile sentezlenen MCM-48 katalizörlere ait asidik karakteristikler.

Örnek	PyH ⁺ şiddet		Brønsted konsantrasyon($\mu\text{mol/g}$)		Lewis konsantrasyon ($\mu\text{mol/g}$)	
	NHSG	HSG	NHSG	HSG	NHSG	HSG
%5W – MCM-48	0.23	0.26	50	57	98	40
%15W – MCM-48	0.53	0.82	114	178	95	99
%25W – MCM-48	0.66	0.58	143	127	116	73
%35W – MCM-48	0.44	0.45	97	97	108	65
%15W-%5Zr – MCM-48	1.18	0.19	256	35	138	111
%15W-%5Nb – MCM-48	0.21	0.51	46	110	112	286

Tablo 4.2’de NHSG ve HSG metoduyla sentezlenen MCM-48 katalizörlerin, 120°C kurutma işlemi sonrası FTIR-piridin adsorpsiyon spektrumları görülmektedir. Bütün katalizör örnekleri yaklaşık 1450 cm^{-1} spektrumunda Lewis asitliği ve yaklaşık 1540 cm^{-1} spektrumunda da Brønsted asit sitelere denk gelen, katalizör bileşimine bağlı olarak düşük şiddetli pikler göstermektedirler. Örneklerin asitlik kıyaslaması Brønsted asit sitelerin toplam asit sitelere oranı, B/(B+L) üzerinden yapılmaktadır. Burada NHSG rotasında en yüksek B/(B+L) oranı %15W-%5Zr ikilisinde elde edilirken, Lewis asit site konsantrasyonu en yüksek tek %5Zr içeren numunede tespit edilmiştir.

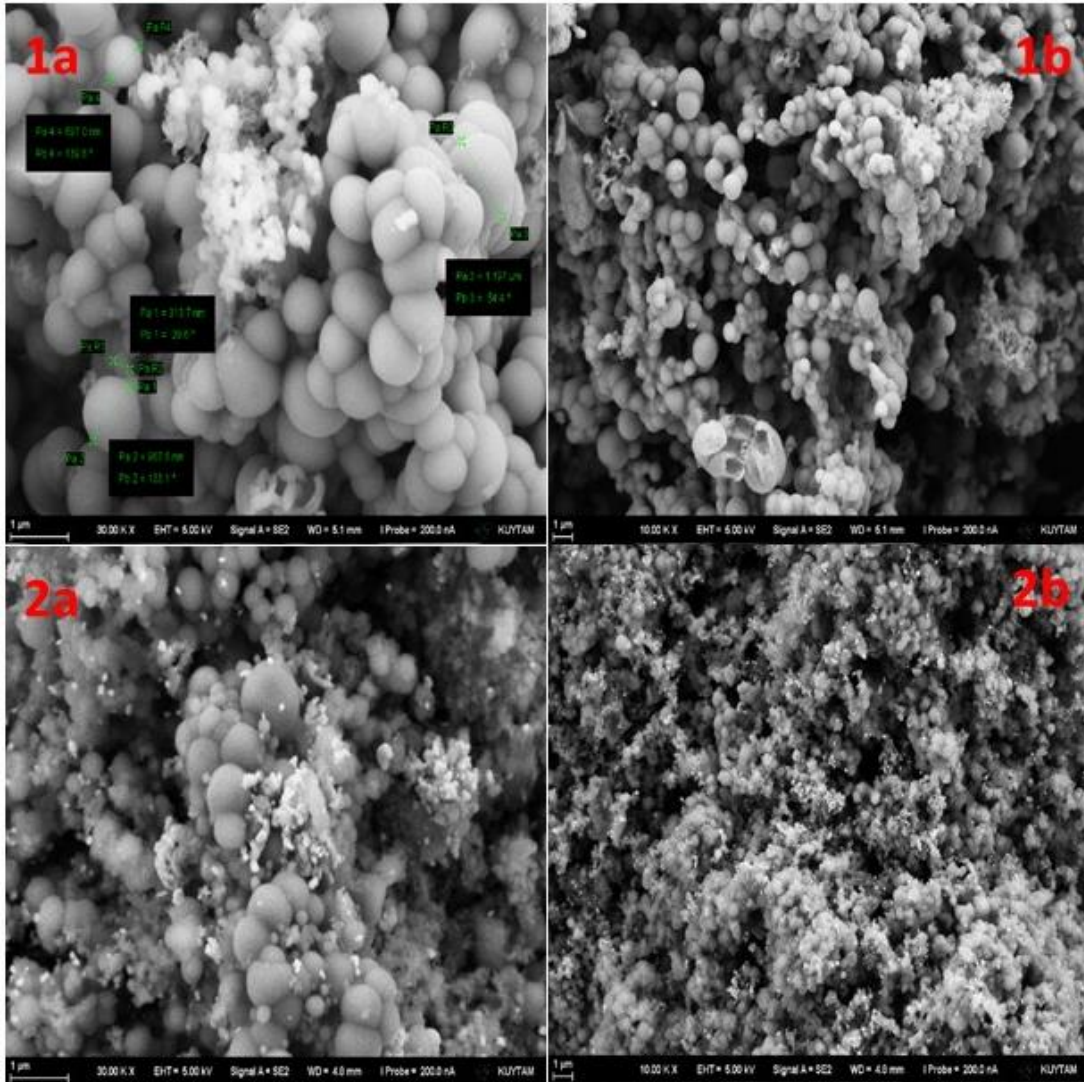
NHSG rotasında W yükleme oranı %5W'den %25W'a yükseldiğinde, B/(B+L) oranı 0,34'ten 0,55'e yükselirken, %35W – MCM-48 (NHSG) katalizörü ise B/(B+L) oranında 0,47'ye bir düşüş gösterdi. NHSG rotası için, en yüksek Brønsted sahası konsantrasyonu %15W-%5Zr – MCM-48 katalizöründe 256 $\mu\text{mol/g}$ olarak ve ayrıca en yüksek B/(B+L) 0,65 olarak gözlemlendi (bkz. Tablo 4.2). NHSG rotası ile sentezlenen %15 ve %25W yüklü MCM-48 numuneleri 0,55 ile aynı B/(B+L) oranına sahip olmasına rağmen, %25W yüklü MCM-48 örneğinde Brønsted site konsantrasyonu daha yüksekti (143 $\mu\text{mol/g}$).

FTIR-piridin adsorpsiyon çalışmalarından elde edilen B/(B+L) oranları ve asit bölgesi konsantrasyonları da HSG rotası için sırasıyla Tablo 4.2 ve Tablo 4.5’te listelenmiştir. B/(B+L) oranı 0,59'dan 0,64'e, W yükleme oranı %5W'den %25W'ye yükselirken, B/(B+L) oranı %35W – MCM-48 (HSG) katalizörü 0,60'a düştü. %15W – MCM-48 numunesinin maksimum Brønsted bölgesi konsantrasyonu 178 $\mu\text{mol/g}$ idi (Tablo 4.2). %15W-%5Zr ve %15W-%5Nb yüklü numuneler, Lewis asit bölgesinin konsantrasyonlarında sırasıyla 111 ve 286 $\mu\text{mol/g}$

olarak bir artış gösterdi. Hem NHSG hem de HSG yolları için Brønsted bölgesi konsantrasyonu ile katalitik aktivite arasında orantılı bir ilişki gözlemlendi (bkz. Tablo 4.4 ve Tablo 4.5).

4.1.1.4. MCM-48 Grubu Katalizörlere ait SEM Sonuçları

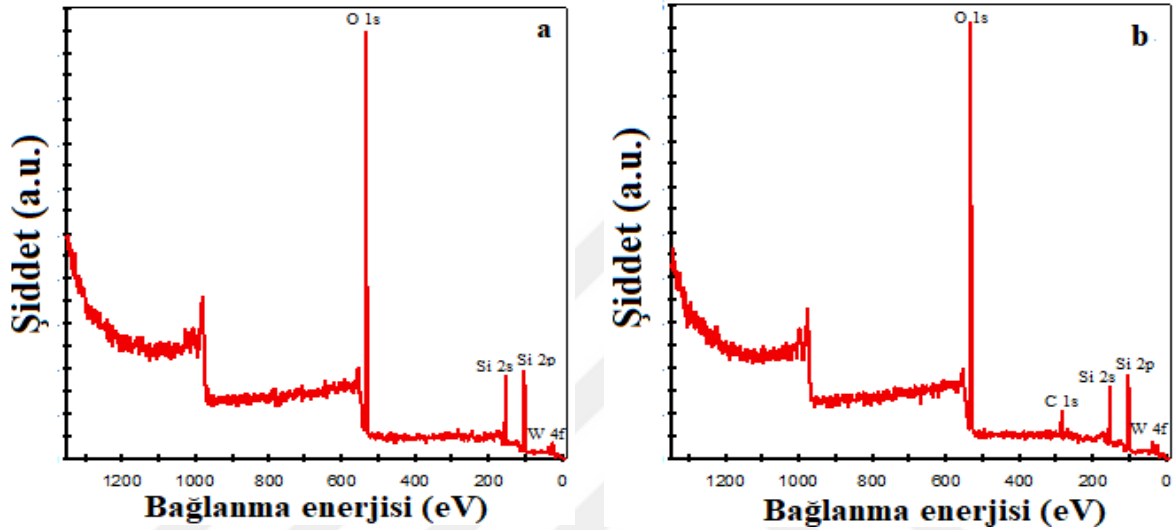
Şekil 4.9, %15W – MCM-48 (HSG) ve %15W – MCM-48 (NHSG) katalizörünün SEM resimlerini göstermektedir. %15W – MCM-48 numuneleri küresel morfolojilere sahiptir ve ortalama partikül boyutu NHSG'de 500 nm, HSG rotasında ~340 nm'dir. NHSG rotasında WO_3 'ün yüzey dağılımı çok homojen değildir. Oysa, HSG rotasında tungstenin MCM-48 üzerindeki dağılımı, daha küçük WO_3 partikül boyutu ile daha homojendir. Ek olarak, HSG rotasında oksalik asidin varlığı, tungsten oksitlerin yüzey dağılımını arttırmanın yanı sıra ekstra yüzey alanı sağlar (Tablo 4.1'den 621 m²/g).



Şekil 4.9: SEM resimleri: 1.a-b) %15W – MCM-48 (HSG) ve 2.a) %15W – MCM-48 (NHSG) sağ tarafta.

4.1.1.5. MCM-48 Grubu Katalizörlerin XPS Analiz Sonuçları

Sentezlenen katalizörlerinin yüzey türlerinin kimyasal özellikleri XPS ile açıklanmıştır (Şekil 4.10, Şekil 4.11 ve Şekil 4.12). Analizde tespit edilen elementlerin kendine ait bağlanma enerjisi, elementin atomik haline, elektronlar tarafından önceden işgal edilen orbitaline ve bu orbitalin yerel kimyasal ortamına bağlıdır. Ayrıca katalitik aktiviteyi sağlayan W türlerinin oksidasyon durumlarının detaylı tespit edilmesi de amaçlanmıştır.

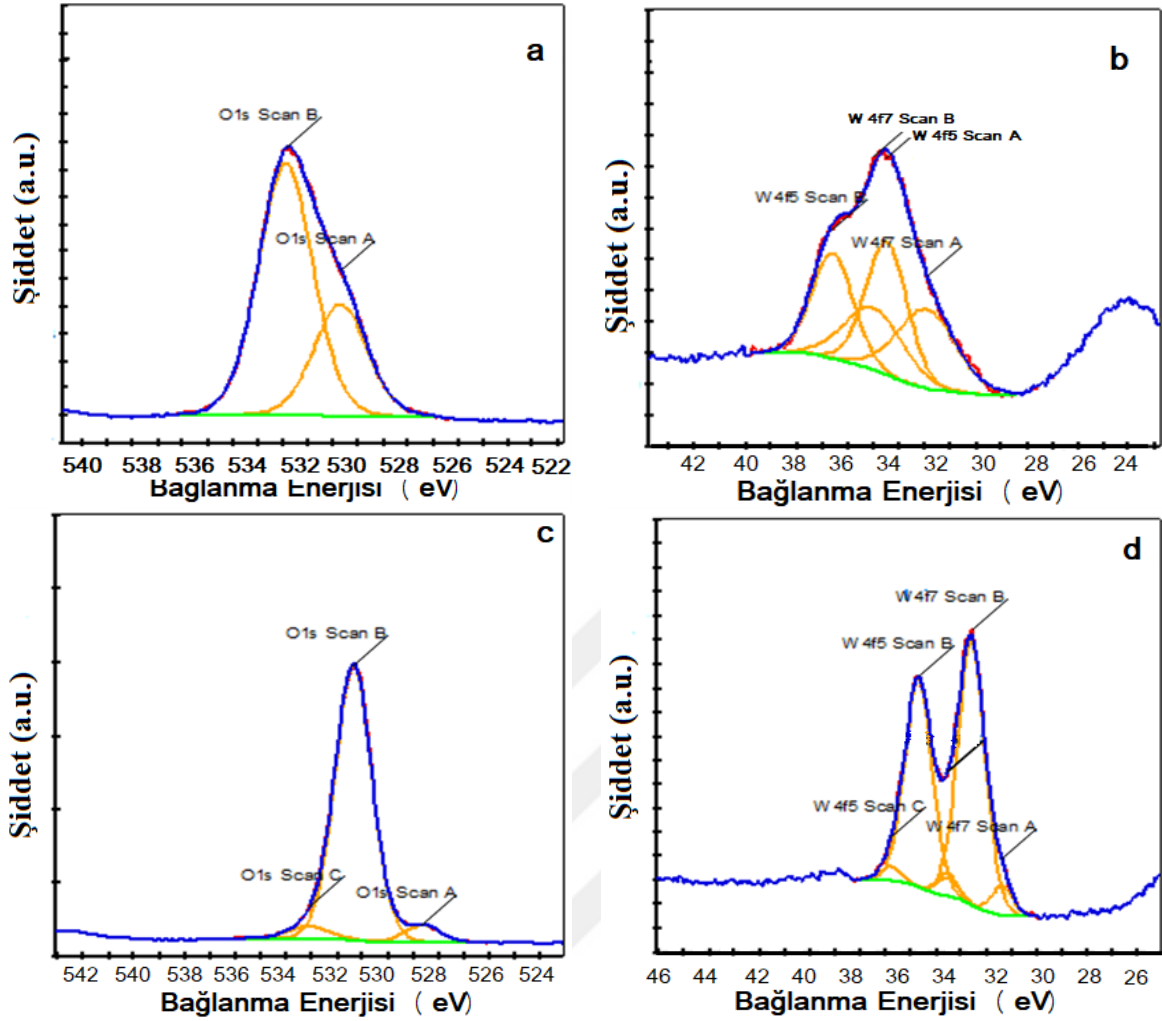


Şekil 4.10: %15W/MCM-48 (HSG) katalizörüne ait reaksiyon öncesi (a) ve sonrası (b) XPS genel yüzey tarama profilleri.

XPS sonuçlarının yorumlanmasında referans olarak kabul edilen harici C 1s hidrokarbon piki bütün örneklerde 284.6 eV olarak uyarlanmıştır [172]. Şekil 4.10'da %15W-MCM-48 (NHSG) genel yüzey tarama profilinde, 520 eV O 1s pikleri, 120 ev MCM-48'e ait olan Si 2s ve 160 eV'ta Si 2p pikleri ve 50 eV W 4f'e ait pikler görülmektedir [173], [174].

Tablo 4.3: HSG ve NHSG rotasında sentezlenen %15W-MCM-48 örneklerinin reaksiyon öncesi ve sonrası XPS analiz raporu.

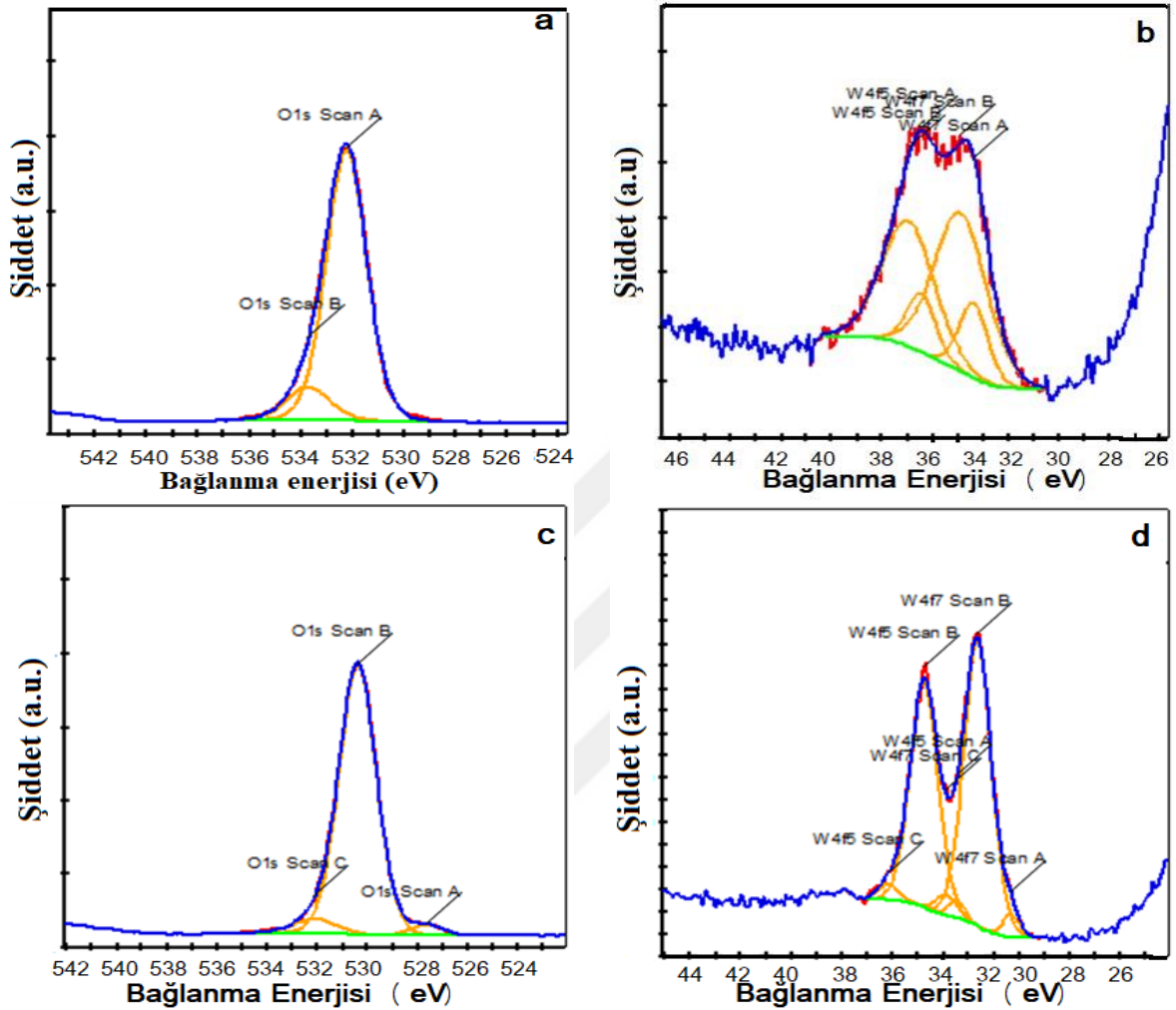
Katalizör	W 4f (%)			O 1s (%)		Bağlanma Enerjisi (eV)	
	W ⁶⁺	W ⁵⁺	W ⁴⁺	Şebeke O ₂ (WO ₃)	İndirgenmiş (O ²⁻)WO ₃	W 4f	O 1s
%15W-MCM48 (HSG-önce)	20.6	79.4	0	88.9	11.1	34.88	532.21
%15W-MCM48 (HSG-sonra)	4.2	90.9	4.9	3.2	91.6*	32.61	527.62
%15W-MCM48 (NHSG-önce)	45.5	54.5	0	30.5	69.5	34.47	529.68
%15W-MCM48 (NHSG-sonra)	7.2	88.3	4.5	5.1	90.3*	33.57	528.61



Şekil 4.11: %15W-MCM-48 (NHSG) reaksiyon öncesi ve sonrası XPS spektrumları; sırasıyla, a,c-) O 1s bağlanma enerjisi ve b,d-) W 4f bağlanma enerjisi spektrumu.

Tablo 4.3'den, W 4f çekirdek seviyesinin BE'si %15W – MCM-48 (NHSG) örneğinde ~ 0.9 eV (34.47 eV'den 33.57 eV'ye) düşmüştür. Benzer şekilde, reaksiyon öncesi ve sonrası %15W – MCM-48 (HSG) numunelerinin W 4f çekirdek seviyesinin BE'si de $\sim 2,3$ eV (34,88'den 32,61 eV'ye) düşmüştür. Reaksiyon öncesi HSG ve NHSG rotası için MCM-48 yüzeyindeki W^{6+} yüzdeleri %20,6 ve %45,5 idi, ancak reaksiyon sonrası sırasıyla %4,2 ve %7.2'ye gerilemiştir (Tablo 4.3). Reaksiyon öncesi ve sonrası %15W – MCM-48 numunelerinin indirgenmiş W^{6+} çekirdek seviyeleri karşılaştırıldığında, HSG rotasında W^{6+} türlerinin $\sim 4\%$ 'e, NHSG rotasında ise W^{6+} türlerinin $\sim 7\%$ 'ye bir düşüş vardır. Nadji ve diğ. (2018) yaptıkları bir çalışmada, yüzey W^{6+} türlerinin W^{5+} çekirdek seviyesine indirgenmesi, katalitik aktivitede kademeli bir azalmaya neden olabileceğini savunmuşlardır [13]. %15W – MCM-48 (HSG) içindeki W 4f çekirdek seviyesinin BE'sinin NHSG rotasına göre W^{5+} 'a düşmeye daha yatkın olduğu düşünülebilir, bu

nedenle, reaksiyon atmosferi altında HSG rotasında katalitik aktivitede daha belirgin bir düşüş mümkündür [175].



Şekil 4.12: %15W-MCM-48 (HSG) reaksiyon öncesi ve sonrası XPS spektrumları; sırasıyla, a,c) O 1s bağlanma enerjisi ve b,d) W 4f bağlanma enerjisi spektrumu.

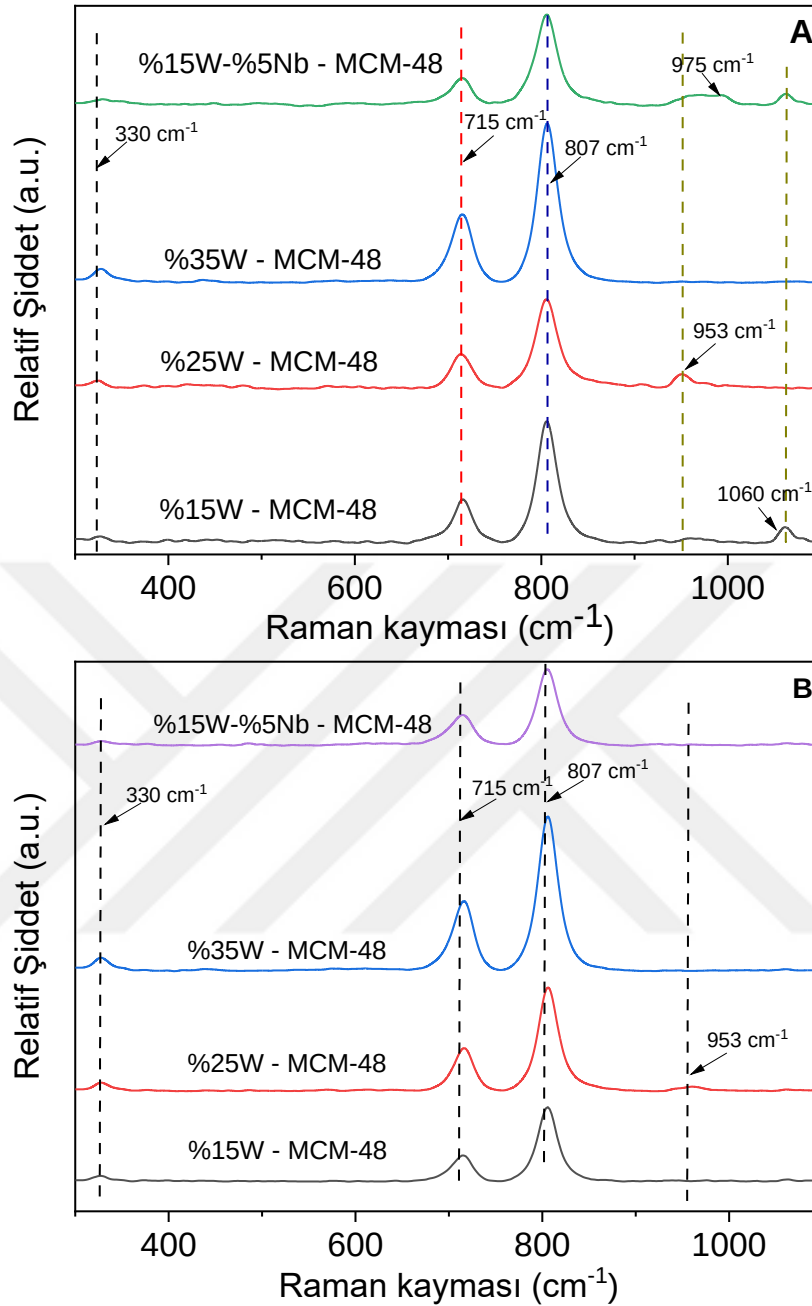
O 1s çekirdek seviyelerinin 529,68, 532,16 ve 534,34 eV değerlerindeki BE'leri sırasıyla WO₃'teki kafes oksijene, WO₃'teki kimyasal olarak adsorbe edilen oksijene (O²⁻) ve hidroksitle (OH-) ilişkili oksijene karşılık gelir [176]. Reaksiyon sonrası %15W – MCM-48 (NHSG) örneğinin O 1s çekirdek seviyesi spektrumu 529.68'den 528.61 eV'a bir kayma gösterir. Benzer şekilde, reaksiyondan sonra %15W – MCM-48 (HSG) örneğinde de 532.21'den 527.62 eV'ye net bir kayma vardır. Reaksiyon ortamındaki su içeriği (yaklaşık %90), HSG rotasında NHSG rotasına göre O 1s türlerinde ~4,59 eV'luk daha yüksek bir enerji kaymasına neden olmuştur. Tablo 4.3'ten HSG ve NHSG rotalarıyla sentezlenen örneklerde şebeke oksijeninde O 1s çekirdek seviye spektrumlarının yüzdeleri sırasıyla %88,9 ve %30.5 olarak hesaplanmış ve reaksiyon sonrası sırasıyla %3.2 ve %5.1'e düşmüştür. Hem NHSG hem de HSG rotaları ile

sentezlenen %15 W – MCM-48 örneklerinde reaksiyon sonrasında bağlanma enerjilerinin (BE) kayması esas olarak indirgeyici reaksiyon atmosferine bağlandı. Ayrıca, XPS sonuçlarında tespit edilen W 4f spektrumlarına bakıldığında MCM-48 üzerinde monoklinik WO₃ oluşumunun tespit edildiği XRD analizi ve katalizörlerde tungsten varlığını açıkça gösteren Raman spektrumları ile de kanıtlandığı sonucuna varılmıştır.

4.1.1.6. MCM-48 Grubu Katalizörlere ait RAMAN Sonuçları

Şekil 4.13, hem HSG hem de NHSG yöntemleriyle sentezlenen katalizörlerin Raman spektrumlarını göstermektedir. Sırasıyla W—O—W gerilme ve W—O—W bükülme modlarına atfedilen ~807 ve ~715 cm⁻¹ bantlarında iki farklı Raman kayması grubu vardır [120]. %15W – MCM-48 ve %15W-%5Nb – MCM-48'de (NHSG) örneklerinde görülen 1060 cm⁻¹ merkezli bant SiO₄ tetrahedralinin Si – O gerilme titreşimlerine bağlanabilir. %15W-5%Nb – MCM-48 (NHSG) örneği ~975 cm⁻¹ üzerinde Si—OH titreşimi ile ilişkili zayıf bir Raman bandı gösterdi. %25W – MCM-48 ve %15W-%5Nb – MCM-48 (NHSG) örneklerindeki ~953 cm⁻¹'deki düşük yoğunluklu bant hidratlı [W₁₂O₃₉]⁻⁶ kümelerine ait W—O—Si bağı olarak tanımlanabilir [177].

HSG rotası ile sentezlenen tüm örneklerde de benzer şekilde 807 ve 715 cm⁻¹ Raman bantları mevcuttur (Şekil 4.13.B). %25W – MCM-48 (HSG) örneğinde aynı şekilde hidratlı [W₁₂O₃₉]⁻⁶ kümeleri ~953 cm⁻¹'de tespit edilmiştir. HSG rotasında da MCM-48 desteklerde iyi bir şekilde WO₃ dağılımının bir ölçüsü olarak 715 ve 807 cm⁻¹'de tespit edilen Raman bantlarının düşük şiddetleri dikkate alınmaktadır [177]. Bu nedenle, %15W – MCM-48'de (HSG) yüzeyde daha iyi bir dağılım gösterdiği düşünülebilir. Her iki yöntemle sentezlenen katalizörlerin Raman spektrumlarında ~330 cm⁻¹'deki görülen bant yüzey WO₄/WO₅ türlerinin bükülme moduna işaret eder. Hem HSG hem de NHSG rotasında sentez yöntemine veya % metal yüklemesine bağlı olarak 715 ve 807 cm⁻¹'deki bantlara karşılık gelen W—O—W titreşimlerinde net Raman kaymaları gözlemlenmemiştir. HSG rotasıyla sentezlenen örneklerde 715 ve 807 cm⁻¹'de elde edilen Raman spektrumları daha düşük şiddetli olduğundan, MCM-48 üzerinde tungsten oksitlerin NHSG'ye göre daha yüksek dağılımın gösterdiği savunulabilir.

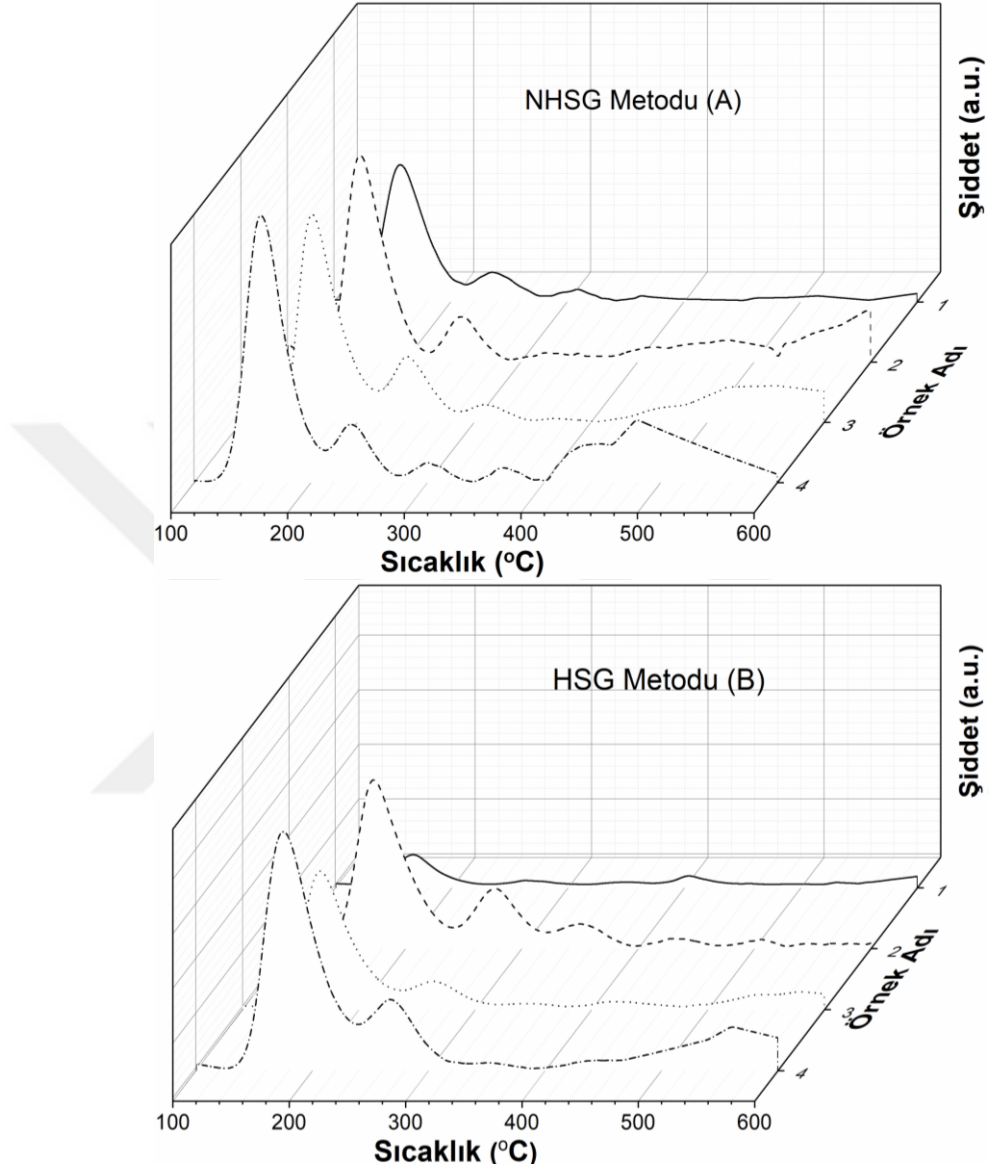


Şekil 4.13: Sentezlenen katalizörlere ait Raman spektrumları: NHSG (A) ve HSG (B).

4.1.1.7. MCM-48 Grubu Katalizörlere ait NH_3 -TPD Sonuçları

NH_3 -TPD sonuçları katalizörlerin toplam yüzey asit site konsantrasyonlarını belirlemek için kullanılmıştır (Tablo 4.4 ve Tablo 4.5). Amonyak desorpsiyon eğrilerinde gözlemlenen üç farklı desorpsiyon bölgesi: (i) zayıf asit siteleri 140-250 °C aralığında, (ii) orta kuvvetli asit siteleri 250-450 °C aralığında ve (iii) kuvvetli asit bölgeleri $T > 450$ °C'dir. Farklı metal yüklemelerine sahip MCM-48 katalizörlerin NH_3 -TPD eğrileri Şekil 4.14'de görülmektedir. Sentez rotasından bağımsız şekilde bütün örnekler fiziksel adsorplanmış ve zayıf asit sitelere

bağlı amonyak desorpsiyonunda yüksek şiddetli pik vermiştir. Ayrıca daha geniş pikler de 250–600 °C aralığında benzer şekilde tüm örnekler göstermiştir.



[Şekil 4.14: NH₃-TPD eğrileri: NHSG metot (A) ve HSG metot (B); 1. %5W-MCM-48, 2. %15W-MCM-48, 3. %25W-MCM-48, 4. %35W-MCM-48]

Farklı metal yüklemelerine sahip MCM-48 katalizörlerinin NH₃-TPD sonuçları hem NHSG hem de HSG yöntemleri için sırasıyla Tablo 4.4 ve Tablo 4.5'te sunulmaktadır (Şekil 4.14.A ve B). NHSG yönteminde, tungsten yüklemesi %5'den %35'e yükseldiğinde, toplam asitlik konsantrasyonu da orantılı olarak 237'den 537 $\mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}$ 'e yükselmiştir. NHSG rotası ile

sentezlenen %15W-%5Zr ve %15W-%5Nb yüklü MCM-48 katalizörlerinin toplam asitlik değerleri sırasıyla 450 ve 425 $\mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Benzer şekilde, HSG yönteminde de %5W – MCM-48 ve %35W – MCM-48 numunelerinde toplam asitlik değerleri sırasıyla 123 ve 823 $\mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}$ olarak hesaplandı. %15W – MCM-48 (HSG) katalizörü ile kıyaslandığında, %15W-5%Nb – MCM-48 (HSG) katalizörü toplam asitliğinde önemli bir değişiklik yoktur (596 $\mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}$), ancak orta asit konsantrasyonu karşılaştırıldığında 104'ten 195 $\mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}$ 'e yükselmiştir. (Tablo 4.5). Öte yandan, %15W-5%Zr – MCM-48'de toplam asitlik önemli ölçüde artarak 833.7 $\mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}$ 'e yükseldi. Zayıf kuvvetli asit bölgeleri, hem NHSG hem de HSG rotasında katalitik aktivite ile ilişkili herhangi bir eğilime sahip değildir (Tablo 4.4 ve Tablo 4.5). %15W – MCM-48 (HSG) ve %15W-5%Zr – MCM-48 (NHSG) için hesaplanan orta kuvvette asit bölgelerinin konsantrasyonları, sırasıyla 104 ve 147 $\mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}$ şeklindedir. HSG rotası ile sentezlenen örneklerde toplam yüzey asitliği konsantrasyonları genellikle NHSG ile sentezlenenlere göre daha yüksektir.

4.1.2. MCM-48 Grubu Katalizörlerin Optimizasyon Deneyleri

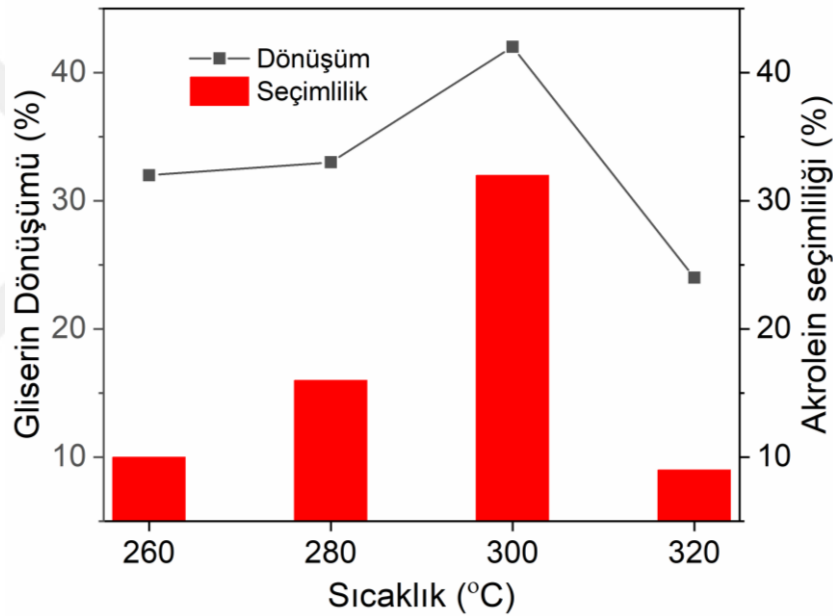
Sürekli reaktör kullanılarak gerçekleştirilen gliserin dehidrasyonu reaksiyonu için çalışılabilen ve değiştirilebilen çeşitli parametreler vardır. Bu parametreler, etkileri ve gelecek deneyler için optimum değerlerinin araştırılması deneyleri proses çalışma koşullarının oluşturulması anlamında önemlidir.

- *Reaksiyon Sıcaklığı*; bu parametre reaktanların buharlaşması ve yan reaksiyonlar ve ana reaksiyon kinetikleri reaksiyon sıcaklığına bağlı olduğu için oldukça önemlidir.
- *Partikül boyutu etkisi*; gözlemlenen reaksiyon hızı mikro kinetik, kimyasal reaksiyon ve kütle transferi gibi çeşitli faktörler tarafından kontrol edilir. Belirli boyutlarda taneciklerden oluşan katalizör ve böylece bütün olarak katalizör yatağı katı katalizör kütlesi ve bu partiküller arasında hava içerir. Katalizör yatağı küçük partiküllerden oluşursa, yatak yoğunluğu ve ulaşılabilir dış katalizör yüzeyi fazladır ama bu durum yüksek basınç düşüşlerine neden olur. Öte yandan, eğer partiküller büyük olursa, basınç düşer ayrıca ulaşılabilir katalizör yüzey alanı da düşüktür. Ayrıca uygulama açısından da, katalizör partikül boyutu optimize edilmeli, çünkü çok küçük partiküllerden oluşan katalizör yatağı muhtemel polimerik ürünlerin neden olduğu kısıtlamalara daha eğilimlidir, oldukça büyük partiküller ise katalizör yüzeyi ile temas etmeksizin reaktanların akıp gitmesine neden olan büyük boşluklara yol açar.

4.1.2.1. Standart Sıcaklık Belirlenmesi

Başlangıç deneyleri olarak %15W-MCM-48 (HSG) katalizörü optimum sıcaklığın belirlenmesinde kullanılmıştır. Standart çalışma koşulları olarak yaklaşık 1,46 ml hacimde 0,97 gram katalizör reaktöre yerleştirilmiştir. Ağırlıkça %10 gliserin-su çözeltisi 45 ml/dk N_2/O_2 (3,76:1) ile 7,34 g/saat hızında reaktöre reaktan olarak beslenmiştir. Sonuçlar Şekil 4.15’de gösterilmiştir.

Bu sonuçlara bakıldığında dönüşüm ciddi oranda değişmezken 300°C altında sıcaklıklarda akrolein seçimliliği düşük kalmaktadır. Reaksiyon sıcaklığı 320°C olduğunda ise dönüşüm ve seçimlilik muhtemel CO_x türleri oluşumu ve deaktivasyon sebebi ile düşmektedir.



Şekil 4.15: %15W-MCM-48 (HSG) katalizörü ile optimum sıcaklık belirlenmesi çalışmaları

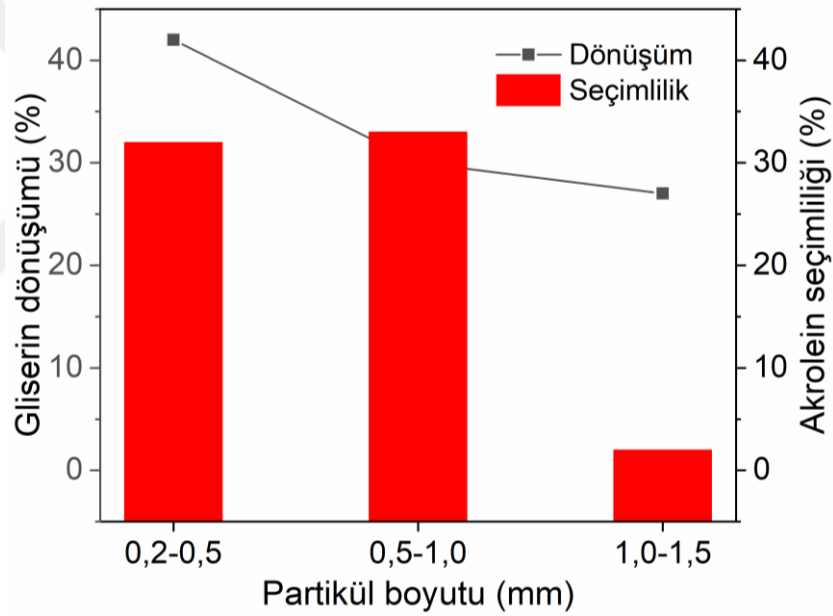
4.1.2.2. Standart Katalizör Partikül Boyutu Belirlenmesi

Reaksiyonlarda kullanılan toz katalizörler iki kademeli proses ile istenilen partikül boyutlarında ayarlanmaktadır. İlk olarak katı toz haldeki katalizör yüksek basınçlı bir makine ile pelet haline getirilmekte, ardından öğütülerek eleklerde istenilen boyutta ayrıştırılmaktadır.

Partikül boyutu katalizör yatak yüksekliği üzerine dolaylı olarak etkiyen bir parametredir ve temas süresi ve katalizör yatağı toplam yüzey alanını da bu parametre ile ayarlanabilir. Düşük partikül boyutu yüksek basınç düşüşü ile reaktör tıkanmasına yol açabiliyor iken, büyük

partiküller de düşük dönüşüm nedeniyle çalışma dezavantajı getirmektedir. Üç farklı partikül boyutunda katalizör ile denemeler yapılmış ve sonuçlar Şekil 4.16'da gösterilmiştir.

Akrolein seçimliliği pratikte düşük iki partikül boyutunda fazla değişim göstermezken partikül boyutu 1.0-1.5 mm olduğunda kayda değer şekilde bir düşüş göstermiştir. Ancak, gliserin dönüşümü açısından partikül boyutu arttıkça katalizör etkin yüzey alanı düştüğü için beklenildiği gibi dönüşüm düşmüştür. Bu durum ayrıca por içi kütle transfer kısıtlamalarının olduğunun da bir belirteçidir. En düşük partikül boyutunda çalışarak bu difüzyon ve kütle transfer kısıtlamalarının en az olduğu bölgede çalışmak temel parametre olarak değerlendirilebilir. Ayrıca partikül boyutu arttığında (1.0-1.5 mm) akrolein seçimliliğindeki belirgin düşüşün nedeni; çalışma koşullarında by-pass halinde veya temas etmeden reaktanların katalizör yatağından akıp gitmesi olabilir.

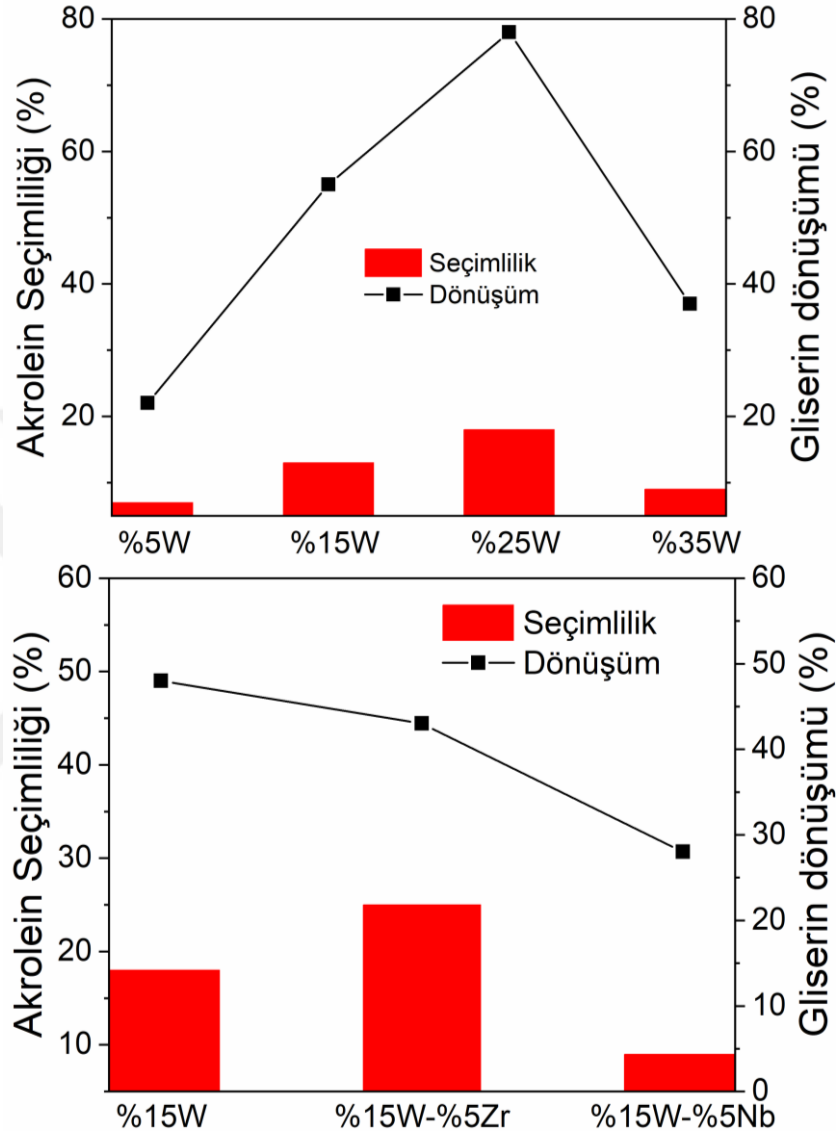


[Şekil 4.16: %15W-MCM-48 (HSG) katalizörü ile optimum partikül boyutu belirlenmesi çalışmaları]

4.1.3. MCM-48 Grubu Katalitik Aktivite Sonuçları

Hem HSG hem de NHSG yöntemleriyle sentezlenen W bazlı MCM-48 katalizörleri, gliserinin akroleine buhar fazında dehidrasyonunda test edilmiştir ve sonuçlar sırasıyla Tablo 4.4 ve Tablo 4.5'te listelenmiştir. En düşük akrolein seçimliliği %5W – MCM-48 (NHSG) katalizöründe ~%7 olarak elde edilmiştir. NHSG rotasında %25W yüklenmiş MCM-48 örneğine kadar artan %W yüklemeleri ile akrolein verimleri artmıştır (Tablo 4.4). %25W – MCM-48 (NHSG) katalizörü en yüksek gliserin dönüşümü (%59) ve akrolein seçimliliğini (%19) gösterdi (Tablo

4.4). %35W – MCM-48 (NHSG) katalizörü ile gliserin dönüşümü ve akrolein seçimliliği sırasıyla %37 ve %9 olarak hesaplandı.



Şekil 4.17: NHSG rotası ile sentezlenen katalizörlere ait 2 saat sonundaki aktivite grafikleri.

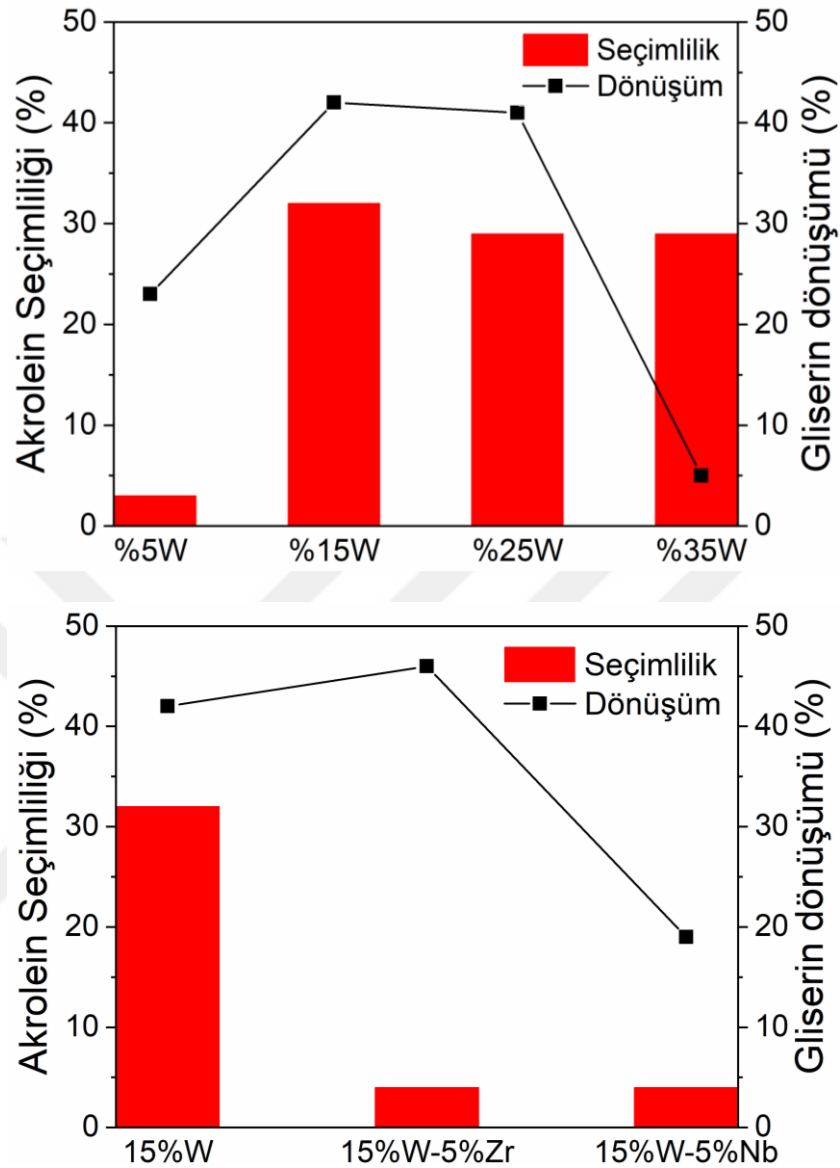
NHSG rotasında, ikili metal yüklü (%15W-%5Zr ve %15W-%5Nb) numunelerin aktivite üzerindeki etkisi kıyaslamaları ise Şekil 4.17 ve Tablo 4.4'de gösterildiği gibi incelenmiştir. %15W-5%Zr – MCM-48 örneği, NHSG rotasında %43 dönüşüm ve %25 seçimlilik ile en yüksek katalitik aktiviteyi sağladı. Bu sonuçlar, muhtemelen %15W-%5Zr-MCM-48 yüzeyinde 0,65 olan B/(B+L) oranı ile aktif sitelerin yüksek erişilebilirliğe sahip olmasından kaynaklanmaktadır, ancak %15W-%5Nb – MCM-48 örneğinde dönüşüm olurken akrolein verimi elde edilememiştir (bkz. Şekil 4.17).

Tablo 4.4: NHSG rotası ile sentezlenen katalizörlere ait genel aktivite ve karakterizasyon sonuçları.

Katalizör	Yüzey alanı (m ² /g)	B/(B+L), FTIR-piridin	NH ₃ -TPD (μmol.g _{Cat} ⁻¹)				Dönüşüm (%)	ACR Seçimlilik (%)	ACR Verim (%)
			Zayıf	Orta	Kuvvetli	Toplam			
%5W-MCM-48	-	0.34	175	42	20	237	22	7	1.5
%15W-MCM-48	419	0.55	208	95	24	327	55 (45)	13 (16)	7.3 (7.2)
%25W-MCM-48	-	0.55	243	134	50	427	59	17	10
%35W-MCM-48	179	0.47	334	38	165	537	37	9	3.3
%15W-%5Nb-MCM-48	-	0.29	284	97	45	425	28	-	-
%15W-%5Zr-MCM-48	422	0.65	273	147	30	450	43	25	11

2 saat reaksiyon sonrası toplanan veriler. DeneySEL koşullar: 0.97 g katalizör; temas süresi, W/F: 110 g_{Cat}.sa (mol_{GLI})⁻¹, %10 ağırlıkça. Gliserin-su, 7.34 g/sa akış hızı, ACR: Akrolein

Hidrolik sol-jel rotası (HSG) ile sentezlenen katalizörler de gliserin dehidrasyonunda test edildi ve sonuçlar Tablo 4.5'te listelendi. En yüksek katalitik aktivite %15W – MCM-48 (HSG) örneğinde %42 gliserin dönüşümü ve %32 akrolein seçimliliği ile elde edildi (bkz. Şekil 4.18). HSG yönteminde tungsten yükleme oranı %15'i aştığında akrolein verimleri önemli ölçüde düşmüştür (Şekil 4.18). %5W – MCM-48 (HSG) örneği %5 gliserin dönüşümü ve %29 akrolein seçimliliği ile en düşük aktivite sonuçlarını göstermiştir. Şekil 4.18 ve Tablo 4.5 incelendiğinde, ikili metal yüklü (%15W-%5Zr ve %15W-%5Nb) numuneler katalitik aktivitelerinin %15W – MCM-48'e (HSG) ile karşılaştırılması için test edildi. %15W-5%Nb – MCM-48, dönüşümde bir artış (%42'den %46'ya) gösterirken, seçimlilikte net bir düşüş (%4) gösterdi. Öte yandan, %15W-%5Zr-MCM-48 numunesi hem dönüşümde hem de seçimlilikte sırasıyla %19 ve %4'e kadar bir düşüş sergiledi.



Şekil 4.18: HSG rotası ile sentezlenen katalizörlere ait 2 saat sonundaki aktivite grafikleri.

İki sentez rotası karşılaştırıldığında, HSG rotasında %15W – MCM-48 örneğinde ~%13 ile en yüksek akrolein verimi elde edilirken, %15W-%5Zr – MCM-48 (NHSG) örneği %10 ile en yüksek akrolein verimini sergiledi. HSG yolunun tersi. NHSG ve HSG rotaları arasındaki aktivite farklılıkları, NH₃-TPD analizinden elde edilen toplam asitlik kuvveti ve FTIR-piridin adsorpsiyon çalışmalarında B/(B+L) oranları ile açıklanabilir. B/(B+L) oranları NHSG rotasında daha etkili olmasına karşın, HSG rotası üzerindeki katalitik aktivite, orta kuvvetli asit bölgesi konsantrasyonları ile doğrudan ilişkilendirilebilir (Tablo 4.4 ve Tablo 4.5).

Tablo 4.5: HSG rotası ile sentezlenen katalizörlere ait genel aktivite ve karakterizasyon sonuçları.

Katalizör	Yüzey alanı (m ² /g)	B/(B+L),FTIR-piridin	NH ₃ -TPD (μmol.g _{Cat} ⁻¹)				Dönüşüm (%)	ACR Seçimlilik (%)	ACR Verim (%)
			Zayıf	Orta	Kuvvetli	Toplam			
%5W-MCM-48	-	0.59	90	19	15	123	23	3	0.7
%15W-MCM-48	621	0.64	361	104	126	592	42 (38)	32 (21)	13.4 (~8)
%25W-MCM-48	-	0.64	403	43	182	628	13	23	3
%35W-MCM-48	584	0.60	504	46	272	823	5	29	1.5
%15W-%5Nb-MCM-48	-	0.27	328	195	73	596	46	4	1.8
%15W-%5Zr-MCM-48	-	0.25	467	203	163	834	19	4	0.8

2 saat reaksiyon sonrası toplanan veriler. DeneySEL koşullar: 0.97 g katalizör; temas süresi, W/F:110 g_{Cat}.sa (mol_{GLI})⁻¹, %10 ağırlıkça. Gliserin-su, 7.34 g/sa akış hızı, ACR: Akrolein

Farklı sentez metodlarının gliserin dehidrasyon reaksiyonu üzerine etkisini incelemek adına mikrodalga (MW) metodu ile sentezlenen %15W-MCM-48 katalizörü ile kıyaslamalar Tablo 4.6'da görülmektedir. MW sentez ile hazırlanan katalizörlerde temel farklılık XRD kırınımalarında görülen kübik yapıda kristal oluşmasıdır. Kristal boyutları bu sentez metodunda diğer iki gruba göre daha düşük olmasına karşın beklenen aktivitede iyileşme söz konusu olmamıştır. Ayrıca Tablo 4.6'da farklı kalsinasyon sıcaklıklarının kristal boyutların yanında katalitik aktiviteyi de etkilediği, neticesinde 500°C'de kalsine katalizörün dönüşümü %34'e akrolein seçimliliğini de %12'ye düşürdüğü görülmektedir.

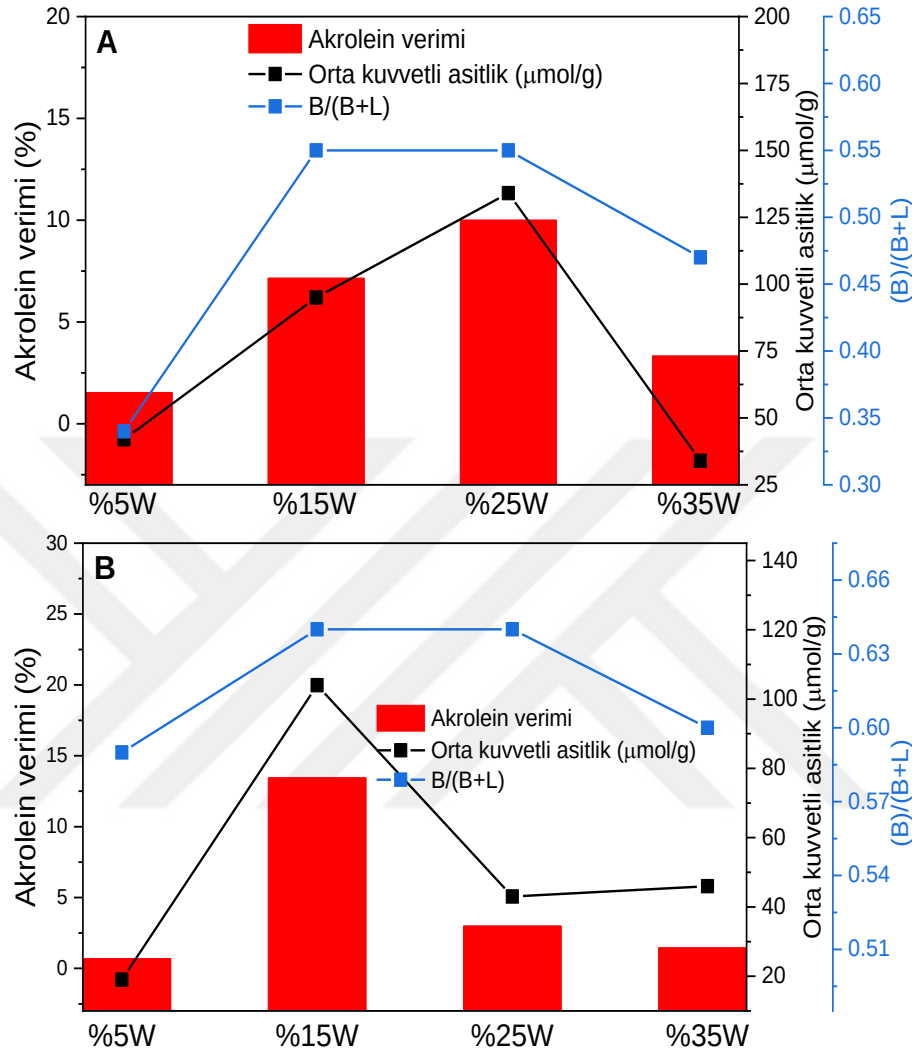
Tablo 4.6: MW rotası ile sentezlenen MCM-48 destekli katalizörlerin fizikokimyasal özellikleri ve gliserin dehidrasyonundaki etkinlikleri.

Katalizör	Kristal boyut, nm		B/(B+L),FTIR (piridin)	Dönüşüm (%)	ACR Seçimliliği (%)	Diğer Seçimlilik (%)	Karbon Balans (%)
	Önce	Sonra					
15W/MCM-48	18,11		0.56	40	19	9	65
15W/MCM-48(400°C)	40,14		0.44	50	7	5	45
15W/MCM-48(500°C)	45,77		0.52	34	12	12	67

2 saat reaksiyon sonrası toplanan veriler. DeneySEL koşullar: 0.97 g katalizör; temas süresi, W/F:110 g_{Cat}.sa (mol_{GLI})⁻¹, %10 ağırlıkça. Gliserin-su, 7.34 g/sa akış hızı, ACR: Akrolein

Bir katı asit katalizörünün katalitik etkinliğini toplam asitlik konsantrasyonu üzerinden ilişkilendirmenin yanı sıra, Şekil 4.19'daki B/(B+L) olarak yüzey asit bölgelerinin oranı ile ilişkilendirilebilir. Orta kuvvette asit bölgesi konsantrasyonu doğrudan reaksiyonlar 300°C'de gerçekleştirildiğinden katalitik aktivite ile ilişkilendirilebilir [66], [72]. Bu nedenle, sırasıyla

Şekil 4.19.A ve B'de gösterildiği gibi orta kuvvette asitlik ve B/(B+L) oranlarına göre NHSG ve HSG rotaları arasındaki aktivite farklılıklarını ilişkilendirmek çok açıklayıcı olacaktır.



Şekil 4.19: NHSG (A) ve HSG (B) rotalı katalizörlerin aktivitelerinin B/(B+L) ve Orta kuvvetli asit konsantrasyonları ile ilişkileri.

%15W – MCM-48 (HSG) katalizörü %17,6 ($104 \mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}$) ile en yüksek orta/toplam asit bölgesi yüzdesini ve 0,65 ile en yüksek B/(B+L) oranını göstermiştir. Öte yandan, %5 W – MCM-48 (HSG) örneğinde katalitik etkinlik, B/(B+L) ve orta kuvvette asit konsantrasyonu sırasıyla 0,58 ve $19 \mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}$ olarak ölçülmesine rağmen, toplam asitlik $123 \mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}$ olarak ölçüldüğü için oldukça azaldı. NHSG rotasında ise, tungsten yüklemesi %25W olduğunda orta kuvvetli asit bölgesi konsantrasyonu $134 \mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}$ yükselerek akrolein verimi de dolayısıyla %10'a yükseldi. Ancak, %35W – MCM-48 (NHSG) örneğinde akrolein verimi B/(B+L) ve orta kuvvetli asitlikte bir düşüş ($38 \mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}$) ile doğrudan %3.3'e düştü (bkz Şekil 4.19). HSG rotası ile sentezlenen katalizörler genellikle NHSG rotası ile benzer oranlarda

sentezlenenlerden daha yüksek yüzey asit site konsantrasyonları göstermiştir (Tablo 4.4 ve Tablo 4.5). Şekil 4.19.A ve B'den NHSG yöntemindeki akrolein verimleri daha çok B/(B+L) oranına bağlı olarak değişim gösterirken, orta asit site konsantrasyonu HSG yöntemindeki akrolein verimleri üzerinde daha önemli bir etkiye sahip olduğu anlaşılmaktadır.

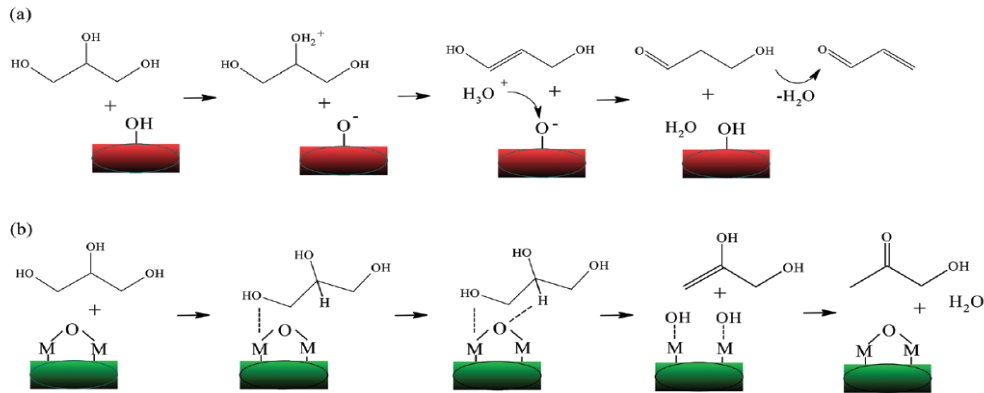
NHSG yönteminde, %5 Zr ve %5 Nb yüklü %15W – MCM-48 örneklerin katalitik aktiviteleri, toplam asitliği sırasıyla 450 ve 425 $\mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}\text{e}$ yükselmesine rağmen düştü. Nadji et al. $\text{ZrO}_2\text{-WO}_3$ yüklü silika desteklerinin gliserin dehidrasyon reaksiyonu için aktif olduğunu keşfettiler, bu çalışmada tek WO_3 katalizörler için elde edilen verilere benzer şekilde ZrO_2 yüklemesi (%0-75 ağırlıkça) ile de yüksek akrolein seçimlilikleri elde ettiler [13]. Ayrıca, bizim çalışmamızda %15W-%5Zr-MCM-48 (NHSG) katalizöründe Zr ilavesi B/(B+L) oranını 0.65 ile değiştirmeden aktiviteyi arttırdığı ve orta kuvvetli asit konsantrasyonunu da 147 $\mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}\text{e}$ arttırdığı gözlemlenmiştir. HSG rotası ile sentezlenen %15W-%5Zr ve %15W-%5Nb yüklü örneklerin orta kuvvette asit site konsantrasyonları sırasıyla 195 ve 203 $\mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}\text{e}$ yükseldi. %15W-%5Nb yüklü katalizörler, her iki yöntem için katalitik aktivitede benzer bir azalma eğilimi gösterdi. Bununla birlikte, %15W-%5Zr yüklü katalizörler, akrolein verimlerini farklı şekilde etkilemiştir, çünkü gliserin aktivasyonunda değişimiyle akrolein verimine doğrudan etkiyen B/(B+L) oranları sentez yöntemine göre birbirinden farklıdır. Bu nedenle ideal bir katalizörden beklenti, gliserinün merkez hidroksil grubu aracılığıyla reaksiyonu kontrol edebilen optimum bir B/(B+L) oranında orta kuvvetli asitliğe sahip olması gerektiği sonucuna varılmıştır.

Gliserin dehidrasyonu ile akrolein eldesinde genellikle asidik metal katalizörler kullanıldığı için koklaşma ile deaktivasyon çokça incelenen konulardandır [178],[179]. Chai ve diğ (2007) güçlü asit katalizörlerin akrolein seçimliliğini arttırdığını, öte yandan hızlıca koklaşma ile deaktive olduğunu göstermişlerdir [117]. Dubois ve diğ (2012) asidik tip katalizörlerde beslemede gliserin ile oksijen kullanılması katalitik aktiviteyi devam ettirirken yan ürün oluşumunu düşürmektedir [180]. Dubois ve diğ (2012) ve Ülgen (2011) moleküler oksijenin sadece katalizörün deaktivasyon hızını yavaşlattığını değil, aynı zamanda propanal ve hidroksiaseton (asetol) seçimliliğini de düşürdüğünü göstermişlerdir [180], [181]. Kok oluşumu temel olarak katalizörün asit yoğunluğu ve yapısal kısıtlamalarının etkin olduğu hidrojen transfer reaksiyonları veya çoklu moleküler kondenzasyon reaksiyonları ürünüdür [178].

Gözenek boyutları yaklaşık 2,55 nm olarak ölçülen MCM-48 katalizörler kendinden bir asitlik göstermediği için yüzeyindeki metal içeriği temel olarak asitlik üzerinde etkilidir. Dolayısıyla

SEM ve BET yüzey alanı analizlerinden, teorik hücre hacimleri 33.93 nm olan WO₃ gözenek içlerine giremeyip yüzeyde kalarak yüzey alanını düşürdükleri ve yüzeydeki dağılımlarının da kötü olduğu görülmektedir. Destekli katalizörlerde metallerin yüzeyde dağılımı yüzeydeki Lewis ve Brønsted asit site konsantrasyonlarını değiştirdiğinden aktivite üzerinde doğrudan etkilidir [182]. Temel olarak Brønsted asit siteler üzerinde akrolein seçiciliği literatürde tanımlanmaktadır [13]. Bu şekilde aynı anda seri ve paralel reaksiyonların gerçekleştiği kompleks reaksiyonlarda reaktanın yüzeyde Brønsted veya Lewis aktif sitelere bağlanmasında göre reaksiyon rotası ve zamana bağlı deaktivasyon hızı değişmektedir.

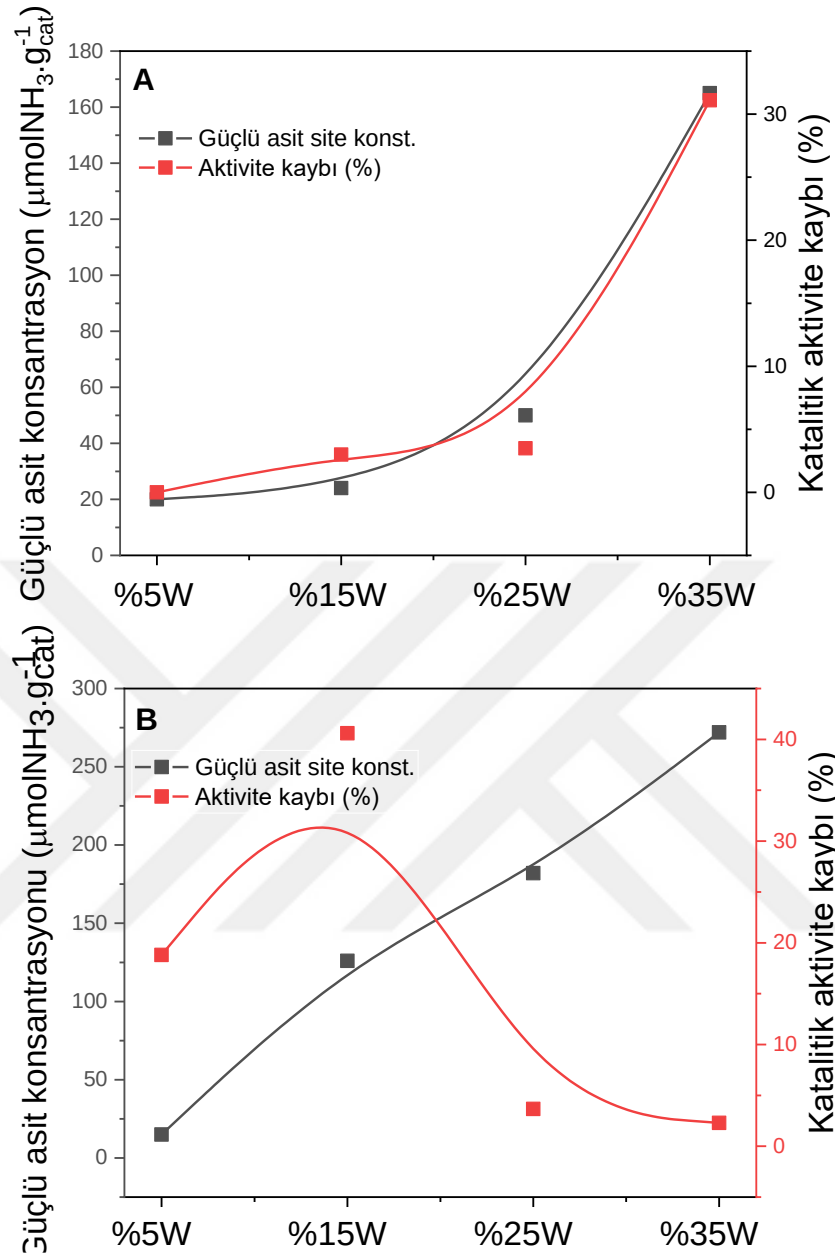
Şekil 4.20’de görüldüğü üzere gliserin dehidrasyon reaksiyonu Lewis asit sitelerde gerçekleştiğinde asetol, Brønsted asit sitelerde ise akrolein elde edilmektedir. Ayrıca MCM-48 destek üzerinde optimum reaksiyon koşullarında da en çok tespit edilen yan ürünler asetaldehit ve asetik asit gibi bazı parçalanma ürünleridir. Buradan anlaşılabileceği üzere katalizör yüzeyindeki aktif sitelerin bazıları parçalanma veya tam yanma sonucu belli oranda koklaşmaya gitmektedir. Koklaşma derecesi yüzeydeki reaksiyon mekanizmasını belirleyen Brønsted asit sitelerin toplam asit sitelere oranı (B/B+L) ve asit site konsantrasyonu üzerinden karakterize edilebilir.



Şekil 4.20: Lewis (a) ve Brønsted (b) asit siteleri üzerinde gliserin dehidrasyonu mekanizması.

NHSG ve HSG rotaları için katalitik aktivite kaybının güçlü asit bölgesi konsantrasyonu ile korelasyonu sırasıyla Şekil 4.21.A ve B’de gösterilmiştir. Chieragato ve ark. güçlü asit konsantrasyonundaki artışın, ürünlerin katalizör yüzeyine kolay geri adsorpsiyonundan dolayı yüksek karbonlu bileşiklerin, CO_x’in ve diğer oksijenli bileşiklerin oluşumu için ardışık reaksiyonlara yol açtığını vurguladılar [183]. Kuvvetli asit bölgesi konsantrasyonu arttıkça NHSG rotasında deaktivasyon hızı artarken (Şekil 4.21.A), HSG rotasında %15W yüklemesinden sonra deaktivasyon hızı azaldı (Şekil 4.21.B), NHSG ve HSG rotası ile sentezlenen %15W – MCM-48 katalizörlerin orta kuvvetli asit site konsantrasyonları sırasıyla

24 $\mu\text{molNH}_3.\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ ve 126 $\mu\text{molNH}_3.\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ olarak görülmektedir (ayrıca bkz. Tablo 4.4 ve Tablo 4.5). HSG rotasında akrolein veriminde $\sim\%40$ 'lık bir azalma oluyor iken, NHSG rotasında 6 saat sonundaki aktivite düşüşü ise sadece $\sim\%5$ oranında gözlenmiştir. Burada, HSG rotasının güçlü asit site konsantrasyonu-deaktivasyon ilişkisindeki farklılık, $\%15\text{W}$ yüklemesinden sonra orta kuvvette asit konsantrasyonunun 104 $\mu\text{molNH}_3.\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ 'ten ~ 43 $\mu\text{molNH}_3.\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ 'e azalması akabinde katalitik aktivitenin de düşmesi ile açıklanabilir. NHSG rotasında ise güçlü asit site konsantrasyonu arttıkça, hem orta kuvvette asit konsantrasyonuna hem de $\text{B}/(\text{B}+\text{L})$ oranına bağlı olarak deaktivasyon hızının arttığını gözlemlenmiştir (Şekil 4.21). W^{6+} 'nın W^{5+} türlerine indirgenmesi de literatür çalışmalarında gliserin dehidrasyon reaksiyonunda katalizör aktivitesinde bir azalma nedeni olarak kabul edilmektedir [13], [136]. Tablo 4.3'teki XPS sonuçlarından, reaksiyon sonrası $\%15\text{W} - \text{MCM-48}$ numuneleri için $\text{W}^{6+}/\text{W}^{5+}$ oranı HSG rotasında yalnızca $\%4,6$ iken NHSG rotasında $\%8,2$ idi. NHSG rotası ile sentezlenen katalizörlerin deaktivasyona direnç açısından HSG rotası ile sentezlenen katalizörlere göre daha iyi özellikte olduğu düşünülmüştür.



Şekil 4.21: Reaksiyon sonrasında (6 saat) katalitik aktivite kaybı-güçlü asit bölgesi konsantrasyonu ilişkisi: NHSG (A) ve HSG (B) rotaları için.

Bu çalışmadaki katalitik aktivite sonuçları, gliserinin akroleine dehidrasyonu için hem oksalik asit destekli HSG hem de NHSG sentez metotları kullanılarak aktif ve selektif W bazlı MCM-48 katalizörlerinin sentezlenmesinin mümkün olduğunu göstermiştir. Akrolein seçimliliğinin optimal katalizörler olan %15W-%5Zr – MCM-48 (NHSG) ve %15W – MCM-48 (HSG) ile sırasıyla %25 ve %32 olarak elde edilmesi dikkat çekicidir.

4.1.4. MCM-48 Tartışma ve Sonuç

Gliserin dehidrasyonu üzerine MCM-48 destek kullanılarak sentezlenen katalizörlerin aktivite ve karakterizasyon sonuçları incelendiğinde; kütle transfer limitlemelerinin olmadığı optimum

çalışma koşulları olarak; W/F:110 g_{cat}(mol_{Gli}.saat)⁻¹, 0.97 gram katalizör miktarı, 7,34 g/saat ağırlıkça %10 Gliserin-Su beslemesi, 300°C reaksiyon sıcaklığı ve 0.2-0.5 mm partikül boyutu belirlenmiştir. Katalizörlerin karakterizasyon analizleri ile sentez yöntemlerindeki belirli farklılıkların (çözücü, başlatıcı madde, kalsinasyon sıcaklığı vb.) katalizör aktivitesine nasıl etki ettiği açıklanmaya çalışılmıştır. HSG ve NHSG yöntemleri ile sentezlenen W bazlı MCM-48 katalizörleri, gliserinin akroleine gaz fazında dehidrasyonunda test edilmiştir. %15W – MCM-48 (HSG) katalizörü 6 saat sonunda ~%21 akrolein seçimliliği ile en yüksek aktiviteyi göstermiştir. %15W – MCM-48 (NHSG) katalizörü ise akrolein verimi 6 saat sonra %16'dır ve reaksiyonda daha dayanıklı bir katalizör olduğu bulundu.

Bu çalışmada reaktan olan gliserin %90 oranda su ile reaktöre beslendiği için yüksek yüzey alanlı ve hidrolitik dirençli mikro gözenekli yapısı nedeniyle MCM-48 destek malzemesi olarak tercih edilmiştir. Katalitik aktivite ve kararlılığın, yalnızca yüzeydeki Brønsted sitelerin toplam sitelere oranından (B/(B+L)) değil, aynı zamanda orta kuvvette asit bölgelerinin toplam asit bölgelerine oranından da kaynaklandığı çalışmamızdan açıkça görülmektedir. Ayrıca, NHSG yöntemindeki akrolein verimleri çoğunlukla B/(B+L) oranına bağlı olarak değişirken, HSG yöntemindeki verimler üzerinde orta/toplam asit bölgesi oranı daha önemli bir etkiye sahiptir.

BET sonuçlarından tespit edildiği gibi, yüzey alanındaki artış temel olarak HSG yönteminde oksalik asidin gözenek oluşturmaya olanak sağladığı için MCM-48 yüzeyinde ek gözenekli yapıların oluşmasından kaynaklanmaktadır. Çalışmamızda, toplam asitlik kuvveti genellikle gliserinin dönüşümünü etkilerken, orta kuvvetli asit bölgeleri her iki sentez rotasında da akrolein seçimliliğini kontrol etti. Yüzey W 4f türleri, NHSG rotası ile sentezlenen katalizörlerde reaksiyon atmosferi altında deaktivasyona karşı daha fazla direnç göstermiştir. Ayrıca, NHSG rotasında kuvvetli asit bölgesi konsantrasyonu arttıkça aktivite kaybının periyodik olarak arttığı doğrulanırken, bu eğilim HSG rotasında net bir şekilde gözlemlenemedi.

Çalışmamızdan, orta kuvvette asit bölgelerinin sayısının gliserin dönüşümünü artırarak akrolein verimini doğrudan etkilediği, bu arada optimum bir B/(B+L) oranının dehidrasyon reaksiyon yolunun kontrol edilmesini sağladığı sonucuna varılabilir. Burada yapılan deneyler ayrıca sol-jel rotasında oksalik asit ilavesinin ekstra gözenekli yapılar üzerinden aktivite sağladığı da görülmüştür, ancak NHSG rotası ile daha kararlı katalizörler elde etmek mümkündür.

Dehidrasyon reaksiyonlarındaki genel eğilim katalizörün zamana bağlı olarak gliserin dönüşümünün düştüğü bunun yanında akrolein seçimliliğinin arttığı görülmüştür. Bu noktada seri ve paralel reaksiyonları içeren karmaşık reaksiyon mekanizmalarında katalizörün toplam asitlik değeri ve var ise koklaşmanın gerçekleştiği aktif sitelerde gerçekleştiği önemli parametrelerdir. Bizim sonuçlarımıza bakıldığında muhtemelen akroleine seçimli yüzeydeki Brønsted asit sitelerin koklaşmaya daha dirençli olduğu fakat dönüşüme katkı sağlayan Lewis sitelerin nispeten daha çok koklaşması dönüşümü düşürürken akrolein seçimliliğini arttırdığı da savunulabilir.

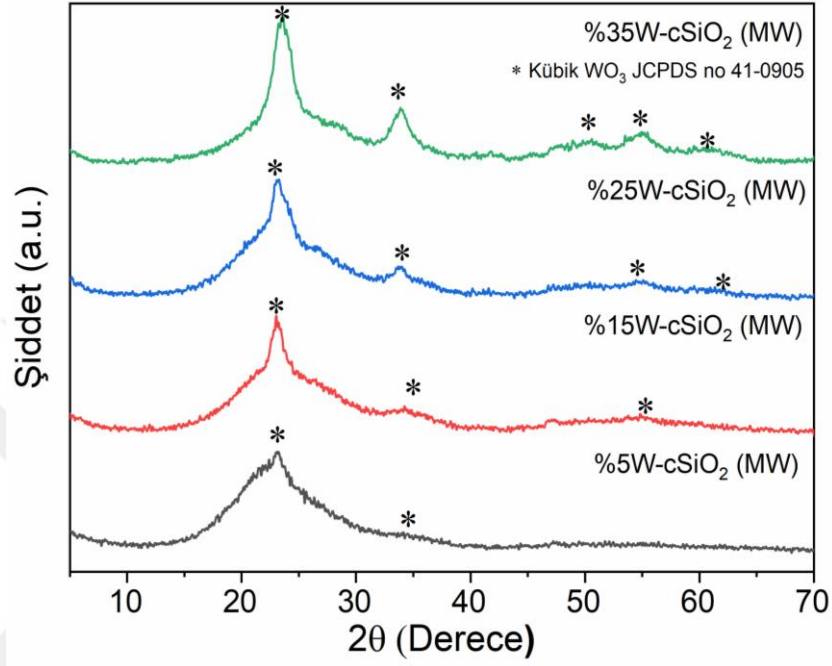
4.2. KOLLOİDAL SİLİKA (cSiO_2) GRUBU KATALİZÖRLERE AİT BULGULAR

4.2.1. cSiO_2 Grubu Katalizörlere ait Karakterizasyon Sonuçları

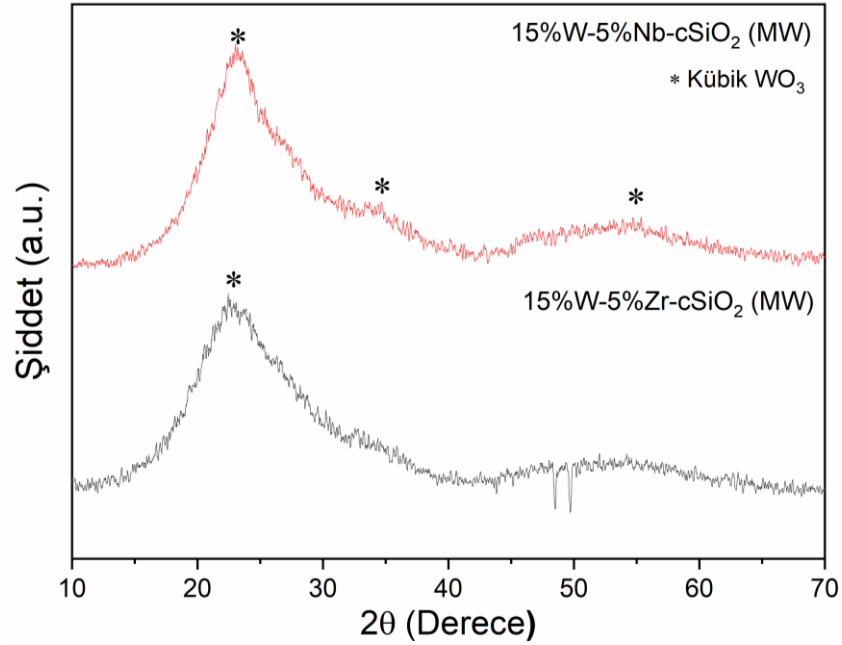
4.2.1.1. cSiO_2 Grubu X-ray Kırınimleri

Mikrodalga (MW) ve geleneksel ısıtma (CH) yöntemleriyle sentezlenen cSiO_2 katalizörlerinin XRD kırınım pikleri sırasıyla Şekil 4.22 ve Şekil 4.24'te gösterilmektedir. Amorf silikanın karakteristik kırınım şekli, $2\theta=23.03^\circ$ 'de tüm cSiO_2 numunelerinde gözlenir. Şekil 4.22' de, %5-%35W'e tüm tek metal yüklü katalizörler, PDF kart numarası 41-0905 ile $2\theta = 27,5^\circ$, $34,2^\circ$ ve $55,7^\circ$ 'lik $2\theta^\circ$ dereceye karşılık gelen WO_3 kübik fazının karakteristik kırınım piklerini göstermişlerdir [184]. %15W-%5Nb ve %15W-%5Zr yüklü örneklerde, kübik WO_3 piklerinin, muhtemelen ikinci metalin yapıya dahil edilmesinden dolayı yüzeyde daha iyi bir dağılımla daha düşük kristalinite gösterdiği düşünülebilir (bkz. Şekil 4.23) [160]. Ek olarak, %25 W- cSiO_2 (CH) katalizörünün XRD kırınımına bakıldığında (bkz. Şekil 4.24), WO_3 'e ait $2\theta = 23,1^\circ$, $23,5^\circ$, $24,3^\circ$ ve $34,2^\circ$ değerlerinde monoklinik faza denk geldiği (JCPDS no: 83-0950) tespit edilmiştir [185]. Benzer bir çalışmada Houx ve ark. (2010), mikrodalga ısıtmanın, termal dalgalanmaları ortadan kaldırarak numune içinde daha homojen bir şekilde gerçekleştiğini ve hızlı nükleasyon ile büyümesini teşvik ederek daha küçük partikül boyutlarına yol açtığını iddia etmiştir [158]. Aynı şekilde, %25W yüklü numunelerin kristal boyutlarına bakıldığında, CH ve MW yöntemleri için sırasıyla 25,5 nm ve 14,6 nm olarak tespit edilen bir fark vardır (Tablo 4.8). Ayrıca, %15W- cSiO_2 (MW) dışında reaksiyona giren numunelerde kristal boyutlarının önemli ölçüde değişmediği Tablo 4.8'de görülmektedir. Hočevan ve Krašovec (2016) çalışmalarında, titanyumu kristalin bir WO_3 matrisine dahil ederek WO_3 katmanlarının hücre simetrisinin belli ölçüde değiştiğini gözlemlemişlerdir [163]. Bu çalışmada, WO_{3-x} 'te oksijen boşluklarının varlığının hücre simetrisini monoklinikten kübik hale getirebileceğini iddia

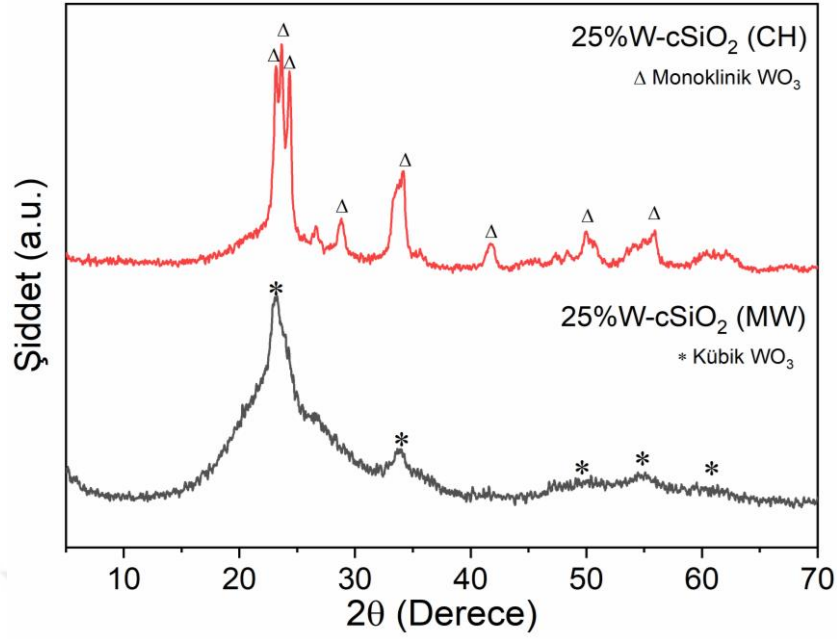
ettiler. Buna göre, monoklinik WO_3 içeren CH yönteminden farklı olarak, N_2 ile basınçlandırılmış bir mikrodalga tekniği (MW) ile hızlı çekirdeklenme ve daha homojen ısıtmanın, WO_3 hücre simetrisinde oksijen boşlukları olan kübik bir yapının oluşmasına neden olabileceği sonucuna varılmıştır.



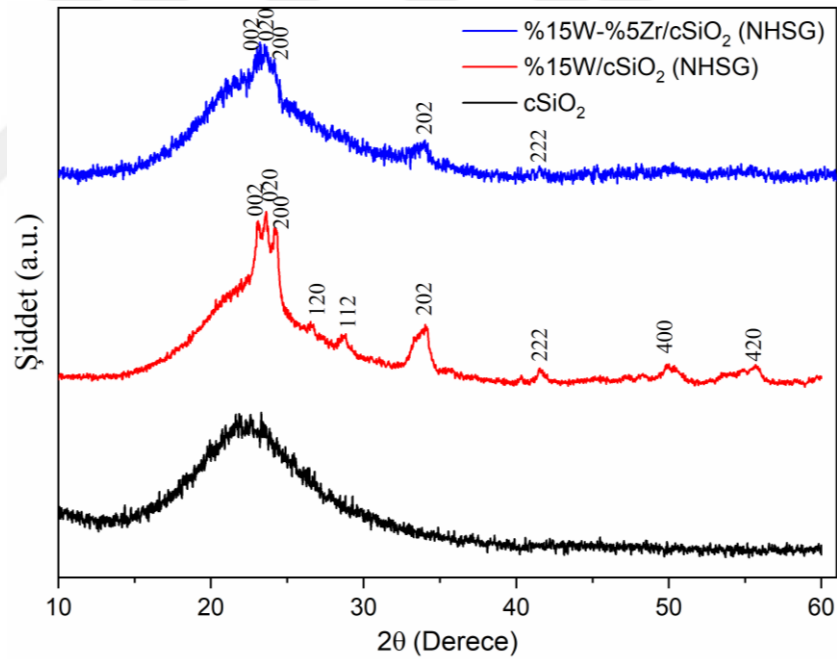
Şekil 4.22: MW metodu ile sentezlenen cSiO₂ katalizörlerine ait XRD kırınimleri.



Şekil 4.23: %15W-%5Zr ve %15W-%5Nb yüklü örnekler için XRD kırınimleri.



Şekil 4.24: MW ve CH metodu ile sentezlenen 25%W-cSiO₂ katalizörlere ait XRD kırınımları.



Şekil 4.25: Sentezlenen saf cSiO₂, %15W(wt.)-cSiO₂ ve %15W-%5Zr-cSiO₂ örneklerine ait XRD kırınımları.

%15W-cSiO₂ (NHSG), %15W-%5Zr-cSiO₂ (NHSG) ve saf c-SiO₂ örneklerine ait XRD kırınımları Şekil 4.25'de görülmektedir. Saf c-SiO₂ yapısından kaynaklı 2θ=23° değerinde amorf bir pik tespit edilmiştir, bu kırınım literatürde monoklinik tiridimit faz şeklinde kristal yapıdadır (JCPDS no=86-0680) [13]. Belirgin olarak görülen (002), (020), (200) ve (202) kristal dizilime ait 2θ=23,10, 23,70, 24,20 ve 34,10° değerler monoklinik faz WO₃ kristallerine

(JCPDS no.=43-1035) denk gelmektedir. Bu kristal WO_3 pikleri hem %15W ve daha düşük şiddetli olarak %15W-Zr içeren örnekte de gözlemlenmektedir. WO_3 kristal piklerinin %15 W örneğinde nispeten daha şiddetli ve keskin olması yapının daha kristalin olduğunun ve yüzeyde tutunduğunun kanıtıdır. Burada ıslak emdirme rotasında WCl_6 ile sentezlenen katalizör kristallerinin (020) düzleminde daha belirgin büyüme gösterdiği dikkat çekmektedir. Farklı sentez rotalarında kristal büyüme değişerek aktivite de değişimlere yol açabilmektedir. Ayrıca %15W-5Zr- cSiO_2 örnek yapısındaki Zr içeriği olduğunu gösterir bir pik görülmemektedir. Bunun nedeni zirkonyum (IV) klorür yükleme oranının düşük miktarda olması veya yüzeyde tutunmamasından kaynaklanıyor olabilir.

4.2.1.2. cSiO_2 Grubu Katalizörlerin BET Analizi Sonuçları

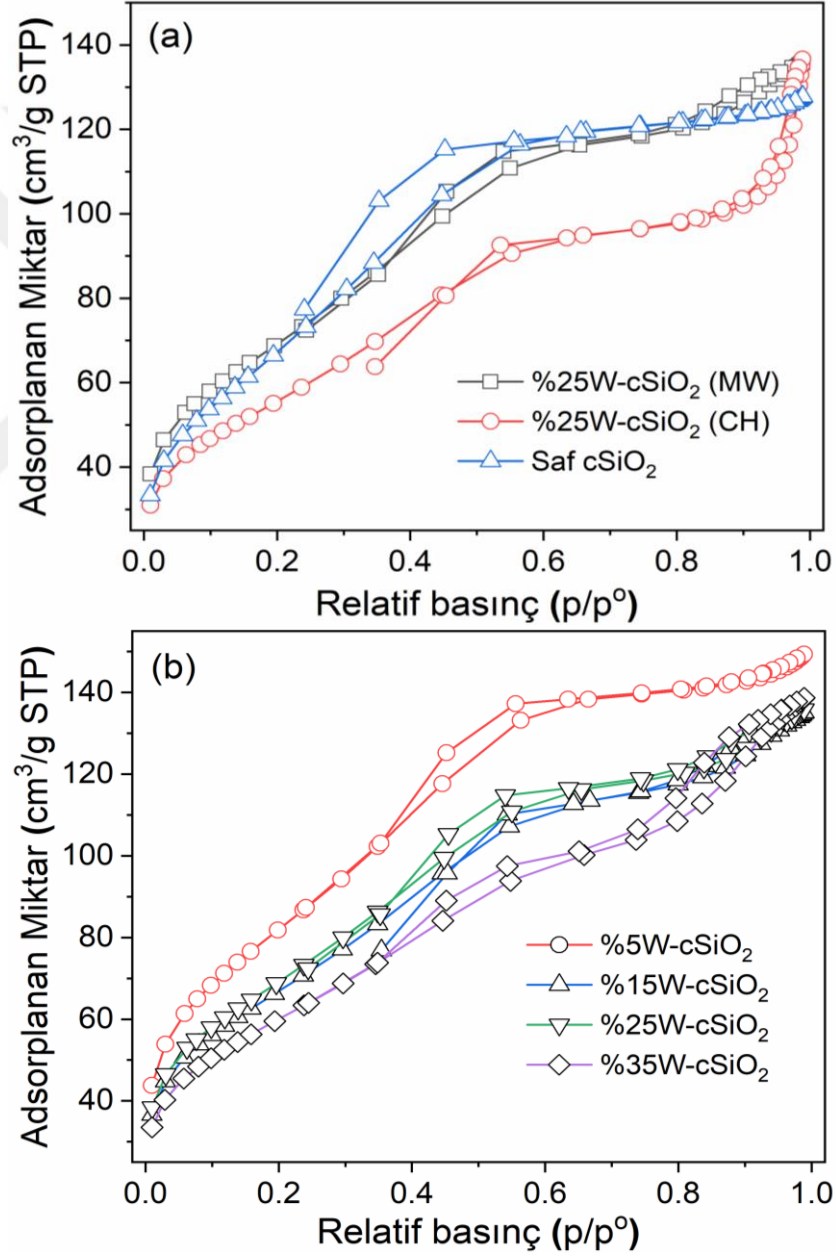
Katalizörlerin spesifik yüzey alanları ve ortalama gözenek çapları, Micromeritics TriStar II 3020 model yüzey alan analiz cihazı ile tek nokta N_2 adsorpsiyon (77 K) yöntemi ile belirlendi.

Tablo 4.7: cSiO_2 örneklerine ait BET analizi sonuçları.

Katalizör	BET Yüzey alanı (m^2/g)	Gözenek Hacmi (cm^3/g)	Ort. Gözenek Boyutu (nm)
cSiO_2	255	0.19	2.99
%5W- cSiO_2	289	0.22	2.95
%15W- cSiO_2	236	0.19	3.17
%25W- cSiO_2	248	0.20	3.10
%25W- cSiO_2 (CH)	200	0.16	3.11
%35W- cSiO_2	210	0.19	3.55
%15W-%5Zr- cSiO_2	213	0.17	3.21
%15W-%5Nb- cSiO_2	228	0.17	2.85

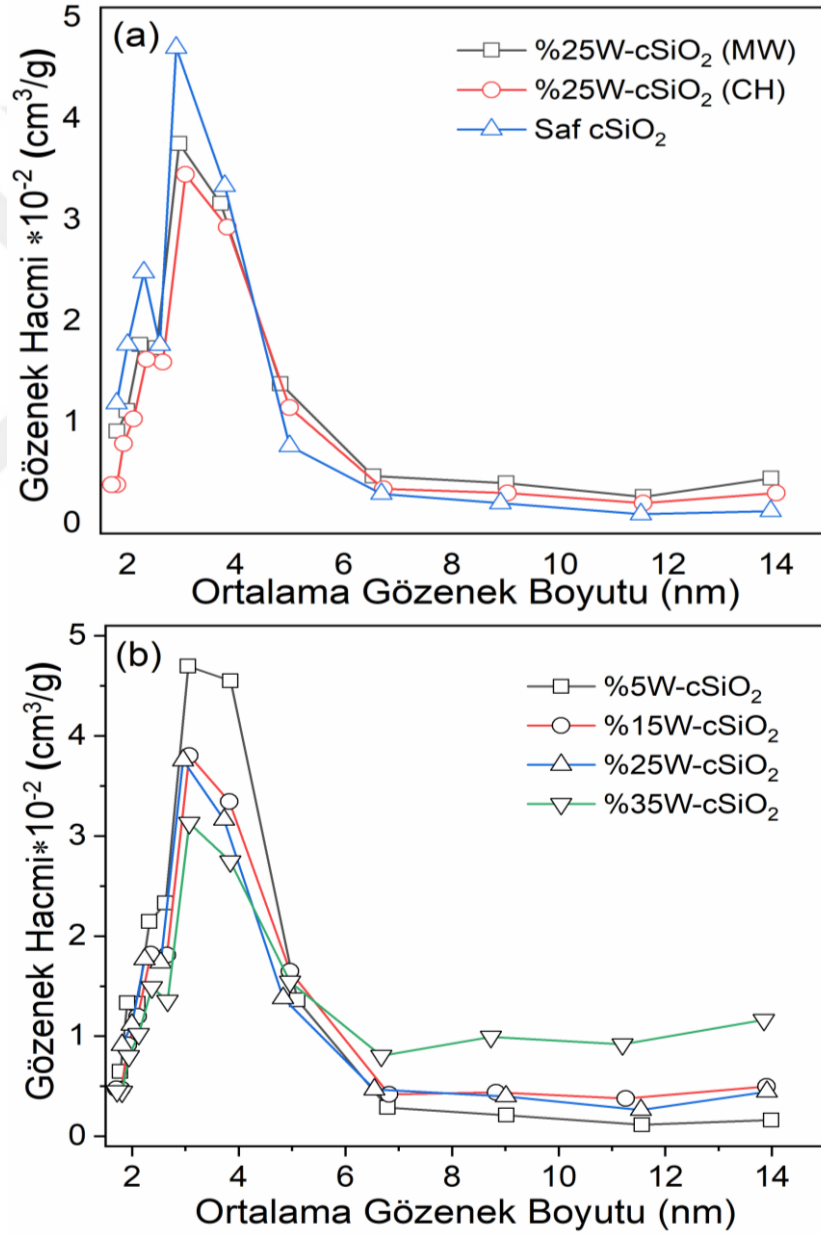
Tablo 4.7'ye göre, saf silika örneğinin BET yüzey alan sonuçları yaklaşık $255 \text{ m}^2/\text{g}$ ve mikroporlu bir yapıya sahip olduğunu gösterir. MW sentez yönteminde W metal yüklemesi 5%'den 35%'e arttıkça BET yüzey alanlarının genel eğilimi de toplam yüzey alanlarında $289 \text{ m}^2/\text{g}$ 'den $210 \text{ m}^2/\text{g}$ 'ye azalma yönünde gerçekleşti. Ayrıca, 15%W-5%Zr ve 15%W-5%Nb yüklü örneklerin spesifik yüzey alanları sırasıyla 213 ve $228 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dir. Metal yüklemesi arttıkça yüzey alanının azalması, WO_3 kümelerinin yüzeyde kalması ve mikroporların kısmen tıkanması nedeniyle açıklanabilir. Ayrıca, 25%W- cSiO_2 (MW) örneğinin spesifik yüzey alanı $248 \text{ m}^2/\text{g}$ ve $0.2 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ gözenek hacmi ile yaklaşık 3.10 nm 'lik dar bir gözenek boyutu dağılımına sahiptir. Karşılaştırma yapacak olursak, 25%W- cSiO_2 (CH) örneği $200 \text{ m}^2/\text{g}$ ile daha düşük bir spesifik yüzey alanına sahip ve $0.16 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ gözenek hacmine sahiptir. W yüklemesinden sonra, yüksek bir yüzey alanının korunması kristalizasyon sürecinde hızlı nükleasyon ile elde edilen daha küçük parçacıklar yoluyla MW yöntemi ile elde edildiği iddia edilebilir.

Şekil 4.26, cSiO₂ destekli katalizörlerin fiziksel adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermelerini göstermektedir. Saf cSiO₂'nin diğer metal yüklü numunelerden farklı bir adsorpsiyon-desorpsiyon eğrisine sahip olduğu görülmektedir. Bu durum saf silika malzemesinin yüzeyindeki -OH grupları ve homojen mikro gözenekli yapısı ile açıklanabilir (Şekil 4.26 (a)). Ancak MW yönteminde metal yüklemeleri ile kurutma ve kalsinasyon işlemi sırasında kapiller etkiler nedeniyle homojen gözenek yapıları bozulabilmektedir (Şekil 4.26 (b)). Öte yandan, %25W-cSiO₂ (CH) örneğinde yüzey alanı, muhtemelen yüzeyde daha büyük parçacıklar şeklinde WO₃ kümelenmesi nedeniyle daha önemli ölçüde azaldı.



Şekil 4.26: cSiO₂ örneklerine ait BET izoterm eğrileri.

Katalizörlerin gözenek hacmi ve ortalama gözenek boyutu dağılımları Şekil 4.27'de gösterildi. Beklendiği gibi, MW sentez yönteminde metal yüklemesindeki artışla gözenek hacimleri azaldı ve gözenek boyutları 3 nm civarındaydı. Şekil 4.27 (b), karşılaştırma için hem MW hem de CH yöntemlerinde %25W yüklü numuneleri göstermektedir. Muhtemelen metal oksitlerin CH yöntemine göre daha homojen dağılımından dolayı MW yönteminde katalizör yüzey alanlarının daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Sonuç olarak, her iki yöntemde de gözenek boyutlarındaki geçici değişiklikler, yüzeyde yığın halinde kalan ve gözeneklere nüfuz etmeyen metal oksitlerden kaynaklanıyor olabilir.

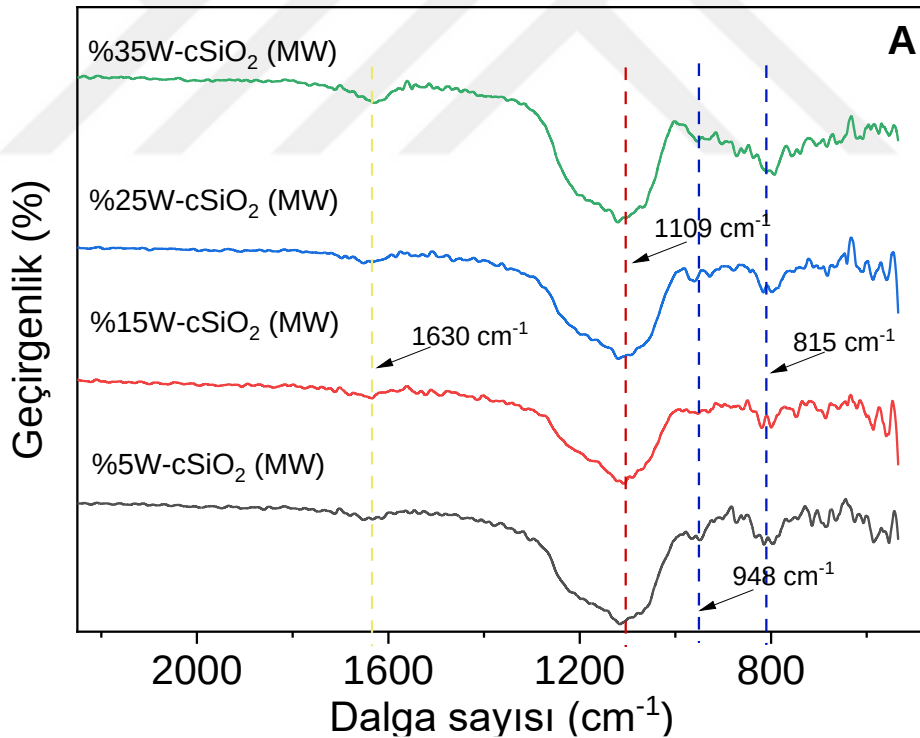


Şekil 4.27: Hem CH (a) hem de MW yöntemleri (b) ile sentezlenen cSiO₂ örneklerinin ortalama gözenek boyutu dağılım eğrileri.

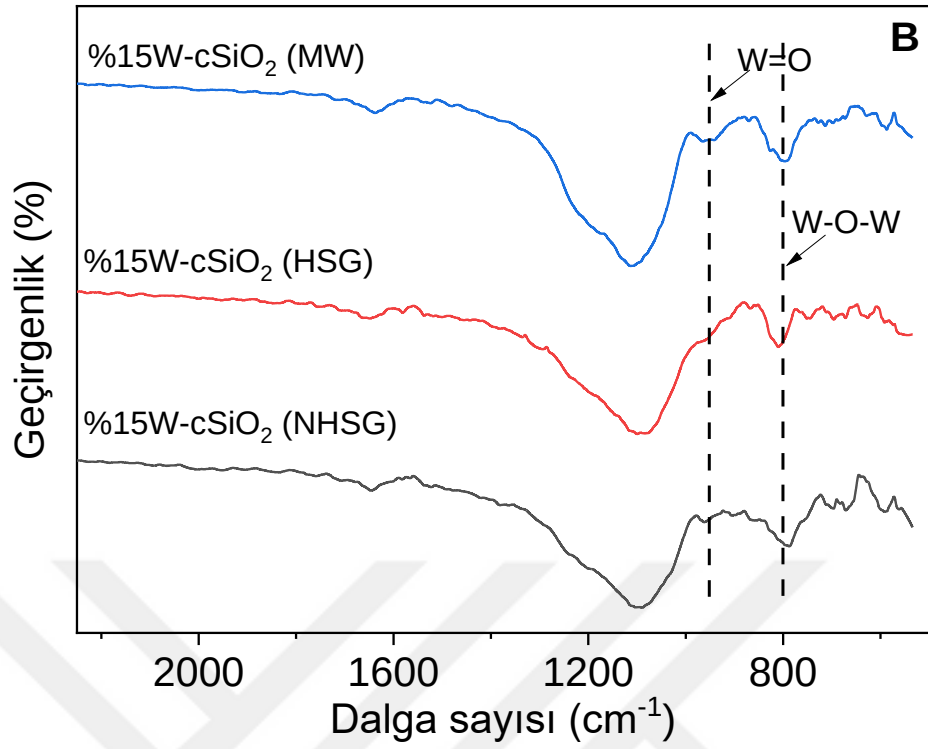
4.2.1.3. cSiO₂ Grubu FTIR ve piridin-FTIR Adsorpsiyon Spektroskopisi Analiz Sonuçları

Mikrodalga ve diğer yöntemlerle (NHSG ve CH) sentezlenen cSiO₂ örneklerinin FTIR spektrumları sırasıyla Şekil 4.28.A ve B’de gösterilmiştir. Sentezlenen tüm numuneler için, 3500 cm⁻¹ civarında geniş pik ve 1630 cm⁻¹ civarında daha düşük şiddetli pikler, sırasıyla yüzey hidroksil gruplarının ve köprü hidroksil gruplarının O–H gerilmesine ve bükülmesine atanabilir. Ek olarak, 815 ve 948 cm⁻¹ bantlarında W=O gruplarının asimetrik gerilme modu da gözlenir ve bu da numunelerde tungsten varlığını gösterir [13]. Si–O–Si bağlarının asimetrik esneme spektrumu 1109 cm⁻¹’de görülmektedir. Sentez yöntemi değiştirildiğinde FTIR analizinde tespit edilen önemli bir fark yoktur.

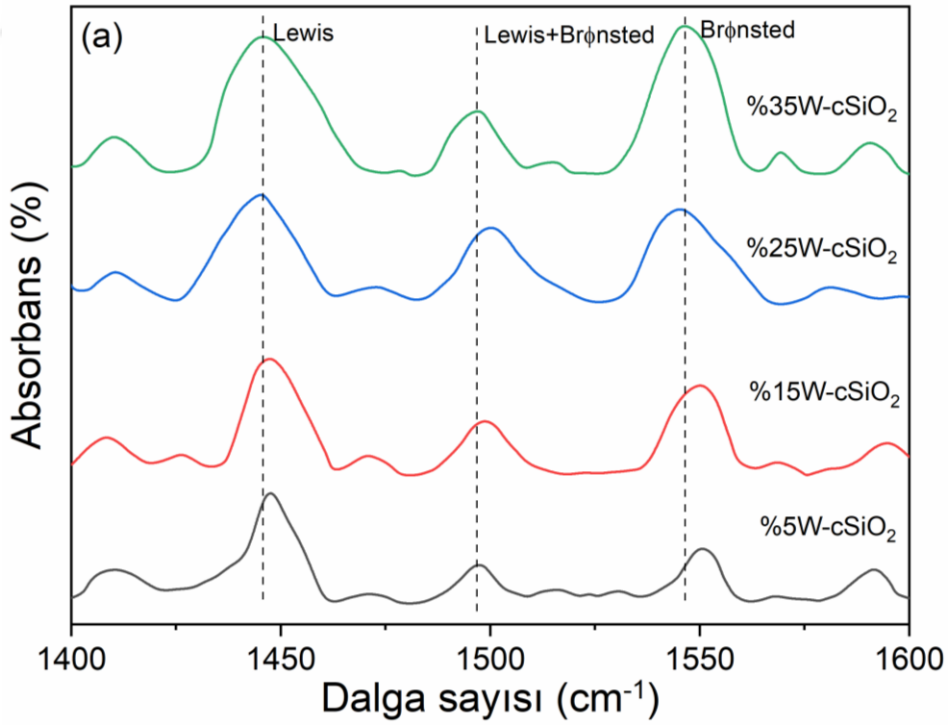
Piridin adsorpsiyonu ile FTIR analizi Brønsted ve Lewis asit sitelerinin ayrı şekilde karakterize edilmesini sağlar, IR diferansiyel spektrumunda (DRIFT) 1545 ve 1455 cm⁻¹ gözükten absorpsiyon bantları sırasıyla adsorbe piridin iyonları ve Lewis asit sitelerine koordine piridinlere denk gelir [165], [166].

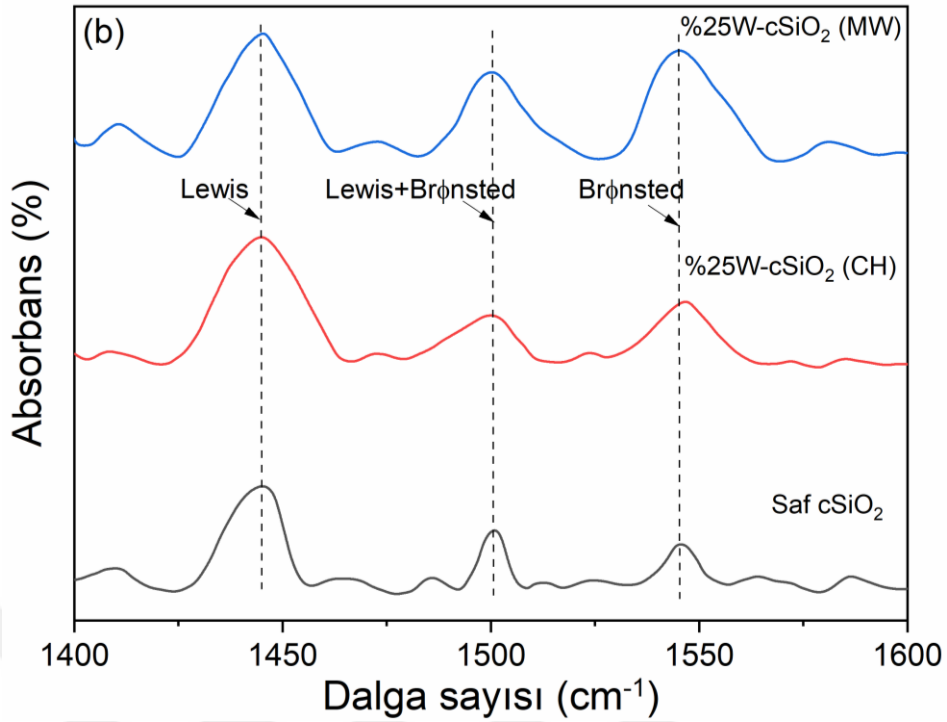


Şekil 4.28: W yüklü cSiO₂ örneklere ait FTIR spektrumları.



Şekil 4.28: devamı.

Şekil 4.29: cSiO₂ örneklerine ait FTIR-piridin absorpsiyon spektrumları.

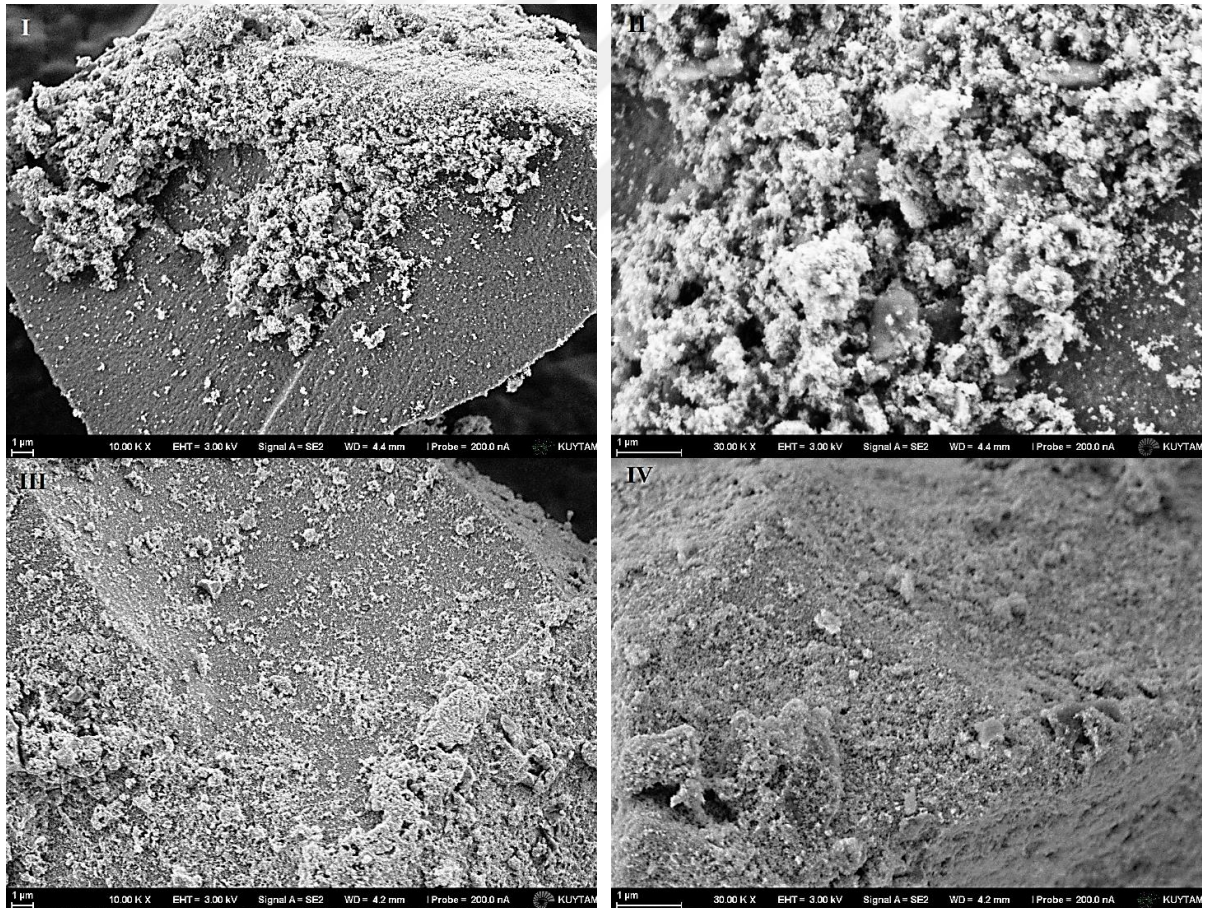


Şekil 4.29: devamı.

FTIR-piridin adsorpsiyon analizleri 150 °C'de kurutulduktan sonra cSiO₂ katalizörlerinin Brønsted ve Lewis asit bölgelerinin belirlenmesi için yapıldı ve sonuçlar Tablo 1'de gösterilmektedir. Ayrıca FTIR-piridin analizi sonuçlarında belirlenen Brønsted ve Lewis asit bölgelerinin daha sonra NH₃-TPD analizinde hesaplanan toplam yüzey asitlik bölgesi konsantrasyonları ile ilişkilendirilmesiyle katalitik aktivite farklılıklarına olası bir açıklama yapılabilir (Şekil 4.29 ve Tablo 4.8). Bu nedenle, akrolein seçimliğinin, yaklaşık 0,50 B/(B+L) oranına ve ayrıca optimal orta kuvvette asitliğe (~160 µmol.gcat⁻¹) bağlı olduğunu varsayabiliriz. MW ve CH dahil olmak üzere iki sentez metodunda B/(B+L) oranı 0,4'ün altında olduğunda akrolein verimleri önemli ölçüde azaldı. %15W yüklü cSiO₂ numuneleri için B/(B+L) oranları MW rotaları için sırasıyla 0,39 iken, MW rotası için 0,47 ile en yüksek B/(B+L) oranına sahipti. W yükleme oranı %5'ten %35'e yükseldiğinde, MW yönteminde B/(B+L) oranı orantılı olarak 0,29'dan 0,64'e yükselmiştir (Tablo 4.8). FTIR-piridin sonuçlarına göre, MW rotasında metal yükleme oranı arttıkça (%35W hariç) akrolein verimleri B/(B+L) oranı ile doğru orantılı olarak artmıştır. Bu nedenle, katalitik aktivitenin optimum bir B/(B+L) oranı ve belirli bir konsantrasyona sahip orta kuvvette asit bölgeleri tarafından sağlandığı sonucuna varılmıştır.

4.2.1.4. $cSiO_2$ Grubu Katalizörlere ait SEM ve ICP-MS Sonuçları

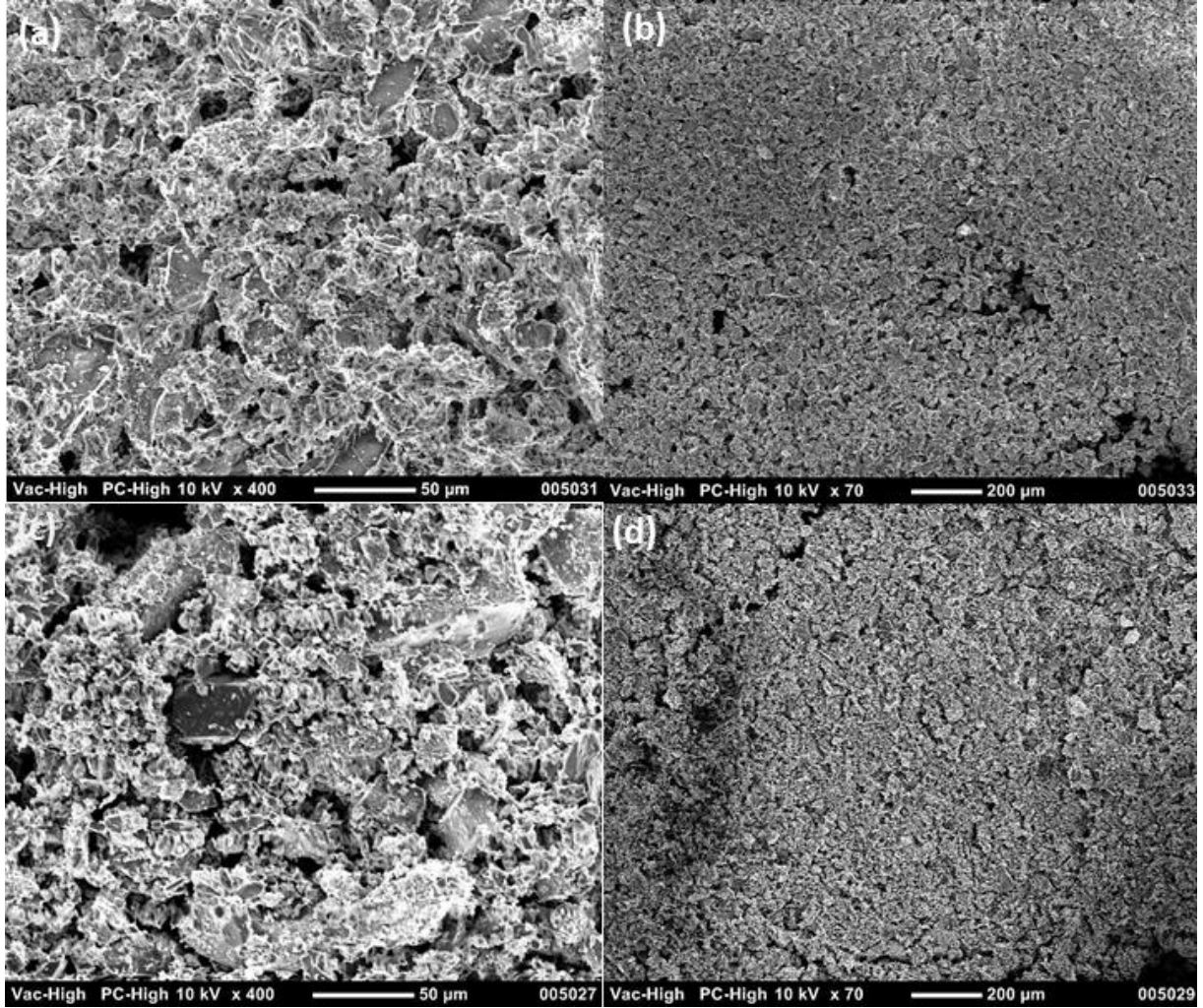
Şekil 4.30, hem CH hem de MW yöntemleri ile sentezlenen %25W- $cSiO_2$ katalizörlerinin SEM görüntülerini göstermektedir. SEM analizi, her iki sentez metodu için düzensiz nanopartiküller olarak çeşitli şekillerde dağılmış kümelerden oluşan benzer morfolojileri göstermektedir. MW yöntemindeki parçacık boyut dağılımının 195 nm ile 600 nm gibi daha dar bir aralıkta ve CH yöntemine göre daha homojen geometriye sahip nanoparçacıklardan oluşan bir morfolojiye sahip olduğu açıktır. Ancak CH yöntemindeki nanoparçacıklar topaklanma şeklindedir ve 150 nm ile 1150 nm aralığında geniş bir parçacık boyutu dağılımı ile belirsiz bir geometriye sahiptir. SEM görüntüleri, MW metodu ile W ilavesinin ortalama partikül boyutunu azalttığını ve kristalleşmenin çekirdeklenme oranını artırarak parçacıkların homojenliğini geliştirdiğini doğruladı. Morfolojik farklılıkları incelemek için her iki metotta da reaksiyon sonrası %25 W yüklü numunelerin SEM analizi de yapıldı (bkz. Şekil 4.31).



Şekil 4.30: 25%W – $cSiO_2$ (CH) (I-II) and 25%W – $cSiO_2$ (MW) (III-IV) örneklerine ait SEM resimleri.

Her iki yöntemle sentezlenen örneğin morfolojisi genel olarak değişmemiş ancak yüzeydeki karbonlu türler dikkat çekmiştir. WO_3 türlerinin zorlayıcı katalitik denemeler sırasında $cSiO_2$

yüzeyinden süpürüldüğüne dair net bir kanıt yoktur, bu durum reaksiyon sonrası numunelerin SEM görüntülerinden de gözlemlenebilir. Öte yandan, bu durum ICP-MS analizi ile daha detaylı ele alınmıştır. Bu durumda, zorlayıcı reaksiyon ortamı nedeniyle yüzey WO_3 partiküllerinde aglomerasyona bağlı olası değişiklikler gözlemlenebilir.

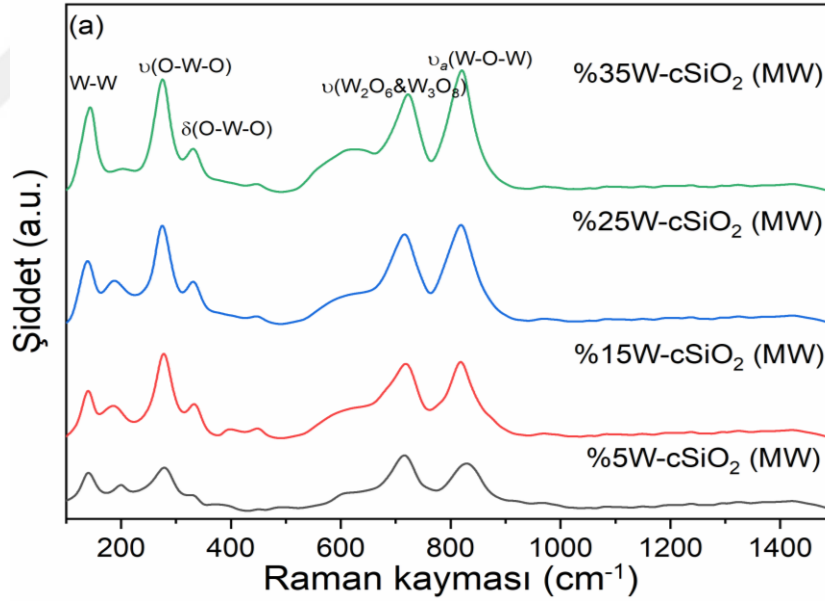


Şekil 4.31: Reaksiyon sonrası %25W-cSiO₂ (MW) (a,b) ve %25W-cSiO₂ (CH) (c,d) ait SEM resimleri.

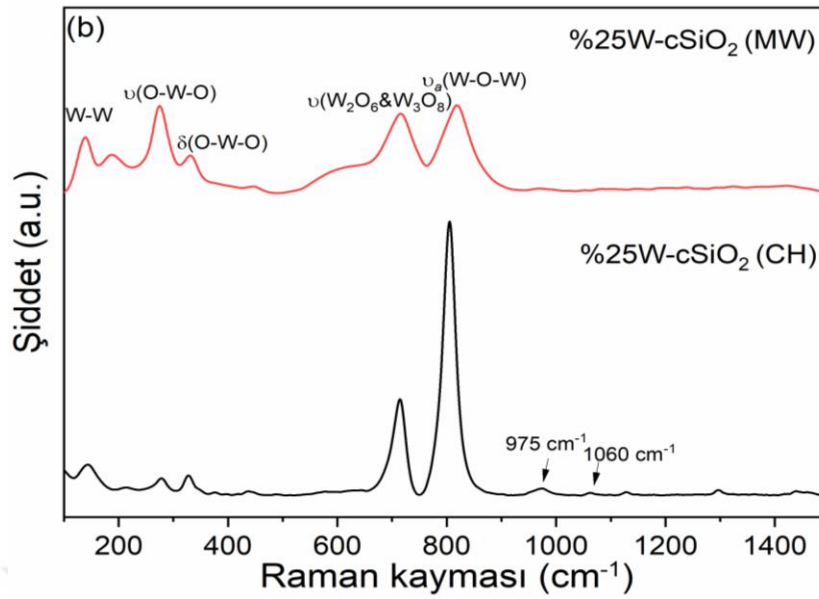
Hem MW hem de CH yöntemleriyle sentezlenen ağırlıkça %25 WO_3 yüklü katalizörler, reaksiyondan önce ve rejenerasyondan sonra ICP-MS analizleri kullanılarak ölçüldü (bakınız Tablo 4.9). MW ve CH yöntemlerindeki WO_3 yükleme oranları, %25 WO_3 yüklü reaksiyon öncesi numunelerde sırasıyla %24,51 ve %24,45 olarak belirlendi. Ek olarak, reaksiyona giren numunelerde WO_3 konsantrasyonunda önemli bir düşüşün olmaması, her iki yöntemde de aktiviteyi etkileyecek net bir aktif metal süpürülmesi olmadığını gösterir.

4.2.1.5. *cSiO₂ Grubu Katalizörlere ait RAMAN Sonuçları*

MW ve CH yöntemleriyle sentezlenen katalizörlerin Raman spektrumları Şekil 4.33 ve Şekil 4.33(b)'de gösterilmiştir. MW yöntemi ile sentezlenen katalizörlerde 200 cm^{-1} 'in altındaki örgü titreşimlerine karşılık gelen bantların daha yoğun olması dikkat çekicidir. $251,4\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlenen bant, $\delta(\text{O-W-O})$ deformasyon titreşimlerine denk gelirken, $690,8$ ve $817,2\text{ cm}^{-1}$ 'deki bantlar, bağlayıcı oksijenin $\nu(\text{O-W-O})$ gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Bu bantlar, literatürdeki muadiline çok uygun olan kübik WO_3 'ün karakteristik özelliklerine işaret etmektedir [186]. $817,2$ ve $690,8\text{ cm}^{-1}$ 'deki titreşim pikleri, muhtemelen oldukça simetrik kübik WO_3 nanokristal yapısı nedeniyle MW yöntemindeki daha düşük yoğunluktur. %25 W-cSiO₂ (CH) numunesi için, 801 ve 710 cm^{-1} 'deki yoğun pikler, köprü oluşturan oksijenin gerilme titreşimlerine karşılık gelen, monoklinik faz WO_3 'ün (m- WO_3) tipik Raman pikleridir [186], [187]. Ayrıca, bu pikler, sırasıyla W-O esneme (ν), W-O bükülme (δ) ve O-W-O deformasyon (γ) modlarına atanabilir (bkz. Şekil 4.33).



Şekil 4.32: MW metodu ile sentezlenen katalizörlere ait Raman spektrumları.



Şekil 4.33: CH metodu ile sentezlenen katalizörlere ait Raman spektrumları.

İdeal WO_3 kristal yapısı, kübik bir ReO_3 yapısı olarak temsil edilebilir. Ayrıca, WO_3 'ün polimorfları, kübik ReO_3 yapısının bozulmaları olarak tanımlanabilir. Oktahedranın bozulmaları ve eğimleri, ideal kübik ReO_3 yapısından sapmalara yol açarak, daha düşük simetriye sahip bir dizi yapıyla sonuçlandığı bilinmektedir [188], [189]. Tüm polimorflar, birbirinden biraz farklı olan titreşim spektrumları. Kristal faz geçişlerini mümkün kılan baskın bozunma mekanizmaları, WO_6 oktahedrasının eğilmesini, W atomlarının oktahedranın merkezinden yer değiştirmelerini ve oktahedranın bozulmalarını içerir. Bu nedenle, MW yöntemiyle sentezlenen örneklerde özellikle 817 ve 690.8 cm^{-1} 'deki karakteristik piklerin genişliğinin daha yüksek olması, CH yöntemine göre daha fazla miktarda oksijen boşluğuna ve cSiO₂ yüzeyinde daha iyi dağılıma işaret edebilir.

4.2.1.6. cSiO₂ Grubu Katalizörlere ait NH₃-TPD Sonuçları

Katalizörlerin toplam yüzey asitliğini belirlemek için NH₃-TPD çalışmaları yapıldı ve sonuçlar Tablo 4.8'de listelendi. NH₃-TPD eğrilerinden (Şekil 4.34 ve Şekil 4.35), amonyak için desorpsiyon sıcaklık aralıkları deneysel olarak üç sıcaklığa ayrılabilir [190]. Katalizörlerin orta kuvvette asit konsantrasyonları, dehidrasyon reaksiyonları 300 °C'de gerçekleştirildiğinden katalitik aktivite ile doğrudan ilişkilendirilmiştir. Katalizörlerin toplam yüzey asitliği konsantrasyonu, gram katalizör başına desorbe edilen amonyağın molar kütlesi ($\mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}$) olarak hesaplanır. Saf cSiO₂, 171 $\mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}$ ile en düşük toplam asitliği konsantrasyonu göstermiştir. Kolloidal silika yüzeyindeki hidroksil gruplarının (~0,45 mol/kg) silanol grupları vasıtasıyla yüzey asitliğini sağladığı düşünülmektedir [191]. MW yönteminde W yüklemesi

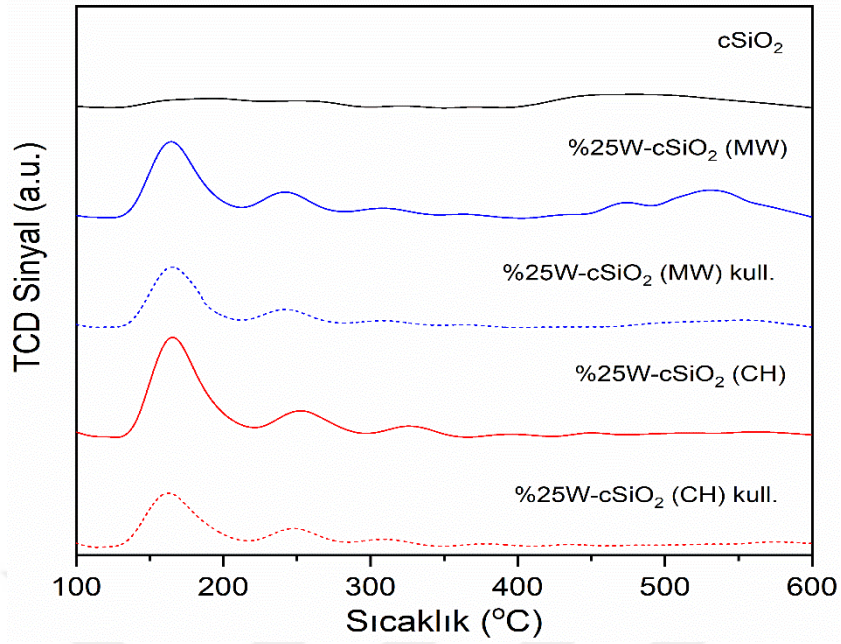
%5'ten %35'e çıktığında, toplam yüzey asitliği de 433'den 831'e $\mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}$ konsantrasyon değerine çıkmıştır. Öte yandan, %25W ve %35W yüklü numuneler benzer şekilde toplam asitliği 824 ve 831 $\mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}$ gösterdi, ancak kuvvetli asit bölgesi konsantrasyonları sırasıyla, 265 ve 366 $\mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}$ olarak hesaplandı. Tablo 4.8' den, %15W-%5Zr-cSiO₂ (MW) ve %15W-%5Nb-cSiO₂ (MW) orta kuvvetli asit site konsantrasyonlarının sırasıyla, 237 ve 265 $\mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}$ gibi nispeten yüksek olduğu gözlemlenebilir. Ancak akrolein seçiciliği, muhtemelen B/(B+L) oranlarındaki düşüşün bir sonucu olarak hem %15W-%5Zr hem de %15W-%5Nb yüklü numunelerde ~%28'e düşmüştür.

Tablo 4.8: Farklı metotlar ile sentezlenen cSiO₂ katalizörlere ait bulgular.

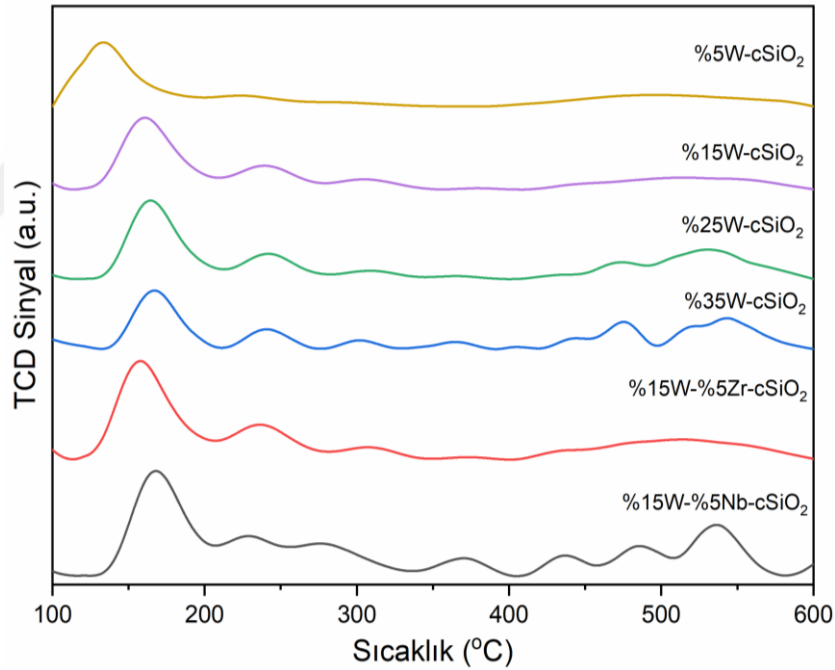
Katalizörler	Kristal Boyut (nm)		FTIR-piridin B/(B+L)	NH ₃ -TPD ($\mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}$)				Dönüşüm (%)	S _{ACR} (%)	S _{diğ} (%)	Karbon Balans (%)
	Önce	Sonra		Zayıf	Orta	Yüksek	Toplam				
cSiO ₂	n.d.	n.d.	0.12	99	42	30	171	34	20	15	38
%5W-cSiO ₂	19.0	19.1	0.29	250	73	110	433	37	20	9	32
%15W-cSiO ₂	17.8	13.0	0.47	330	97	152	579	73	58	12	69
%25W-cSiO ₂	14.6	13.1	0.51	398	161	265	824	97	54	9	71
%25W-cSiO ₂ (CH)*	25.5	25.4	0.28	512	96	55	663	62	25	22	53
%35W-cSiO ₂	16.1	15.3	0.64	300	165	366	831	100	48	11	65
%15W-%5Zr-cSiO ₂	16.3	14.2	0.20	754	237	424	1415	100	28	15	48
%15W-%5Nb-cSiO ₂	17.1	14.8	0.29	562	265	297	1004	100	29	15	51

2 saat reaksiyon sonrası toplanan veriler. DeneySEL koşullar: 0.97 g katalizör; temas süresi, W/F: 110 gcat.sa (molGLI)-1, %10 ağırlıkça. Gliserin-su, 7.34 g/sa akış hızı, ACR: Akrolein AC: Asetaldehit

Hem CH hem de MW yöntemiyle sentezlenen taze ve kullanılmış katalizörlerin NH₃-TPD grafiği Şekil 4.34'te görülmektedir. Ayrıca %25W yüklü katalizörlerin asit bölge konsantrasyonlarındaki değişimler de Tablo 4.9'da ayrıntılı olarak listelenmiştir. Şekil 4.34'ten harcanan numunelerin, sentez yönteminden bağımsız olarak toplam asit bölgesi konsantrasyonlarında önemli bir düşüş sergilediği anlaşılmaktadır. Zayıf asit bölgesine atfedilen düşük sıcaklık desorpsiyon pikinin tanımı literatürde henüz tam olarak karakterize edilememiştir [192]. Bu tepe noktası genellikle hidrojen bağlı NH₃ ile NH₄⁺ kationlarının veya ayrıca malzemenin zayıf asit silanol gruplarının (Brønsted asitliği) destekten salınmasına atfedilir [192].



Şekil 4.34: %25W yüklü CH ve MW metotlarına ait reaksiyon öncesi ve sonrası %25W yüklü ve saf cSiO₂ katalizörlere ait NH₃-TPD eğrileri.



Şekil 4.35: MW metodunda sentezlenen cSiO₂ katalizörlere ait NH₃-TPD eğrileri.

NH₃-TPD sonuçlarına göre, CH yöntemiyle sentezlenen katalizörün, MW numunesine (398 $\mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}$) kıyasla 524 $\mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}$ ile zayıf asit bölgesinde daha güçlü bir desorpsiyon piki göstermiştir. Bununla birlikte, CH yönteminde kullanılan numune için zayıf asit bölgesi konsantrasyonu, MW yöntemine göre (373 $\mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}$) belirgin bir şekilde 244 $\mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}$ 'e düşmüştür. Bu durumda, düşük sıcaklık bölgesindeki zayıf asit bölgesi piki, MW yönteminde hidrojen bağlı NH₃'ün NH₄⁺ katyonlarının salınmasına ve CH yönteminde zayıf asit silanol

gruplarına bağlanabilir. Ayrıca, kullanılan numunenin orta kuvvette asit bölgesi konsantrasyonu, MW yöntemiyle karşılaştırıldığında (161'den 111 $\mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}\text{e}$) CH yönteminde 96'dan 45 $\mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}\text{e}$ önemli ölçüde düşmüştür. Nihai olarak, kullanılan numuneler için yüksek-kuvvetli asit bölgesi konsantrasyonu, CH yöntemine kıyasla (55'ten 38 $\mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}\text{e}$) MW yönteminde 255'ten 40 $\mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}\text{e}$ önemli ölçüde azaldı.

Tablo 4.9: %25W yüklü reaksiyon öncesi ve sonrası katalizörlere ait NH_3 -TPD ve ICP-MS analiz sonuçları.

Catalyst	ICP-MS W miktarları (wt. %)		NH ₃ -TPD Asit site konsantrasyonları ($\mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}$)			
	Teorik	Tespit Edil.	Zayıf	Orta	Kuvvetli	Toplam
%25W-cSiO ₂ (MW)	25	24.51	398	161	265	824
Kull. %25W-cSiO ₂ (MW)	25	23.34	373	111	40	523
%25W-cSiO ₂ (CH)	25	24.45	512	96	55	663
Kull. %25W-cSiO ₂ (CH)	25	22.86	244	45	38	327

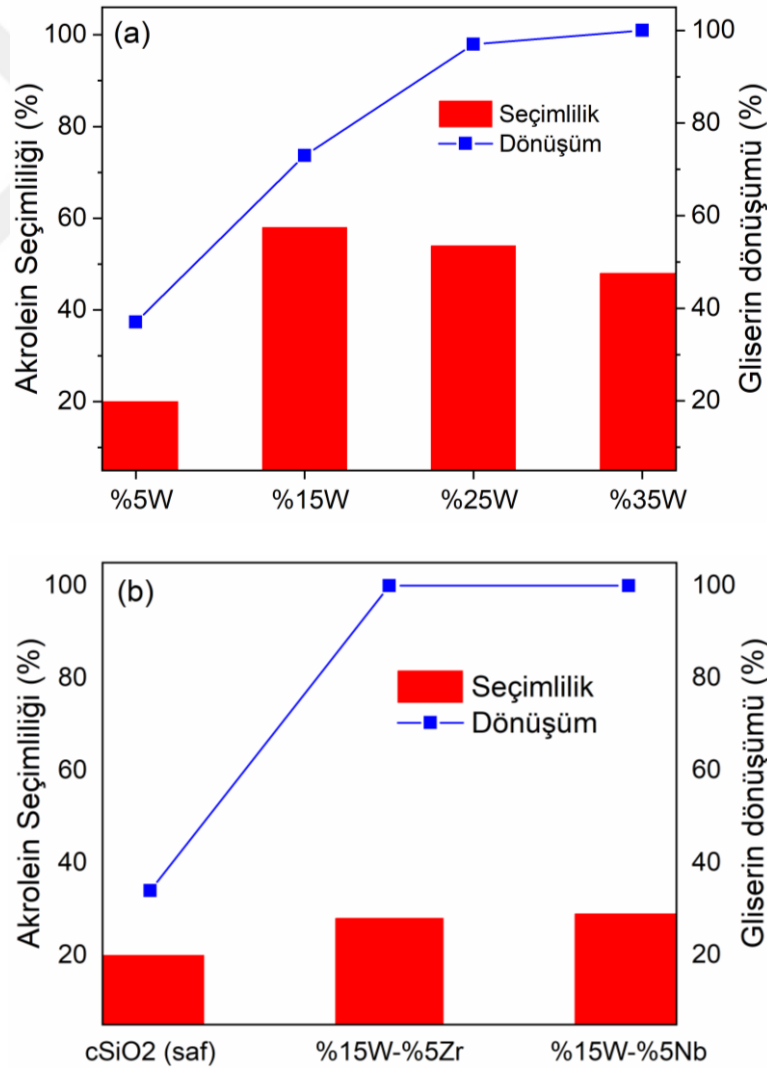
Orta kuvvette asit bölgesi konsantrasyonu ile aktivite ilişkisi göz önüne alındığında, MW yönteminde CH yönteminden daha yüksek bir katalitik aktivite elde edilmesi muhtemeldir. Bununla birlikte, kullanılmış katalizörlerin NH_3 -TPD analizlerinde, orta ve güçlü asit bölgesi konsantrasyonundaki azalma CH yöntemine göre daha yüksek olduğundan MW yönteminin kok oluşumuna daha yatkın olduğu sonucuna varılabilir (bakınız Tablo 4.9). CH yöntemindeki toplam asit konsantrasyonundaki önemli düşüş, aynı zamanda, reaksiyon sonunda katalitik aktivitenin hızla azaldığını gösterir (12 saat sonra ~%48 aktivite kaybı). Dolayısıyla, NH_3 -TPD eğrilerinden MW ve CH %25W-cSiO₂ sentezinin iki farklı sentetik yönteminin, malzemenin yüzey asitliği doğası ve dolayısıyla aktivitesi üzerinde büyük bir etkiye sahip olduğu sonucuna varılabilir.

4.2.2. cSiO₂ Grubu Katalitik Aktivite Sonuçları

MW yöntemiyle sentezlenen katalizörlerin ana ürünü olarak gaz fazı gliserin dehidrasyon aktivitesini ve akrolein seçimliliğini Şekil 4.36'te görmekteyiz. Dehidrasyon reaksiyonu, 300°C'de, atmosferik basınçta, ağırlıkça %10 gliserin-su reaktan beslemesinde ve 4.2 h⁻¹ LHSV'de gerçekleştirildi. MW yönteminde tungsten yüklemesi %5'ten %35'e çıkarken, gliserin dönüşümü de orantılı olarak %37'den %100'e yükselmiştir (Şekil 4.36 (a)). Akrolein veriminin %48 olarak elde edildiği %35W-cSiO₂ (MW) katalizörü, tek tungsten yüklü numuneler arasında en iyi gliserin dönüşüm sonucunu (%100) sergilemiştir. En iyi akrolein verimi ise %25W-cSiO₂ (MW) numunesinde %52,4 olarak elde edilmiştir (Tablo 4.8). Bununla birlikte, %25W-cSiO₂ (CH) numunesi, katalitik aktivitede önemli bir düşüş gösterdi (%25 akrolein seçiciliği ile %62'lik dönüşüm). Ayrıca, reaksiyon sonrasında oluşabilecek olası CO_x türleri

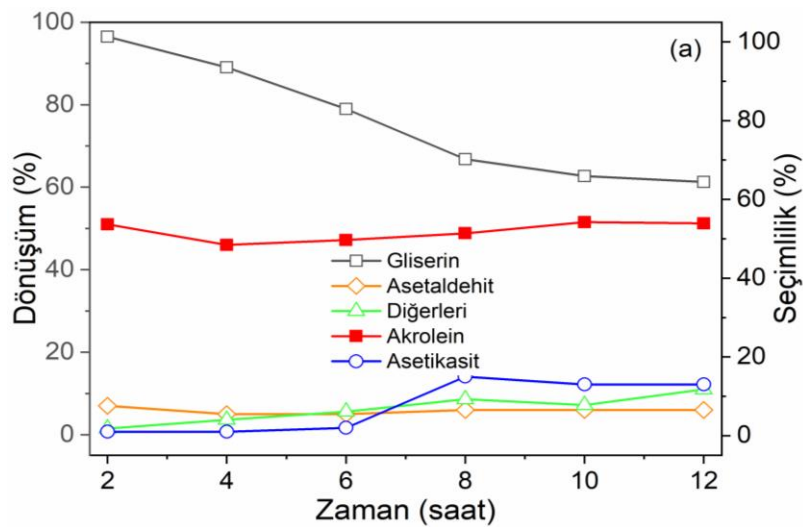
dikkate alınarak hesaplanan karbon dengeleri de Tablo 4.8’de gösterilmiştir. Reaktörde üretilen veya katalizörde biriken GC'deki analiz edilemeyen ağır bileşikler nedeniyle karbon dengesinin doğru hesaplanması zordur [193]. Ayrıca, karbon dengesi genellikle en aktif katalizörlerde bile iyi değildir, 2 saatlik TOS'tan sonra yaklaşık %65-70, bu da katalizörlerin yüzeyinde karbonlu kalıntıların biriktiğini gösterir. Ayrıca %25 W yüklü cSiO₂ numuneleri için CH yönteminde sadece %53 iken, MW yönteminde karbon dengesi %71 olmuştur. Böylece, MW yöntemi ile sentezlenen katalizörlerin, CH yöntemine göre gliserin dehidrasyonunda daha yüksek ve daha uzun aktivite sergiledikleri sonucuna varılabilir.

Şekil 4.36 (b)’den, MW metodu ile sentezlenen %15W-%5Zr – cSiO₂, seçimlilikte önemli bir düşüşle (%20) toplam bir dönüşüm sergiledi. Benzer şekilde, %15W-%5Nb numunesi, %15W-%5 Zr yüklü numune oranla daha az bir aktivite düşüşü ile %29'a kadar hafif bir artış sergiledi.

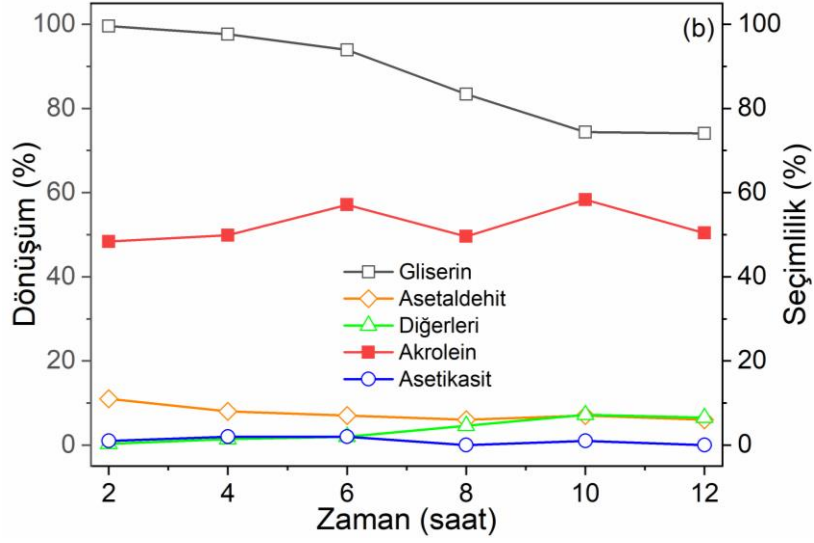


Şekil 4.36: MW metodu ile sentezlenen cSiO₂ katalizörlerine ait aktivite grafikleri.

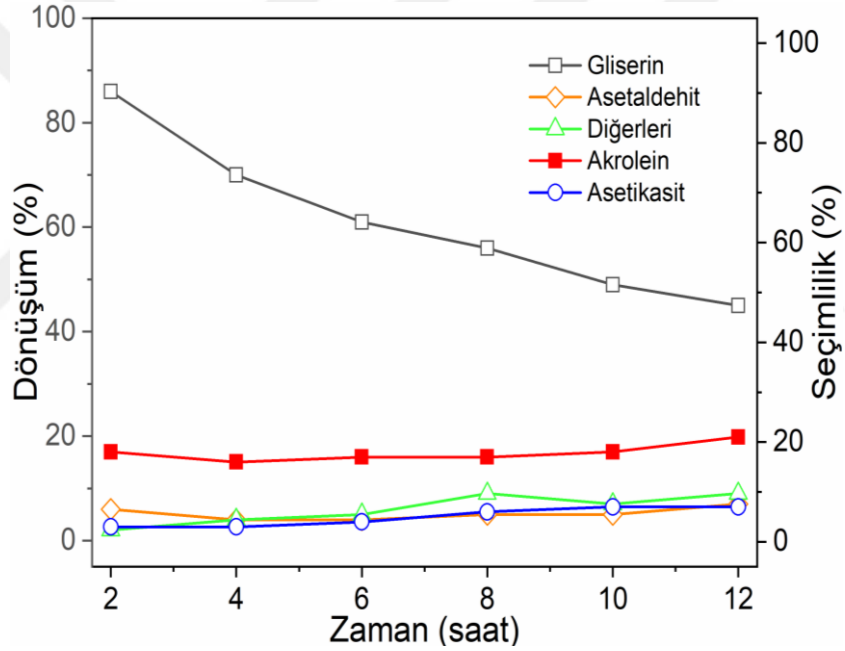
MW yönteminde %25W ve %35W yüklü cSiO₂ örneklerinin stabilite testi 300 °C'de 12 saat yapıldı. Şekil 4.37'ye bakıldığında, akış süresi (TOS) ile katalitik aktivitelerdeki değişiklik, ilk 6 saatte hızlı bir deaktivasyon gösterdi ve 10. saatten sonra ise kararlı kaldığı görülmektedir. %35W-cSiO₂ (MW) numunesi, %25 W yüklü numuneye göre (12 saat sonunda %33 akrolein verimi) %37,3 nihai akrolein verimiyle deaktivasyona karşı daha fazla direnç gösterdi. Dehidrasyon reaksiyonunun başlangıcında %25W yüklü numune %97 gliserin dönüşümü ve %54 akrolein seçimliliği ile en aktif katalizör iken, %35 W yüklü katalizöre göre reaksiyon ilerledikçe daha keskin bir aktivite kaybı sergilemiştir (bkz. Şekil 4.37). Gliserin dehidrasyonu ile ilgili önceki çalışmalar da akroleinin güçlü Brønsted asit bölgelerinde yüksek verimle üretildiğini doğrulamıştır [9], [65]. Dolayısıyla, %35W-cSiO₂ örneğinin de yüksek konsantrasyonda orta ve yüksek kuvvetli Brønsted asit bölgesi sayesinde 12 saatlik TOS çalışmasından sonra daha yüksek aktivite gösterdiği sonucuna varılabilir. Ayrıca, akrolein seçimliliği %25W yüklü numunede ~%50 kalırken, asetik asit seçimliliği 6 saat sonunda yaklaşık %15'e yükseldi. Öte yandan, %25W yüklü örnekte ortalama %6 asetaldehit tespit edilirken, %35W yüklü örnekte asetaldehit yüzdesi ortalama %8 olarak tespit edilmiştir. Asetaldehit seçimliliği, gliserinin birinci aşama dehidrasyonunun bir ürünü olan hidroksiasetonun asidik bölgelerde parçalanması gibi farklı yollardan elde edilebilir [194]. Ek olarak, gliserin dehidrasyon reaksiyonunda oksijenin varlığı da asetaldehitten yüksek kuvvetli asit bölgeleri üzerinde kısmi oksidasyon yoluyla asetik asit eldesine yol açmış olabilir [116]. Reaksiyon ürünleri arasında saptanan iki yan ürün olan asetaldehit ve asetik asit seçimliliğinin yalnızca metal yüklemesindeki değişikliklerle değil, aynı zamanda yüzey asidik özellikleri (toplam asitlik, Brønsted bölgesi, vb.) üzerinden de farklılık gösterebileceği anlaşılmıştır.



Şekil 4.37: MW yöntem ile sentezlenen %25W (a) ve %35W (b) yüklü cSiO₂ katalizörlere ait TOS grafikleri.



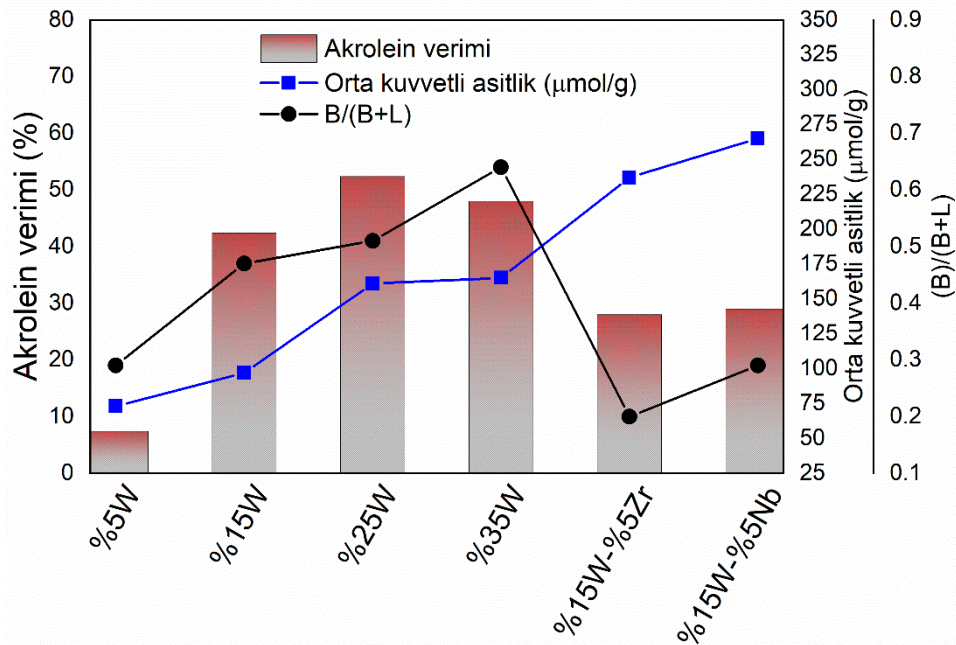
Şekil 4.37: devamı.

Şekil 4.38: CH yöntemi ile sentezlenen %25W cSiO₂ örneğine ait TOS grafiği.

CH yönteminde %25W yüklü bir cSiO₂ örneğinin TOS deneyi, karşılaştırma için 300 °C'de 12 saat süreyle gerçekleştirildi (Şekil 4.38). CH yöntemiyle sentezlenen %25W yüklü örnekte 12 saat sonunda MW yöntemine göre aktivite kaybı daha belirgindi (~%50). Akrolein verimi ~%20'de sabit kaldı ve asetaldehit ve asetik asit gibi diğer yan ürünler de saptandı. Bu sonuçlara göre, MW ve CH ısıtma ile sentezlenen katalizörlerin ürün dağılımları değişmezken, MW yönteminin daha kararlı katalizörler elde etme olasılığı daha yüksektir.

Şekil 4.39'de orta kuvvetli asitlik ile B/(B+L) oranı ile cSiO₂ numunelerinin katalitik aktivitesi arasındaki korelasyon açısından gösterilmiştir. Literatürden, NH₃-TPD analizinde reaksiyon

sıcaklığına (300 °C) karşılık gelen asitlik bölgesinde desorbe edilen amonyağın katalitik etkinlik ile ilişkili olabileceği fark edilmiştir [66], [72]. Burada akrolein verimleri üzerindeki katalitik etkinlik ayrıca asit bölgelerinin tipi (B/(B+ L)) ve konsantrasyonları ($\mu\text{molNH}_3.\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ olarak) üzerinden de açıklanır. MW yönteminde metal yüklemesi %5'ten %35'e yükselirken hem orta kuvvette asit konsantrasyonları hem de B/(B+L) oranları sırasıyla $165 \mu\text{molNH}_3.\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ ve 0,64'e orantılı olarak yükseldi. Zr ve Nb yüklemesinden sonra asit bölgesi konsantrasyonu artmaya devam etmiş ancak B/(B+L) oranı azalmış ve dolayısıyla asit bölgesi tipleri değişmiştir. Bu durumda, en iyi akrolein verimi için optimum değerler, sırasıyla 0,51 B/(B+L) oranı ve $161 \mu\text{molNH}_3.\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ orta kuvvette asit konsantrasyonu olarak kabul edildi. Bununla birlikte, TOS deneylerinde, 0,64 B/(B+L) oranı ile %35W yüklü numunenin, %25 W yüklü numuneden daha kararlı olduğu ve bu numunenin en yüksek akrolein verimini (%52) gösterdiği de gözlenmiştir. MW yönteminde katalitik aktiviteyi belirleyen temel faktörün B/(B+L) oranı olduğu, orta-kuvvetli asitliğin ise gliserin dönüşümüne ve katalizörlerin kararlılığına katkı sağladığı sonucuna varılmıştır (bkz. Şekil 4.39). Ayrıca, %25W yüklü numune, 12 saatlik TOS çalışmasından sonra daha yüksek B/(B+L) 0.64 ve 3.55 nm gözenek boyutuna sahip olan %35 W yüklü numuneden daha az stabilite sergiledi.



Şekil 4.39: Akrolein verimindeki farkın MW yönteminde B/(B+L) oranları ve orta kuvvetli asitlikler ile korelasyonu.

Katalitik aktivite kaybının içsel (intrinsic) katalitik aktivite üzerindeki etkisini azaltmak için işlevsellik frekansı (TOF) belirlendi. TOF sayısı, birim zamanda tüketilen reaktan mollerinin

NH₃-TPD ile ölçülen toplam asit bölgesi konsantrasyonlarına bölünmesiyle hesaplanan, aktif merkezin spesifik katalitik aktivitesi olarak ifade edilebilir [136]. Genel olarak en iyi toplam asitliğe sahip katalizörün site konsantrasyonu daha yüksek bir TOF değeri gösterir.

Tablo 4.10: TOF değerleri ve katalizörlerin özgül asitlik verileri.

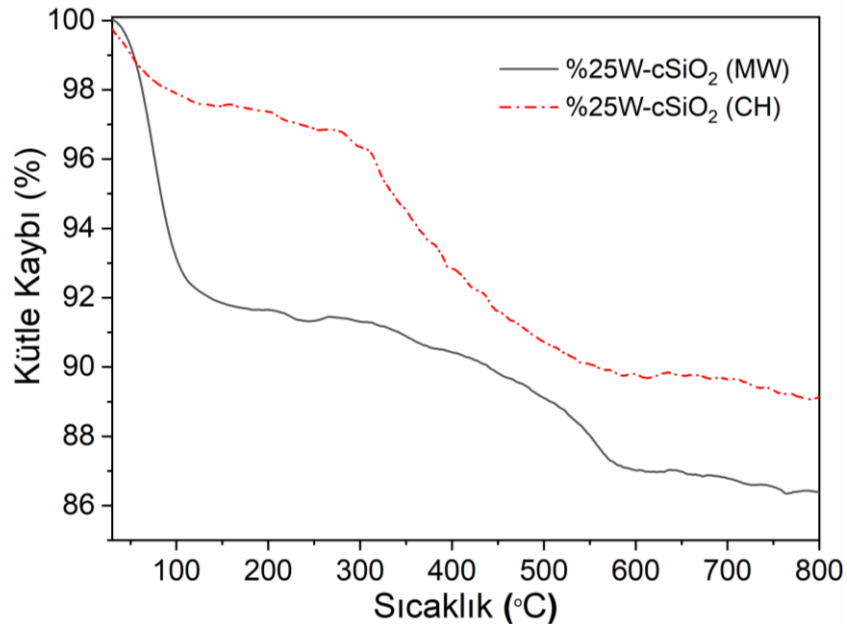
Katalizör	BET Yüzey Alanı (m ² /g)	Toplam Asitlik, NH ₃ - TPD (μmol/g _{cat})	Özgül Asitlik (μmol/m ²)	Reaksiyon hızı (μmol/g _{cat})	TOF (h ⁻¹)
%5W-cSiO ₂ (MW)	290	433	1.49	3043	7.0
%15W-cSiO ₂ (MW)	236	579	2.45	6004	10.4
%25W-cSiO ₂ (MW)	248	824	3.32	7978	10.0
%25W-cSiO ₂ (CH)	200	663	3.32	5100	7.7
%35W-cSiO ₂ (MW)	210	831	3.95	8225	9.9
%15W-%5Zr-cSiO ₂ (MW)	213	1415	6.64	8225	5.8
%15W-%5Nb-cSiO ₂ (MW)	228	1004	4.40	8225	8.2

*Gliserin saatlik besleme hızı: 8225 μmol/g_{cat}.saat

Tablo 4.10'dan, toplam yüzey asitliğinin artan toplam yüzey alanı ile ters orantılı bir değişim sergilediği, bu eğilimin MW yönteminde TOF değerleri için biraz farklı olduğu görülmüştür. %15 W yüklü örnek, %35 W yüklü örnekten (9,9 saat⁻¹) daha yüksek bir TOF değeri olan 10,4 saat⁻¹ sergilemiştir. Ek olarak, içsel yüzey asitliği, yüzey alanı birimi başına toplam asit konsantrasyonundan aktivite karşılaştırmaları yapmak için de etkili bir yöntemdir [195]. %35 W yüklü katalizör, tekli W katalizörler arasında 3,55 nm'lik bir ortalama gözenek boyutu ve 3,95 μmolNH₃.m⁻² ile en yüksek içsel yüzey asitliğine sahipti (bkz. Tablo 4.8 ve Tablo 4.10). Bu durumda, %35W yüklü katalizörün, tercihen dış yüzeyin yanı sıra gözeneklerin içindeki gliserin moleküllerini kısmen aktive edebildiği iddia edilebilir. Öte yandan, MW yöntemi için katalitik aktivite, çoğunlukla %5W ve %15W yüklü numunelerin dış yüzeyinde sağlanmaktadır. Karşılaştırma için, hem CH hem de MW yöntemleriyle sentezlenen %25 W yüklü katalizörlerin TOF verileri Tablo 4.10'da listelenmiştir. Toplam yüzey asitliği 824 μmolNH₃.g⁻¹ iken TOF, CH yönteminde sadece 7.7 saat⁻¹ idi. Hem MW hem de CH yöntemlerinin içsel yüzey asitliğinin 3.32 μmolNH₃.m⁻² gibi benzer bir değerde olduğu da gözlemlenebildi. Bu nedenle TOF değerleri, katalitik etkinlik ve stabilite açısından toplam asit bölgelerinin konsantrasyonları ve türleri için önemli bir faktör olarak kabul edilebilir (Tablo 4.8 ve Şekil 4.39). Ek olarak, %15W-%5Zr ve %15W-%5Nb yüklü numuneler için TOF değerleri ve toplam asitliklerin yüzey alanı ile korelasyonu, tekli W-yüklü numunelere göre ters bir değişim sergiler. Katalitik aktivite kaybının sadece yüzey asitliği türünden değil, aynı

zamanda ürünlerin ve reaktanların difüzyonel kısıtlamalarına etki eden katalizör gözenekliliğinden de etkilenebileceği sonucuna varıldı.

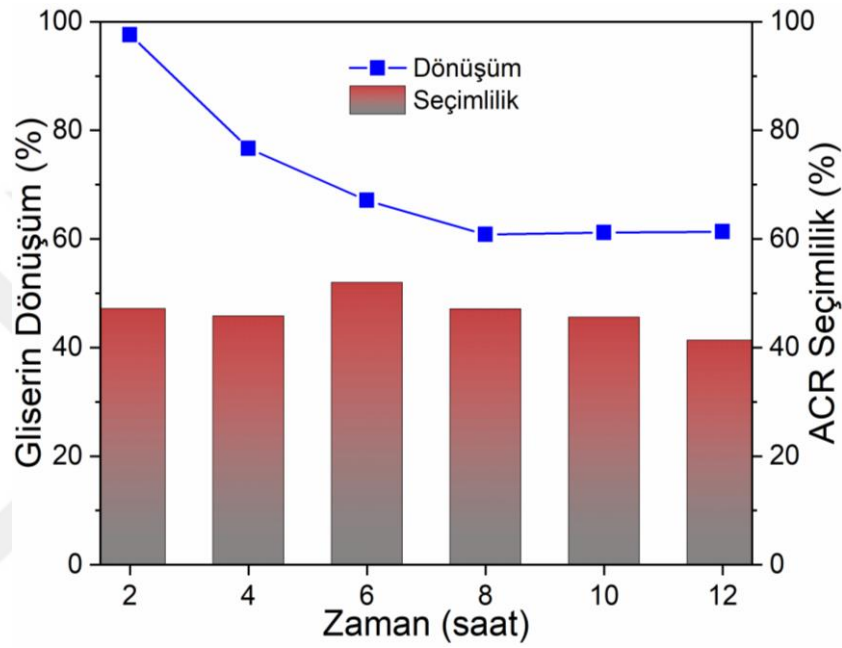
Karbonlu tortuların termal bozunması, hem CH hem de MW yöntemlerinde kullanılmış %25 W yüklü numuneler için TGA tarafından incelenmiştir (bkz. Şekil 4.40). Düşük sıcaklık aralığında (25-150 °C) gözlemlenen ilk ağırlık kaybı muhtemelen adsorbe edilen sudan kaynaklanmaktadır. Ayrıca kullanılmış katalizörler sırasıyla 200-350 °C ve 350-750 °C aralığında ağırlık kayıpları sergileyerek yumuşak kok ve sert kok oluşumunu göstermektedir [196], [197]. MW yöntemi, sırasıyla %0,5 ve %4,7 oranında yumuşak ve sert kok oluşumu sergilemiştir; bu, doymamış hidrokarbon veya yanmaya daha dirençli alifatik moleküllerin varlığından kaynaklanabilir [198]. Bununla birlikte, CH yönteminde, %25 W yüklü numune 150-300 °C aralığında %1,22 ve 300-750 °C aralığında ise %6,78 oranında daha yüksek kok oluşumu sergilemiştir. TGA sonuçlarına bakıldığında her iki yöntemde de çalışma sıcaklığında katalizörlerde kok oluşumları ayırt edicidir. Ayrıca kullanılmış katalizörlerin rejenerasyonu da hava altında ~600 °C'de ısıtılarak gerçekleştirilerek karbonlu birikimlerin daha verimli bir şekilde uzaklaştırılmasına olanak sağlayacaktır. Sonuç olarak, koklaşmaya bağlı aktivite kayıplarının MW yönteminde CH yöntemine göre daha az olabileceği de çıkarılabilir.



Şekil 4.40: Reaksiyon sonrası %25W yüklü cSiO₂ örneklerine ait TGA eğrileri.

Şekil 4.41, 350°C'de akan hava altında yeniden oluşturulmuş %25W-cSiO₂ (MW) numunesinin 12 saatlik TOS çalışmasını göstermektedir. Rejenere %25W-cSiO₂ (MW), reaksiyonun ilk 6 saatinde (%98'den %67'ye) dönüşümde daha hızlı bir düşüş sergiledi; oysa taze katalizörde

gliserin dönüşümü sadece ~%18 azaldı. 12 saat TOS'tan sonra hem rejenere hem de taze katalizörlerde dönüşüm yaklaşık %60 olmasına rağmen, rejenere olandaki akrolein seçimliliği taze olana kıyasla her zaman düşük kalır. Sonuç olarak kok katalizörün aktivitesi test edildi ve %25W-cSiO₂'nin (MW) kısmi rejenerasyonunun 12 saat boyunca gliserin dönüşümünü korumayı sağladığı, akrolein seçimliliğinin rejenerasyondan sonra hafifçe azaldığı gözlemlendi.



Şekil 4.41: Rejenere %25W-cSiO₂ (MW) katalizörüne ait TOS çalışması grafiği.

MW ve CH yöntemlerinde taze ve rejenere katalizörlerin yüzeyinde bulunan asit türlerinin doğası dikkate alındığında, şimdiye kadar açıklanan katalitik ve karakterizasyon sonuçlarından bazı çarpıcı sonuçlar çıkarılabilir. Brønsted asit merkezleri genellikle ikinci bir dehidrasyon yoluyla akroleine dönüştürülecek olan bir ara madde olarak 3-hidroksipropanal (3-HPA) üretmek için önce ikincil hidroksil grubunun dehidrasyonunu katalize eder. Brønsted asit katalizörlerinin gliserinden akrolein üretiminde aktif ve seçici olduğu, ancak genellikle aldol yoğunlaşmasından dolayı kok oluşumuna maruz kaldığı, mevcut literatürde yaygın olarak kabul edilmektedir [27], [72]. Wang ve arkadaşları (2019), nano H-ZSM-5'i oldukça homojen kısa b-eksenel kanalları ve kanal uzunluğu ile sentezlemişlerdir ve asitlik üzerinden gliserin dehidrasyonundaki aktiviteyi karşılaştırdılar [199]. H-ZSM-5 (Si/Al=75) katalizörünün b-ekseni boyunca nano düz kanalı ve orta asitliği yüksek olması sayesinde, akroleine çok daha yüksek dönüşüm, stabilite ve seçimlilik sağladığını ortaya çıkardılar. Ayrıca, yüksek asitliğe sahip katalizörün kok oluşumuna ve hızlı deaktivasyona karşı daha duyarlı olduğu, orta kuvvetli

asit bölgelerinin ise 30 saatlik reaksiyona kadar daha iyi stabilite gösterdiği keşfedildi. Mevcut literatürden, orta ve yüksek kuvvetli Brønsted bölgelerine sahip bir katı asit katalizörünün, kok oluşumunu en aza indirerek daha fazla stabilite sağladığı da bilinmektedir [65], [200]. Ayrıca, zorlayıcı reaksiyon atmosferi altında Brønsted asit bölgeleri daha hızlı deaktive olurken, Lewis siteleri daha uzun süre aktif kalır. Bu, hem MW hem de CH yöntemlerinde karşılık gelen NH_3 -TPD eğrilerinde gözlemlendiği gibi, orta ve yüksek kuvvetli asit bölgelerinin dağılımının daha düşük desorpsiyon sıcaklıklarına kaymasından çıkarılabilir (bakınız Şekil 4.34). MW yöntemi, daha yüksek mukavemetli Lewis bölgesi konsantrasyonu nedeniyle daha kararlı ve daha yüksek akrolein verimi verdi, dolayısıyla sert kok oluşumu CH yönteminden daha düşük. Bu nedenle, katalitik deaktivasyonun asit bölgelerinin tipi ve kuvveti ile oldukça ilişkili olduğu iddia edilebilir. Şekil 4.29'dan, FTIR-piridin spektrumlarında 1500 cm^{-1} 'e karşılık gelen Lewis+Brønsted bölgelerinin yoğunlukları da yüzey asit bölgelerinin doğası ile aktivite ve stabilite ilişkisi açısından bu durumu doğrulamaktadır.

Çalışmamızdan elde edilen veriler, gliserin dehidrasyonunda iyi bir katalitik performans elde etmek için yüzey asitliğinin ve morfolojik farklılıkların önemini vurgulamıştır. Ancak bu korelasyonları tam olarak anlayabilmek için farklı katalizör grupları ile daha kapsamlı bir çalışma yapmak gerekmektedir. Ek olarak, reaktanların ve yan ürünlerin katalizör yüzeyine ve gözeneklere adsorpsiyon-desorpsiyon kapasitelerinin, orta kuvvetli asit bölgesindeki Brønsted asit bölgelerinden önemli ölçüde etkilenebileceği de belirtilmelidir. Elde ettiğimiz sonuçlar, MW yöntemi ile sentezlenen W bazlı katalizörün endüstriyel uygulamasında gliserin dehidrasyonunun önemli olacağını göstermiştir.

4.2.3. cSiO_2 Grubu Tartışma ve Sonuç

W bazlı cSiO_2 katalizörleri, mikrodalga destekli (MW) ve geleneksel olarak ısıtılmış (CH) sol-jel yöntemleriyle sentezlendi ve gliserinin akroleine gaz fazı dehidrasyonunda test edildi. %25W- cSiO_2 (MW) katalizörü ilk 2 saat ~%52 akrolein verimi ile en yüksek aktiviteyi sergiledi. CH ve MW yöntemleri, farklı karakterizasyon tekniklerine dayalı katalitik aktiviteler ve kararlılıklar ile karşılaştırıldı. Katalizörlerin yaşlandırma periyodu boyunca mikrodalga ısıtma tekniği kullanılarak cSiO_2 destek malzemesi üzerinde daha küçük parçacık boyutlarına ve yüksek yüzey alanına sahip WO_3 nanoparçacıklarının üretilmesi mümkün olmuştur. Oysa, geleneksel ısıtma (CH) tekniğinde bu pek mümkün değildi. Bu nedenle, MW yönteminin kullanılması, toplam yüzey asitliğinin ve Brønsted asit bölgelerinin $B/(B+L)$ oranının ve gliserin dehidrasyonunda katalitik stabilitenin artırılmasını da sağlayabilir. FTIR-piridin ve

NH₃-TPD sonuçlarının yanı sıra 12 saatlik TOS çalışmaları ile belirlenen bu asitlik özellikleri de MW yöntemiyle sentezlenen katalizörün CH yöntemine göre daha aktif ve kararlı olduğunu doğrulamıştır. Akrolein verimi, MW yöntemine göre 12 saat boyunca CH yönteminde daha önemli bir aktivite kaybıyla %20 civarında kaldı. Bu eğilim esas olarak iki yöntem arasında XRD'den görülebilen kristalografik farka (monoklinik) ve ayrıca CH yöntemi ile sentezlenen katalizörlerde tespit edilen düşük orta kuvvette Brønsted asit bölgelerinin konsantrasyonuna bağlandı. Daha homojen ve basınçlı bir ısıtma tekniği olan MW yöntemi, kübik WO₃ kristallerinin oluşumunu sağlar ve bu kristal yapının dolaylı olarak katalitik aktiviteyi ve kararlılığı iyileştirdiği düşünülmektedir.

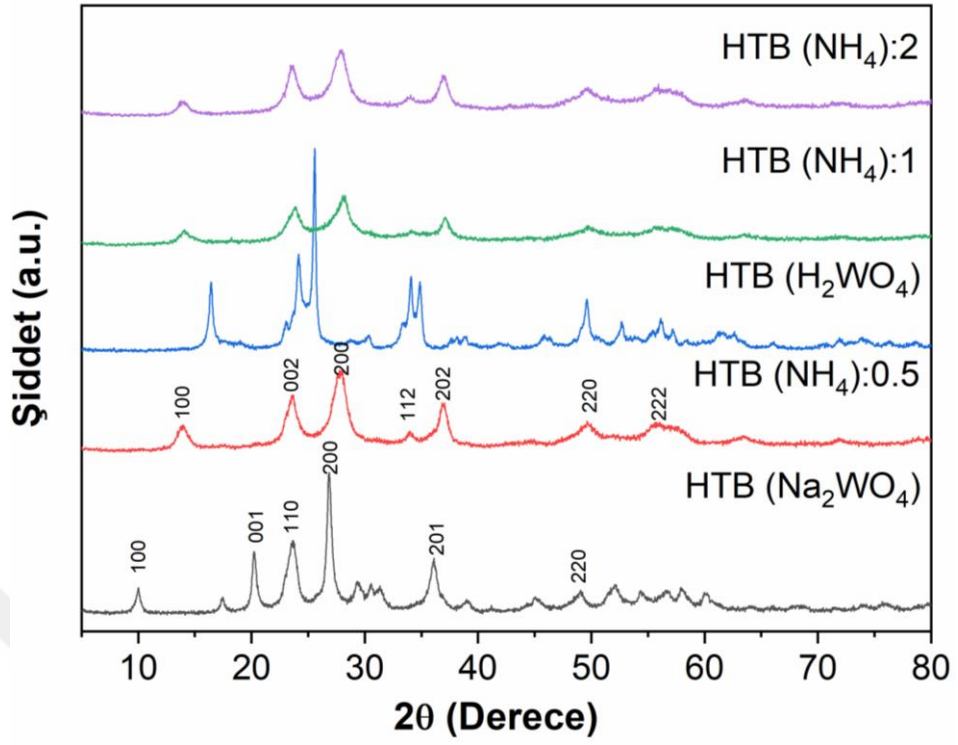
MW yöntemindeki katalizörler genellikle %53 akrolein seçimliliğinde %100'lük bir gliserin dönüşümü ile yüksek başlangıç etkinliği sergiler. Bununla birlikte, seçimliliği etkilemeden, muhtemelen katalizör koklaşmasından dolayı akışta geçen süre boyunca aktivite kayıpları gözlemlendi. Koklaşmanın hem MW hem de CH yöntemleri üzerindeki kötü etkisi, reaksiyona giren numunelerin TGA analizi ile de kanıtlanmıştır. Bununla birlikte, MW yöntemi, esas olarak daha yüksek orta-kuvvetli Brønsted asit bölgesi konsantrasyonları nedeniyle, deaktivasyona CH yönteminden önemli ölçüde daha fazla direnç gösterdi. Ayrıca, MW yönteminde daha kararlı sonuçlar elde edilmesinin, CH yöntemine göre orta dayanımlı Brønsted siteleri ile çalışan Lewis+Brønsted siteleri konsantrasyonlarının daha yüksek olmasından kaynaklandığı sonucuna varılabilir. Buna göre, rejenere %25W-cSiO₂ (MW) numunesi, %41 akrolein seçimliliğinde %61'lik bir dönüşümle taze olana kıyasla 12 saatte hafif bir aktivite kaybı sergiledi. Bu aynı zamanda morfolojik özelliklerdeki (kristal yapı ve yüzey alanı vb.) iyileştirmenin yanı sıra MW yöntemiyle WO₃ nanoparçacıklarının daha küçük parçacık boyutuna ve daha iyi dağılımına bağlanabilir.

4.3. HEKZAGONAL TUNGSTEN BRONZ (HTB) GRUBU KATALİZÖRLERE AİT BULGULAR

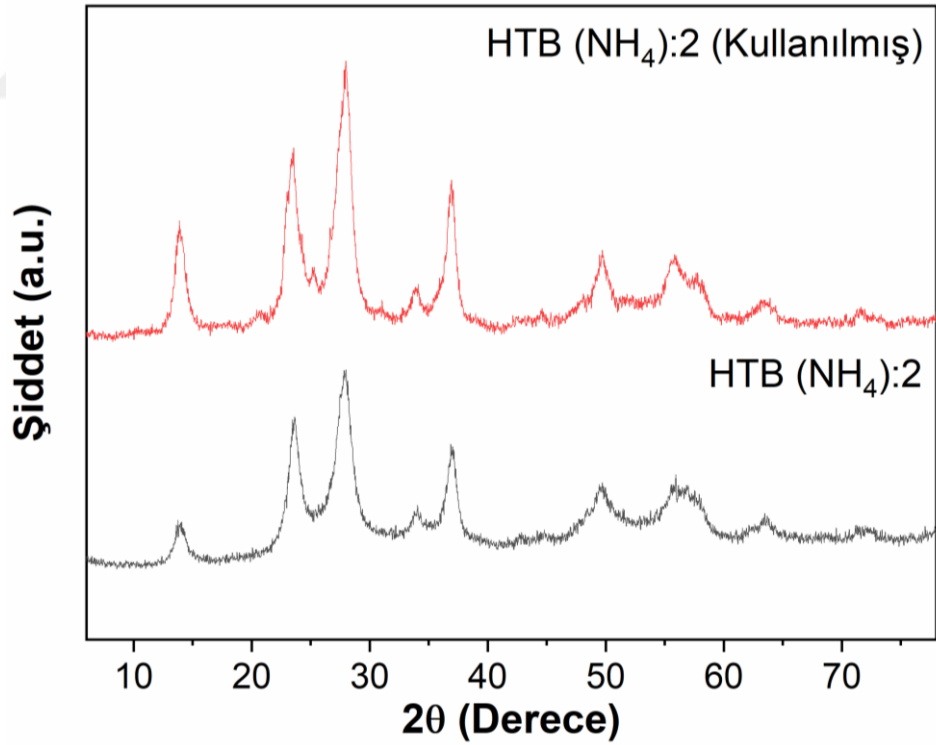
4.3.1. HTB Grubu Katalizörlere ait Karakterizasyon Sonuçları

4.3.1.1. HTB Grubu X-ray Kırınimleri

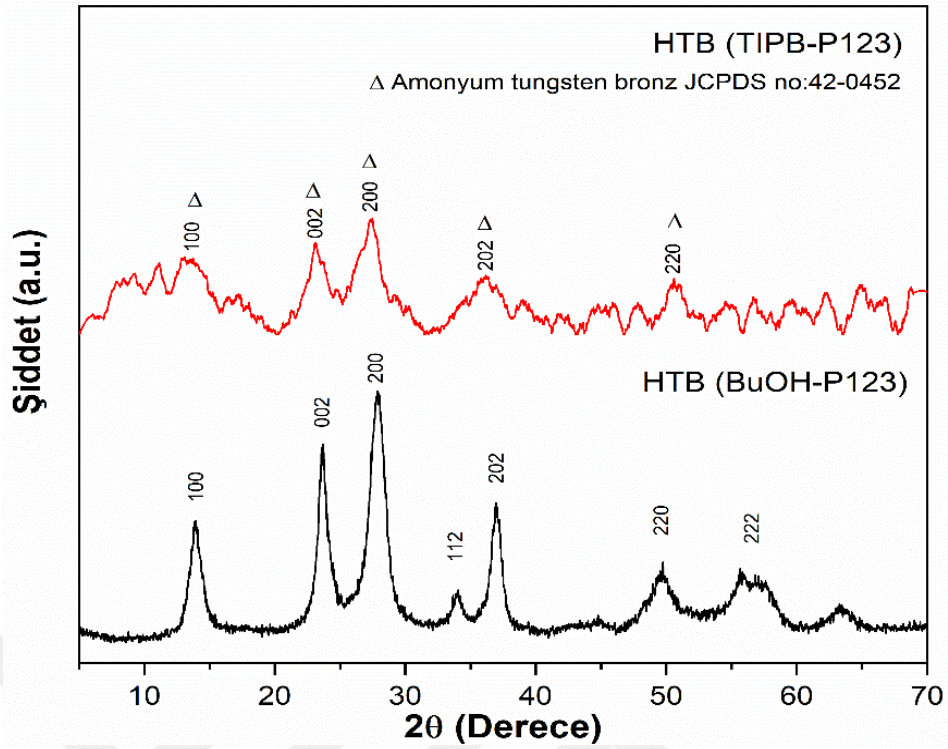
Sentezlenen hekzagonal tungsten bronzların (HTB) tipik XRD kırınım pikleri Şekil 4.42'de gösterilmektedir. HTB (Na₂WO₄)'deki tüm kırınım pikleri, PDF kartı:75-2187 ve 2 θ (hkl) ana pikleri 10.00°(100), 20.30°(001), 23.80°(110), 26.95°(200), 36.19°(201) ve 49.10°(220) olan WO₃'ün altıgen yapısı olarak mükemmel bir şekilde eşleştirilebilir [142].



Şekil 4.42: Sürfaktan kullanılmayan HTB örneklerine ait XRD kırınım pikleri.



Şekil 4.43: HTB (NH_4):2,0 örneğine ait reaksiyon öncesi ve sonrası XRD kırınım pikleri.



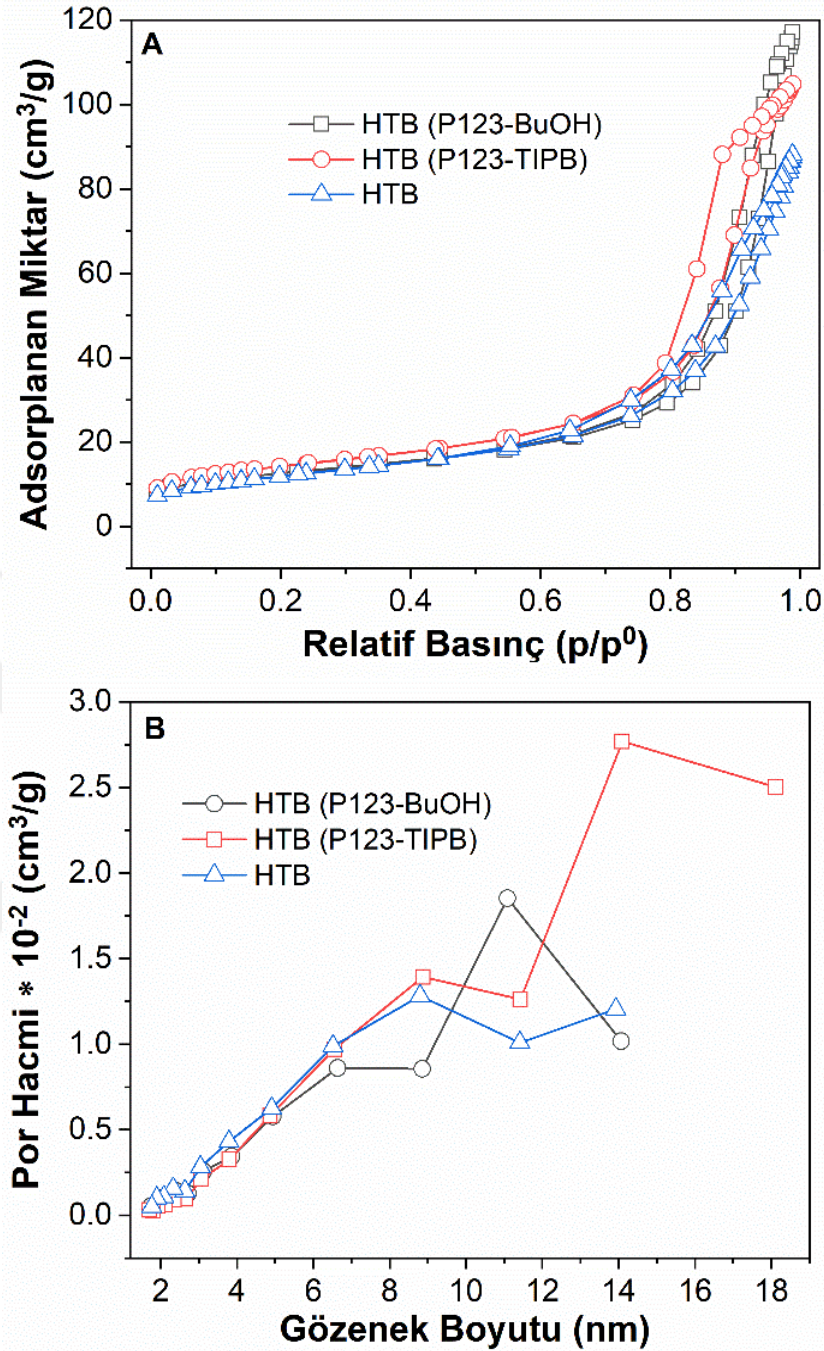
Şekil 4.44: HTB (P123-TIPB) ve HTB (P123-BuOH) örneklerine ait XRD kırınimleri.

Keskin kırınım pikleri HTB malzemesinin iyi şekilde kristalize olduğunu gösterir. Buna ek olarak, kalsinasyon sonrası ve kullanılmış HTB (Na_2WO_4) üzerinde yapılan XRD analizlerinden, HTB (Na) numunesinin kristal yapısının reaksiyon sonrasında değişmediği ancak 100'lük pikten hesaplanan kristal boyutunda 27.35 nm'den 29.46 nm'ye bir büyüme Debye Scherrer denkleminde hesaplanmıştır (Şekil 4.43 ve Tablo 4.12). Şekil 4.42 ayrıca hidrotermal reaksiyonla sentezlenen mavi-mor toz HTB (NH_4) ve HTB (H_2WO_4) numunelerinin de XRD kırınım piklerini göstermektedir. Tüm yansımalar, ana kristal açıları $2\theta(\text{hkl})$: $14.09^\circ(100)$, $23.67^\circ(002)$, $28.02^\circ(200)$, $33.87^\circ(112)$ ve $36.88^\circ(202)$ (JCPDS numara:42-0452) ile altıgen amonyum tungsten bronz olarak iyi bir şekilde eşleştirilebilir [201]. Ayrıca, bu iki numunede amonyum tungsten bronz fazı hariç WO_3 veya WO_{3-x} gibi safsızlıklar içerdiğine dair hiçbir karakteristik pik gözlenmedi. Hekzagonal tungsten bronzlar yapısı, karakteristik olarak altı üyeli halkalar halinde düzenlenmiş köşe paylaşımlı WO_6 oktahedron içeren katmanlardan oluşan sert bir tungsten-oksijen çerçevesinden oluşur. Katmanlar c ekseninde boyuna dizilir ve katyonlar tarafından rastgele işgal edilen tek boyutlu altıgen kanallara yol açar. HTB (H_2WO_4) ana pikleri $2\theta = 23.1^\circ$, 23.5° , 24.3° ve 34.2° olup literatürde monoklinik faz WO_3 (JCPDS no: 83-0950) ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir [185]. Burada, ticari H_2WO_4 'ün kullanılması, diğer başlatıcılara (amonyum para-tungstat ve sodyum tungstat dihidrat) kıyasla kristal yapının monoklinik faz olmasına neden olmuş olabilir. Şekil

4.44'te HTB (P123-TIPB) ve HTB (P123-BuOH) ait XRD kırınım pikleri görülmektedir. Burada kosüurfaktan TIPB kullanımının yapının kristalinitesini düşürerek daha amorf amonyum hekzagonal tungsten bronz yapısının oluşumunu sağladığı görülmektedir (JCPDS numara:42-0452). Ayrıca, HTB (P123-TIPB) numunesinin kristal boyutu 8,99 nm ile en düşük numune olduğu görülürken, HTB (P123-BuOH) numunesinde kristal boyut 14,83 nm olarak hesaplandı (bkz. Tablo 4.12).

4.3.1.2. HTB Grubu Katalizörlerin BET Analizi Sonuçları

Tablo 4.11'e göre yüzey aktif malzemesi katılmayan HTB numunesinin BET yüzey alanı sonuçları, bunun yaklaşık 38 m²/g olduğunu ve mezo gözenekli bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir. BET yüzey alanları yüzey aktif malzeme ile sentezlenen numunelerde öngördüğü gibi 38 m²/g'den 49 m²/g'a çıktığı görülmektedir. Ayrıca HTB (P123-TIPB) ve HTB (P123-BuOH) numuneleri sırasıyla 49,1 ve 43,53 m²/g BET yüzey alanına sahiptir. Burada P123 yanında TIPB kullanımı toplam yüzey alanında daha belirgin bir artış sağlarken BuOH varlığı toplam yüzey alanını daha az etkilemiştir. Ek olarak, HTB (P123-TIPB) numunesi yaklaşık 8.8 nm'de pik yapan geniş bir gözenek boyutu dağılımı ile 0.11 cm³.g⁻¹ gözenek hacmine sahiptir. Karşılaştırma için, HTB (P123-BuOH) numunesi, 0.078 cm³.g⁻¹ gözenek hacmi ile yaklaşık 7.2 nm'de mezo 4.0 nm civarında ise daha mikrogözenekli pikler yapan nispeten geniş bir gözenek boyutu dağılımı sergiledi. TIPB kosüurfaktanı ile misel (iyon kümesi) içerisinde kristalleşmenin hızlı çekirdeklenmesi ile elde edilen daha küçük parçacıklar sayesinde daha yüksek yüzey alanını ve gözenek boyutları elde edildiği iddia edilebilir.



Şekil 4.45: HTB Örneklerle ait BET izotermi (A) ve gözenek boyutu dağılımları (B).

Şekil 4.45.A, HTB katalizörlerinin fiziksel adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermelerini gösterir. HTB (P123-TIPB) numunesinin diğer sentezlenen numunelerden biraz daha farklı bir adsorpsiyon-desorpsiyon eğrisine sahip olduğu görülmektedir. Bu, durum literatürde Tip IV olarak tanımlanan mezo ve makrogözenekli yapılarda tespit edilen izotermilerdir [202]. Burada HTB (P123-TIPB) örneğinde meydana gelen ve Tip IVa diye nitelendirebileceğimiz por kondenzasyonu ve takibinde histerez gözenek kalınlığı belli bir nm üzerinde olduğunda görülür. Diğer örneklerde ise nispeten Tip IVb şeklinde konik uçlu kapalı silindirik ve konik gözenekli

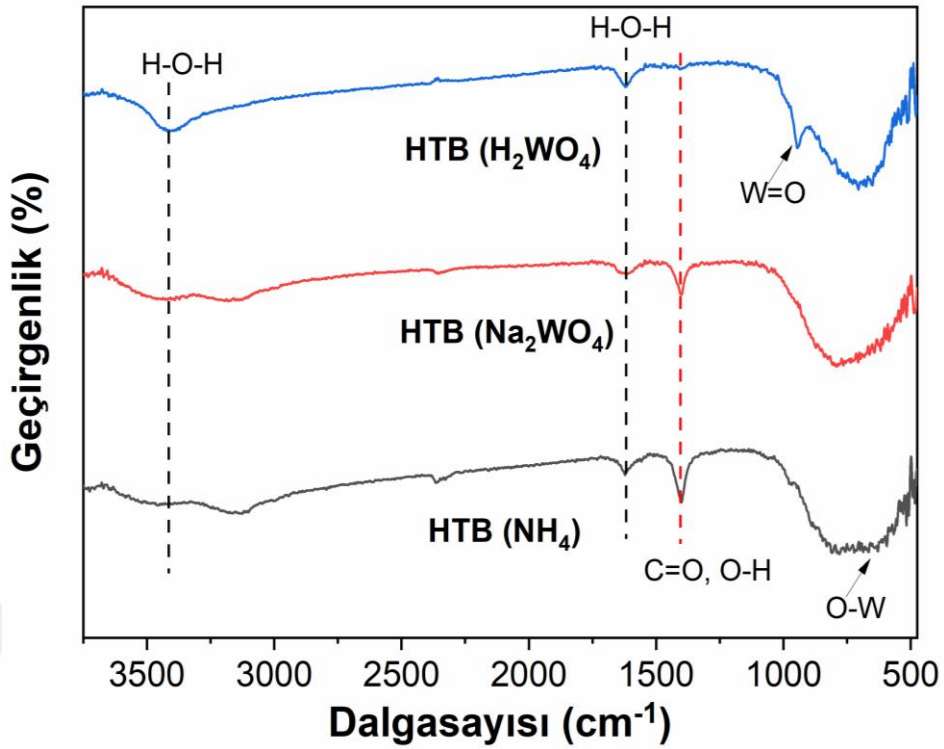
yapılarda görülen izotermier sergilemişlerdir. Katalizörlerin gözenek hacmi ve ortalama gözenek boyutu dağılımları Şekil 4.45.B'de gösterildi. HTB örneklerinde P123 yanında TIPB kosüurfaktanı gözenek hacmini arttırırken BuOH ise belirgin bir gözenek artışı sağlamamıştır. Muhtemelen HTB (P123-TIPB) izotermierinde gözlemlenen histerez ve gözenek boyut dağılımının daha geniş olmasından dolayı yüksek bir gözenek hacmi vermiştir.

Tablo 4.11: HTB Katalizörlere ait BET analizi sonuçları.

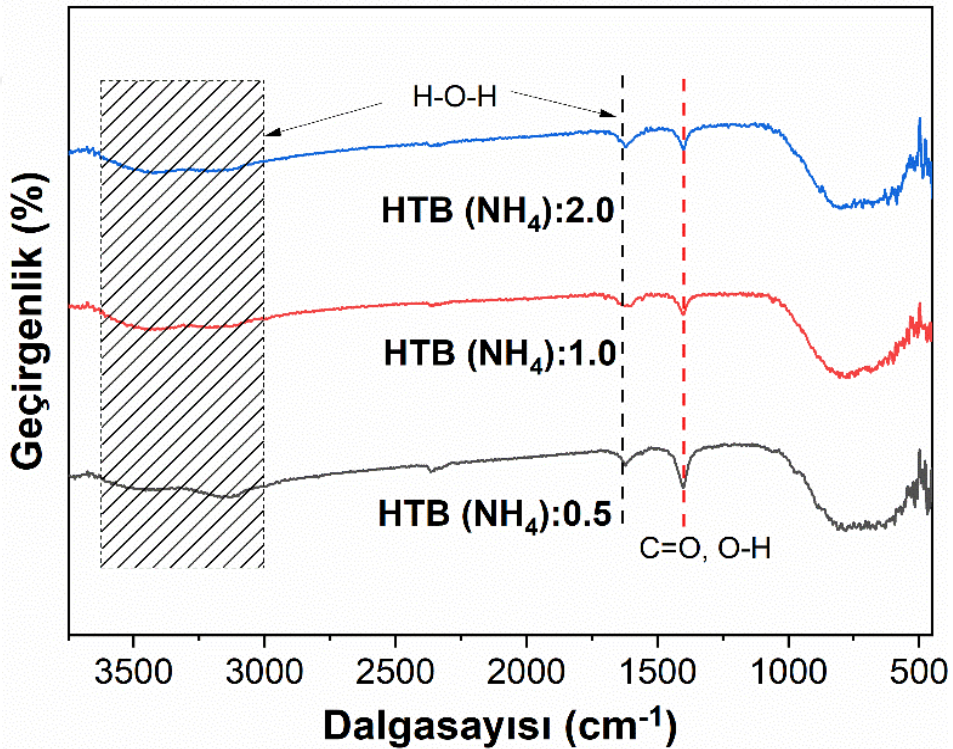
Katalizör	BET Yüzey Alanı (m ² /g)	Gözenek Hacmi (cm ³ /g)	Ortamala Gözenek Boyutu (nm)
HTB	38	0,07	7,4
HTB (P123-BuOH)	44	0,07	7,2
HTB (P123-TIPB)	49	0,11	8,8

4.3.1.3. HTB Grubu FTIR ve piridin-FTIR Adsorpsiyon Spektroskopisi Analiz Sonuçları

Farklı başlangıç tuzları ve değişen N₂H₂ molar oranları ile sentezlenen katalizörlerin FTIR spektrumları Şekil 4.46'te 400-4000 cm⁻¹ aralıklarla detaylı olarak gösterilmiştir. HTB yapısına bağlı H-O-H titreşimleri sırasıyla 3450 ve 1630 cm⁻¹ civarında gözlenmiştir. Ek olarak, 676 cm⁻¹'de geniş O-W germe bağları tespit edildi, bu da tüm numunelerde W'nin varlığını gösterir. HTB'nin (H₂WO₄) FT-IR spektrumu, WO₃ kısa W=O bağlarının gerilmesi olarak atanan 943 cm⁻¹'de küçük ve suya ait keskin bir geçirgenlik piki gösterir [203]. Ek olarak, numuneler için 1400 cm⁻¹ dalga sayısı, C=O ve O-H titreşimlerinin etkileşimi nedeniyle karmaşık bantlardır. Şekil 4.47'dan, amonyum tuzu kullanılarak farklı hidrazin oranlarıyla hazırlanan tüm HTB numunelerinin benzer FTIR spektrumu gösterdiği açıkça görülmektedir.



Şekil 4.46: Başlangıç tuzları farklı HTB örneklerine ait FTIR analizleri.

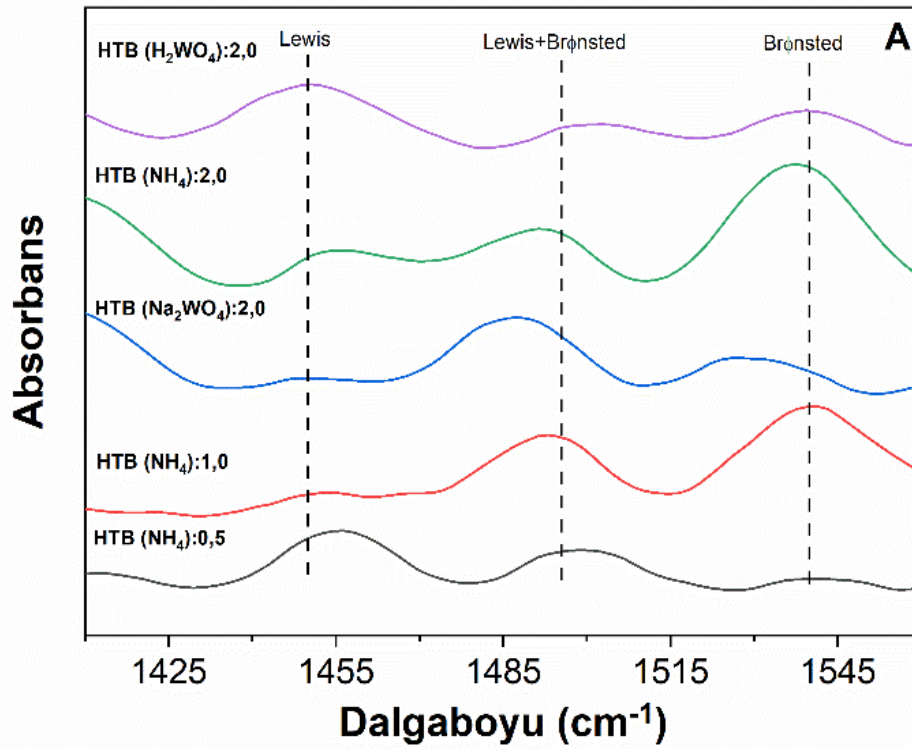


Şekil 4.47: Hidrazin oranları değiştirilen HTB(NH_4) örneklerine ait FTIR spektrumları.

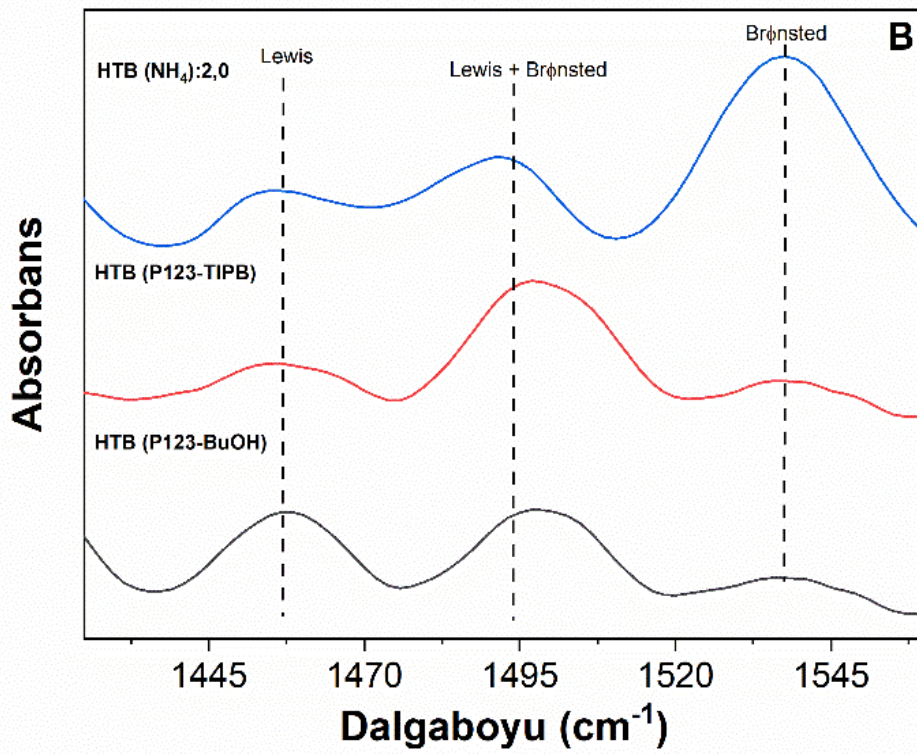
Piridin adsorpsiyonlu FTIR analizi, Brønsted ve Lewis asit bölgelerinin karakterizasyonunu ayırt etmeyi sağlar. IR diferansiyel spektrumunda (DRIFT) 1545 ve 1455 cm^{-1} absorpsiyon bantları, sırasıyla Lewis asit bölgelerine koordine piridin iyonlarına ve Brønsted bölgelerine

adsorbe edilmiş piridinlere karşılık gelir [165], [166]. Lambert-Beer kanununun integrasyonuna göre belirlenmiştir. Literatürde birçok araştırmacının farklı deney koşulları için uygun olduğu düşünülen bu katsayıların belirlenmesine yönelik birçok çalışma bulunmaktadır [167]–[169]. İleri teorik hesaplamaların nasıl yapıldığına dair detaylı eşitlikler daha önceki bölümlerde ifade edildiği için burada tekrar yazma gereği görülmemiştir.

Adsorplanmış piridin FTIR spektroskopisi, Brønsted ve Lewis asit bölgeleri arasındaki karakteristik farklılıkları ayırmaya izin verir. Brønsted (PyH^+ , B) ve Lewis (PyL , L) asit bölgelerine karşılık gelen dağılık yansıma IR spektrumunda (DRIFT) sırasıyla 1545 ve 1455 cm^{-1} 'de görünen absorpsiyon bantlarıdır [170]. Brønsted tipi asitlik, gliserinin dehidrasyonu ile akrolein üretiminde kullanılan W içeren katalizörlerde ürün verimi ile doğrudan ilişkili olabilir [13], [171].



Şekil 4.48: Saf HTB (A) ve P123 kosürfaktanlı HTB (B) örneklerine ait FTIR-piridin spektrumları.

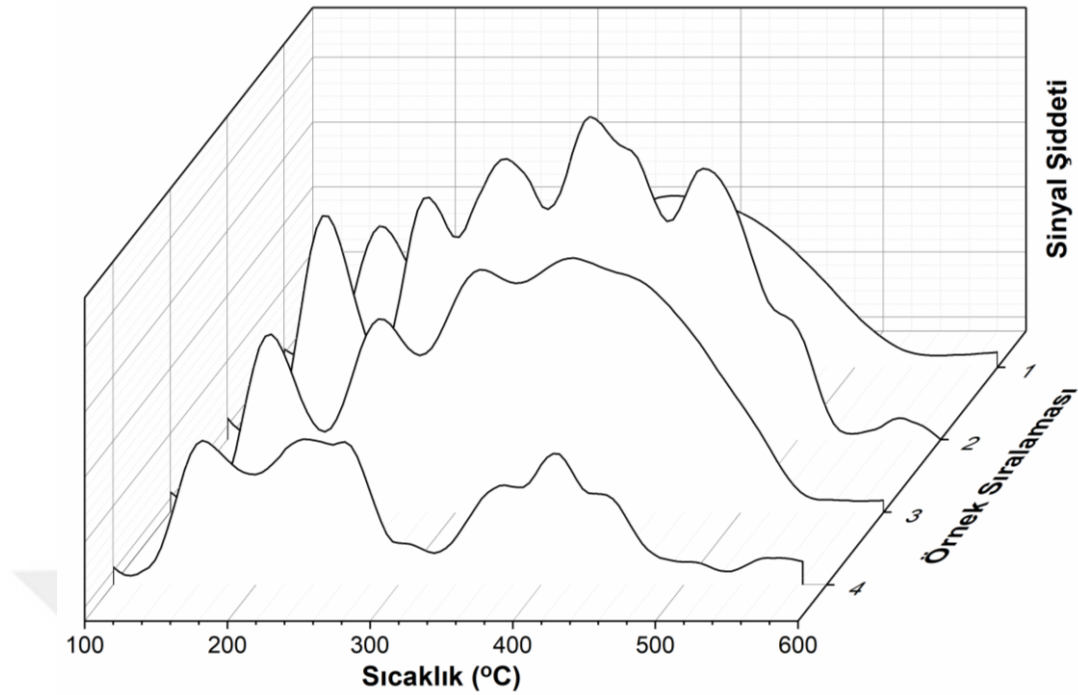


Şekil 4.48: devamı.

Tablo 4.12, akrolein seçimliliğinin, ortalama 0,5'lik B/(B+L) oranından ve ayrıca optimum orta-yüksek kuvvette asitlikten ($>2500 \mu\text{mol.gat}^{-1}$) güçlü bir şekilde etkilendiğini göstermektedir. Mevcut literatürde, Brønsted asit katalizörlerinin gliserinden akrolein üretmede aktif ve seçici olduğu, ancak genellikle deaktivasyona eğilimli olduğu yaygın olarak kabul edilmektedir [13], [65], [72]. FTIR-piridin sonuçlarından, HTB örneklerinde sentez rotası fark etmeksizin B/(B+L) oranı 0.41'nin altında olduğunda akrolein verimleri aynı anda azaldı. Buna karşın akrolein verimleri ile B/(B+L) oranı arasında doğrudan bir korelasyon kurmak zordur, çünkü HTB(NH₄):0,5 örneğinde bu oran 0,30 olmasına karşın katalitik aktivite 12 saat sonunda hala yüksektir. Bu nedenle, FTIR-piridin sonuçlarında doğrudan B/(B+L) oranı üzerinden kıyaslama yapmak yerine 1495 cm^{-1} 'de tespit edilen Lewis+Brønsted sitelerin konsantrasyonu ile ilişkilendirilebilir. Şekil 4.48.A ve B'de HTB katalizörlere ait FTIR-piridin spektrumları görülmektedir. Yüzey aktif malzeme kullanılmayan HTB örneklerinde Lewis ve Brønsted oranları ile katalitik aktivite korelasyonları beklenildiği gibidir (bkz. Şekil 4.48.A). Şekil 4.48.B'de ise kıyaslama açısından saf HTB örneği ile HTB (P123-BuOH) ve HTB (P123-TIPB) örneklerinin spektrumlarında Lewis+Brønsted sitelerin konsantrasyonu dikkat çekicidir. Bu anlamda yüzey aktif malzeme kullanımı kısmen bir gözeneklilik sağlamanın yanında yüzey asitlik özelliklerini de belirgin şekilde değiştirmiştir şeklinde düşünülebilir.

4.3.1.4. HTB Grubu Katalizörlere ait NH₃-TPD Sonuçları

HTB grubu katalizörlerin de toplam asitliğini belirlemek için NH₃-TPD çalışmaları önceki gruplar ile aynı sistematikte yapılmıştır (bkz. Tablo 4.12). Desorbe edilen NH₃ miktarlarının, üç farklı asit bölgesi tipini belirtmek için üç sıcaklık bölgesine bölünebildiği gözlemlenebilir: (i) 140 ile 250 °C arasında değişen zayıf asit bölgeleri, (ii) 250 ile 450 °C arasında değişen orta asit kuvveti ve (iii) T>450 °C yüksek asit kuvveti. HTB numunelerinin tümü, hem orta hem de güçlü bölgelerde kimyasal olarak adsorbe amonyanın desorpsiyonundan kaynaklanabilecek önemli miktarda bir kütle kaybı gösterdi [204]. Çeşitli kuvvet merkezlerindeki toplam yüzey asit konsantrasyonu, katalizör gramı başına desorbe edilen amonyanın molar kütlesi ($\mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}$) cinsinden kalibrasyondan desorbe edilen NH₃ miktarı ile hesaplanır. Zayıf asit bölgelerinin orta ve kuvvetli asit bölgelerine göre düşük konsantrasyonda olduğu açıktır. Amonyum tuzu ile sentezlenen HTB numunelerinde toplam yüzey asitlik konsantrasyonları daha yüksektir. HTB (NH₄):2.0 örneği 3523.6 $\mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}$ ile en yüksek orta-kuvvetli asit bölgesi konsantrasyonunu gösterdi. HTB (NH₄):2.0 örneği akrolein verimi açısından, muhtemelen NH₃-TPD'den gelen yüksek asit bölgesi konsantrasyonundan dolayı diğer saf HTB örneklerine göre en iyi katalizördü (Tablo 4.12). Sodyum tuzu ve asit formu ile sentezlenen HTB numunelerinde orta-kuvvetli asit değerleri amonyum tuzu ile karşılaştırıldığında sırasıyla 2614.9 $\mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}$ ve 1025.6 $\mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}$ 'e düşmüştür. Ayrıca, HTB (P123-BuOH) ve HTB (P123-TIPB) örneklerinin NH₃-TPD analizi sonuçlarından hesaplanan asit site konsantrasyonlarını da Tablo 4.12'den görebilirsiniz. Burada, kosürfaktanlar TIPB ve BuOH ile sentezlenen mezogözenekli HTB örneklerinin orta-yüksek kuvvetli asitlik konsantrasyonları sırasıyla 3968,1 ve 4463,5 $\mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Saf HTB yapısının yüzey yönlendirici sürfaktanlar ile mezogözenekli hale getirmesi yüzeyde ulaşılabilir aktif merkezlerin sayısını arttırmış ve böylece toplam yüzey asitliklerini daha da arttırdığı sonucuna varılabilir.



Şekil 4.49: HTB örneklere ait NH_3 -TPD eğrileri: 1) HTB $(\text{NH}_4):0,5$ 2) HTB $(\text{NH}_4):1,0$ 3) HTB $(\text{NH}_4):2,0$ 4) HTB (H_2WO_4) .

Tablo 4.12: HTB katalizörlere ait genel fizikokimyasal özellikler ve aktivite sonuçları.

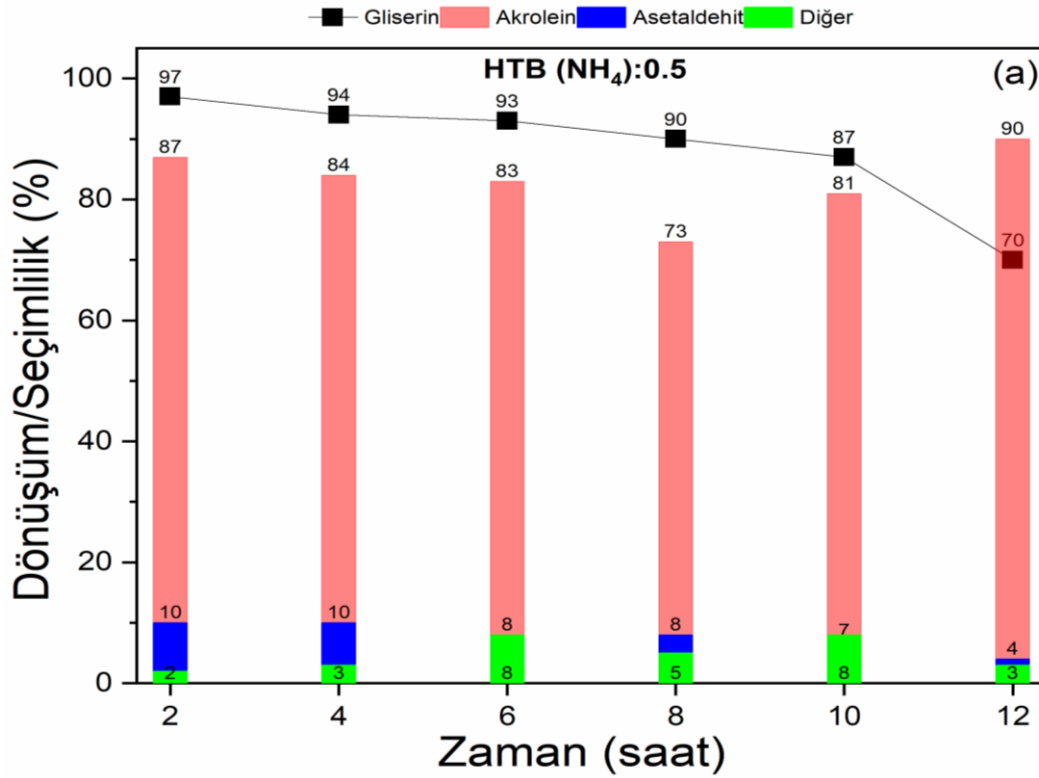
Katalizör	Kristal Boyut (nm)		FTIR Piridin B/(B+L)	NH_3 -TPD ($\mu\text{mol.gCat}^{-1}$)		Dönüşüm (%)	ACR Seç. (%)	AC Seç. (%)	Karbon Balans (%)
	Önce	Sonra		Zayıf	Orta-Kuvvetli				
HTB $(\text{NH}_4):0,5$	10,71	-	0,30	435,6	1627,2	70	66	22	92
HTB $(\text{NH}_4):1,0$	12,28	-	0,73	494,1	1790,6	84	38	13	64
HTB $(\text{NH}_4):2,0$	10,41	10,89	0,67	606,8	3523,6	80	68	18	93
HTB (NaWO_4)	27,35	29,46	0,63	607,1	2614,9	66	56	13	88
HTB (H_2WO_4)	11,11	-	0,41	529,3	1025,6	68	35	12	83
HTB (P123-BuOH)	14,83	-	0,49	983,2	4463,5	94	79	14	100
HTB (P123-TIPB)	8,99	-	0,52	877,4	3968,1	99	63	8	87

12 saat reaksiyon sonrası toplanan veriler. DeneySEL koşullar: 0.97 g katalizör; temas süresi, W/F:110 gcat.sa (molGLI)⁻¹, %10 ağırlıkça. Gliserin-su, 7.34 g/sa akış hızı, ACR: Akrolein

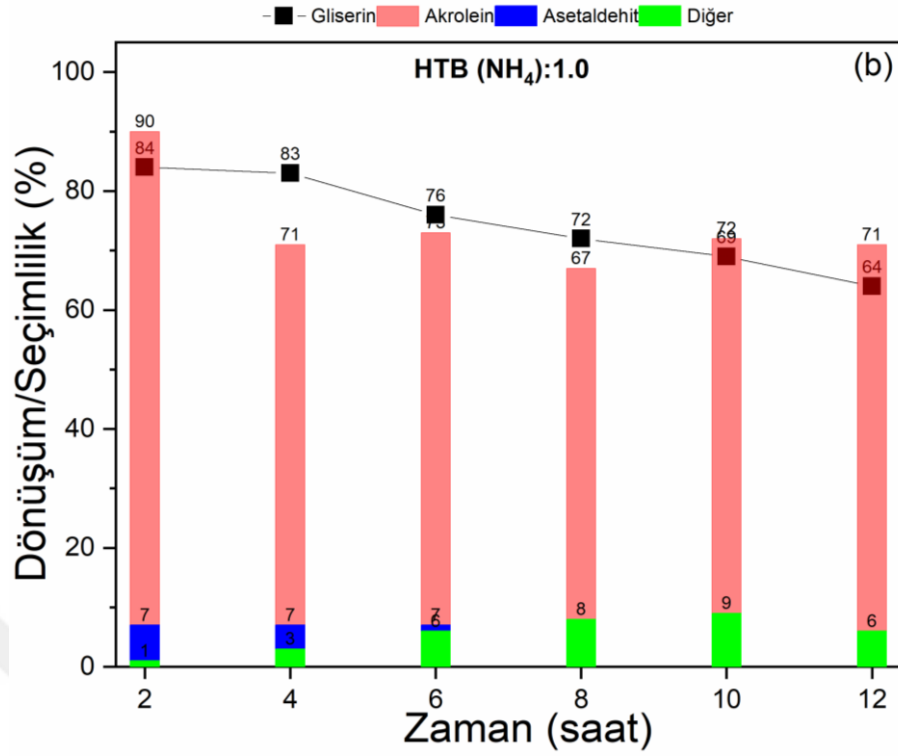
4.3.2. HTB Grubu Katalizörlere ait Reaksiyon Sonuçları

Farklı sentezlenen HTB numunelerinin fizikokimyasal özellikleri ve gliserin dehidrasyon reaksiyonu sonuçları Tablo 4.12'de verilmiştir. Reaksiyon sonuçlarından, tüm numunelerin 12 saat sonra literatürle karşılaştırılabilir yüksek akrolein verimleri verdiği sonucuna varılabilir. HTB $(\text{NH}_4):2,0$ numunesi, yaklaşık %66 akrolein verimi ile saf HTB'ler arasında en aktif

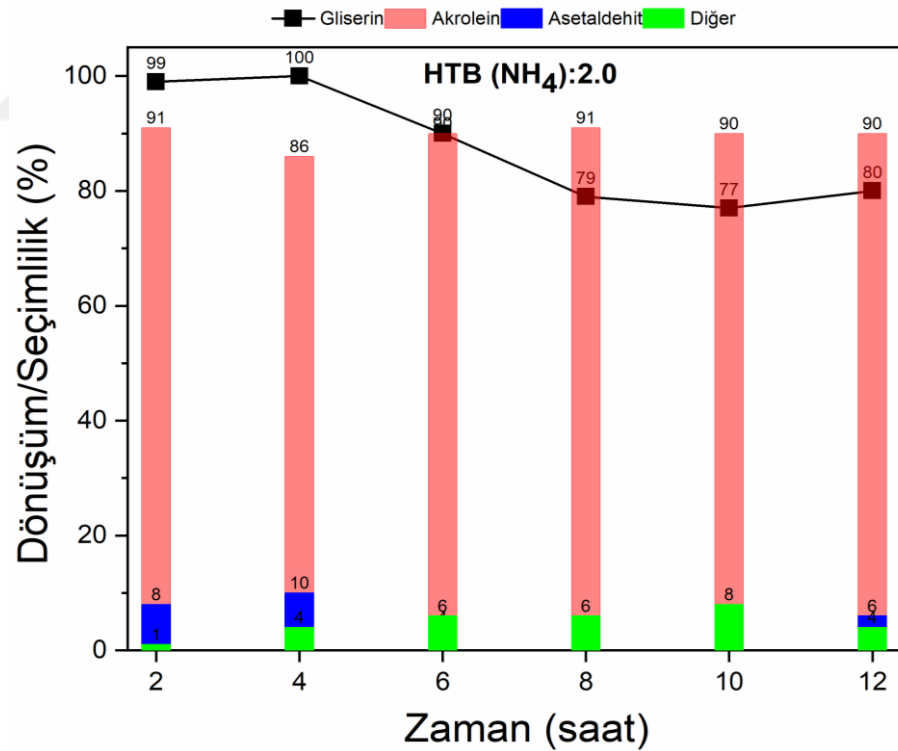
katalizördür ve ayrıca yan ürün olarak %18 asetaldehit vermiştir (bkz. Şekil 4.50). Reaksiyonda oluşan ürünler göz önüne alındığında, sentezlenen tüm katalizörler, yan ürün olarak akroleinin yanı sıra önemli miktarda asetaldehit vermiştir. Bu, esas olarak, asetaldehit oluşumunu artıran asit bölgeleri üzerinde meydana gelebilecek dehidrasyon ürünleri, asetol ve/veya akroleinin sonraki parçalanmasının bir sonucudur [13], [125]. Bu durumda, katalizör tamamen deaktive olmadıkça, reaksiyon ürünlerimizde akroleinin yanı sıra ana yan ürün olarak asetaldehit sürekli olarak tespit edilecektir. Saf HTB'ler için, 12 saatlik reaksiyondan sonra en yüksek deaktivasyon HTB (H_2WO_4) örneğinde görülürken (akrolein verimi olarak %57,96'dan %23,8'e), HTB (NH_4):2,0 örneğinde deaktivasyona karşı en dirençli örnektir (%72 ile en yüksek akrolein verimi) (bkz. Şekil 4.51). Bu sonuçlardan gliserin dehidrasyonunda sürfaktan kullanılmayan HTB örneklerinde 12 saat çalışmalar sonunda katalitik aktivitenin muhtemel kok oluşumları ile düştüğü tespit edilmiştir.



Şekil 4.50: HTB (NH_4):0,5 (a) ve 1,0 (b) örneklerine ait 12 saat time-on-stream (TOS) çalışmaları sonuçları.

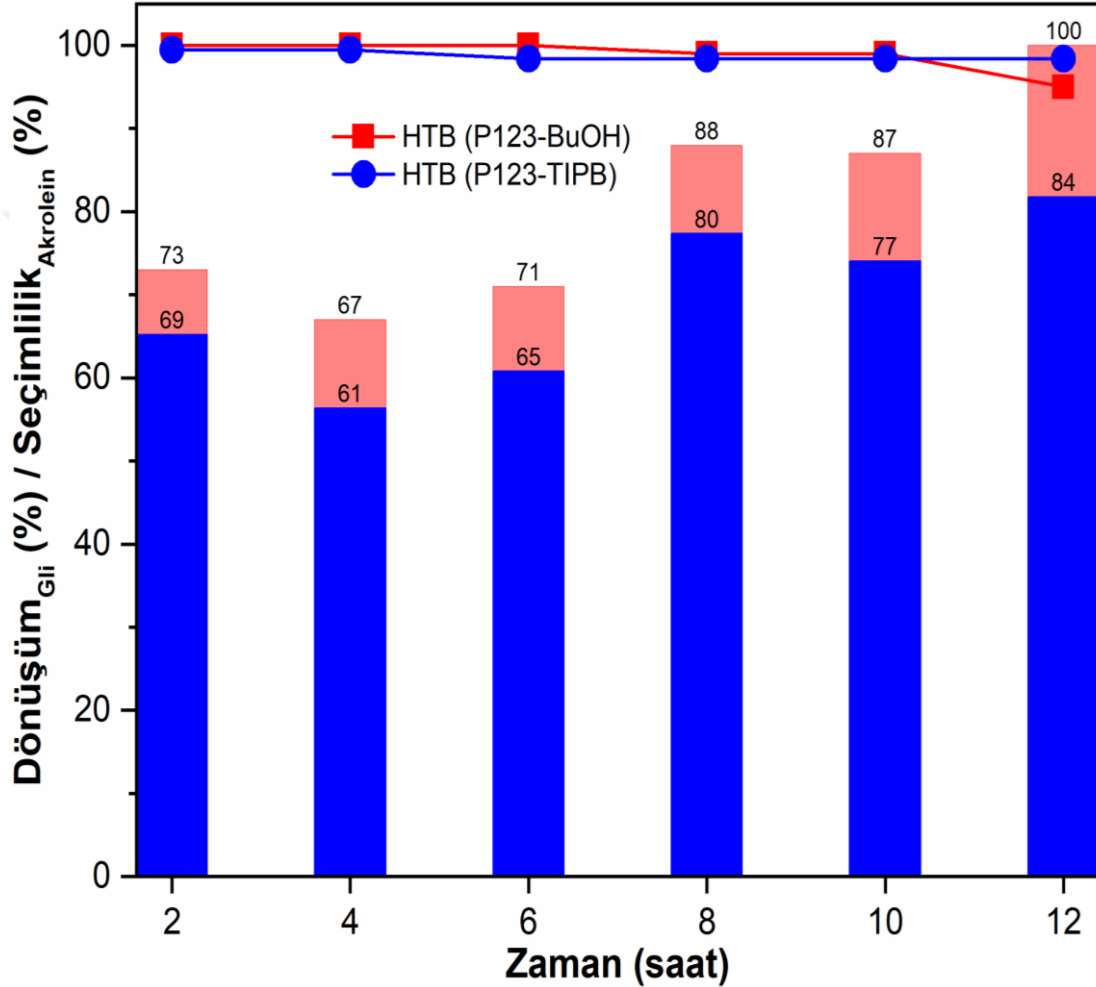


Şekil 4.50: devamı.

Şekil 4.51: HTB (NH₄):2,0 örneğine ait 12 saat time-on-stream (TOS) çalışması sonuçları.

HTB (P123-BuOH) ve HTB (P123-TIPB) numunelerini gliserin dehidrasyonu reaksiyon sonuçları da Şekil 4.52’te verilmiştir. Burada reaksiyonun 2. saatinde her iki numune de tam gliserin dönüşümü gösterirken HTB (P123-BuOH) %55 akrolein verimi ile daha iyidir.

Reaksiyon sonucu çıkan ürünler sürfaktan kullanılmayan HTB örnekleri ile benzerdir. Gliserin dehidrasyonu TOS çalışmasında 12 saat sonunda en yüksek akrolein verimi %74,3 ile HTB (P123-BuOH) örneğinde görülmüştür (bkz. Tablo 4.12). Bu aynı zamanda ilk saatler dikkate alındığı durumda da elde edilen en yüksek verimdir (Şekil 4.51 ve Şekil 4.52). HTB örneklerinin P123 ve kosürfaktan sistemi ile sentezinde temel olarak gliserin dehidrasyonunda deaktivasyona karşı direnci iyileştirdiği buradan anlaşılabilir.



Şekil 4.52: HTB (P123-BuOH) ve HTB (P123-TIPB) ait 12 saat time-on-stream (TOS) çalışması sonuçları.

Katı asit katalizörlerde yüzey asitlik konsantrasyonu ve tipinin doğrudan aktivite ile ilişkilendirilmektedir. Brønsted sitelerin akrolein üretmede aktif ve seçimli olduğu, buna rağmen deaktivasyonun önüne geçmenin zor olduğu rapor edilmiştir [65]. Bu aktivite asitlik ilişkisi FTIR-piridinden elde edilen B/(B+L) oranları ile mukayese edilebilmektedir. Ancak, bu çalışmada katalitik aktivitenin 12 saat sonunda B/(B+L) oranları üzerinden değerlendirilmesi zor gözükmemektedir. Çünkü, TOS çalışmalarında 0,73 ile en yüksek B/(B+L) oranına sahip HTB

(NH₄):1,0 örneği aktivitesi 0,49 oranına sahip HTB (P123-BuOH) örneğine göre çok daha düşük aktivite göstermektedir. Reaksiyon başlangıcında elde edilen aktivitelerde B/(B+L) oranının daha etkin olduğu ama reaksiyon ilerledikçe NH₃-TPD analizinden elde edilen toplam asitlik ve Lewis + Brønsted sitelerin aktivitenin devamında daha etkin olduğu görülmektedir.

4.3.3. HTB Grubu Katalizörlere ait Sonuçlar

Sonuç olarak, gliserin dehidrasyonunda HTB kristal düzende yığın tungsten katalizörler için sentez parametreleri (prekürsör tipi, indirgeyici madde konsantrasyonu vb.) değiştirilerek optimal bir rota oluşturulmaya çalışıldı. Öncelikle sürfaktan kullanılmayan örnekler ile katalitik aktivitenin bazı fizikokimyasal farklılıklar ile nasıl etkilenebileceği açıklanmaya çalışılmıştır. En iyi katalitik aktivite sonuçları, indirgeyici ajan hidrazinin molar miktarı W molaritesinin 2 katı olduğu durumda HTB (NH₄):2,0 ile elde edildi (~%69 seçimlilik ilk 2 saatte). Bir sonraki adımda ise HTB sentez aşamasında yüzey yönlendirici ajanlar olarak P123 ve BuOH/TIPB kosürfaktan sistemleri denenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre bu kosürfaktanlı sistemler çok belirgin yüzey alanları kazandırmasa da yapıya belli oranda mezogözenekler katmıştır. Netice itibari ile 12 saat TOS sonunda ~%97 akrolein verimi ile HTB (P123-BuOH) en aktif katalizördür. Sentezlenen tüm katalizörler, dehidrasyon ürünlerinin ardışık parçalanmasının bir sonucu olarak akroleinin yanı sıra yan ürün olarak önemli miktarda asetaldehit verdi. Bu W temelli asit katalizörleri ile bizim reaksiyon düzeneğimizde daha önceki çalışmalar ile de benzer şekilde gerçekleşmişti. Kosürfaktan ajan kullanımı HTB katalizörlere genel olarak deaktivasyona karşı daha yüksek direnç kazandırmıştır söylenebilir. Bunda temel etken gözeneklerin yanında NH₃-TPD toplam yüzey asit konsantrasyonlarının daha yüksek olması ve FTIR-piridin analizlerinde Lewis+Brønsted piklerinin daha belirgin elde edilmesi gerekçe gösterilebilir. Bu sonuçlara göre gliserin dehidrasyonunda uzun süre yüksek verimde akrolein eldesi için saf Brønsted sitelerin yerine Lewis+Brønsted siteleri elde edebileceğimiz sentez rotaları öne çıkmaktadır. Bundan sonraki süreçte yapılacak çalışmalar da bu minvalde hekzagonal tungsten katalizörlere daha yüksek Lewis+Brønsted konsantrasyonları ve yüzey alanları elde etmeye yönelik olmalıdır.

5. TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında yenilikçi yöntemler ile gliserin dehidrasyonu ile akrolein gibi değerli kimyasalların eldesinde aynı anda iki ilgi çekici alanı inceledi: 1) biyodizel yan ürünü olan gliserinin katma değerli ürün olan akroleine W-temelli MCM-48 ve cSiO₂ destekli katalizör grubu ile dönüştürülmesi; 2) akrolein veriminde aktif faz olan tungstenin gözenekli HTB grubu katalizörler ile yığın halde faydalanılması. Bu çalışma çıktıları sayesinde sürdürülebilir akrolein üretimi ve dehidrasyon kimyasının anlaşılması üzerine katkılar sağlanmıştır.

İlk olarak, akrolein sentez yöntemleri hakkında kapsamlı bir inceleme sağlandı. Bu çalışma, gliserolden biyo-bazlı akrolein üretiminin hem teknolojik hem de katalitik olarak mevcut propilen bazlı üretim yöntemine en uygun üretim alternatifi olduğunu gösterdi. Yapılan literatür değerlendirmesine göre rafine gliserolden üretim bile, yenilenebilir ve sürdürülebilir olduğu için araştırma konusunu ilgi çekici yapmaktadır. Özellikle yığın faz HTB çalışmaları üzerinden katalizör asitlik tipi ve şiddeti ile akrolein verimleri ve kararlılık ilişkisi dahil olmak üzere bu çalışma kapsamlı bir katalitik incelemeyi içermektedir; bu anlamda gliserin dehidrasyonu üzerine endüstriyel süreçleri ve gelecekteki araştırma hamlelerini yönlendirmede kesinlikle değerli ve anlamlı olduğu düşünülmektedir.

Destekli katalizörler grubunda, iki ayrı çalışmada, farklı yöntemlerle sentezlenen katalizörler, gliserinin akroleine gaz fazı dehidrasyonunda test edilmiş ve sonuçlar farklı karakterizasyon tekniklerine göre karşılaştırılmıştır. Her iki çalışmada da gliserinin akroleine dehidrasyonu için katalizörler üretmek üzere farklı sentez yöntemleri kullanılmıştır. İlk çalışmada MCM-48 desteği kullanılırken, ikinci çalışmada cSiO₂ kullanılmıştır. Çalışmalar, farklı sentez yöntemlerinin ve destek morfolojik özelliklerinin katalizörlerin aktivitesi ve kararlılığı üzerindeki etkisini belirlemeyi amaçlamıştır.

İlk çalışmada MCM-48 grubu katalizörlerin aktivite ve karakterizasyon sonuçları incelenmiş ve optimum çalışma koşulları belirlenmiştir. Çalışma, orta derecede güçlü asit bölgelerinin sayısının, gliserin dönüşümünü artırarak akrolein verimini doğrudan etkilediğini ve optimum bir B/(B+L) oranının dehidrasyon reaksiyon rotasının kontrol edilmesini sağladığını gösterdi. HSG sol-jel metoduna oksalik asit ilavesi, ekstra gözenekli yapılar üzerinde aktivite sağlar, ancak NHSG metodu ile daha kararlı katalizörler elde etmek mümkündür. Dehidrasyon reaksiyonlarındaki genel eğilim, katalizörün gliserin dönüşümünün zamanla azalması,

akroleinin seçimliliğinin artmasıydı. İlk çalışmada mikro gözenekli yapısı nedeniyle destek malzemesi olarak MCM-48 kullanılmış ve HSG ve NHSG yöntemleri ile sentezlenen W bazlı MCM-48 katalizörleri test edilmiştir. NHSG yöntemi daha kararlı bir katalizör üretti ve orta derecede güçlü asit bölgelerinin sayısının akrolein verimini doğrudan etkilediği bulundu.

İkinci çalışmada, cSiO₂ destek grubu ile iki farklı sentez yöntemi, farklı karakterizasyon tekniklerine dayalı olarak katalitik aktiviteler ve stabilite ile karşılaştırılmıştır. Çalışma, katalizörlerin olgunlaştırma süresi boyunca mikrodalga ısıtma kullanımının Brønsted asit bölgelerinin toplam yüzey asiditesini ve B/(B+L) oranını ve gliserin dehidrasyonunda katalitik stabiliteyi arttırdığını göstermiştir. Daha homojen ve basınçlı bir ısıtma tekniği olan MW yöntemi, katalitik aktiviteyi ve kararlılığı dolaylı olarak iyileştiren kübik WO₃ kristallerinin oluşumunu sağlar. Çalışma ayrıca, TGA analizi ile gösterildiği gibi, koklaşmanın katalizörün aktivitesini hem MW hem de CH yöntemlerinde etkilediğini gösterdi. Bunlara ek olarak, MW yöntemi, oluşan WO₃ nanoparçacıklarının daha küçük parçacık boyutu ve yüksek yüzey alanı nedeniyle daha aktif ve kararlı bir katalizör üretmiştir.

Her iki çalışmada da katalizörün toplam asitlik değerinin ve aktif bölgelerde koklaşma oluşumunun katalitik aktivite ve stabiliteyi etkileyen önemli parametreler olduğu gözlenmiştir. MCM-48 çalışmasında, akroleine seçimli yüzeydeki Brønsted asit bölgelerinin koklaşmaya karşı daha dirençli olduğu, dönüşüme katkıda bulunan Lewis bölgelerinin nispeten daha fazla koklaşması dönüşümü azaltırken akrolein seçimliliğini artırdığı bulundu. cSiO₂ çalışmasında seçimliliği etkilemeden katalizör koklaşmaya bağlı olarak zaman içinde aktivite kayıpları gözlemlendi ve reaksiyona giren katalizörlerin koklaşmanın hem MW hem de CH yöntemleri üzerinde olumsuz etkisini gösterdi. Burada MW yöntemi yine de ağır kok oluşumuna direnç ve verimlilik açısından CH metoduna göre daha üstün özellikler sergilemiştir.

Sonuç olarak, çalışmalar akroleine gliserin dehidrasyonu için MCM-48 ve cSiO₂ destekli katalizörlerin üretiminde kullanılan sentez yönteminin katalitik aktivite ve stabiliteyi etkilediğini göstermektedir. Genel olarak, her iki çalışma da sentez yönteminin katalizör aktivitesi ve kararlılığı üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu ve sentez yöntemlerindeki (çözücü, başlatıcı, kalsinasyon sıcaklığı vb.) belirli farklılıkların katalizör aktivitesini etkilediğini göstermiştir. Çalışmalar ayrıca, katalitik aktivite ve stabilitenin belirlenmesinde Brønsted asit bölgelerinin B/(B+L) oranı ve orta derecede güçlü asit bölgelerinin toplam asit bölgelerine oranı gibi farklı asitlik özelliklerinin önemini vurguladı.

Destekli katalizör grupları ile yapılan çalışmalardan elde edilen bilgiler ışığında gliserinin merkez hidroksili üzerinden dehidrasyon ile akrolein eldesini sağlayan iki temel öge, asitlik tipi ve şiddetinin tungsten aktif siteleri yardımı ile sağlandığı sonucu çıkarılmıştır. Bu nedenle, üçüncü bir grup olarak HTB yığın fazda, farklı başlatıcılar ve sürfaktanlar kullanılarak sentezlenmiş ve aktivite kıyasları yapılmıştır.

Gliserin dehidrasyonunda asetaldehit gibi yan ürünlerin üretimini en aza indirirken yüksek verimde akrolein elde etmek amacıyla gliserin dehidrasyonu için HTB kristal toplu tungsten katalizörlerinin sentez parametrelerini (başlatıcı, ortam pH'sı, sürfaktan madde vb.) optimize edildiği üçüncü çalışmada daha ümit verici sonuçlar elde edilmiştir. Farklı başlatıcı kimyasal tiplerinin ve indirgeyici madde konsantrasyonlarının katalitik aktivite üzerindeki etkilerini araştırdık ve amonyum tungstat tuzu ile indirgeyici madde hidrazinin molar olarak iki kat konsantrasyonu en iyi sonuçları verdiğini buldular. Ayrıca, yapıya mezogözenekler ekleyen ve katalizörlerin deaktivasyona karşı direncini artıran yüzey yönlendirici maddeler olarak P123 ve BuOH/TIPB kosürfaktan sistemlerinin kullanımını da test ettik.

Kosürfaktan ajanların kullanımının, FTIR-piridin analizlerinde toplam yüzey asit konsantrasyonlarını ve Lewis+Brønsted piklerini arttırdığı ve bunun daha yüksek akrolein verimine katkıda bulunmuş olabileceği bu çalışmaya özgün olarak tespit edildi. Gelecekteki çalışmaların, katalizör kararlılığının uzun süre korunduğu yüksek akrolein verimi elde etmek için Lewis+Brønsted bölgelerinin konsantrasyonlarını artırabilen sentez yollarına odaklanması gerektiğini nihai olarak tespit edilmiştir.

Genel olarak, bu doktora tezi kapsamında yapılan çalışma çıktılarının gliserinden akrolein eldesinde aktif, kararlı ve dayanıklı bir katalizör grubu olarak, HTB katalizörlerinin sentez parametrelerini optimize etmede ve sürfaktan kullanımı ile geliştirilen katalitik performansları belirlemede yol gösterici ve yenilikçi olduğunu düşünmekteyiz. Bu kapsamda, tez alışmalarının sonuçları, gliserin dehidrasyonu için katalizörlerin tasarımına ilişkin değerli bilgiler sağlıyor ve gelecekteki araştırmalar için yeni yollar öneriyor doğrulaması yapılabilir.

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışması neticesinde (1) gliserinden katma değerli kimyasalların üretimi için yenilikçi katalitik sistemler hakkında geniş bilgi sağladı, (2) biyodizel üretim prosesinden sürdürülebilir ve biyo-temelli bir hammadde olması açısından gliserin hammaddesinin etkin ve ekonomik kullanımı, (3) fosil kaynaklardan istifade eden mevcut propilen temelli rotaya alternatif çevresel kaygıları azaltan biyo-yenilenebilir bir teknoloji ile gaz-faz katalitik proses konularında bilgi vermektedir.

Çeşitli çevresel kaygıların bir sonucu olarak (küresel ısınma, CO₂ emisyonu, fosil yakıt kaynaklarının tükenmesi), yakıt fiyatlarının ve artan fosil yakıt talebinin çok sayıda araştırmacıyı biyoyakıtları (biyo-etanol ve biyodizel) yenilenemeyen ve karbon ayak izi yüksek yakıtların kullanımı konusunda rekabetçi bir konuma getirmiştir. Sonuç olarak, büyük miktarda ham gliserol son zamanlarda piyasada mevcuttur, ancak ne yazık ki yüksek rafinasyon maliyeti gibi nedenlerden ötürü atık olarak yakılmaktaydı. Bu nedenle, bu tez ve 118C143 numaralı TÜBİTAK 2244 projesi kapsamında gliserinin benzersiz özelliklerinden istifade etmek adına, katma değerli ve pazarlanabilir kimyasallar üretmek için yenilenebilir bir hammadde kaynağı olarak dehidrasyon prosesinde değerlendirilmiştir.

Bu tez çalışması kapsamında üç farklı heterojen katı asit katalizör grubu (W temelli MCM-48, cSiO₂ destekli ve yığın HTB) ile etkin bir şekilde gliserinin dehidrasyonu ile akrolein eldesine yönelik çalışmalar tamamlanmıştır. Heterojen ve belli asidik özelliklere sahip katalizörler ile günümüze kadar uzanan birçok araştırma gliserin dehidrasyonu ile akrolein eldesinde aktif oldukları kanıtlanmıştır. Bu tip katalizörlerde genel olarak dikkat edilen hususlar; i) zorlayıcı reaksiyon şartlarına dayanıklılık, ii) destekli katalizörler için aktif türlerin yüzeyde dağılımı, iii) yüzey asitlik türü ve şiddeti ve iv) katalizörün dokusal ve morfolojik özellikleri (gözeneklilik, yüzey alanı vb.) şeklindedir.

Gliserin dehidrasyonu geleneksel olarak gaz fazında yürütülmesine rağmen sıvı faz uygulamaları da mevcuttur. Ek olarak, gliserin dehidrasyonunda bu teknolojilere alternatif olarak farklı iyonik sıvı katalitik prosesler de son zamanlarda uygulanmaktadır. Bu katalizör grubuyla ilgili araştırmalar genişletilerek çevre dostu özellikleri nedeniyle gelecek vaat etmektedir. Gliserin dehidrasyonunun endüstriyel uygulamasının önündeki ana engel katalizör yüzeyinde karbon biriktirme (kok) nedeniyle hızlı deaktivasyon gibi görünmektedir. Katalitik

aktivite kaybını yavaşlatmak ve deaktivasyonu geciktirmek için oksijen, hidrojen ve kükürt dioksit besleme gibi çeşitli operasyonel parametreler yanında akışkan yataklı reaktör sistemleri veya tetralin gibi kok gidericilerinden de faydalanılan prosesler mevcuttur [65]. İnert taşıyıcı gaz ile oksijen beslemesi, akışkanlaştırılmış yatak reaktör ve zorlayıcı katalitik yenilenme süreçleri ile karşılaştırıldığında daha düşük maliyet ve daha kolay kullanım nedeniyle en uygun yaklaşım olduğu bildirilmektedir. Gaz fazı reaksiyon sistemine kıyasla, sıvı fazında gliserin dehidrasyonu daha düşük kok oluşturma potansiyeli nedeniyle deaktivasyon sorununa alternatif çözüm olarak düşünülebilir. Bu kapsamda, süper kritik su ve asidik katalizörlerin etkisi ile reaktör üzerinde aşırı kritik şartlara çıkma ve yüksek stres gibi bazı sorunlara yol açtığı da bilinmektedir.

Gliserin kullanımını kısıtlayan bir diğer parametre mevcut ham gliserinden başlayarak akrolein eldesine giden biyo-prosesin mevcut propilen temelli rotaya kıyasla maliyetinin rekabetçi olamayışdır. Ancak, artan biyodizel üretimi ve yenilikçi rafinasyon teknikleri göz önünde bulundurulduğunda önümüzdeki yıllarda gliserin fiyatının daha da düşeceği ve ekonomik olarak üretilebileceği öngörülmektedir. Son zamanlarda biyo-temelli akrolein için ham gliserinin ekonomik değerlendirmesini simüle eden çalışmalar da mevcuttur [27]. Sonuç olarak, 1,34'lük toplam üretim maliyeti oranı üzerinden biyo-temelli akroleinin ticari ölçekli fiyatı, sürecin uygulanabilir ve ekonomik olduğunu belirleyen parametredir. Gliserinin biyodizel üretim prosesinde bir yan ürün olarak elde edildiğini belirtmekte fayda var. Buradan elde edilen gliserin çeşitli safsızlıklar içerir ve doğrudan başka süreçlerde güvenilir bir hammadde olarak kullanılamaz. Bir biyodizel tesisi tarafından en yüksek kalite (%98) üretilebilen düşük maliyetli ham gliserin araştırmacılar için önem arz etmektedir. Son olarak, yeni ve kararlı heterojen katalizörlerin ham gliserin dönüşümü için yeniden üretilebilir ve geri dönüştürülebilir katalitik dehidrasyon için ticari ve endüstriyel seviyelerde gliserinden akrolein eldesinde istenmektedir.

Bu tez çalışması kapsamında biyo-temelli yenilikçi katı asit katalizörler ile gliserinden akrolein eldesi prosesinde önerebileceğimiz başlıca öneriler şunlardır:

- ❖ Gliserin dehidrasyonu ile akrolein için farklı katalizörlerle (HPA'lar, zeolitler ve karışık metal oksitler) birçok yüksek aktivite gösteren araştırma vardır, ancak yine de deaktivasyonu nihai olarak giderilmiş uzun süreli kararlılık sergileyen endüstriyel bir umut vaat eden bir yaklaşım olarak HTB grubu yığın katalizörler üzerinde durulabilir.

- ❖ Destekli katalizörler grubunda cSiO_2 üzerinde MW ısıtma tekniği ve benzilalkol yardımı ile sentezlenen katalizörlerin üstün dehidrasyon kabiliyetleri yığın fazda HTB grubu üzerinde denenmesi iyileştirici bir alternatif olarak görülmektedir.
- ❖ MCM-48 grubu katalizörlerde genel olarak aktiviteler düşük olsa da desteğin yüksek yüzey alanı ve gözenekli yapısı sayesinde belirgin bir aktivite kaybının olmayışı kararlı yapılar olduğunu göstermektedir.
- ❖ Biyo-temelli rota ile akrolein eldesinde, katalizör kararlılığının uzun süre korunduğu yüksek akrolein verimi elde etmek için Lewis+Brønsted bölgelerinin konsantrasyonlarını artırabilen sentez yollarına odaklanması gerektiğini nihai olarak tespit edilmiştir.
- ❖ Bu tez kapsamında rafine gliserin kullanıldı, ancak ham gliserin uygulaması da biyodizel üretim prosesinde endüstride minimizasyon ve maliyet azaltma açısından atık kimyasal konusunda yeni bir bakış açısı getirmektedir. Ayrıca, ham gliserolün kullanımına yönelik sınırlı sayıda çalışma katma değerli kimyasallar üretimi için test edilmiştir.
- ❖ Gliserinin sıvı faz reaksiyon ile dehidrasyonu çalışmaları özellikle deaktivasyon konusunda iyi bir alternatif olarak düşünülebilir, ancak yine de uygun katalitik proses geliştirilmesi için çeşitli heterojen katalizörler (HPA, zeolit, karışık metal oksitler) ile prosesin optimizasyonu ve endüstriyel uygulanabilirlik limitleri iyice araştırılmalıdır.
- ❖ Kinetik parametreler gliserol dehidrasyonu ile akrolein üretim için çeşitli katalizörler üzerinde daha iyi anlaşılmasını sağlayacak şekilde belirlenmelidir. Böylece, bu kinetik ve mekanistik yaklaşım sayesinde reaksiyon optimum koşulları ve reaktör tasarım kriterleri netleştirilmiş olur.
- ❖ Araştırmacıların çoğunluğu yalnızca gliserin dehidrasyonunda uygun katalizör geliştirme ve kinetik üzerine yoğunlaştı, ancak membran reaktörler ve ultrasonik gibi reaktörler ve prosesler, ve mikrodalga ısıtma tekniği gibi çalışmalar da gliserin dehidrasyonu reaksiyon verimini önemli ölçüde iyileştirmesi muhtemel yaklaşımlar olduğu düşünülmektedir.

Kimya endüstrisi, kimyasal ara ürünlerin ve nihai ticari ürünlerin nasıl yapıldığını temelden değiştirmek için kanıtlanmış teknolojik gelişmeleri yakından takip etmektedir. Canlı bir kimya endüstrisinin devamı, daha fazla sürdürülebilirliğe ve (potansiyel olarak) daha düşük maliyete sahip alternatif hammaddelerin piyasaya sürülmesine yönelik stratejiler ile radikal bir değişiklik gerektirir. Aldol yoğunlaşmasından propilenin kısmi oksidasyonuna ve ardından propan oksidasyonuna yönelik araştırma ilgisine kadar, biyo-temelli bir rotaya doğru atılan adımları haklı çıkaran sentetik bir yaklaşımın sanayileşme teşvikine tanıklık etmekteyiz. Biyo-temelli rota (biyodizel yan ürünü gliserinden akrolein üreten) bu noktada bazı umut verici dönüm noktalarını çoktan aştı, ancak zorluklar devam etmektedir. Bugün biyo-temelli yola odaklanan araştırma çabaları, yarın akrolein (akrilik asit) üreticilerinin sürece entegre olup büyümesi için bir gereklilik olabilir. Dünya ekonomilerinin biyo-temelli süreçlere rağbet ettiğine gün geçtikçe daha çok şahit olmaktayız. Gliserin kullanımı, fazla üretimi ve fiyatı nedeniyle popülerlik kazanmıştır. Ayrıca, hükümet politikaları ve vergi politikaları gliserin üretimini ve tüketimini desteklemektedir. Gelişmiş ülkelerde yeşil normlara uyan şirketlere vergi teşvikleri verildiği bir ortamda bu yenilikçi katalitik yaklaşımlar ile gliserin gibi biyo-temelli hammaddelerin endüstriyel kullanımları kaçınılmazdır.

KAYNAKLAR

- [1] C. Deng, X. Duan, J. Zhou, D. Chen, X. Zhou, and W. Yuan, "Size effects of Pt-Re bimetallic catalysts for glycerol hydrogenolysis," *Catal. Today*, vol. 234, pp. 208–214, 2014, doi: 10.1016/j.cattod.2014.02.023.
- [2] J. I. García, H. García-Marín, J. A. Mayoral, and P. Pérez, "Green solvents from glycerol. Synthesis and physico-chemical properties of alkyl glycerol ethers," *Green Chem.*, vol. 12, no. 3, pp. 426–43, 2010, doi: 10.1039/b923631g.
- [3] "Glycerin Market Analysis - Industry Report - Trends, Size & Share."
- [4] Y. Nakagawa and K. Tomishige, "Heterogeneous catalysis of the glycerol hydrogenolysis," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 1, no. 2, pp. 179–190, 2011, doi: 10.1039/c0cy00054j.
- [5] S. Hu, X. Luo, C. Wan, and Y. Li, "Characterization of crude glycerol from biodiesel plants," *J. Agric. Food Chem.*, vol. 60, no. 23, pp. 5915–5921, 2012, doi: 10.1021/jf3008629.
- [6] X. Liu, P. R. Jensen, and M. Workman, "Bioconversion of crude glycerol feedstocks into ethanol by *Pachysolen tannophilus*," *Bioresour. Technol.*, vol. 104, pp. 579–586, 2012, doi: 10.1016/j.biortech.2011.10.065.
- [7] X. C. Jiang, C. H. Zhou, R. Tesser, M. Di Serio, D. S. Tong, and J. R. Zhang, "Coking of Catalysts in Catalytic Glycerol Dehydration to Acrolein," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 57, no. 32, pp. 10736–10753, 2018, doi: 10.1021/acs.iecr.8b01776.
- [8] C. S. Carriço *et al.*, "MWW-type catalysts for gas phase glycerol dehydration to acrolein," *J. Catal.*, vol. 334, pp. 34–41, 2016, doi: 10.1016/j.jcat.2015.11.010.
- [9] A. Alhanash, E. F. Kozhevnikova, and I. V. Kozhevnikov, "Gas-phase dehydration of glycerol to acrolein catalysed by caesium heteropoly salt," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 378, no. 1, pp. 11–18, 2010, doi: 10.1016/j.apcata.2010.01.043.

- [10] F. Wang, J. L. Dubois, and W. Ueda, "Catalytic performance of vanadium pyrophosphate oxides (VPO) in the oxidative dehydration of glycerol," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 376, no. 1, pp. 25–32, 2010, doi: 10.1016/j.apcata.2009.11.031.
- [11] G. S. Foo, D. Wei, D. S. Sholl, and C. Sievers, "Role of Lewis and brønsted acid sites in the dehydration of glycerol over niobia," *ACS Catal.*, vol. 4, no. 9, pp. 3180–3192, 2014, doi: 10.1021/cs5006376.
- [12] K. A. Lee, H. K. Ryoo, B. C. Ma, and Y. Kim, "Acrolein production by gas-phase glycerol dehydration using PO₄/Nb₂O₅ catalysts," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 18, no. 2, pp. 1312–1315, 2018, doi: 10.1166/jnn.2018.14897.
- [13] L. Nadji *et al.*, "Gas phase dehydration of glycerol to acrolein over WO₃-based catalysts prepared by non-hydrolytic sol-gel synthesis," *RSC Adv.*, vol. 8, no. 24, pp. 13344–13352, 2018, doi: 10.1039/c8ra01575a.
- [14] V. M. Benitez, C. A. Querini, and N. S. Fö, "Skeletal isomerization of 1-butene on WO_x / g -Al₂O₃," vol. 178, 1999.
- [15] T. Noboru Shimizu, I. Isao Yanagisawa, T. Masahiro Takata, and H. Takahisa Sato, "Process for producing acrylic acid from propylene," no. 19, 1979, [Online]. Available: <https://patentimages.storage.googleapis.com/8d/fa/42/ebe6e46be92e3d/US4147885.pdf>.
- [16] C. A. G. Quispe, C. J. R. Coronado, and J. A. Carvalho, "Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 27, pp. 475–493, 2013, doi: 10.1016/j.rser.2013.06.017.
- [17] J. D. Holladay JE, Bozell JJ, White JF, "Top value added chemicals from biomass volume I — Results of screening for potential candidates from sugars and synthesis gas," vol. II, no. October, 2004.
- [18] S. Claude, "Research of new outlets for glycerol– Recent developments in France," *Perspekt. nachwachsender Rohstoffe der Chemie*, vol. 101, no. 3, pp. 137–143, 2009, doi: 10.1002/9783527624720.ch12.
- [19] J. C. Yori, S. A. D'Ippolito, C. L. Pieck, and C. R. Vera, "Deglycerolization of biodiesel

- streams by adsorption over silica beds,” *Energy and Fuels*, vol. 21, no. 1, pp. 347–353, 2007, doi: 10.1021/ef060362d.
- [20] E. K. Wilson, “Biodiesel revs up,” *Chem. Eng. News*, vol. 80, no. 21, pp. 46–49, 2002, doi: 10.1021/cen-v080n021.p046.
- [21] L. Bournay, D. Casanave, B. Delfort, G. Hillion, and J. A. Chodorge, “New heterogeneous process for biodiesel production: A way to improve the quality and the value of the crude glycerin produced by biodiesel plants,” *Catal. Today*, vol. 106, no. 1–4, pp. 190–192, 2005, doi: 10.1016/j.cattod.2005.07.181.
- [22] L. R. Morrison, “Glycerol,” *Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol.*, 2000, doi: 10.1002/0471238961.0712250313151818.a01.
- [23] X. Fan, R. Burton, and Y. Zhou, “Glycerol (byproduct of biodiesel production) as a source for fuels and chemicals - Mini review,” *Open Fuels Energy Sci. J.*, vol. 3, pp. 17–22, 2010, doi: 10.2174/1876973X01003010017.
- [24] S. T. Wu, Q. M. She, R. Tesser, M. Di Serio, and C. H. Zhou, “Catalytic glycerol dehydration-oxidation to acrylic acid,” *Catal. Rev. - Sci. Eng.*, vol. 62, no. 4, pp. 481–523, 2020, doi: 10.1080/01614940.2020.1719611.
- [25] 2 and Claudia S. Maier³ Jan F. Stevens¹, “Acrolein: Sources, metabolism, and biomolecular interactions relevant to human health and disease,” *NIH Public Access*, vol. 52, no. 1, pp. 7–25, 2008.
- [26] “Feed Additive Methionine Logistics Operations Certified by Government as _Comprehensive Efficiency Plan_ _Business & Products_ SUMITOMO CHEMICAL.” .
- [27] A. Talebian-Kiakalaieh, N. A. S. Amin, and H. Hezaveh, “Glycerol for renewable acrolein production by catalytic dehydration,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 40, pp. 28–59, 2014, doi: 10.1016/j.rser.2014.07.168.
- [28] J. Penkala, M. D. Law, D. D. Horaska, and A. L. Dickinson, “Acrolein 2-Propenal: A Versatile Microbiocide for Control of Bacteria in Oilfield Systems,” *CORROSION 2004*. p. NACE-04749, Mar. 28, 2004.

- [29] A. Abdullah *et al.*, “A review on recent developments and progress in sustainable acrolein production through catalytic dehydration of bio-renewable glycerol,” *J. Clean. Prod.*, vol. 341, no. January, p. 130876, 2022, doi: 10.1016/j.jclepro.2022.130876.
- [30] L. Liu, X. P. Ye, and J. J. Bozell, “A comparative review of petroleum-based and bio-based acrolein production,” *ChemSusChem*, vol. 5, no. 7, pp. 1162–1180, 2012, doi: 10.1002/cssc.201100447.
- [31] M. Ai, “Formation of acrolein by the reaction of formaldehyde with ethanol,” *Appl. Catal.*, vol. 77, no. 1, pp. 123–132, 1991, doi: [https://doi.org/10.1016/0166-9834\(91\)80029-V](https://doi.org/10.1016/0166-9834(91)80029-V).
- [32] W. C. SERJAK, W. H. DAY, J. M. VAN LANEN, and C. S. BORUFF, “Acrolein production by bacteria found in distillery grain mashes,” *Appl. Microbiol.*, vol. 2, no. 1, pp. 14–20, 1954, doi: 10.1128/aem.2.1.14-20.1954.
- [33] S. Vollenweider and C. Lacroix, “3-Hydroxypropionaldehyde: Applications and perspectives of biotechnological production,” *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 64, no. 1, pp. 16–27, 2004, doi: 10.1007/s00253-003-1497-y.
- [34] M. Checa, S. Nogales-Delgado, V. Montes, and J. M. Encinar, “Recent advances in glycerol catalytic valorization: A review,” *Catalysts*, vol. 10, no. 11, pp. 1–41, 2020, doi: 10.3390/catal10111279.
- [35] J. F. Brazdil, “Strategies for the selective catalytic oxidation of alkanes,” *Top. Catal.*, vol. 38, no. 4, pp. 289–294, 2006, doi: 10.1007/s11244-006-0027-4.
- [36] N. Rahmat, A. Z. Abdullah, and A. R. Mohamed, “Recent progress on innovative and potential technologies for glycerol transformation into fuel additives: A critical review,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 14, no. 3, pp. 987–1000, 2010, doi: 10.1016/j.rser.2009.11.010.
- [37] S. Morais, A. A. Martins, and T. M. Mata, “Comparison of allocation approaches in soybean biodiesel life cycle assessment,” *J. Energy Inst.*, vol. 83, no. 1, pp. 48–55, 2010, doi: 10.1179/014426010X12592427712073.
- [38] F. Haghighat Shoar, B. Najafi, S. S. Band, K. W. Chau, and A. Mosavi, “Different

- scenarios of glycerin conversion to combustible products and their effects on compression ignition engine as fuel additive: a review,” *Eng. Appl. Comput. Fluid Mech.*, vol. 15, no. 1, pp. 1191–1228, 2021, doi: 10.1080/19942060.2021.1961101.
- [39] H. F. Rase, *Handbook of Heterogeneous Catalysts*. 2000.
- [40] Y. A. Saleh-Alhamed, R. R. Hudgins, and P. L. Silveston, “Investigations of catalytic mechanisms for selective propene oxidation in the presence of steam,” *Appl. Catal. A, Gen.*, vol. 127, no. 1–2, pp. 177–199, 1995, doi: 10.1016/0926-860X(95)00045-3.
- [41] H. Redlingshöfer, O. Kröcher, W. Böck, K. Huthmacher, and G. Emig, “Catalytic wall reactor as a tool for isothermal investigations in the heterogeneously catalyzed oxidation of propene to acrolein,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 41, no. 6, pp. 1445–1453, 2002, doi: 10.1021/ie0106074.
- [42] C. Zhao and I. E. Wachs, “Selective oxidation of propylene to acrolein over supported V₂O₅/Nb₂O₅ catalysts: An in situ Raman, IR, TPSR and kinetic study,” *Catal. Today*, vol. 118, no. 3, pp. 332–343, 2006, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.07.018>.
- [43] Y. A. Saleh-Alhamed, R. R. Hudgins, and P. L. Silveston, “Periodic operation studies on the partial oxidation of propylene to acrolein and acrylic acid,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 47, no. 9, pp. 2885–2890, 1992, doi: [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(92\)87146-H](https://doi.org/10.1016/0009-2509(92)87146-H).
- [44] “Mo₁₂Bi₁Ni₂, 5 Fe₃Co₄, 5,” *Energy*, vol. 32, no. 1, pp. 171–175, 1986.
- [45] T. A. Hanna, “The role of bismuth in the SOHIO process,” *Coord. Chem. Rev.*, vol. 248, no. 5, pp. 429–440, 2004, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2003.10.001>.
- [46] G. S. Patience and P. L. Mills, “Modelling of propylene oxidation in a circulating fluidized-bed reactor,” in *New Developments in Selective Oxidation II*, vol. 82, V. C. Corberán and S. V. Bellón, Eds. Elsevier, 1994, pp. 1–18.
- [47] T. M. Leib, P. L. Mills, and J. J. Lerou, “Fast response distributed parameter fluidized bed reactor model for propylene partial oxidation using feed-forward neural network methods,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 51, no. 10, pp. 2189–2198, 1996, doi: 10.1016/0009-2509(96)00076-0.

- [48] and I.-W. K. Sang Eon Han, Jaehoon Choe, Kwang Ho Song, "An Influence of the Inert Gas on the Operation and Design of a Multi-tubular Reactor," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 9, no. 3, pp. 301–305, 2003, [Online]. Available: <http://journal.um-surabaya.ac.id/index.php/JKM/article/view/2203>.
- [49] C. M. O'Neill and E. E. Wolf, "Yield improvements in membrane reactors for partial oxidation reactions," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 45, no. 8, pp. 2697–2706, 2006, doi: 10.1021/ie051009i.
- [50] M. Y. Sinev *et al.*, "Propane partial oxidation to acrolein over combined catalysts," *Catal. Letters*, vol. 69, no. 3–4, pp. 203–206, 2000, doi: 10.1023/a:1019078108305.
- [51] A. Kaddouri, C. Mazzocchia, and E. Tempesti, "The synthesis of acrolein and acrylic acid by direct propane oxidation with Ni–Mo–Te–P–O catalysts," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 180, no. 1, pp. 271–275, 1999, doi: [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(98\)00352-4](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(98)00352-4).
- [52] S. García-fernández *et al.*, "New approaches to the Pt / WO / Al₂O₃ catalytic system behavior for the selective glycerol hydrogenolysis to 1, 3-propanediol New approaches to the Pt / WO_x / Al₂O₃ catalytic system behavior for the selective glycerol hydrogenolysis to 1, 3-propanediol," no. March, 2015, doi: 10.1016/j.jcat.2014.12.028.
- [53] B. Katryniok, S. Paul, M. Capron, and F. Dumeignil, "Towards the sustainable production of acrolein by glycerol dehydration," *ChemSusChem*, vol. 2, no. 8, pp. 719–730, 2009, doi: 10.1002/cssc.200900134.
- [54] S. Ramayya, A. Brittain, C. DeAlmeida, W. Mok, and M. J. Antal, "Acid-catalysed dehydration of alcohols in supercritical water," *Fuel*, vol. 66, no. 10, pp. 1364–1371, 1987, doi: [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(87\)90183-9](https://doi.org/10.1016/0016-2361(87)90183-9).
- [55] W. Bühler, E. Dinjus, H. J. Ederer, A. Kruse, and C. Mas, "Ionic reactions and pyrolysis of glycerol as competing reaction pathways in near- and supercritical water," *J. Supercrit. Fluids*, vol. 22, no. 1, pp. 37–53, 2002, doi: 10.1016/S0896-8446(01)00105-X.
- [56] C. Sprung, G. S. Yablonsky, R. Schlögl, and A. Trunschke, "Constructing a rational

- kinetic model of the selective propane oxidation over a mixed metal oxide catalyst,” *Catalysts*, vol. 8, no. 8, pp. 1–31, 2018, doi: 10.3390/catal8080330.
- [57] U. S. P. Office, O. M. Urbain, W. R. Stemer, and H. Charles, “United states ‘patent. office 7 ,’” pp. 1–2, 1940.
- [58] A. Neher, T. Haas, D. Arntz, H. Klenk, and W. Girke, “Process for the production of acrolein,” *United States Pat. Trademark Off.*, vol. 51, no. 19, pp. 1–3, 1993.
- [59] Z. Wang and L. Liu, “Mesoporous silica supported phosphotungstic acid catalyst for glycerol dehydration to acrolein,” *Catalysis Today*. 2020, doi: 10.1016/j.cattod.2020.08.007.
- [60] I. Pala-Rosas *et al.*, “Catalytic deactivation of HY zeolites in the dehydration of glycerol to Acrolein,” *Catalysts*, vol. 11, no. 3, pp. 1–26, 2021, doi: 10.3390/catal11030360.
- [61] S. Liu *et al.*, “Catalytic dehydration of glycerol to acrolein over unsupported MoP,” *Catal. Today*, no. January 2020, 2021, doi: 10.1016/j.cattod.2020.11.029.
- [62] X. Li *et al.*, “Evolution of a Metal-Organic Framework into a Brønsted Acid Catalyst for Glycerol Dehydration to Acrolein,” *ChemSusChem*, vol. 13, no. 18, pp. 5073–5079, 2020, doi: 10.1002/cssc.202001377.
- [63] G. Ruoppolo, G. Landi, and A. Di Benedetto, “Glycerol dehydration to acrolein over supported vanadyl orthophosphates catalysts,” *Catalysts*, vol. 10, no. 6. 2020, doi: 10.3390/catal10060673.
- [64] S. Zhao, W. D. Wang, L. Wang, W. Wang, and J. Huang, “Cooperation of hierarchical pores with strong Brønsted acid sites on SAPO-34 catalysts for the glycerol dehydration to acrolein,” *J. Catal.*, vol. 389, pp. 166–175, 2020, doi: 10.1016/j.jcat.2020.05.038.
- [65] M. Dalil, M. Edake, C. Sudeau, J. L. Dubois, and G. S. Patience, “Coke promoters improve acrolein selectivity in the gas-phase dehydration of glycerol to acrolein,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 522, pp. 80–89, 2016, doi: 10.1016/j.apcata.2016.04.022.
- [66] S. H. Chai, L. Z. Tao, B. Yan, J. C. Vedrine, and B. Q. Xu, “Sustainable production of acrolein: Effects of reaction variables, modifiers doping and ZrO₂ origin on the

- performance of WO₃/ZrO₂ catalyst for the gas-phase dehydration of glycerol,” *RSC Adv.*, vol. 4, no. 9, pp. 4619–4630, 2014, doi: 10.1039/c3ra46511j.
- [67] I. Martinuzzi, Y. Azizi, J. F. Devaux, S. Tretjak, O. Zahraa, and J. P. Leclerc, “Reaction mechanism for glycerol dehydration in the gas phase over a solid acid catalyst determined with on-line gas chromatography,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 116, pp. 118–127, 2014, doi: 10.1016/j.ces.2014.04.030.
- [68] L. Shen, H. Yin, A. Wang, X. Lu, and C. Zhang, “Gas phase oxidehydration of glycerol to acrylic acid over Mo/V and W/V oxide catalysts,” *Chem. Eng. J.*, vol. 244, pp. 168–177, 2014, doi: 10.1016/j.cej.2014.01.051.
- [69] L. Z. Tao, S. H. Chai, H. P. Wang, B. Yan, Y. Liang, and B. Q. Xu, “Comparison of gas-phase dehydration of propane polyols over solid acid-base catalysts,” *Catal. Today*, vol. 234, no. 3, pp. 237–244, 2014, doi: 10.1016/j.cattod.2014.02.002.
- [70] R. Znaiguia *et al.*, “Toward longer life catalysts for dehydration of glycerol to acrolein,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 196, pp. 97–103, 2014, doi: 10.1016/j.micromeso.2014.04.053.
- [71] G. D. Yadav, R. V. Sharma, and S. O. Katole, “Selective dehydration of glycerol to acrolein: Development of efficient and robust solid acid catalyst MUICaT-5,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 52, no. 30, pp. 10133–10144, 2013, doi: 10.1021/ie401098n.
- [72] M. Massa, A. Andersson, E. Finocchio, and G. Busca, “Gas-phase dehydration of glycerol to acrolein over Al₂O₃-, SiO₂-, and TiO₂-supported Nb- and W-oxide catalysts,” *J. Catal.*, vol. 307, pp. 170–184, 2013, doi: 10.1016/j.jcat.2013.07.022.
- [73] S. H. Chai, H. P. Wang, Y. Liang, and B. Q. Xu, “Sustainable production of acrolein: Gas-phase dehydration of glycerol over 12-tungstophosphoric acid supported on ZrO₂ and SiO₂,” *Green Chem.*, vol. 10, no. 10, pp. 1087–1093, 2008, doi: 10.1039/b805373a.
- [74] M. Li, X. Wang, F. Cárdenas-Lizana, and M. A. Keane, “Effect of support redox character on catalytic performance in the gas phase hydrogenation of benzaldehyde and nitrobenzene over supported gold,” *Catal. Today*, vol. 279, pp. 19–28, 2017, doi: 10.1016/j.cattod.2016.06.030.

- [75] T. M. Neves, J. O. Fernandes, L. M. Lião, E. Deise da Silva, C. Augusto da Rosa, and V. B. Mortola, "Glycerol dehydration over micro- and mesoporous ZSM-5 synthesized from a one-step method," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 275, no. September 2018, pp. 244–252, 2019, doi: 10.1016/j.micromeso.2018.09.006.
- [76] G. Hu *et al.*, "Recent developments and challenges in zeolite-based composite photocatalysts for environmental applications," *Chem. Eng. J.*, vol. 417, no. March, p. 129209, 2021, doi: 10.1016/j.cej.2021.129209.
- [77] M. M. Diallo, S. Laforge, Y. Pouilloux, and J. Mijoin, "Highly Efficient Dehydration of Glycerol to Acrolein Over Isomorphously Substituted Fe-MFI Zeolites," *Catal. Letters*, vol. 148, no. 8, pp. 2283–2303, 2018, doi: 10.1007/s10562-018-2470-9.
- [78] M. M. Diallo, S. Laforge, Y. Pouilloux, and J. Mijoin, "Influence of the preparation procedure and crystallite size of Fe-MFI zeolites in the oxidehydration of glycerol to acrolein and acrylic acid," *Catal. Commun.*, vol. 126, no. April, pp. 21–25, 2019, doi: 10.1016/j.catcom.2019.04.014.
- [79] C. D. Lago, H. P. Decolatti, L. G. Tonutti, B. O. Dalla Costa, and C. A. Querini, "Gas phase glycerol dehydration over H-ZSM-5 zeolite modified by alkaline treatment with Na₂CO₃," *J. Catal.*, vol. 366, pp. 16–27, 2018, doi: 10.1016/j.jcat.2018.07.036.
- [80] J. Ding, C. Yan, T. Ma, R. Shao, W. Xu, and P. Wang, "Gas phase dehydration of glycerol to acrolein over NaHSO₄/Zr-MCM-41 catalyst," *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 97, no. 5, pp. 1152–1159, 2019, doi: 10.1002/cjce.23365.
- [81] J. O. Fernandes, T. M. Neves, E. D. da Silva, C. A. da Rosa, and V. B. Mortola, "Influence of reaction parameters on glycerol dehydration over HZSM-5 catalyst," *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. 2020, doi: 10.1007/s11144-020-01874-w.
- [82] J. Shan *et al.*, "Nanosheet MFI Zeolites for gas phase glycerol dehydration to acrolein," *Catalysts*, vol. 9, no. 2, pp. 13–27, 2019, doi: 10.3390/catal9020121.
- [83] B. A. Qureshi, X. Lan, M. T. Arslan, and T. Wang, "Highly active and selective nano h-zsm-5 catalyst with short channels along b-axis for glycerol dehydration to acrolein,"

- Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 58, no. 28, pp. 12611–12622, 2019, doi: 10.1021/acs.iecr.9b01882.
- [84] B. Ali, X. Lan, M. T. Arslan, S. Z. A. Gilani, H. Wang, and T. Wang, “Controlling the selectivity and deactivation of H-ZSM-5 by tuning b-axis channel length for glycerol dehydration to acrolein,” *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 88, pp. 127–136, 2020, doi: 10.1016/j.jiec.2020.03.037.
- [85] B. Ali *et al.*, “Self-Pillared MFI-Type Zeolite Nanosheets as Selective Catalysts for Glycerol Dehydration to Acrolein,” *ACS Appl. Nano Mater.*, vol. 3, no. 11, pp. 10966–10977, 2020, doi: 10.1021/acsanm.0c02211.
- [86] D. S. Lima and O. W. Perez-Lopez, “Synthesis and properties of template-free mesoporous alumina and its application in gas phase dehydration of glycerol,” *Powder Technol.*, vol. 378, pp. 737–745, 2021, doi: 10.1016/j.powtec.2020.10.031.
- [87] S. Zhao, W. D. Wang, L. Wang, W. Wang, and J. Huang, “Cooperation of hierarchical pores with strong Brønsted acid sites on SAPO-34 catalysts for the glycerol dehydration to acrolein,” *J. Catal.*, vol. 389, pp. 166–175, 2020, doi: 10.1016/j.jcat.2020.05.038.
- [88] J. Ding, T. Ma, M. Cui, R. Shao, R. Guan, and P. Wang, “Gas phase dehydration of glycerol to acrolein over Cs_{2.5}H_{0.5}PW₁₂O₄₀/Zr-MCM-41 catalysts prepared by supercritical impregnation,” *Mol. Catal.*, vol. 461, pp. 1–9, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2018.09.021>.
- [89] S. Zhao *et al.*, “Influence of hierarchical ZSM-5 catalysts with various acidity on the dehydration of glycerol to acrolein,” *Magn. Reson. Lett.*, vol. 1, no. 1, pp. 71–80, 2021, doi: 10.1016/j.mrl.2021.100002.
- [90] M. B. dos Santos, H. M. C. Andrade, and A. J. S. Mascarenhas, “Oxidative dehydration of glycerol over alternative H,Fe-MCM-22 catalysts: Sustainable production of acrylic acid,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 278, no. October 2018, pp. 366–377, 2019, doi: 10.1016/j.micromeso.2019.01.016.
- [91] S. Gomez *et al.*, “Fe/ZSM-11 as a novel and efficient photocatalyst to degrade Dichlorvos on water solutions,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 202, pp. 580–586, 2017,

doi: 10.1016/j.apcatb.2016.09.047.

- [92] Z. Wang, L. Wang, Y. Jiang, M. Hunger, and J. Huang, "Cooperativity of Brønsted and Lewis acid sites on zeolite for glycerol dehydration," *ACS Catal.*, vol. 4, no. 4, pp. 1144–1147, 2014, doi: 10.1021/cs401225k.
- [93] D. S. Lima and O. W. Perez-Lopez, "Preparation of alumina with different precipitants for the gas phase dehydration of glycerol and their characterization by thermal analysis," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 142, no. 4, pp. 1387–1398, 2020, doi: 10.1007/s10973-020-09308-4.
- [94] Y. Wu, D. Wang, and Y. Li, "Nanocrystals from solutions: Catalysts," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, no. 7, pp. 2112–2124, 2014, doi: 10.1039/c3cs60221d.
- [95] Widayat, P. John, F. Thariq, and R. Fahmi, "Synthesis of zeolite catalyst from geothermal solid waste for crude glycerol dehydration to acrolein," *Key Eng. Mater.*, vol. 849 KEM, pp. 130–136, 2020, doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.849.130.
- [96] A. A. L. Zinatizadeh, A. R. Mohamed, M. D. Mashitah, A. Z. Abdullah, and M. H. Isa, "Optimization of pre-treated palm oil mill effluent digestion in an up-flow anaerobic sludge fixed film bioreactor: A comparative study," *Biochem. Eng. J.*, vol. 35, no. 2, pp. 226–237, 2007, doi: 10.1016/j.bej.2007.01.018.
- [97] B. Katryniok, S. Paul, V. Bellière-Baca, P. Rey, and F. Dumeignil, "Glycerol dehydration to acrolein in the context of new uses of glycerol," *Green Chem.*, vol. 12, no. 12, pp. 2079–2098, 2010, doi: 10.1039/c0gc00307g.
- [98] J. C. Védrine, "Heterogeneous catalysis on metal oxides," *Catalysts*, vol. 7, no. 11, 2017, doi: 10.3390/catal7110341.
- [99] C. García-Sancho *et al.*, "Effect of the treatment with H₃PO₄ on the catalytic activity of Nb₂O₅ supported on Zr-doped mesoporous silica catalyst. Case study: Glycerol dehydration," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 221, pp. 158–168, 2018, doi: 10.1016/j.apcatb.2017.09.016.
- [100] Q. Xie *et al.*, "Microwave-assisted catalytic dehydration of glycerol for sustainable production of acrolein over a microwave absorbing catalyst," *Appl. Catal. B Environ.*,

- vol. 243, pp. 455–462, 2019, doi: 10.1016/j.apcatb.2018.10.058.
- [101] T. Aihara, K. Asazuma, H. Miura, and T. Shishido, “Highly active and durable WO₃/Al₂O₃ catalysts for gas-phase dehydration of polyols,” *RSC Adv.*, vol. 10, no. 61, pp. 37538–37544, 2020, doi: 10.1039/d0ra08340b.
- [102] E. S. Vázquez *et al.*, “Obtaining of value added chemicals from catalytic dehydration of glycerol,” *Catal. Today*, vol. 356, pp. 349–358, 2020, doi: 10.1016/j.cattod.2020.06.056.
- [103] C. García-Sancho *et al.*, “Effect of the treatment with H₃PO₄ on the catalytic activity of Nb₂O₅ supported on Zr-doped mesoporous silica catalyst. Case study: Glycerol dehydration,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 221, pp. 158–168, 2018, doi: 10.1016/j.apcatb.2017.09.016.
- [104] M. A. Alim, M. Z. Abdullah, M. S. A. Aziz, and R. Kamarudin, “Die attachment, wire bonding, and encapsulation process in LED packaging: A review,” *Sensors Actuators, A Phys.*, vol. 329, p. 112817, 2021, doi: 10.1016/j.sna.2021.112817.
- [105] J. Khan, S. A. Momin, and M. Mariatti, “A review on advanced carbon-based thermal interface materials for electronic devices,” *Carbon N. Y.*, vol. 168, pp. 65–112, 2020, doi: 10.1016/j.carbon.2020.06.012.
- [106] V. Palma, D. Barba, M. Cortese, M. Martino, S. Renda, and E. Meloni, “Microwaves and heterogeneous catalysis: A review on selected catalytic processes,” *Catalysts*, vol. 10, no. 2, 2020, doi: 10.3390/catal10020246.
- [107] M. A. Hanif, S. Nisar, and U. Rashid, “Supported solid and heteropoly acid catalysts for production of biodiesel,” *Catal. Rev. - Sci. Eng.*, vol. 59, no. 2, pp. 165–188, 2017, doi: 10.1080/01614940.2017.1321452.
- [108] R. Gérardy, D. P. Debecker, J. Estager, P. Luis, and J. C. M. Monbaliu, “Continuous Flow Upgrading of Selected C₂–C₆ Platform Chemicals Derived from Biomass,” *Chem. Rev.*, vol. 120, no. 15, pp. 7219–7347, 2020, doi: 10.1021/acs.chemrev.9b00846.
- [109] J. Kaur, A. K. Sarma, M. K. Jha, and P. Gera, “Valorisation of crude glycerol to value-added products: Perspectives of process technology, economics and environmental issues,” *Biotechnol. Reports*, vol. 27, p. e00487, 2020, doi: 10.1016/j.btre.2020.e00487.

- [110] T. Ma *et al.*, “Pd-H3PW12O40/Zr-MCM-41: An efficient catalyst for the sustainable dehydration of glycerol to acrolein,” *Chem. Eng. J.*, vol. 294, pp. 343–352, 2016, doi: 10.1016/j.cej.2016.02.091.
- [111] Q. Han, J. Ge, Y. Yang, and B. Liu, “Nickel substituted tungstophosphoric acid supported on Y-ASA composites as catalysts for the dehydration of gas-phase glycerol to acrolein,” *React. Kinet. Mech. Catal.*, vol. 127, no. 1, pp. 331–343, 2019, doi: 10.1007/s11144-019-01548-2.
- [112] B. Katryniok *et al.*, “Catalytic dehydration of glycerol to acrolein in a two-zone fluidized bed reactor,” *Front. Chem.*, vol. 7, no. MAR, 2019, doi: 10.3389/fchem.2019.00127.
- [113] L. H. Vieira, K. T. G. Carvalho, E. A. Urquieta-González, S. H. Pulcinelli, C. V. Santilli, and L. Martins, “Effects of crystal size, acidity, and synthesis procedure on the catalytic performance of gallium and aluminum MFI zeolites in glycerol dehydration,” *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 422, pp. 148–157, 2016, doi: 10.1016/j.molcata.2015.12.019.
- [114] D. Yun *et al.*, “Mechanistic study of glycerol dehydration on Brønsted acidic amorphous aluminosilicate,” *J. Catal.*, vol. 341, pp. 33–43, 2016, doi: 10.1016/j.jcat.2016.06.010.
- [115] P. Eduardo, “Ep 1 853 713 b1 (12),” vol. 1, no. 19, pp. 1–17, 2012.
- [116] J. Deleplanque, J. L. Dubois, J. F. Devaux, and W. Ueda, “Production of acrolein and acrylic acid through dehydration and oxydehydration of glycerol with mixed oxide catalysts,” *Catal. Today*, vol. 157, no. 1–4, pp. 351–358, 2010, doi: 10.1016/j.cattod.2010.04.012.
- [117] S. H. Chai, H. P. Wang, Y. Liang, and B. Q. Xu, “Sustainable production of acrolein: Investigation of solid acid–base catalysts for gas-phase dehydration of glycerol,” *Green Chem.*, vol. 9, no. 10, pp. 1130–1136, 2007, doi: 10.1039/b702200j.
- [118] Y. T. Kim, K. D. Jung, and E. D. Park, “Gas-phase dehydration of glycerol over ZSM-5 catalysts,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 131, no. 1–3, pp. 28–36, 2010, doi: 10.1016/j.micromeso.2009.11.037.
- [119] W. Suprun, M. Lutecki, T. Haber, and H. Papp, “Acidic catalysts for the dehydration of glycerol: Activity and deactivation,” *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 309, no. 1–2, pp. 71–

- 78, 2009, doi: 10.1016/j.molcata.2009.04.017.
- [120] D. Stošić *et al.*, “Glycerol dehydration over calcium phosphate catalysts: Effect of acidic-basic features on catalytic performance,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 447–448, pp. 124–134, 2012, doi: 10.1016/j.apcata.2012.09.029.
- [121] E. Tsukuda, S. Sato, R. Takahashi, and T. Sodesawa, “Production of acrolein from glycerol over silica-supported heteropoly acids,” *Catal. Commun.*, vol. 8, no. 9, pp. 1349–1353, 2007, doi: 10.1016/j.catcom.2006.12.006.
- [122] H. Atia, U. Armbruster, and A. Martin, “Dehydration of glycerol in gas phase using heteropolyacid catalysts as active compounds,” *J. Catal.*, vol. 258, no. 1, pp. 71–82, 2008, doi: 10.1016/j.jcat.2008.05.027.
- [123] K. Pathak, K. M. Reddy, N. N. Bakhshi, and A. K. Dalai, “Catalytic conversion of glycerol to value added liquid products,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 372, no. 2, pp. 224–238, 2010, doi: 10.1016/j.apcata.2009.10.036.
- [124] Y. Gu, N. Cui, Q. Yu, C. Li, and Q. Cui, “Study on the influence of channel structure properties in the dehydration of glycerol to acrolein over H-zeolite catalysts,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 429–430, pp. 9–16, 2012, doi: 10.1016/j.apcata.2012.03.030.
- [125] A. Talebian-Kiakalaieh, N. A. S. Amin, and H. Hezaveh, “Glycerol for renewable acrolein production by catalytic dehydration,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 40, pp. 28–59, 2014, doi: 10.1016/j.rser.2014.07.168.
- [126] A. Talebian-Kiakalaieh and N. A. S. Amin, “Kinetic modeling, thermodynamic, and mass-transfer studies of gas-phase glycerol dehydration to acrolein over supported silicotungstic acid catalyst,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 54, no. 33, pp. 8113–8121, 2015, doi: 10.1021/acs.iecr.5b02172.
- [127] M. Daage and R. R. Chianelli, “Structure-function relations in molybdenum sulfide catalysts: The ‘Rim-Edge’ model,” *Journal of Catalysis*, vol. 149, no. 2, pp. 414–427, 1994, doi: 10.1006/jcat.1994.1308.
- [128] M. V. Landau, L. Vradman, A. Wolfson, P. M. Rao, and M. Herskowitz, “Dispersions of transition-metal-based phases in mesostructured silica matrixes: Preparation of high-

- performance catalytic materials,” *Comptes Rendus Chim.*, vol. 8, no. 3–4, pp. 679–691, 2005, doi: 10.1016/j.crci.2005.01.011.
- [129] A. Usman, T. Kubota, Y. Araki, K. Ishida, and Y. Okamoto, “The effect of boron addition on the hydrosulfurization activity of MoS₂/Al₂O₃ and Co-MoS₂/Al₂O₃ catalysts,” *J. Catal.*, vol. 227, no. 2, pp. 523–529, 2004, doi: 10.1016/j.jcat.2004.08.028.
- [130] J. Vakros, C. Kordulis, and A. Lycourghiotis, “Cobalt oxide supported γ -alumina catalyst with very high active surface area prepared by equilibrium deposition filtration,” *Langmuir*, vol. 18, no. 2, pp. 417–422, 2002, doi: 10.1021/la010040w.
- [131] L. Medici and R. Prins, “The influence of chelating ligands on the sulfidation of Ni and Mo in NiMo/SiO₂ hydrotreating catalysts,” *J. Catal.*, vol. 163, no. 1, pp. 38–49, 1996, doi: 10.1006/jcat.1996.0303.
- [132] M. Sun, D. Nicosia, and R. Prins, “The effects of fluorine, phosphate and chelating agents on hydrotreating catalysts and catalysis,” *Catal. Today*, vol. 86, no. 1–4, pp. 173–189, 2003, doi: 10.1016/S0920-5861(03)00410-3.
- [133] Y. J. Hao, Q. Y. Lai, J. Z. Lu, H. L. Wang, Y. D. Chen, and X. Y. Ji, “Synthesis and characterization of spinel Li₄Ti₅O₁₂ anode material by oxalic acid-assisted sol-gel method,” *J. Power Sources*, vol. 158, no. 2 SPEC. ISS., pp. 1358–1364, 2006, doi: 10.1016/j.jpowsour.2005.09.063.
- [134] A. J. Patil *et al.*, “Chemical synthesis of titania (TiO₂) powder via mixed precursor route for membrane applications,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 68, no. 1–3, pp. 7–16, 2001, doi: 10.1016/S0254-0584(00)00354-0.
- [135] Z. Strassberger, E. V. Ramos-Fernandez, A. Boonstra, R. Jorna, S. Tanase, and G. Rothenberg, “Synthesis, characterization and testing of a new V₂O₅/Al₂O₃-MgO catalyst for butane dehydrogenation and limonene oxidation,” *Dalt. Trans.*, vol. 42, no. 15, pp. 5546–5553, 2013, doi: 10.1039/c3dt32954b.
- [136] J. A. Cecilia, C. García-Sancho, J. M. Mérida-Robles, J. Santamaría González, R. Moreno-Tost, and P. Maireles-Torres, “WO₃ supported on Zr doped mesoporous SBA-15 silica for glycerol dehydration to acrolein,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 516, pp. 30–40,

- 2016, doi: 10.1016/j.apcata.2016.02.016.
- [137] P. H. Mutin and A. Vioux, “Nonhydrolytic processing of oxide-based materials: Simple routes to control homogeneity, morphology, and nanostructure,” *Chem. Mater.*, vol. 21, no. 4, pp. 582–596, 2009, doi: 10.1021/cm802348c.
- [138] D. P. Debecker, K. Bouchmella, M. Stoyanova, U. Rodemerck, E. M. Gaigneaux, and P. Hubert Mutin, “A non-hydrolytic sol-gel route to highly active $\text{MoO}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ metathesis catalysts,” *Catal. Sci. Technol.*, vol. 2, no. 6, pp. 1157–1164, 2012, doi: 10.1039/c2cy00475e.
- [139] M. Leskelä and M. Ritala, “Atomic Layer Deposition Chemistry: Recent Developments and Future Challenges,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 42, no. 45, pp. 5548–5554, 2003, doi: 10.1002/anie.200301652.
- [140] C. Chapa-González, A. L. Piñón-Urbina, and P. E. García-Casillas, “Synthesis of controlled-size silica nanoparticles from sodium metasilicate and the effect of the addition of PEG in the size distribution,” *Materials (Basel)*, vol. 11, no. 4, pp. 1–7, 2018, doi: 10.3390/ma11040510.
- [141] C. N. 1239225-81-0 Levasil CC301, “Levasil CC301 Colloidal silica.”
- [142] J. Besnardiere *et al.*, “Structure and electrochromism of two-dimensional octahedral molecular sieve $\text{h}'\text{-WO}_3$,” *Nat. Commun.*, vol. 10, no. 1, pp. 1–9, 2019, doi: 10.1038/s41467-018-07774-x.
- [143] Z. Quan, Y. Wang, and J. Fang, “High-index faceted noble metal nanocrystals,” *Acc. Chem. Res.*, vol. 46, no. 2, pp. 191–202, 2013, doi: 10.1021/ar200293n.
- [144] K. D. Gilroy, A. Ruditskiy, H. C. Peng, D. Qin, and Y. Xia, “Bimetallic nanocrystals: Syntheses, properties, and applications,” *Chem. Rev.*, vol. 116, no. 18, pp. 10414–10472, 2016, doi: 10.1021/acs.chemrev.6b00211.
- [145] K. Kusada and H. Kitagawa, “A Route for Phase Control in Metal Nanoparticles: A Potential Strategy to Create Advanced Materials,” *Adv. Mater.*, vol. 28, no. 6, pp. 1129–1142, 2016, doi: 10.1002/adma.201502881.

- [146] P. Botella, B. Solsona, E. García-González, J. M. González-Calbet, and J. M. López Nieto, "The hydrothermal synthesis of tetragonal tungsten bronze-based catalysts for the selective oxidation of hydrocarbons," *Chem. Commun.*, no. 47, pp. 5040–5042, 2007, doi: 10.1039/b711228a.
- [147] H. T. Handal, N. A. Abdel Ghany, S. A. Elsherif, A. Siebel, and N. K. Allam, "Unraveling the structure and electrochemical supercapacitive performance of novel tungsten bronze synthesized by facile template-free hydrothermal method," *Electrochim. Acta*, vol. 401, p. 139494, 2022, doi: 10.1016/j.electacta.2021.139494.
- [148] D. Delgado *et al.*, "Influence of Phase Composition of Bulk Tungsten Vanadium Oxides on the Aerobic Transformation of Methanol and Glycerol," *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 2018, no. 10, pp. 1204–1211, 2018, doi: 10.1002/ejic.201800059.
- [149] G. M. Lari *et al.*, "Environmental and economical perspectives of a glycerol biorefinery," *Energy Environ. Sci.*, vol. 11, no. 5, pp. 1012–1029, 2018, doi: 10.1039/c7ee03116e.
- [150] A. C. Dimian and C. S. Bildea, "Sustainable process design for manufacturing acrylic acid from glycerol," *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 166, pp. 121–134, 2021, doi: 10.1016/j.cherd.2020.12.002.
- [151] I. Banu, G. Guta, C. S. Bildea, and G. Bozga, "Design and performance evaluation of a plant for glycerol conversion to acrolein," *Environ. Eng. Manag. J.*, vol. 14, no. 3, pp. 509–517, 2015, doi: 10.30638/eemj.2015.054.
- [152] Y. A. C. López, "Process Design, Simulation and Optimization of Acrolein Production from Bioglycerol," EAFIT University, 2016.
- [153] C. Liebig *et al.*, "Glycerol conversion to acrylonitrile by consecutive dehydration over WO₃/TiO₂ and ammoxidation over Sb-(Fe,V)-O," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 132–133, no. 2013, pp. 170–182, 2013, doi: 10.1016/j.apcatb.2012.11.035.
- [154] A. Corma, G. W. Huber, L. Sauvanaud, and P. O'Connor, "Biomass to chemicals: Catalytic conversion of glycerol/water mixtures into acrolein, reaction network," *J. Catal.*, vol. 257, no. 1, pp. 163–171, 2008, doi: 10.1016/j.jcat.2008.04.016.
- [155] J. A. Posada, L. E. Rincón, and C. A. Cardona, "Design and analysis of biorefineries

- based on raw glycerol: Addressing the glycerol problem,” *Bioresour. Technol.*, vol. 111, pp. 282–293, 2012, doi: 10.1016/j.biortech.2012.01.151.
- [156] L. Liu and X. Philip Ye, “Nonthermal plasma induced fabrication of solid acid catalysts for glycerol dehydration to acrolein,” *Catalysts*, vol. 11, no. 3, pp. 1–13, 2021, doi: 10.3390/catal11030391.
- [157] H. Li, S. Wang, F. Ling, and J. Li, “Studies on MCM-48 supported cobalt catalyst for Fischer-Tropsch synthesis,” *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 244, no. 1–2, pp. 33–40, 2006, doi: 10.1016/j.molcata.2005.08.050.
- [158] N. Le Houx, G. Pourroy, F. Camerel, M. Comet, and D. Spitzer, “WO₃ nanoparticles in the 5–30 nm range by solvothermal synthesis under microwave or resistive heating,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 1, pp. 155–161, 2010, doi: 10.1021/jp908669u.
- [159] E. Chevallier, R. Chekri, J. Zinck, T. Guérin, and L. Noël, “Simultaneous determination of 31 elements in foodstuffs by ICP-MS after closed-vessel microwave digestion: Method validation based on the accuracy profile,” *J. Food Compos. Anal.*, vol. 41, pp. 35–41, 2015, doi: 10.1016/j.jfca.2014.12.024.
- [160] T. Ungar, “Dislocation Densities, Arrangements and Character from X-ray Diffraction Experiments,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 310, no. A309–310, pp. 14–22, 2001.
- [161] J. F. Wu *et al.*, “Enhanced Olefin Metathesis Performance of Tungsten and Niobium Incorporated Bimetallic Silicates: Evidence of Synergistic Effects,” *ChemCatChem*, vol. 12, no. 7, pp. 2004–2013, 2020, doi: 10.1002/cctc.201902131.
- [162] X. Liu, Y. Zhang, M. A. Nahil, P. T. Williams, and C. Wu, “Development of Ni- and Fe-based catalysts with different metal particle sizes for the production of carbon nanotubes and hydrogen from thermo-chemical conversion of waste plastics,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 125, no. October, pp. 32–39, 2017, doi: 10.1016/j.jaap.2017.05.001.
- [163] M. Hočevár and U. Opara Krašovec, “Cubic WO₃ stabilized by inclusion of Ti: Applicable in photochromic glazing,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 154, pp. 57–64, 2016, doi: 10.1016/j.solmat.2016.04.041.
- [164] A. Prabhu, L. Kumaresan, M. Palanichamy, and V. Murugesan, “Synthesis and

- characterization of aluminium incorporated mesoporous KIT-6: Efficient catalyst for acylation of phenol,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 360, no. 1, pp. 59–65, 2009, doi: 10.1016/j.apcata.2009.03.004.
- [165] T. Barzetti, E. Selli, D. Moscotti, and L. Forni, “Pyridine and ammonia as probes for FTIR analysis of solid acid catalysts.”
- [166] C. A. Emeis, “Determination of integrated molar extinction coefficients for infrared absorption bands of pyridine adsorbed on solid acid catalysts,” *Journal of Catalysis*, vol. 141, no. 2, pp. 347–354, 1993, doi: 10.1006/jcat.1993.1145.
- [167] A. C. Psarras, E. F. Iliopoulou, K. Kostaras, A. A. Lappas, and C. Pouwels, “Investigation of advanced laboratory deactivation techniques of FCC catalysts via FTIR acidity studies,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 120, no. 1–2, pp. 141–146, 2009, doi: 10.1016/j.micromeso.2008.09.014.
- [168] J. Datka, B. Gil, and A. Kubacka, “Heterogeneity of OH groups in H-mordenites: Effect of dehydroxylation,” *Zeolites*, vol. 17, no. 5–6, pp. 428–433, 1996, doi: 10.1016/S0144-2449(96)00009-7.
- [169] X. Zaiku, C. Qingling, Z. Chengfang, B. Jiaqing, and C. Yuhua, “Influence of Citric Acid Treatment on the Surface Acid Properties of Zeolite Beta,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, no. 13, pp. 2853–2859, 2000, doi: 10.1021/jp991471e.
- [170] T. Barzetti, E. Selli, D. Moscotti, and L. Forni, “Pyridine and ammonia as probes for FTIR analysis of solid acid catalysts,” *J. Chem. Soc. - Faraday Trans.*, vol. 92, no. 8, pp. 1401–1407, 1996, doi: 10.1039/ft9969201401.
- [171] H. Atia, U. Armbruster, and A. Martin, “Influence of alkaline metal on performance of supported silicotungstic acid catalysts in glycerol dehydration towards acrolein,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 393, no. 1–2, pp. 331–339, 2011, doi: 10.1016/j.apcata.2010.12.015.
- [172] D. J. Miller, M. C. Biesinger, and N. S. McIntyre, “Interactions of CO₂ and CO at fractional atmosphere pressures with iron and iron oxide surfaces: One possible mechanism for surface contamination?,” *Surf. Interface Anal.*, vol. 33, no. 4, pp. 299–305, 2002, doi: 10.1002/sia.1188.

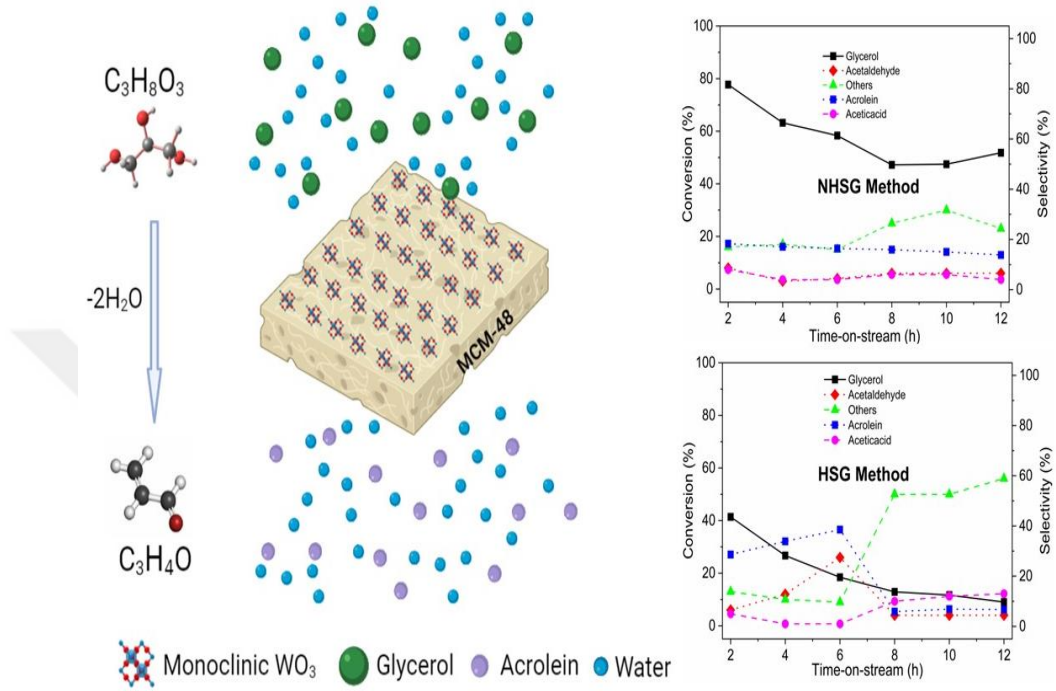
- [173] M. Zhang *et al.*, “One-pot synthesis, characterization and desulfurization of functional mesoporous W-MCM-41 from POM-based ionic liquids,” *Chem. Eng. J.*, vol. 243, pp. 386–393, 2014, doi: 10.1016/j.cej.2013.12.093.
- [174] R. Aghaei and A. Eshaghi, “Optical and superhydrophilic properties of nanoporous silica-silica nanocomposite thin film,” *J. Alloys Compd.*, vol. 699, no. March 2017, pp. 112–118, 2017, doi: 10.1016/j.jallcom.2016.12.327.
- [175] Y. Yun *et al.*, “Activation of Tungsten Oxide for Propane Dehydrogenation and Its High Catalytic Activity and Selectivity,” *Catal. Letters*, vol. 147, no. 3, pp. 622–632, 2017, doi: 10.1007/s10562-016-1915-2.
- [176] R. Balzer, V. Drago, W. H. Schreiner, and L. F. D. Probst, “Synthesis and structure-activity relationship of a WO₃ catalyst for the total oxidation of BTX,” *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 25, no. 11, pp. 2026–2031, 2014, doi: 10.5935/0103-5053.20140187.
- [177] E. I. Ross-Medgaarden and I. E. Wachs, “Structural determination of bulk and surface tungsten oxides with UV-vis diffuse reflectance spectroscopy and raman spectroscopy,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 41, pp. 15089–15099, 2007, doi: 10.1021/jp074219c.
- [178] Y. Gu, N. Cui, Q. Yu, C. Li, and Q. Cui, “Study on the influence of channel structure properties in the dehydration of glycerol to acrolein over H-zeolite catalysts,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 429–430, pp. 9–16, 2012, doi: 10.1016/j.apcata.2012.03.030.
- [179] A. Talebian-Kiakalaieh and N. A. S. Amin, “Coke-tolerant SiW₂₀-Al/Zr₁₀ catalyst for glycerol dehydration to acrolein,” *Cuihua Xuebao/Chinese J. Catal.*, vol. 38, no. 10, pp. 1697–1710, 2017, doi: 10.1016/S1872-2067(17)62891-2.
- [180] O. Publications, “(12) United States Patent,” vol. 2, no. 12, pp. 3–8, 2012.
- [181] A. Ulgen and W. F. Hoelderich, “Conversion of glycerol to acrolein in the presence of WO₃/TiO₂ catalysts,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 400, no. 1–2, pp. 34–38, 2011, doi: 10.1016/j.apcata.2011.04.005.
- [182] X. Zhao *et al.*, “A relationship between the V⁴⁺/V⁵⁺ ratio and the surface dispersion, surface acidity, and redox performance of V₂O₅-WO₃/TiO₂ SCR catalysts,” *RSC Adv.*, vol. 8, no. 54, pp. 31081–31093, 2018, doi: 10.1039/c8ra02857e.

- [183] A. Chieregato *et al.*, “Structure–Reactivity Correlations in Vanadium-Containing Catalysts for One-Pot Glycerol Oxidehydration to Acrylic Acid,” *ChemSusChem*, vol. 10, no. 1, pp. 234–244, 2017, doi: 10.1002/cssc.201600954.
- [184] J. H. Pan and W. I. Lee, “Preparation of highly ordered cubic mesoporous WO₃/TiO₂ films and their photocatalytic properties,” *Chem. Mater.*, vol. 18, no. 3, pp. 847–853, 2006, doi: 10.1021/cm0522782.
- [185] J. A. Cecilia, C. García-Sancho, J. M. Mérida-Robles, J. Santamaría González, R. Moreno-Tost, and P. Maireles-Torres, “WO₃ supported on Zr doped mesoporous SBA-15 silica for glycerol dehydration to acrolein,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 516, pp. 30–40, 2016, doi: 10.1016/j.apcata.2016.02.016.
- [186] Z. Fang *et al.*, “Synthesis of reduced cubic phase WO_{3-x} nanosheet by direct reduction of H₂WO₄·H₂O,” *Mater. Today Energy*, vol. 6, pp. 146–153, 2017, doi: 10.1016/j.mtener.2017.09.014.
- [187] 2 Joel Díaz-Reyes, 1 Roberto Castillo-Ojeda and 3 and Orlando Zaca-Moran1 Miguel Galván-Arellano, “Characterization of WO₃ Thin Films Grown on Silicon by HFMOD,” *Hindawi Publ. Corp. Adv. Condens. Matter Phys.*, vol. 2013, p. 9, 2013, doi: 10.1155/2013/591787.
- [188] F. Corà, M. G. Stachiotti, C. R. A. Catlow, and C. O. Rodriguez, “Transition metal oxide chemistry: Electronic structure study of WO₃, ReO₃, and NaWO₃,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 101, no. 20, pp. 3945–3952, 1997, doi: 10.1021/jp963724z.
- [189] M. A. Pérez and M. López Teijelo, “Ellipsometric study of dissolution of anodic WO₃ Films in aqueous solutions. 2. Reaction mechanism,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 41, pp. 19369–19376, 2005, doi: 10.1021/jp051102k.
- [190] A. Tresatayawed, P. Glinrun, C. Autthanit, and B. Jongsomjit, “Pd modification and supporting effects on catalytic dehydration of ethanol to ethylene and diethyl ether over W/TiO₂ catalysts,” *J. Oleo Sci.*, vol. 69, no. 5, pp. 503–515, 2020, doi: 10.5650/jos.ess19220.
- [191] A. A. Tsyganenko, E. N. Storozheva, O. V. Manoilova, T. Lesage, M. Daturi, and J. C.

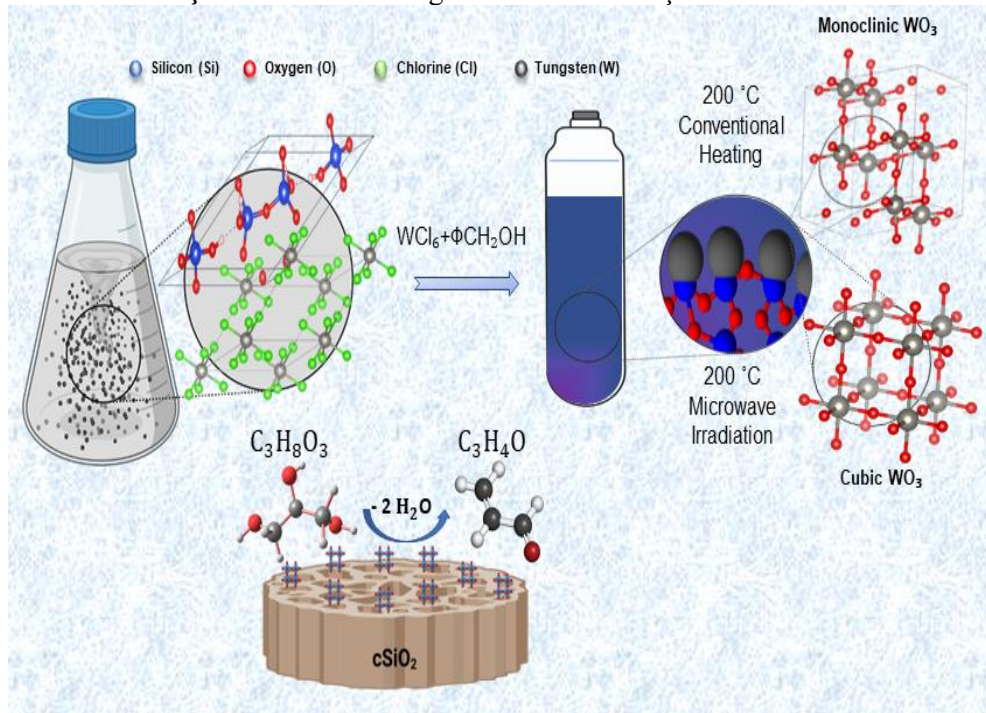
- Lavalley, "Brønsted acidity of silica silanol groups induced by adsorption of acids," *Catal. Letters*, vol. 70, no. 3–4, pp. 159–163, 2000, doi: 10.1023/A:1018845519727.
- [192] F. Lónyi and J. Vályi, "On the interpretation of the NH₃-TPD patterns of," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 47, no. 2–3, pp. 293–301, 2001.
- [193] F. Cavani, S. Guidetti, C. Trevisanut, E. Ghedini, and M. Signoretto, "Unexpected events in sulfated zirconia catalyst during glycerol-to-acrolein conversion," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 409–410, pp. 267–278, 2011, doi: 10.1016/j.apcata.2011.10.015.
- [194] P. Lauriol-Garbey, S. Loridant, V. Bellière-Baca, P. Rey, and J. M. M. Millet, "Gas phase dehydration of glycerol to acrolein over WO₃/ZrO₂ catalysts: Improvement of selectivity and stability by doping with SiO₂," *Catal. Commun.*, vol. 16, no. 1, pp. 170–174, 2011, doi: 10.1016/j.catcom.2011.09.026.
- [195] Y. Choi, H. Park, Y. S. Yun, and J. Yi, "Effects of catalyst pore structure and acid properties on the dehydration of glycerol," *ChemSusChem*, vol. 8, no. 6, pp. 974–979, 2015, doi: 10.1002/cssc.201402925.
- [196] S. N. Bukhari, C. C. Chong, H. D. Setiabudi, Y. W. Cheng, L. P. Teh, and A. A. Jalil, "Ni/Fibrous type SBA-15: Highly active and coke resistant catalyst for CO₂ methanation," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 229, p. 116141, 2021, doi: 10.1016/j.ces.2020.116141.
- [197] M. D. P. Sørensen, *The establishment of a coke-burn kinetic model for zeolite catalysts*, vol. 168, no. May, 2017.
- [198] C. García-Sancho *et al.*, "Influence of the niobium supported species on the catalytic dehydration of glycerol to acrolein," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 179, pp. 139–149, 2015, doi: 10.1016/j.apcatb.2015.05.014.
- [199] B. Ali, X. Lan, M. T. Arslan, S. Z. A. Gilani, H. Wang, and T. Wang, "Controlling the selectivity and deactivation of H-ZSM-5 by tuning b-axis channel length for glycerol dehydration to acrolein," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 88, pp. 127–136, 2020, doi: 10.1016/j.jiec.2020.03.037.
- [200] A. Talebian-Kiakalaieh and N. A. S. Amin, "Coke-tolerant SiW₂₀-Al/Zr₁₀ catalyst for

- glycerol dehydration to acrolein,” *Cuihua Xuebao/Chinese J. Catal.*, vol. 38, no. 10, pp. 1697–1710, 2017, doi: 10.1016/S1872-2067(17)62891-2.
- [201] C. Guo, S. Yin, Q. Dong, and T. Sato, “Simple route to (NH₄)₂WO₄ nanorods for near infrared absorption,” *Nanoscale*, vol. 4, no. 11, pp. 3394–3398, 2012, doi: 10.1039/c2nr30612c.
- [202] M. Thommes *et al.*, “Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report),” *Pure Appl. Chem.*, vol. 87, no. 9–10, pp. 1051–1069, 2015, doi: 10.1515/pac-2014-1117.
- [203] S. Bai *et al.*, “Electronic Supplementary Information for Synthesis Synthesis mechanism and gas-sensing application of nanosheet-assembled tungsten oxide microspheres,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 21, pp. 7927–7934, 2014.
- [204] H. Atia, U. Armbruster, and A. Martin, “Influence of alkaline metal on performance of supported silicotungstic acid catalysts in glycerol dehydration towards acrolein,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 393, no. 1–2, pp. 331–339, 2011, doi: 10.1016/j.apcata.2010.12.015.

EKLER



Şekil 6.1: MCM-48 grubu katalizöre ait şekilsel özet.

Şekil 6.2: cSiO_2 grubu katalizörlere ait MW ve CH metot farklılığı şekilsel özet

Yaşar ZENGİN Doktora Tezi

ORJİNALLİK RAPORU

%5	%3	%2	%1
BENZERLİK ENDEKSİ	İNTERNET KAYNAKLARI	YAYINLAR	ÖĞRENCİ ÖDEVLERİ

BİRİNCİL KAYNAKLAR

1	acikbilim.yok.gov.tr İnternet Kaynağı	%1
2	Submitted to The Scientific & Technological Research Council of Turkey (TUBITAK) Öğrenci Ödevi	%1
3	Anas Abdullah, Ahmad Zuhairi Abdullah, Mukhtar Ahmed, Junaid Khan, Mohammad Shahadat, Khalid Umar, Md Abdul Alim. "A review on recent developments and progress in sustainable acrolein production through catalytic dehydration of bio-renewable glycerol", Journal of Cleaner Production, 2022 Yayın	%1
4	www.researchgate.net İnternet Kaynağı	<%1
5	Ismail BOZ, Mehtap Safak BOROGLU, Yasar ZENGİN, Busra KAYA. "WO3-Based Porous MCM-48 Catalysts for Renewable Acrolein Synthesis by the Dehydration of Glycerol", Inorganic Chemistry Communications, 2022 Yayın	<%1

ETİK KURUL İZİN YAZISI

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

- ☐ Etik Kurul izni gerekmektedir.
- ☒ Etik Kurul izni gerekmemektedir.

Yaşar ZENGİN
(İmza)



KURUM İZNİ YAZILARI

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

- ☐ Kurum izni gerekmektedir.
- ☒ Kurum izni gerekmemektedir.

Yaşar ZENGİN
(İmza)

