

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**PALADYUM KATKILI WO_x-ZrO₂ KATALİZÖR SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU ve UYGULAMALARI**

Havva DULKADİR

KİMYA ANABİLİM DALI

**ANKARA
2022**

Her hakkı saklıdır

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

PALADYUM KATKILI WO_x-ZrO_2 KATALİZÖR SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU ve UYGULAMALARI

Havva DULKADİR

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ali SINAĞ

Tez çalışması kapsamında; WO_x-ZrO_2 destek malzemesi üzerine paladyum metali katkılanarak gayakol model bileşiği ile hidrodeoksijenasyon (HDO) reaksiyonlarındaki aktiviteleri incelenerek optimum paladyum miktarının belirlenmesi ve belirlenen optimum paladyum katkılı WO_x-ZrO_2 katalizörü ile furfural ve propiyonik asit model bileşiklerinin HDO aktivitelerinin incelenmesi amaçlanmıştır.

Çalışmanın ilk aşamasında WO_x-ZrO_2 destek malzemesi üzerine kütlece farklı oranlarda (%0,5, 1, 3, 5) paladyum metali katkılanarak sentezlenen katalizörlerin gayakol model bileşiği ile HDO reaksiyonlarındaki aktiviteleri incelenmiştir. Elde edilen verilerden yararlanılarak katalizörlerin dönüşüm ve seçicilik değerleri arasındaki fonksiyonel ilişki regresyon modellemesiyle gösterilmiştir. Dönüşüm ve seçicilik sonuçlarına göre optimum paladyum miktarı %5 belirlenmiştir. Gayakol kullanılan HDO deneylerinde dönüşüm %70, seçicilik %67 ve tekrar kullanılabilirlik %85,7 olarak hesaplanmıştır.

Çalışmanın ikinci aşamasında ise %5 paladyum katkılı WO_x-ZrO_2 katalizörünün furfural, propiyonik asit model bileşikleriyle HDO aktivitelerinin incelenmesi ve çeşitli analiz yöntemleri kullanılarak karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır.

Ocak 2022, 78 sayfa

Anahtar Kelimeler: WO_x-ZrO_2 , katalizör, hidrodeoksijenasyon, paladyum katkılı katalizör, gayakol, furfural, propiyonik asit

ABSTRACT

Master Thesis

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND APPLICATIONS of PALLADIUM-DOPED $\text{WO}_x\text{-ZrO}_2$ CATALYST

Havva DULKADİR

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

Supervisor: Prof. Dr. Ali SINAĞ

Within the scope of the thesis; it was aimed to determine the optimum amount of palladium by examining the activities in hydrodeoxygenation (HDO) reactions with the guaiacol model compound by doping palladium metal on the $\text{WO}_x\text{-ZrO}_2$ support material and to examine the HDO activities of the determined optimum palladium doped $\text{WO}_x\text{-ZrO}_2$ catalyst and furfural and propionic acid model compounds.

In the first stage of the study, the activities of catalysts synthesized by adding palladium metal in different ratios (0,5%, 1, 3, 5%) on $\text{WO}_x\text{-ZrO}_2$ support material in HDO reactions with guaiacol model compound were investigated. Using the data obtained, regression modeling was used for the functional relationship between the conversion and selectivity values of the catalysts. According to the conversion and selectivity results, the optimum amount of palladium was determined 5%. In HDO experiment using guaiacol, were calculated as 70% conversion, 67% selectivity and 85,7% reusability.

In the second stage of the study, the investigation of the HDO activities of the 5% palladium doped $\text{WO}_x\text{-ZrO}_2$ catalyst with furfural, propionic acid model compounds and characterization studies were carried out using various analysis methods.

January 2022, 78 pages

Key Words: $\text{WO}_x\text{-ZrO}_2$, catalyst, hydrodeoxygenation, palladium-doped catalyst, guaiacol, furfural, propionic acid

TEŞEKKÜR

Lisansüstü öğrenim sürecim boyunca yardımlarını ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, bana bilimsel çalışmayı öğreten ve bu konuda her zaman teşvik eden danışman hocam Prof. Dr. Ali SINAĞ'a (Ankara Üniversitesi Kimya A.B.D.),

Çalışmalarında bana her zaman yardımcı olan Öğretim Görevlisi Dr. Yusuf Osman DONAR' a (Ankara Üniversitesi Kimya A.B.D) ve bu tez çalışmasında yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen değerli ekip arkadaşlarım Burak BAYKAL'a, Ali Tolga ÜNALAN'a, Samet ERGENEKON'a ve Beyza ÖZOYLUMLU'ya,

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

Hayatım boyunca manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen, bana her zaman güvenen ve kararlarımı destekleyen aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Havva DULKADİR
Ankara, Ocak 2022

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAY SAYFASI

ETİK.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	iv
KISALTMALAR DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	4
2.1 Biyoyağ.....	4
2.1.1 Gayakol	5
2.1.2 Furfural.....	6
2.1.3 Propiyonik asit.....	7
2.2 Biyoyağın Özellikleri.....	8
2.3 Biyoyağ İyileştirme Yöntemleri	9
2.3.1 Hidroişlem.....	9
2.3.2 Süperkritik akışkanlar	9
2.3.3 Esterleştirme	10
2.3.4 Emülsifikasyon	10
2.3.5 Kraking	11
2.3.6 Buhar dönüştürme	12
2.3.7 Hidrodeoksijenasyon (HDO).....	13
2.3.7.1 Gayakolün hidrodeoksijenasyonu	15
2.3.7.2 Furfuralın hidrodeoksijenasyonu	16
2.3.7.3 Propiyonik asitin hidrodeoksijenasyonu.....	17
2.4 Biyoyağın iyileştirilmesinde kullanılan katalizörler	18
2.4.1 Geçiş metali katalizörleri.....	18
2.4.2 Soy metal katalizörler	19
2.4.3 Doplanmış metal katalizörler	19
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	22
3.1 Deneylerde Kullanılan Malzemeler	22

3.2 Deney Sistemleri	22
3.2.1 Aktivasyon sistemi.....	22
3.2.2 Otoklav sistemi	23
3.2.3 Geri kazanım sistemi.....	24
3.3 Karakterizasyon	24
3.3.1 X-ışını kırınımı (XRD)	25
3.3.2 Geçirimli elektron mikroskobu (TEM).....	26
3.3.3 Taramalı elektron mikroskobu (SEM-EDX).....	27
3.3.4 X-Işınları fotoelektron spektroskopisi (XPS)	28
3.3.5 BET yüzey alanı	30
3.3.6 Parçacık boyut dağılımı (PSD).....	30
3.3.7 Sıcaklık kontrollü indirgeme (TPR)	30
3.3.8 Sıcaklık programlı desorpsiyon (TPD)	31
3.3.9 Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrofotometresi (FT-IR).....	32
3.3.10 Gaz kromatografisi (GC).....	33
3.3.11 Gaz kromatografisi- kütle spektrometresi (GC-MS).....	34
3.3.12 Mikro gaz kromatografisi (μ GC).....	34
3.4 Deneylerin Yapılışı.....	36
3.4.1 Destek malzemesi ve katalizörlerin sentezi.....	36
3.4.1.1 Zr(OH) ₄ sentezi.....	36
3.4.1.2 WO _x -ZrO ₂ destek malzemesi sentezi.....	36
3.4.1.3 Pd-WO _x -ZrO ₂ katalizör malzemelerinin sentezi	36
3.4.2 HDO deneyleri.....	37
4. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	38
4.1 WO _x -ZrO ₂ destek malzemesi ve Pd-WO _x -ZrO ₂ parçacıklarının karakterizasyonu.....	38
4.1.1 BET yüzey alanı.....	42
4.1.2 X-ışınları kırınım desenleri	43
4.1.3 SEM-EDX görüntüleri.....	46
4.1.4 TEM görüntüleri	49
4.1.5 Parçacık boyut dağılımı analizleri	51
4.1.6 X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS).....	52
4.1.7 Sıcaklık kontrollü indirgeme (TPR) analizleri.....	55
4.1.8 Sıcaklık programlı desorpsiyon (TPD) analizleri.....	57

4.1.9 Mikro gaz analizleri (μGC)	60
4.1.10 Kok oluşum analizleri	61
4.1.11 Kullanılan model bileşikler için HDO sonuçları	62
5. SONUÇ	67
KAYNAKLAR	69
ZGEMİř	78



KISALTMALAR DİZİNİ

IEA	Uluslararası Enerji Ajansı
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskopu
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
XRD	X-Işınları Kırınım Yöntemi
XPS	X-Işınları Fotoelektron Spektroskopisi
BET	Brunauer-Emmett-Teller
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
GC	Gaz Kromatografisi
GC-MS	Gaz Kromatografisi – Kütle Spektrometresi
TPR	Sıcaklık Kontrollü İndirgeme
TPD	Sıcaklık Kontrollü Desorpsiyon
PSD	Parçacık Boyut Dağılımı
HDO	Hidrideoksijenasyon

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 Enerji kaynaklarının sınıflandırılması (Anonim).....	1
Şekil 2.1 Gayakol molekül yapısı (Anonim).....	5
Şekil 2.2 Furfural molekül yapısı (Anonim)	6
Şekil 2.3 Propiyonik asit molekül yapısı (Anonim).....	8
Şekil 2.4 Esterleşme reaksiyonu şematik gösterimi (Anonim)	10
Şekil 2.5 Kraking işleminin şematik gösterimi	11
Şekil 2.6 Buhar dönüştürme reaksiyonu şematik gösterimi (Panwar ve Paul 2021)	12
Şekil 2.7 Hidrodeoksijenasyon işlemi (Li vd. 2018).....	13
Şekil 2.8 m-kresol için önerilen HDO mekanizması (Duong vd.2018).....	14
Şekil 2.9 Otoklav reaksiyon kabı şematik gösterimi (Anonim).....	15
Şekil 2.10 Gayakol için önerilen HDO mekanizması (Hong vd. 2014).....	16
Şekil 2.11 Furfural için önerilen HDO mekanizması (Ren vd. 2019)	17
Şekil 2.12 Propiyonik asit için önerilen HDO mekanizması (Otyuskaya vd. 2018).....	17
Şekil 2.13 Periyodik tablo (Anonim)	18
Şekil 3.1 Aktivasyon sistemi.....	23
Şekil 3.2 Otoklav sistemi	24
Şekil 3.3 Bir kristal yapıda X-ışınımı kırınımı (Epp 2016)	25
Şekil 3.4 Geçirimli elektron mikroskopunun şematik gösterimi (Anonim).....	26
Şekil 3.5 Taramalı elektron mikroskopunun şematik gösterimi (Anonim).....	28
Şekil 3.6 X-ışınları fotoelektron spektroskopisi şematik gösterimi (Anonim)	29
Şekil 3.7 FTIR spektroskopisi şematik gösterimi (Anonim)	32
Şekil 3.8 Gaz kromatografisi şematik gösterimi (Anonim).....	33
Şekil 3.9 µGC Cihazının analiz parametreleri	35
Şekil 4.1 Pd katkılı WO _x -ZrO ₂ oranları ile dönüşüm arasındaki fonksiyonel ilişki	41
Şekil 4.2 Pd katkılı WO _x -ZrO ₂ oranları ile seçicilik arasındaki fonksiyonel ilişki.....	41
Şekil 4.3 WO _x -ZrO ₂ destek malzemesinin X-ışınları kırınım desenleri	44

Şekil 4.4 5Pd-WO _x -ZrO ₂ parçacıklarının X-ışınları kırınım desenleri	46
Şekil 4.5 WO _x -ZrO ₂ parçacıklarının SEM görüntüsü	47
Şekil 4.6 WO _x -ZrO ₂ parçacıklarının EDX sonuçları	47
Şekil 4.7 5Pd-WO _x -ZrO ₂ parçacıklarının SEM görüntüsü	48
Şekil 4.8 5Pd-WO _x -ZrO ₂ parçacıklarının EDX analiz Sonuçları	49
Şekil 4.9 WO _x -ZrO ₂ parçacıklarının TEM görüntüsü	50
Şekil 4.10 5Pd-WO _x -ZrO ₂ katalizörünün TEM görüntüleri	50
Şekil 4.11 5Pd-WO _x -ZrO ₂ parçacıklarının deney öncesi ve deney sonrası parçacık boyut dağılımları	51
Şekil 4.12 WO _x -ZrO ₂ parçacıklarının Zr3d taramasını gösteren XPS spektrumları	53
Şekil 4.13 WO _x -ZrO ₂ parçacıklarının W4f ve W5p taramalarını gösteren XPS spektrumları	54
Şekil 4.14 5Pd-WO _x -ZrO ₂ katalizörünün Pd3d taramasını gösteren XPS spektrumları	55
Şekil 4.15 WO _x -ZrO ₂ parçacıklarının TPR analizi sonucu	56
Şekil 4.16 5Pd-WO _x -ZrO ₂ 'nin TPR analiz sonucu	57
Şekil 4.17 WO _x -ZrO ₂ destek malzemesinin NH ₃ -TPD profili	58
Şekil 4.18 5Pd-WO _x -ZrO ₂ katalizörünün NH ₃ -TPD profili	59
Şekil 4.19 Farklı oranlarda katkılanan paladyum metalinin gayakol model bileşiği ile HDO deneyleri sonrasında elde edilen bileşikler	63
Şekil 4.20 5Pd-WO _x -ZrO ₂ katalizörünün furfural model bileşiği ile HDO deneyleri sonrasında elde edilen bileşikler	66

ÇİZELGELER DİZİNİ

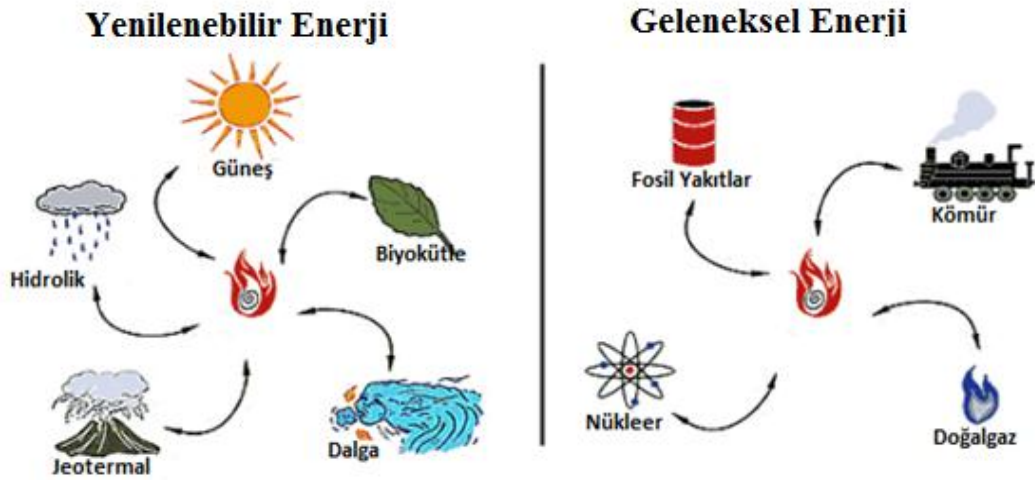
Çizelge 2.1 Biyoyağın kimyasal bileşimi (Baloch vd. 2018).....	4
Çizelge 2.2 Gayakolün fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	5
Çizelge 2.3 Furfuralın fiziksel ve kimyasal özellikleri	7
Çizelge 2.4 Propiyonik asitin fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	7
Çizelge 4.1 Destek malzemesinin gayakol ile HDO reaksiyonlarındaki etkinliği.....	38
Çizelge 4.2 Destek malzemesinin furfural ile HDO reaksiyonlarındaki etkinliği	38
Çizelge 4.3 Destek malzemesinin propiyonik asit ile HDO reaksiyonlarındaki etkinliği.....	38
Çizelge 4.4 Model bileşik olarak gayakolün kullanıldığı farklı oranlardaki paladyum katkılı WO_x-ZrO_2 'ye ilişkin HDO yanıt ölçümleri	40
Çizelge 4.5 Sentezlenen katalizörlerin HDO deneyleri öncesi ve sonrası BET yüzey alanı sonuçları.....	42
Çizelge 4.6 5Pd- WO_x-ZrO_2 katalizörünün HDO öncesi ve sonrası gözenek boyut analiz sonuçları.....	52
Çizelge 4.7 Farklı oranlarda sentezlenen paladyum katkılı WO_x-ZrO_2 parçacıklarının HDO deneyleri öncesi ve sonrası yüzey asitlik sonuçları ..	59
Çizelge 4.8 WO_x-ZrO_2 destek malzemesinin kullanılan model bileşikler ile gaz analiz sonuçları	60
Çizelge 4.9 5Pd- WO_x-ZrO_2 malzemesinin kullanılan model bileşikler ile gaz analiz sonuçları	60
Çizelge 4.10 Katalizörlerin model bileşikler ile kok oluşum sonuçları.....	61
Çizelge 4.11 5Pd- WO_x-ZrO_2 katalizörünün gayakol model bileşiği ile HDO deney sonuçları	62
Çizelge 4.12 5Pd- WO_x-ZrO_2 katalizörünün propiyonik asit model bileşiği ile HDO deney sonuçları.....	64
Çizelge 4.13 5Pd- WO_x-ZrO_2 katalizörünün propiyonik asit model bileşiği ile gaz analiz sonuçları.....	64
Çizelge 4.14 5Pd- WO_x-ZrO_2 katalizörünün furfural model bileşiği ile HDO deney sonuçları	65

1. GİRİŞ

Enerji modern hayatın devamı için vazgeçilmez bir parçasıdır. Artan dünya nüfusunun beraberinde getirdiği üretim ihtiyacı ve teknolojik gelişmeler ülkelerin enerji ihtiyaçlarını da günden güne arttırmaktadır. Önümüzdeki yıllarda ise bu artışın devam edeceği kaçınılmaz bir gerçektir.

Uluslararası Enerji Ajansı'nın yaptığı çalışmalara göre 2015- 2035 yılları arasında olan süreçte, geleneksel enerji kaynaklarında petrolde %13, kömürde %17, doğalgazda %48, nükleer enerjide %66; yenilenebilir kaynaklarında ise %77 enerjiye talep artışı olacağı belirtilmiştir (Anonim 2018).

Geleneksel enerji kaynaklarının şu anda enerji ihtiyacımızın büyük bir kısmını karşıladığı bilinmektedir. Bununla birlikte, fosil yakıtların yakın gelecekte tükeneyecek olması yerine kullanılabilecek olan alternatif yenilenebilir kaynaklara olan önemi arttırmıştır. Yenilenebilir enerji kaynakları ise doğal kaynaklardan elde edilen ve devamlılığı olan enerjiler olarak tanımlanmaktadır. Ülkemizin tarım tabanlı atık rezervi göz önünde bulundurulduğunda yenilenebilir enerji kaynaklarından biri olan biyokütlenin önemli bir kullanım potansiyeli olduğu bilinmektedir.



Şekil 1.1 Enerji kaynaklarının sınıflandırılması (Anonim)

Biyokütle enerjisi; biyokütle, güneşten aldığı foton enerjisini fotosentez yoluyla depolayan canlı ya da cansız bitkisel organizmalar olarak adlandırılmaktadır. Biyokütle kaynakları çok çeşitli olup biyokütlenin türüne göre yapılarındaki bileşenlerin miktarı değişmektedir. Genellikle biyokütle odun, mısır artıkları, ağaçlar, otlar, tarım ve orman atıkları içeren lignoselülozik atıklardan oluşan ve karbon, hidrojen, oksijen ve azot ve az miktarda kükürt içeren bir organik madde olarak tanımlanmaktadır. Biyokütle; doğadan katı halde elde edilerek kullanım alanına göre sıvı ve gaz fazlarına dönüştürülerek saklanabilmektedir.

Biyokütle enerjisi sürekli enerji sağlayabilen bir kaynak olduğundan diğer yenilenebilir enerji kaynakları içinde büyük bir potansiyele sahiptir. Bu bakımdan biyokütle, özellikle kırsal alanlar için sosyo-ekonomik gelişmelere yardımcı olması nedeniyle uygun ve önemli bir enerji kaynağı olarak görülmektedir.

Biyokütleden enerji üretimi için birçok şekilde gerçekleştirilebilir. Bunlara havasız çürütme, piroliz, fermentasyon, gazlaştırma, hidroliz gibi örnekler verilebilir. Biyokütle enerjisi; klasik ve modern biyokütle olmak üzere iki ana gruba ayrılmaktadır. Klasik biyokütle enerjisi ağaç kesiminden arta kalan odun ve/veya hayvansal atıkların yakılması sonucu oluşurken modern biyokütle enerjisi; ağaç endüstrisi, enerji bitkileri, bitkisel ve kentsel atıklardan elde edilen biyodizel, etanol gibi yakıtlardan oluşmaktadır (Topal ve Arslan 2008).

Ülkemiz bir tarım ülkesi olduğundan bol miktarda tarımsal atık bulundurmaktadır. Böylece ülkemizde biyokütle enerjisi ticari olmayan yakıt biçiminde kullanılacak şekilde klasik yöntemle dayanmakta ve yerli enerji üretiminin dörtte biri bu sayede karşılanmaktadır (Ültanır 1998).

Türkiye'nin geleneksel enerji kaynaklarından biri olan fosil yakıtlar bakımından zengin olmaması bizi alternatif enerji kaynakları aramaya yönlendirmektedir. Ülkemizin tarım tabanlı atık rezervi göz önüne alındığında, biyokütle enerjisi oldukça önem kazanmaktadır. Fosil yakıtlardan üretilen enerji kaynaklarının yakın

gelecekte tükeneyeceği gözönüne alındığında, biyokütle enerjisinden biyoyakıt eldesi kaçınılmaz olacaktır.

Biyoyakıtların ise fosil yakıtların tüketimini azaltmanın yanı sıra temiz ve güvenilir olması alternatif yöntemler arasında olmasına olanak sağlamaktadır. Ancak biyoyakıtların yapısındaki oksijenin tamamen veya kısmen uzaklaştırılması için bir takım kimyasal ve katalitik işlemler uygulanması gerekmektedir.



2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 Biyoyağ

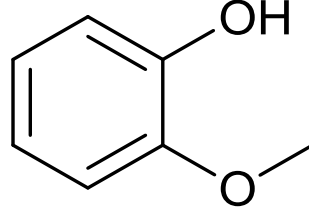
Biyoyağ; biyokütlenin piroliz ya da sıvılaştırma gibi termal dönüşüm yöntemleriyle elde edilebilen ve enerji alanında büyük kullanım potansiyeli olan bir üründür. Bu yöntemler sonucunda sıvı olarak elde edilen biyoyağ; içerdiği biyokütlenin kaynağına bağlı olarak %50-65 aralığında organik bileşik, %15-30 oranında su ve %20 oranında lignin fraksiyonu içermektedir (Fernando vd. 2006, Mohan 2006).

Çizelge 2.1 Biyoyağın kimyasal bileşimi (Baloch vd. 2018)

Ana Bileşenler	% Aralık
Fenolik bileşikler	6-65
Esterler	2-44
Aromatikler ve heterosiklikler	6-35
Aldehitler	0-18
Karboksilik asitler	2-40
Ketonlar	0-38
Alkanlar	9-13
Azotlu bileşikler	12-23

Biyoyağın içeriğinde bulunan oksijenli bileşiklere model olması bakımından birçok farklı kimyasal kullanılmaktadır. Model bileşikler olarak; karboksilik asitler, aldehitler, ketonlar, fenoller, gayakol, anisol gibi aromatik monomerler ve furfural olarak sınıflandırılabilir. (He vd. 2012, Saidi vd. 2014, Di vd. 2017). Bu tez çalışması kapsamında biyoyağa model bileşik olması açısından gayakol, furfural ve propiyonik asit kullanılmıştır.

2.1.1 Gayakol



Şekil 2.1 Gayakol molekül yapısı (Anonim)

IUPAC adı 2-metoksifenol olan, gayakol yapısında, iki farklı oksijenli grup, fenolik (-OH) ve metoksi (-OCH₃) grupları içermektedir (Fang vd. 2017).

Çizelge 2.2 Gayakolün fiziksel ve kimyasal özellikleri

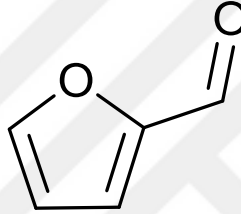
Kimyasal formülü	C ₇ H ₈ O ₂
Molekül Ağırlığı	124.139 g/mol
Yoğunluk	1,112 g /cm ³ sıvı 1,129 g /cm ³ kristal
Erime Noktası	26-29 °C
Kaynama Noktası	204–206 °C
Suda Çözünürlük	Çok az (25 °C’de 23,3 g/L)
Kırılma İndisi	1.530~1.550

Biyoyağ model bileşiği olarak gayakol sıklıkla kullanılmaktadır (Zhao vd. 2011, Bykova vd. 2012). Gayakolün sahip olduğu iki farklı oksijenli grup polimerizasyon reaksiyonuna olanak sağlar. Böylece HDO reaksiyonu sonrası katekol, fenol, benzen, sikloheksanon, sikloheksanol, sikloheksan ve metil ikameli fenoller gibi ürünler gayakol dönüşümü ile oluşmaktadır (Bykova vd. 2012). Aynı zamanda gayakolün fenolik C_{aromatik}-O bağının, metoksi O-CH₃ bağından güçlü olması bölünmesi için yüksek basınç ve sıcaklık gibi ciddi koşulları gerektirdiği ve bu tür

koşulların katı kok benzeri bir ürünün öncüsü olarak katran oluşumuna yol açan gayakol polimerizasyonu için elverişli olduğu bilinmektedir (Bykova vd. 2012). Gayakol yüksek oranda kok oluşturma meyilindedir (Zhao vd. 2011).

Bu tez çalışmasında kullanılan katalizörün kok oluşumunu baskılanması beklenmektedir. Ayrıca iki gayakolün iki farklı oksijenli grup içermesi katalizörün aktifliğinin detaylı olarak incelenmesine olanak sağlayacağından model bileşik olarak seçilen kimyasallardan biridir.

2.1.2 Furfural



Şekil 2.2 Furfural molekül yapısı (Anonim)

Furfural, $C_5H_4O_2$ kimyasal formülünde, renksiz aromatik bir kokuya sahip olan sıvı üründür. Furfural biyoyağın yapısında bulunan organik bileşiklerden biridir (Sitthisa ve Resasco 2011, Zanuttini vd. 2019). Furfuralın bazı karakteristik fiziksel özelliklere sahip olması, onu seçici kılmaktadır (Yan vd. 2014).

Furfural, son derece reaktif bir bileşik olmakla birlikte yapısında barındırdığı aromatik furan halkası ve bu halkaya bağlı aldehit grubu sayesinde oksijenli türlere çeşitlilik sağlaması açısından bu tez çalışmasında model bileşik olarak kullanılmıştır.

Çizelge 2.3 Furfuralın fiziksel ve kimyasal özellikleri

Kimyasal formülü	$C_5H_4O_2$
Molekül Ağırlığı	96.09 g/mol
Yoğunluk	1.15 g /cm ³ (20 °C’de)
Erime Noktası	-37 °C
Kaynama Noktası	162 °C
Parlama Noktası	54 °C
Suda Çözünürlük	Çok az (20 °C’de 80 g/L)
Viskozite	0.68 cP

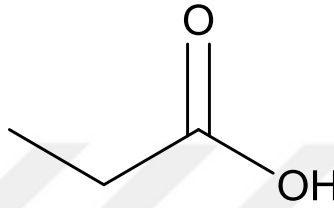
2.1.3 Propiyonik asit

Çizelge 2.4 Propiyonik asitin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Kimyasal formülü	CH_3CH_2COOH
Kapalı formülü	$C_3H_6O_2$
Molekül Ağırlığı	74,08 g/mol
Yoğunluk	0,992 g /cm ³ (20°C’de)
Erime Noktası	-21 °C
Kaynama Noktası	141 °C
Parlama Noktası	54 °C
Suda Çözünürlük	Çözünür
Viskozite	1,02 cP (25 °C)

Propiyonik asit renksiz, berrak, hafif keskin kokulu bir sıvıdır. Propiyonik asit; hidroksit, karbonil ve karboksil grupları dâhil olmak üzere çeşitli fonksiyonel gruplar içermektedir (Sahebdehfar ve Ravanchi 2017).

Biyoyağ içerisinde önemli miktarda bulunan ve korozif etkisinden dolayı istenmeyen bileşik olan karboksilik asitlere model olması açısından bu tez çalışmasında propiyonik asit kullanılmıştır.



Şekil 2.3 Propiyonik asit molekül yapısı (Anonim)

2.2 Biyoyağın Özellikleri

Biyoyağ %50'lere varan oksijen içeriğinden kaynaklanan; korozif etkisi, termal ve kimyasal açıdan kararsız yapısı, düşük enerji yoğunluğu, yüksek su oranı, yüksek viskozitesi, depolama ve taşıma sırasında polimerize olması gibi olumsuz özellikleri nedeniyle doğrudan enerji amaçlı kullanılması mümkün değildir (Şenol vd. 2005, Leng vd. 2018).

Biyoyağ; oksijen içeriğinin düşürülmesi, ısı değeri artırılması, viskozitesinin düşürülmesi gibi yakıt özelliklerinin iyileştirilmesi ile fosil tabanlı yakıtlara çok önemli bir alternatif olabilecektir. Biyoyağın yakıt özelliklerinin iyileştirilmesi üzerine süperkritik akışkanlar, esterifikasyon, katalitik kraking, hidrodeoksijenasyon gibi çalışmalar mevcuttur.

2.3 Biyoyağ İyileştirme Yöntemleri

2.3.1 Hidroişlem

Hidroişlem kaynama aralığında bir değişiklik olmadan ürün kalitesini iyileştirmek amacıyla kullanılan bir hidrojenasyon işlemidir. Hidroişlem ile biyoyağ içeriğindeki oksijenin yapıdan uzaklaştırılması sağlanır (Fahim vd. 2009, Xiu ve Shahbazi 2012).

Hidroişlem ılıman koşullarda gerçekleşirken, biyoyağ verimi nispeten düşüktür. Proseste büyük miktarlarda kok, kömür ve katran oluşur bu da katalizörün deaktivasyonuna ve reaktörün tıkanmasına neden olduğu bilinmektedir.

2.3.2 Süperkritik akışkanlar

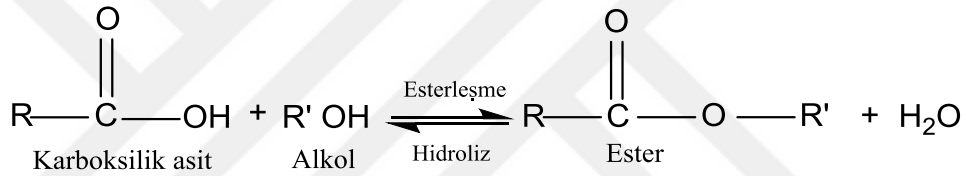
Süperkritik akışkanlar, kritik sıcaklık ve basıncının üzerinde bir sıcaklığa ve basınca sahip olan maddeler olarak düşünülmektedir. Süperkritik akışkanlar gazlar gibi katı maddelerden sızabilir ve sıvılar gibi malzemeleri çözebilirler. Aynı zamanda süperkritik akışkanlar; sıvı maddelere benzer yoğunluğa, gaz maddeler gibi difüzyon ve viskozite, yüksek kütle ve ısı transferi oranları gibi özelliklere sahiptir. Süper kritik akışkanlar biyokütleden hidrotermal sıvılaştırılma yönteminde biyoyağ eldesinde ve ayrıca biyoyağın iyileştirilmesinde kullanılabilirler. (Panwar ve Paul 2021).

Süperkritik akışkanlar biyoyağın iyileştirilmesinde sürecinde katalizör ve çözücü varlığında kullanılırlar. Etanol, bütanol, aseton, metanol, n-heksanol, 2 propanol gibi organik çözücüler süperkritik akışkanlara örnek verilebilir (Baloch vd. 2018).

2.3.3 Esterleştirme

Esterleştirme, biyoyağın kalitesini iyileştirmek için yapı içerisinde bulunan organik asitleri esterlere dönüşmesi esasına dayanan bir yöntemdir. Esterleştirme yönteminde etanol, metanol ve furfural gibi polar çözücüler kullanılır. Esterleştirme işlemi ile biyoyağın yoğunluğu, su içeriği, asit sayısı azalmakta ve ısı değeri artmaktadır (Panwar ve Paul 2021).

Katalitik esterleşme işlemi hafif koşullarda asit katalizörü (asetik asit) varlığında etanol ve biyoyağ arasındaki reaksiyon, üstün kalitede biyoyağ vermesiyle sonuçlanır.



Şekil 2.4 Esterleşme reaksiyonu şematik gösterimi (Anonim)

2.3.4 Emülsifikasyon

Biyoyağın yakıt özelliklerini iyileştirmek için geliştirilen yöntemlerden biri emülsifikasyondur. Emülsifikasyon işleminde biyoyağ dizel, biyodizel gibi başka bir sıvı yakıtla veya bunların karışımları ile yüzey aktif maddenin uygulanması esasına dayanır. Bu yöntem kimyasal reaksiyonlar gerektirmediği ve yakıt özelliklerini iyileştirebildiği için biyoyağın özelliklerini iyileştirmek için kullanılan basit bir yöntemdir (Yin vd. 2010, Reham vd. 2015)

Emülsifikasyon yalnızca fosil yakıtlardan hammadde iyileştirilmesi için etkili yol değil aynı zamanda, biyoyağın iyileştirilmesi ve tam olarak kullanılması için uygun ve etkili bir yöntemdir (Ikura vd. 2003).

Doğal katalizörler;

- ✓ Silika-alümina katalizörler
- ✓ Bentonit-kil katalizörler
- ✓ Alüminyumhidrosilikatlar
- ✓ Boksit
- ✓ Süperfiltrol

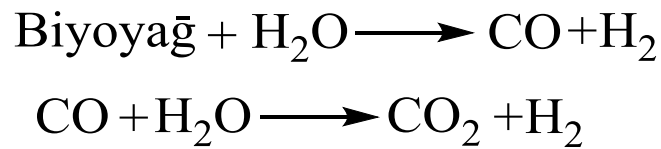
Sentez yoluyla elde edilen katalizörler;

- ✓ Sentetik alümina-silika katalizörler
- ✓ Sentetik alümina-magnezya katalizörler
- ✓ Sentetik silika-zirkonya katalizörler

2.3.6 Buhar dönüştürme

Buhar dönüştürme yöntemi biyoyağdan H₂ bakımından zengin sentez gazı üretmek için kullanılan etkili bir yöntemdir. Bu yöntem genellikle 700-1000 °C arası yüksek sıcaklıklarda ve nikel katkılı katalizörlerle birlikte uygulanır. Buhar dönüştürme yöntemi ile her ne kadar yoğun enerjili H₂ üretilse de yüksek sıcaklığa dayanıklı bir reaktör kullanım zorunluluğu gerektirmektedir.

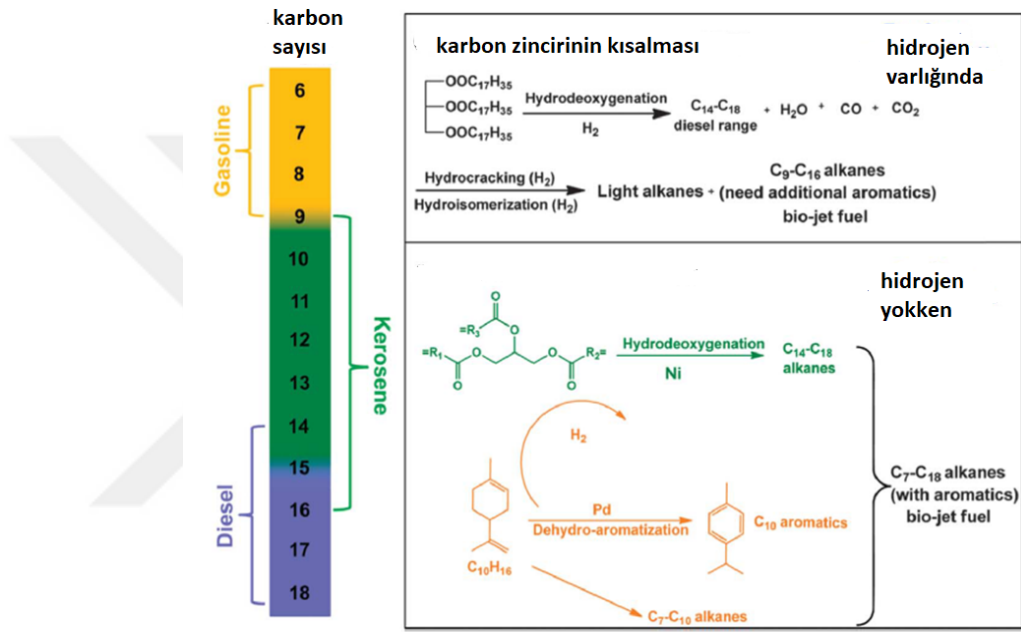
Buhar dönüştürme yöntemi aşağıdaki iki reaksiyonla tamamlanır (Panwar ve Paul 2021).



Şekil 2.6 Buhar dönüştürme reaksiyonu şematik gösterimi (Panwar ve Paul 2021)

2.3.7 Hidrodeoksijenasyon (HDO)

Hidrodeoksijenasyon (HDO); katalizör varlığında, hidrojen atmosferinde, kısmen yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen (200-400 °C) oksijenli bileşiklerden hidrokarbon elde edilebilmesini mümkün kılan son derece önemli bir yöntemdir (Clough 1973).

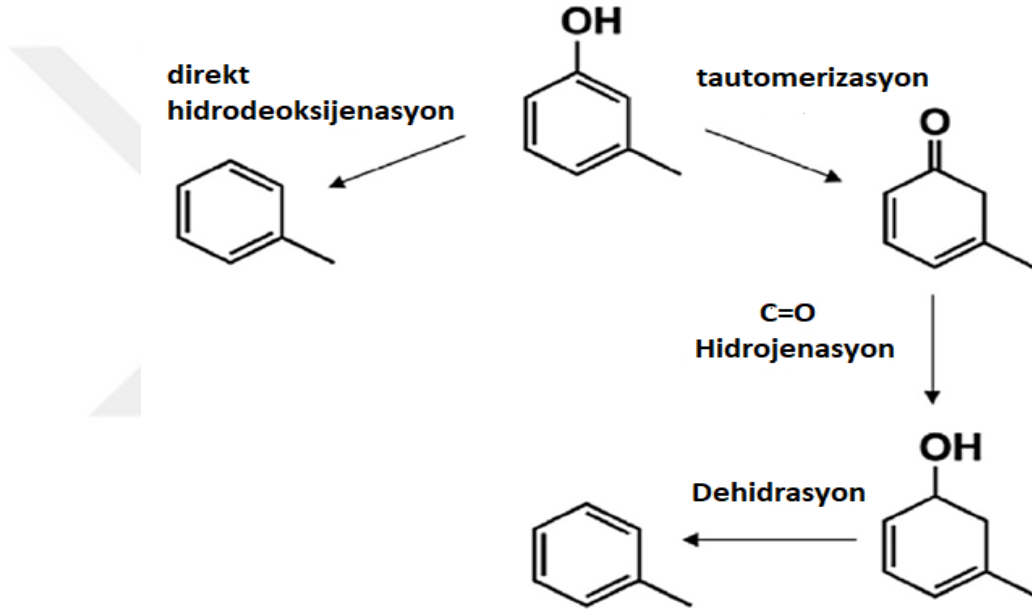


Şekil 2.7 Hidrodeoksijenasyon işlemi (Li vd. 2018)

Bu yöntemde genellikle piroliz işlemi sonucunda oluşan biyoyağlar ya da biyoyağın içeriğini temsil edebilecek model bileşikler kullanılmaktadır. Bu bileşikler fenol, anisol ve gayakol gibi aromatik monomerler, aromatik dimerler ya da furanlar, karboksilik asit ve karbonhidratlar gibi diğer oksijenli bileşiklerden oluşmaktadır (Bui 2011).

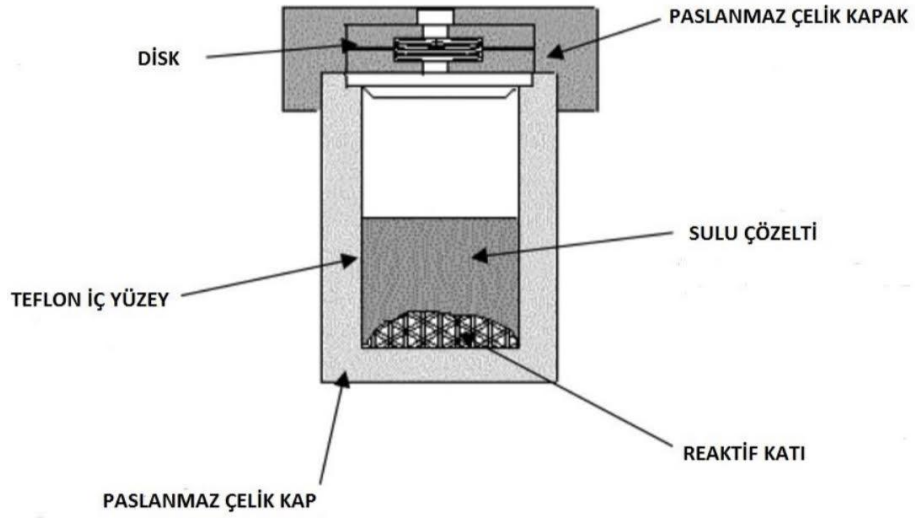
Hidrodeoksijenasyon işlemi sırasında deoksijenasyon, hidrojenasyon, hidrojenaliz, dekarboksilasyon, hidrokraking ve dehidrasyon reaksiyonları meydana geldiğinden diğer iyileştirme yöntemlerine nazaran daha avantajlı ve kapsamlıdır.

HDO işleminin gerçekleşme mekanizması doğrudan hidroleksijenasyon veya dolaylı hidroleksijenasyon yoluyla gerçekleşir. Doğrudan hidroleksijenasyon işleminde yapıdan oksijenli grupların ayrılması tek basamakta olur fakat ürün ve verimi ve seçicilik bakımından değerlendirildiğinde sonuçlar oldukça düşüktür. Dolaylı hidroleksijenasyon, üç basamakta gerçekleşir. İlk adımda tautomerizasyon reaksiyonu meydana gelir ve kararsız keto-enol yapısı oluşur. İkinci basamakta karbon oksijen çift bağı kopar ve bu reaksiyon hidrojenasyon olarak adlandırılır. Son basamakta ise dehidrasyon reaksiyonuyla birlikte yapıdan su ayrılır ve hedef ürün meydana gelir (Shetty 2015).



Şekil 2.8 m-kresol için önerilen HDO mekanizması (Duong vd.2018)

Hidroleksijenasyon deneyleri sızdırmazlığı sağlanmış kapalı sistemli otoklavlarda gerçekleştirilir. Deneyler genellikle sıcaklık 200 °C- 300 °C, süre 2-8 saat, basınç 8-65 bar ve tetralin, dodekan, dekalın vb. çözücüler ile gerçekleştirilmektedir.

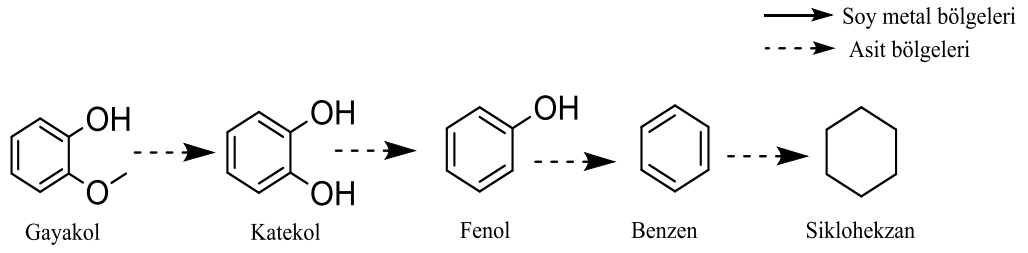


Şekil 2.9 Otoklav reaksiyon kabı şematik gösterimi (Anonim)

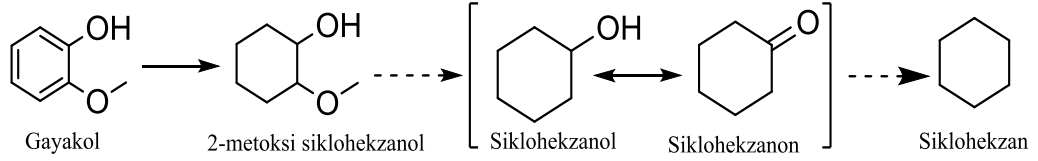
2.3.7.1 Gayakolün hidrodeoksijenasyonu

Gayakol yapısında bulunan fenolik (-OH) ve metoksi (-OCH₃) grupları biyoyağın fonksiyonel gruplarını temsil etmektedir (Campos-Franzani vd 2020). Gayakolün HDO mekanizmasının incelenmesinde seçilen katalizör büyük önem taşımaktadır. Seçilen katalizörün asidik ya da asit destekli soy metal katalizör olması reaksiyon mekanizmasının farklı şekilde ilerlemesine olanak sağlamaktadır (Lee vd. 2012).

Asidik katalizörler için reaksiyon iki şekilde gerçekleşebilir; bunlardan birincisi metoksi oksijenin kopmasıyla fenol oluşumu; diğeri ise oksijene bağlı metil grubunun kopması ile katekol oluşumudur. Katekol, oluşumu sonrasında su molekülünü kaybederek yine fenole dönüşümü gözlenir. Fenol oluşumundan sonra reaksiyon iki yolla devam eder. Bunlardan ilki fenolik hidroksi grubunun kopması ile benzen oluşumu ile sonuçlanırken; ikinci yol, hidroksi grubunun proton vermesi ve halkanın hidrojenlenmesi ile sikloheksana kadar ilerleyen bir süreç olarak bilinmektedir (Bykova vd. 2012).



(a) Asit katalizörü üzerinde HDO reaksiyon yolu



(b) Asit destekli soy metal katalizör üzerinde HDO reaksiyon yolu

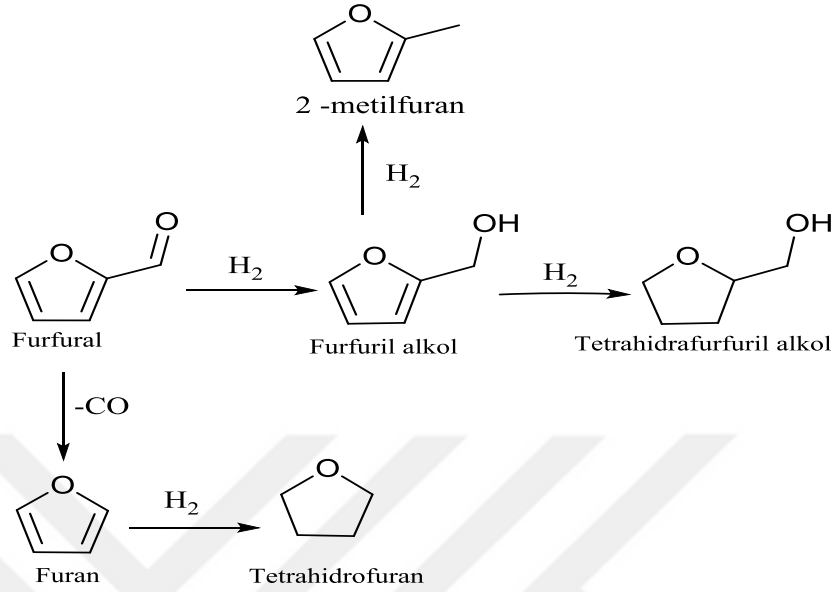
Şekil 2.10 Gayakol için önerilen HDO mekanizması (Hong vd. 2014)

Asit destekli soy metal katalizörlerin, yüksek HDO aktiviteleri gösterdiği bilinmektedir (Lee vd. 2012). Asit destekli soy metal katalizör için reaksiyonlar iki adımlı bir mekanizma ile ilerlemektedir. Birinci adımda; gayakolün soy metal bölgesinde 2-metoksisikloheksanole halka hidrojenasyonu. İkinci adımda ise 2-metoksi sikloheksanol ve diğer ara ürünlerin demetoksilasyon, dehidroksilasyon reaksiyonlarıyla sikloheksan eldesine dayanan bir mekanizmadır (Lee vd. 2012).

2.3.7.2 Furfuralın hidroleksijenasyonu

Furfuralın hidroleksijenasyon reaksiyonu üç farklı yol üzerinden ilerleyebildiği bilinmektedir. İlk olarak reaksiyon karbonil grubunun hidrojenlenmesi ve furfuril alkol oluşumu gözlemlenirken reaksiyon devamında furan halkası hidrojenlenerek son ürün olarak tetrahidrofuran elde edilmektedir. İkinci yol ise, karbonil grubundaki oksijenin yapıdan ayrılması ve 2-metilfuran oluşumu gözlemlenmesidir. 2-metilfuran HDO ürünü, yüksek oktan sayısı ve suda çözünürlüğünün düşük olması sebebiyle önemli bir yakıt katkı maddesi olarak görülmektedir (Lange vd. 2012, Lee vd. 2014, Chang vd. 2016). Bu yapıda furan halkasının hidrojenlenmesi ile 2-metil tetrahidrofuran ürünü de oluşabilmektedir. Üçüncü yol ise furan

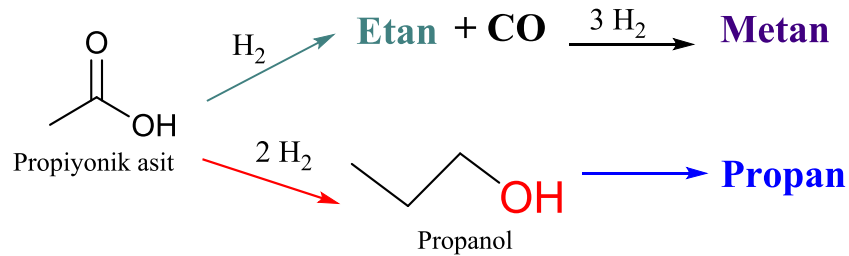
halkasına bağlı sübstütie grubunun kopması ile gerçekleşir. Bu reaksiyon sonucu son ürün olarak ise furan oluşur (Lee vd. 2014).



Şekil 2.11 Furfural için önerilen HDO mekanizması (Ren vd. 2019)

2.3.7.3 Propiyonik asitin hidrideoksijenasyonu

Propiyonik asitin özellikle piroliz yağları içerisinde bulunan karboksilik asit bileşiklerinin HDO işlemindeki davranışlarını görmek amacıyla model biyoyağ bileşiği olarak kullanımı oldukça yaygındır. Reaksiyon, yapının -OH grubuna hidrojen katılmasıyla su molekülü olarak yapıdan ayrılması ile başlar. Reaksiyon bu kısmında iki ayrı yoldan yürür. Karbonil grubu yapıdan hidrojen alarak ayrılırsa etan ve metan gazları son ürün olarak oluşur. Aksi durumda ise karbonil grubu oksijeni hidrojenlenerek propanol oluşur. Katalitik reaksiyonun bu yoldan devamında son ürün propan gazıdır (Otyuskaya vd. 2018).



Şekil 2.12 Propiyonik asit için önerilen HDO mekanizması (Otyuskaya vd. 2018).

2.4 Biyoyağın iyileştirilmesinde kullanılan katalizörler

Biyoyağ içerisinde oksijenli grupları barındırdığından dolayı yüksek viskozite, yüksek su içeriği, kül içeriği, düşük ısı değer ve düşük enerji yoğunluğu gibi bazı dezavantajlara sahiptir. Bu dezavantajlar biyoyağın doğrudan yakıt olarak kullanımını kısıtlamaktadır. Biyoyağın doğrudan yakıt olarak kullanımını mümkün kılan iyileştirme yöntemlerinde anahtar parametre katalizör ve katalizörün aktifliğidir. Literatürde bu konu hakkında yapılan çalışmalar incelendiğinde katalizörler birkaç sınıf altında toplanabilir.

Bunlar;

- Geçiş metali katalizörleri
- Soy metal katalizörler
- Doplanmış metal katalizörler

1																	2						
H hydrogen (1.007 94 u)																	He helium (4.002 602 u)						
3	4																	5	6	7	8	9	10
Li lithium (6.941 u)	Be beryllium (9.012 182 u)																	B boron (10.811 u)	C carbon (12.010 7 u)	N nitrogen (14.006 42 u)	O oxygen (15.999 4 u)	F fluorine (18.998 403 u)	Ne neon (20.179 7 u)
11	12																	13	14	15	16	17	18
Na sodium (22.989 768 u)	Mg magnesium (24.304 u)																	Al aluminium (26.981 538 u)	Si silicon (28.085 5 u)	P phosphorus (30.973 761 u)	S sulphur (32.06 u)	Cl chlorine (35.45 u)	Ar argon (39.948 u)
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36						
K potassium (39.098 3 u)	Ca calcium (40.078 u)	Sc scandium (44.955 91 u)	Ti titanium (47.88 u)	V vanadium (50.941 5 u)	Cr chromium (51.996 1 u)	Mn manganese (54.938 044 u)	Fe iron (55.845 u)	Co cobalt (58.933 194 u)	Ni nickel (58.693 4 u)	Cu copper (63.546 u)	Zn zinc (65.38 u)	Ga gallium (69.723 u)	Ge germanium (72.630 08 u)	As arsenic (74.921 6 u)	Se selenium (78.96 u)	Br bromine (79.904 u)	Kr krypton (83.80 u)						
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54						
Rb rubidium (85.467 8 u)	Sr strontium (87.62 u)	Y yttrium (88.905 848 u)	Zr zirconium (91.224 u)	Nb niobium (92.906 38 u)	Mo molybdenum (95.94 u)	Tc technetium (98 u)	Ru ruthenium (101.07 u)	Rh rhodium (102.905 5 u)	Pd palladium (106.367 7 u)	Ag silver (107.868 2 u)	Cd cadmium (112.411 u)	In indium (114.818 u)	Sn tin (118.710 u)	Sb antimony (121.757 u)	Te tellurium (127.6 u)	I iodine (126.905 47 u)	Xe xenon (131.29 u)						
55	56	57-71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86						
Cs caesium (132.905 451 u)	Ba barium (137.327 u)	lanthanoids	Hf hafnium (178.49 u)	Ta tantalum (180.947 88 u)	W tungsten (183.84 u)	Re rhenium (186.207 u)	Os osmium (190.23 u)	Ir iridium (192.222 u)	Pt platinum (195.083 u)	Au gold (196.966 569 u)	Hg mercury (200.59 u)	Tl thallium (204.383 3 u)	Pb lead (207.2 u)	Bi bismuth (208.980 4 u)	Po polonium (209 u)	At astatine	Rn radon						
87	88	89-103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118						
Fr francium (223 u)	Ra radium (226 u)	actinoids	Rf rutherfordium (261 u)	Db dubnium (262 u)	Sg seaborgium (266 u)	Bh bohrium (264 u)	Hs hassium (277 u)	Mt meitnerium (268 u)	Ds darmstadtium (271 u)	Rg roentgenium (272 u)	Cn copernicium (285 u)	Nh nihonium (284 u)	Fl flerovium (289 u)	Mc moscovium (288 u)	Lv livermorium (293 u)	Ts tennessine (289 u)	Og oganeson (294 u)						
57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71									
La lanthanum (138.905 47 u)	Ce cerium (140.12 u)	Pr praseodymium (140.907 65 u)	Nd neodymium (144.242 u)	Pm promethium (144.912 75 u)	Sm samarium (150.36 u)	Eu europium (151.964 u)	Gd gadolinium (157.25 u)	Tb terbium (158.925 32 u)	Dy dysprosium (162.500 51 u)	Ho holmium (164.930 329 u)	Er erbium (167.259 u)	Tm thulium (168.930 322 u)	Yb ytterbium (173.054 u)	Lu lutetium (174.967 u)									
89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103									
Ac actinium (227 u)	Th thorium (232.037 7 u)	Pa protactinium (231.036 888 u)	U uranium (238.028 91 u)	Np neptunium (237.048 173 u)	Pu plutonium (244 u)	Am americium (243 u)	Cm curium (247 u)	Bk berkelium (247 u)	Cf californium (251 u)	Es einsteinium (252 u)	Fm fermium (257 u)	Md mendelevium (258 u)	No nobelium (259 u)	Lr lawrencium (262 u)									

Şekil 2.13 Periyodik tablo (Anonim)

2.4.1 Geçiş metali katalizörleri

Bu gruptaki katalizörleri periyodik tablodaki Ni, Mo, Co, W, Fe ve Cu metalleri oluşturmaktadır. Nikel, moleküler hidrojeni aktive edilmesinden dolayı en yaygın

kullanılan alternatif geçiş metali katalizördür. Bunun yanında alümina destekli Co ve Ni metalleri ise seçici katalizör özelliği sergilediği sonucu gözlemlenmiştir (Wang 2010).

2.4.2 Soy metal katalizörler

Pt, Pd, Rh, Ru, Ag, Os, Ir ve Au soy metalleri bu grubu oluşturmaktadır. Soy metal katalizörleri mükemmel HDO katalitik uygulamaları göstermektedir. Soy metal katalizörler; düşük sıcaklıklarda aktiftir ve bu sayede muhtemelen kok oluşumuna ve deaktivasyona yol açan termal reaksiyonları önleyebilecekleri bilinmektedir (Cheng vd. 2016). Özellikle, Pd ve Pt metal katalizörleri dekarboksilasyon ve dekarbonilasyon reaksiyonlarında aktif bir rol oynarken Ru metal katalizörleri HDO reaksiyonlarında en çok kullanılan metallerden olmuştur.

2.4.3 Doplanmış metal katalizörler

Metal karbür katalizörler;

Bu gruptaki katalizörlerde metal örgüye karbon katkılanmıştır. Karbon katkılanmasından dolayı yüksek etkinlik gösterirler ve soy metal katalizörler ile benzer etkiyi gösterdikleri belirtilmektedir (Mortensen vd. 2015, Engelhardt vd. 2017).

Metal nitrür katalizörler;

Metal nitrür katalizörler; genel olarak, geçiş metallerinin yapılarına azot atomlarının katkılanması sonucu elde edilirler. Metal örgüye azot atomu katkılanmak, örgü parametrelerini ve d orbitali elektron yoğunluğunu etkiler böylece katalitik aktivitede bir artış elde edilir. Bu gruptaki katalizörler özellikle benzofuran yapısı için seçici özellik gösterirler (Saidi vd. 2014).

Katalizör destek malzemeleri;

Destek malzemeleri katalizörün etkinliğini arttırmak amacıyla kullanılırlar. Destek malzemeleri katalizörlerin aktif bölgelerini etkileyerek Brønsted asit bölgeleri ile

etkileşime girer ve katalizörlerin yüzeyinde yeni aktif fazlar oluşturarak yeni bir arayüz meydana getirirler. Destek malzemeleri asidik malzemeler, nötral malzemeler ve bazik malzemeler olmak üzere üç sınıfa ayrılırlar (Boullousa-Eiras vd. 2014).

Destek materyali

Destek materyali, iyileştirme aktivitesini ve farklı katalizörlerin seçiciliğini etkileyen önemli bir faktördür. Literatürde sıklıkla mezo gözenekli malzemelerin kullanıldığı çalışmalar görülmektedir. Yüksek yüzey alanına sahip destek maddelerinin asit-baz özellikleri 17 veya 18 karbonlu hidrokarbonların aktivite ve seçiciliğinin belirlenmesinde kritik rol oynamaktadır. Destek maddesinin asidikliği ile kok oluşumu bağlantılıdır.

Alüminyum oksit destek malzemesi;

Alüminyum oksit destek malzemesi; asidik destek malzemesi türlerinden biridir. Biyoyağın iyileştirilme işlemlerinde kullanılmasına rağmen birçok dezavantaja sahiptir. Yapısında ağırlıkça %30 oranında su ve iki veya daha fazla oksijen atomu içeren oksit moleküller barındırmaktadır. Yüksek miktardaki su içeriği metal oksit katalizörün deaktivasyonuna yol açtığı bilinmektedir. Ayrıca alüminyum oksit destek malzemeleri katalizörü olumsuz etkileyen kok oluşumuna da sebep olmaktadır.

Mezo gözenekli malzemeler;

Yüksek yüzey alanına sahiptir ve $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ile karşılaştırıldığında daha fazla aktif asit bölgesi ve hatta iki kat daha fazla aktif faz içermektedirler. Mikro gözenekli malzemelere kıyasla mezo gözenekli malzemelerin difüzyon kapasiteleri daha büyüktür

Magnezyum oksit (MgO);

Magnezyum oksit (MgO); bazik destek malzemesi sınıfına giren magnezyum oksitin rolü sınır olmasına rağmen kok oluşumuna karşı üstün direnç gösterdiği

bilinmektedir. Ayrıca MoS gibi asidik türlerin yüksek dispersiyonunu sağlamaktadırlar.

Silisyum dioksit (SiO_2);

Silisyum dioksit tabanlı destek malzemeleri Al_2O_3 tabanlı destek malzemelerine kıyasla daha iyi seçicilik ve etkinlik göstermektedir.

Zirkonyum ve titanyum;

TiO_2 ile yapılan çalışmalarda daha yüksek sülfürlenebilirlik, indirgenebilirlik, iyi morfolojik yapı gibi olumlu özellikler gözlenmiştir. ZrO_2 destek malzemesi türü ise amfoterik karakterinden dolayı kok oluşumunu engellediği bilinmektedir. Ayrıca ZrO_2 p tipi yarıiletken özellik gösterdiğinden dolayı katalizörün adsorpsiyon ve redoks özelliklerini etkilemektedir (Echeandia 2010).

3. MATERİYAL ve YÖNTEM

3.1 Deneylerde Kullanılan Malzemeler

Deneyisel çalışmalarda destek malzemesi olarak kullanılan WO_x-ZrO_2 parçacıklarının sentezi için zirkonyum (IV) oksit klorür (Merck), amonyak (%25) (Sigma Aldrich), amonyum metatungstat (Merck) kullanılmıştır. Katalizör sentezi için $PdCl_2$ (Merck), etanol (%99,5) (ISOLAB) ve metanol (ISOLAB) kullanılmıştır.

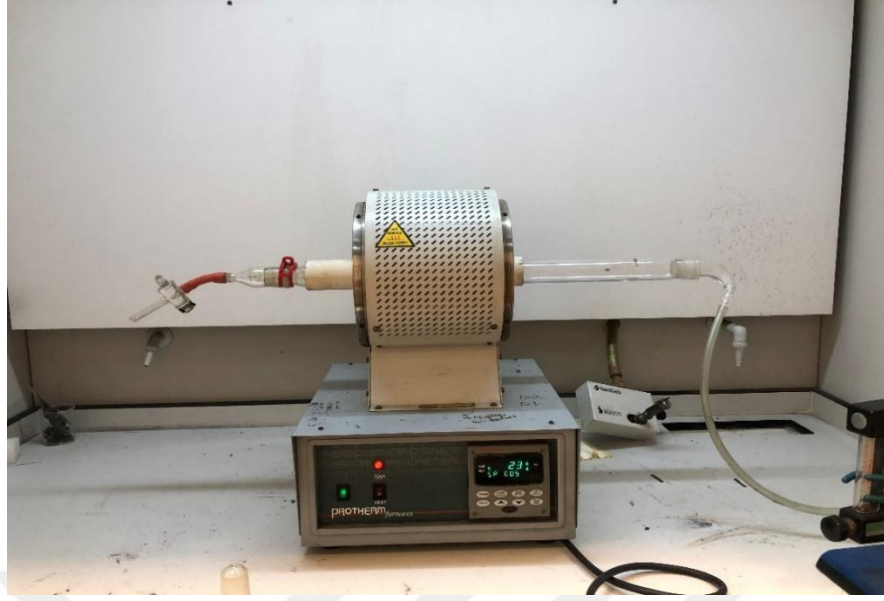
HDO proseslerinde biyoyağa model bileşik olarak gayakol, furfural ve propiyonik asit (Sigma Aldrich) çözücü olarak ise iso-oktan (Sigma Aldrich) kullanılmıştır.

3.2 Deney Sistemleri

3.2.1 Aktivasyon sistemi

Katalizör sentezleme sırasında yapılan kalsinasyon basamağı ile yüzeye katkılanan paladyumun kısmen ya da tamamen oksitlenmesine sebep olduğu bilinmektedir. Paladyumun HDO deneylerinde görevlerini yerine getirebilmesi için metalik formda olması gerekmektedir. Bu nedenle deney öncesi katalizörlere aktivasyon işlemi uygulanmaktadır.

Destek malzemesinin kendisi de oksit bir malzeme olduğundan yüzeye katkılanan metalin indirgenmesi gerçekleştirilirken destek malzemesinin yapısının korunması gerekmektedir. Bu nedenle aktivasyon öncesi kullanılacak aktivasyon sıcaklığının belirlenerek destek malzemesinin indirgenmesinin önüne geçilmesi amacıyla katalizörlere sıcaklık programlı indirgeme (TPR) analizi yapılmakta ve aktivasyon sıcaklıkları buradan elde edilen verilere göre seçilmektedir. Destek malzemesinin üzerine farklı oranlarda katkılanmış paladyum sıcaklık kontrollü indirgenme işlemleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.1 Aktivasyon sistemi

Katalizörlerin aktivasyon işlemi, Protherm marka sıcaklık kontrollü fırında, dakikada 10 °C sıcaklık artışı ile 40 cm³/dk akış hızı ile saf H₂ gazı altında 2 saat boyunca indirgenerek gerçekleştirilir. Hidrojen akışı öncesinde 5 dakika boyunca saf azot gazı geçirilerek inert bir ortam sağlanır. WO_x-ZrO₂ destek malzemesinin kendisi de oksit bir malzeme olduğundan yüzeye katkılanan paladyum metalinin indirgenmesi gerçekleştirilirken destek malzemesinin yapısının korunması gerekmektedir.

3.2.2 Otoklav sistemi

Deneylerde Parr marka 4561 model paslanmaz çelikten yapılmış ve 300 mL iç hacme sahip olan otoklav sistemi kullanılmıştır. Termoçift sistemi ile deney sırasındaki sıcaklığı ölçülebilen cihaz; sıcaklık 400 °C ve basınç 200 bar (3000 PSI) göstergesine sahiptir.



Şekil 3.2 Otoklav sistemi

3.2.3 Geri kazanım sistemi

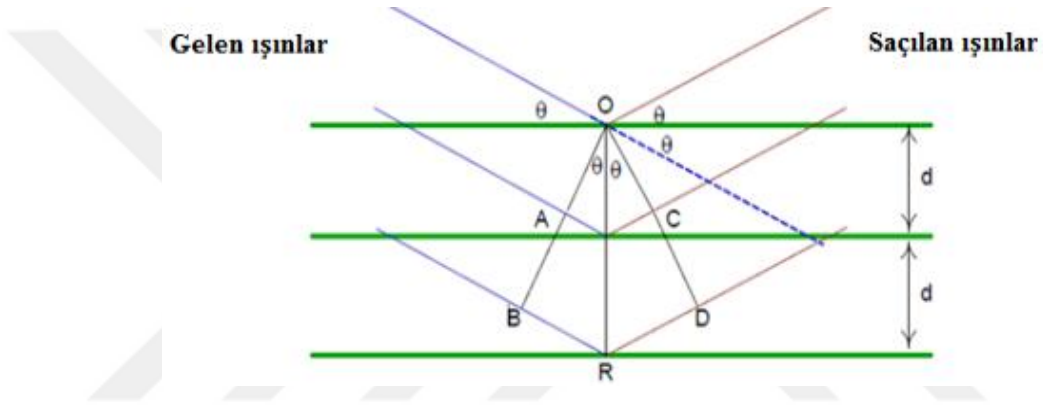
Deneylerde kullanılan katalizörlerin tekrar kullanılabilmesi için geri kazanım işlemi gerçekleştirilmiştir. Geri kazanımda HDO deneyi sırasında kullanılan katalizör süzülür, 1 gece 110 °C’de kurutulur. Kuruyan katalizör dakikada 10 °C/dk artacak şekilde ayarlanan kül fırınında 632 °C’de kalsine edilip tekrar oksit formuna dönüştürülür. Katalizör oksit formuna dönüştürülürken üzerinde oluşan muhtemel kok uzaklaştırılır. Oksit formuna dönüştürülen katalizör deney öncesi aktive edilerek tekrar deneye hazır hale getirilir.

3.3 Karakterizasyon

Sentezlenen destek malzemesi ve katalizörlerin karakterizasyonu için XRD, TEM, SEM-EDX, XPS, BET, gözenek boyut dağılımı, PSD, FTIR, H₂-TPR ve NH₃-TPD kullanılırken, HDO deneyleri sonrasında elde edilen sıvı ürünler için GC ve GC-MS, gaz ürünler için ise µGC analizleri yapılmıştır.

3.3.1 X-ışını kırınımı (XRD)

X-ışını bir kristal yapı üzerine düşürüldüğünde, kristalin sahip olduğu atomik dizilişlere bağlı olarak x-ışınlarını bir düzen içerisinde kırarak yansımaya uğratar ve kristalin sahip olduğu paralel düzlemler tarafından saçılırlar. Kristal yapıda meydana gelen ışının kırınım açısının ve yoğunluğunun ölçülerek kristal yapının belirlenmesinde kullanılan yöntem X ışını toz kırınımı denir. Her bir kristal yapının kırınım deseni kendine özgüdür (Aydıncak 2012).



Şekil 3.3 Bir kristal yapıda X-ışını kırınımı (Epp 2016)

XRD çalışmalarında kristal yapıyı belirlemek için bazı kırınım yöntemleri kullanılmaktadır. Bu yöntemler içinden en sık kullanılanı dalga boyu sabit olan monokromatik X-ışını kırınımı yöntemidir.

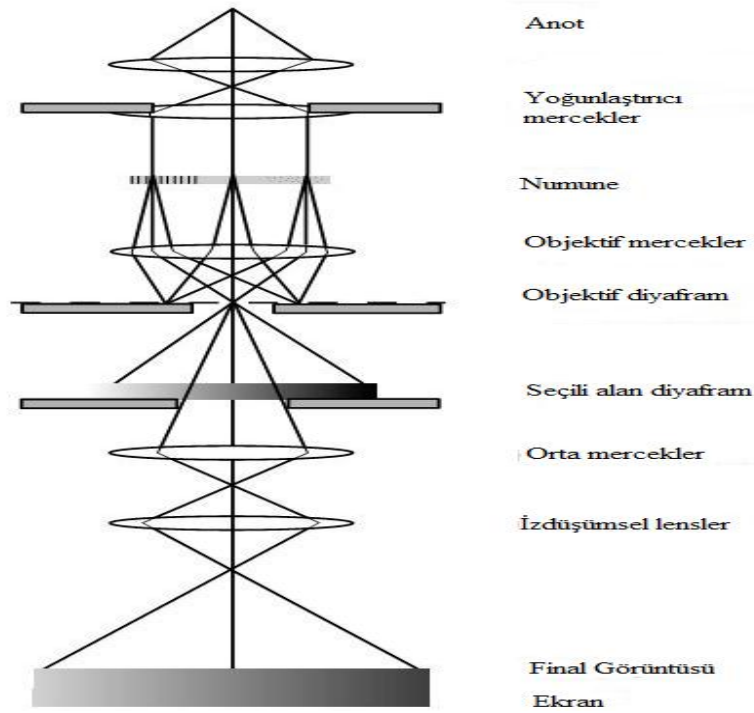
X-ışını kırınımı ile;

- Kristal yapıların sahip olduğu faz özelliklerini
- Kalitatif ve kantitatif faz analizlerinde
- Fiziksel değişkenlere (sıcaklık, basınç gibi) bağlı olan faz değişimlerinde
- Parçacık boyutunu belirlemede ve
- Kristal yapının örgü sabitleri belirlenebilir.

XRD analizleri için İnel marka Equinox 1000 X-ışını difraktometresi kullanılmıştır. Analizler için $\text{CoK}\alpha$ ışınımı kullanılmış, X-ışını tüpüne 30 kV voltajda 30 mA akım değerleri uygulanarak analizler gerçekleştirilmiştir. Dedektör ve X-ışınları tüpü sabit olup örnek kendi etrafında 360° dönebilen hareketli bir sisteme sahip olduğu bilinmektedir.

3.3.2 Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)

Geçirimli elektron mikroskobu; nanometre ya da daha küçük parçacık boyutuna sahip olan kristallerin görüntüleme ve kırınım tekniklerinin bir arada kullanarak yüksek enerjili elektron ışınları ile kristalin sahip olduğu yapısal özelliklerin aydınlatılması esasına dayanan bir yöntemdir.



Şekil 3.4 Geçirimli elektron mikroskobunun şematik gösterimi (Anonim)

Geçirimli elektron mikroskobunun yüksek ayırma gücü, aynı anda kırınım ve görüntü bilgilerinin alınabilmesi gibi belirli üstünlükleri vardır. TEM ile analiz yapılabilmesi için parçacığın sahip olması gereken özellikler bulunmaktadır. Bunlar;

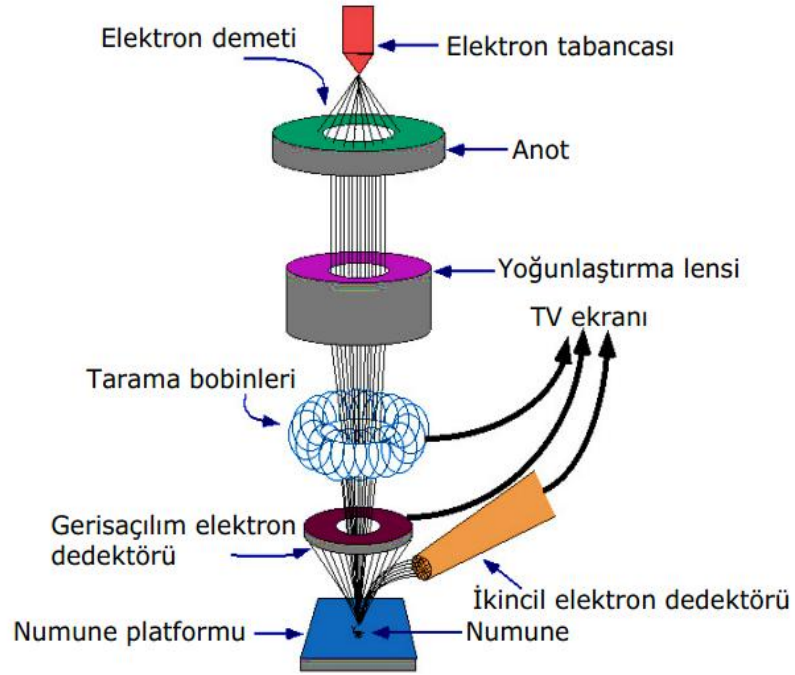
- Parçacıkların katı
- Homojen ve
- 100 mm'den daha ince ve elektron geçirgenliğine sahip olmasıdır.

Bu özelliklere sahip olmayan parçacıklar üzerinde güvenilir analiz sonuçları elde etmek mümkün değildir.

Tez çalışmasında sentezlenen malzemelerin geçirimli elektron mikroskop fotoğrafları (TEM) FEI Tecnai G2 (200 kV) geçirimli elektron mikroskobu ile alınmıştır.

3.3.3 Taramalı elektron mikroskobu (SEM-EDX)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM); parçacıkların yüksek enerjili elektronlar ile etkileştirilmesi esasına dayanan bir yöntemdir. Bu etkileşim sonucunda görüntü elektronların parçacık üzerine odaklanması, elektron demetinin parçacık yüzeyinde taratılması, taratma sırasında elektron ve parçacık atomları arasında oluşan girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması, toplanan bilgilerin sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir.



Şekil 3.5 Taramalı elektron mikroskopunun şematik gösterimi (Anonim)

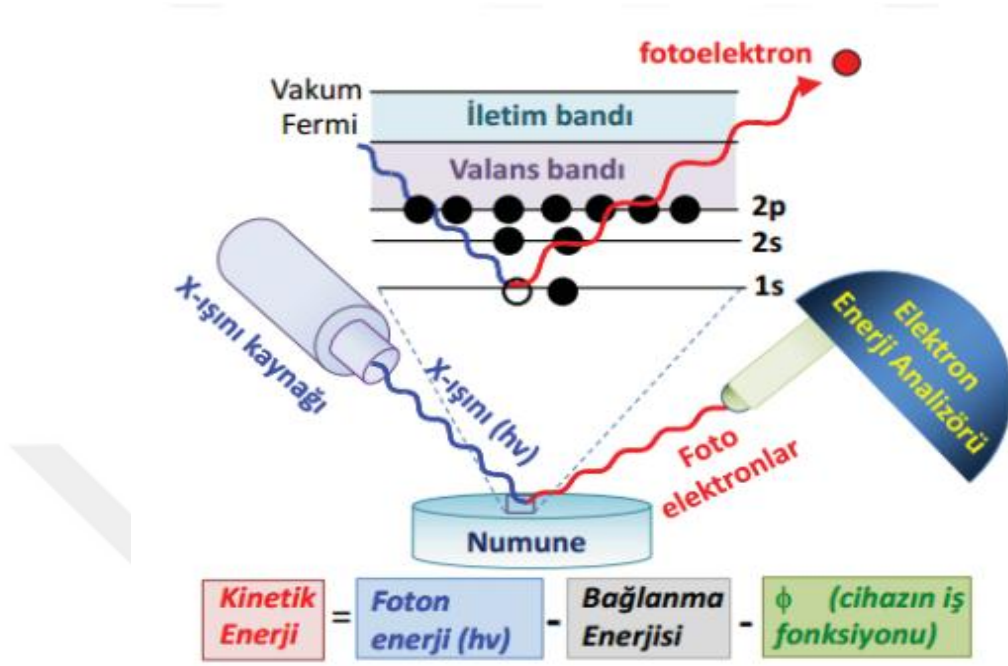
Enerji Dağılımlı X-ışınları spektrometresi (EDX); analiz edilecek malzemeler üzerine X-ışını gönderilerek katı yüzeyinden elektron koparılması esasına dayanan ve katı malzemelerin elementel analizi için kullanılan bir yöntemdir. EDX analizlerinde gönderilen elektron demeti ile, malzemelerin belirli bir bölgesindeki atomların farklı enerji seviyesindeki elektron kabuklarından elektron koparılması sağlanır. Farklı enerji seviyelerindeki elektronların boşalan yörüngelere sıçraması ile de ilgili boşluklar dolmuş olur.

Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisinde bir EDS dedektörü var olup, analizler SEM ile yapılabilmektedir. SEM-EDX analizleri ZEISS marka EVO 40 model taramalı elektron mikroskobu ile kaydedilmiştir.

3.3.4 X-Işınları fotoelektron spektroskopisi (XPS)

X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS), katı malzemelerin yüzey özellikleri hakkında bilgi edinilmek için geliştirilen bir yöntemdir. Yöntem, katı malzemelerin

uyaran bir X-ışın demeti kullanarak fotoelektronların yayılması esasına dayanmaktadır.



Şekil 3.6 X-ışınları fotoelektron spektroskopisi şematik gösterimi (Anonim)

Analiz edilecek katı parçacık üzerine hızlandırılmış bir X-ışını çarptığında çekirdeğe yakın olan tabakadan elektron fırlar. Bu fırlayan fotoelektronun enerjisi kendisini oluşturan hızlı elektronun veya X-ışını fotonunun enerjisiyle ilişkilidir. Her atomun kendine has fotoelektronları bulunmaktadır. Bu fotoelektronların enerjisinin nicel/nitel yüzey analiz yöntemleriyle tayin edilmesine X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) denir. XPS analizlerinde, ölçülen bağlanma enerji değerleri ve kimyasal kayma değerleri kullanılmaktadır.

Bu tez çalışmasında XPS analizleri için Bilkent Üniversitesi-UNAM'da bulunan K-Alpha, Thermo Scientific marka XPS cihazı kullanılmıştır. Elde edilen piklerden Gaussian eğrileri kullanılarak grafikler çizilmiş olup spektrumlar C 1s'e göre kalibre edilmiştir.

3.3.5 BET yüzey alanı

Yüzey alanı ölçümleri, katı veya toz halindeki örneklerin fiziksel adsorpsiyon yöntemiyle mikro, mezo ve makro gözenek boyutunu ve gözenek boyut dağılımını düşük basınçlarda ve yüksek çözünürlükte ölçülmesi esasına dayanmaktadır. Ölçümler, katı maddelerin yüzey enerjileri sayesinde atmosferdeki gaz moleküllerini adsorplama prensibi üzerine kuruludur. BET yüzey alanı ölçüm cihazları, analiz edilecek malzeme yüzeyini tek bir moleküler tabaka kaplamak için gerekli gaz miktarını tayin etmekte ve Brunauer-Emmett-Teller (BET) teorisini kullanarak yüzey alanını hesaplamaktadır.

Tez çalışması kapsamında destek malzemesi ve katalizörlerin tek noktalı BET yüzey alanları Micromeritics Chemisorb 2720 cihazında gerçekleştirilmiştir. Gözenek boyut dağılımları ise Quantachrome Nova 2200 serisi yüzey alanı ve gözenek boyut analiz cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Adsorplanan gaz olarak %99.999 saflıkta azot gazı kullanılmıştır.

3.3.6 Parçacık boyut dağılımı (PSD)

Parçacık boyut dağılımı genellikle lazer ışın demetinin parçacıklı ortamdan geçirilmesi ve bu ışının kırınımından yararlanılarak saptanan bir yöntemdir. Lazer ışınımı bir parçacık tarafından kırıldığında o parçacığa özgü karakteristik ışık şiddeti verir. Kırılmış ışının dedektör üzerinde ölçülen enerjisi, kırılma açısıyla ilgili bir değere sahip olup parçacığın çapıyla bağıntılıdır.

Tez çalışması kapsamında analiz edilecek örneklerin parçacık boyut dağılımı, Malvern Hydro 2000 MU lazer parçacık boyut analiz cihazı ile belirlenmiştir.

3.3.7 Sıcaklık kontrollü indirgeme (TPR)

Sıcaklık programlı indirgeme (TPR), metal oksit katalizörlerin indirgeme davranışını kalitatif olarak incelemek için kullanılan bir yöntemdir. TPR yöntemi

reaksiyon kinetiği hakkında detaylı bilgi alımı sağlamaktadır. TPR yöntemi bir katalizörün durumunu belirlemek için kullanılan çok hassas bir karakterizasyon yöntemidir.

H₂-TPR analizleri, Micromeritics Chemisorb 2720 cihazında gerçekleştirilir. 50 miligram örnek quartz tüpün içine yerleştirilir ve %5 oranında hidrojen içeren hidrojen-argon gaz karışımı 30 dk boyunca geçirilerek malzemenin indirgenmesi sağlanır. Devamında dakikada 100 °C sıcaklık artışı ile 1000 °C' a kadar ısıtılır. Isıtma süresince desorplanan H₂ miktarı, TCD dedektör ile kaydedilir.

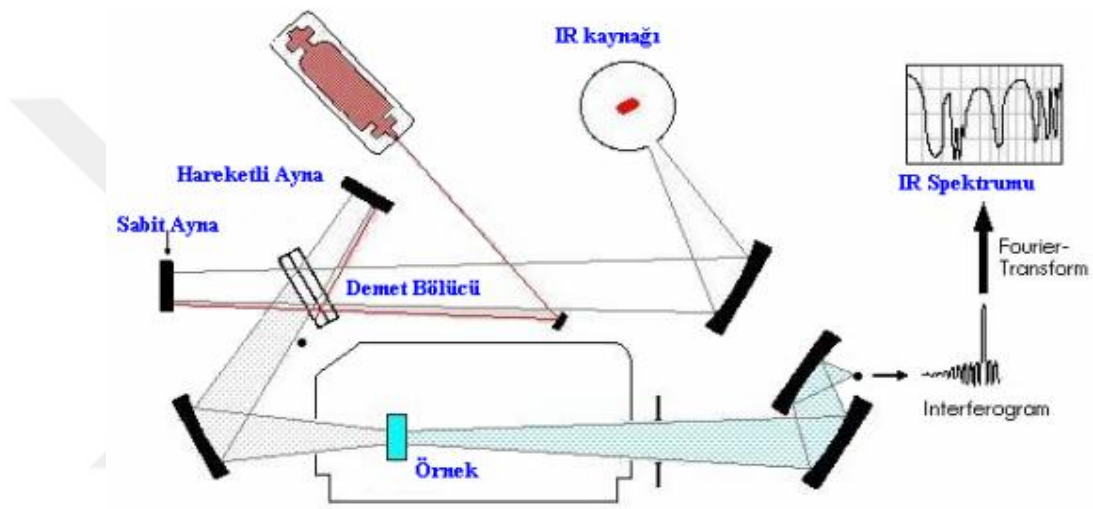
3.3.8 Sıcaklık programlı desorpsiyon (TPD)

Sıcaklık programlı desorpsiyon (TPD); bir malzemenin asit bölgelerinin belirlenmesinde kullanılan bir karakterizasyon yöntemidir. Karakterizasyon için genel olarak NH₃, H₂, CO ve CO₂ gibi gaz molekülleri kullanılır. Yöntemde kullanılan gaz moleküllerinin katalizör yüzeyinde adsorplanması sağlanır ve sıcaklık belirli bir oranda arttırılarak desorplanan gaz miktarı kaydedilerek bu sayede katalizörün yüzeyindeki asit bölgelerinin tanımlanması sağlanmaktadır. Asit bölgelerinin miktarı ve gücü NH₃-TPD analizleri kullanılarak ölçülebilen asit bölgelerinin Lewis veya Bronsted türlerinden hangisine ait olduğu TPD tekniği ile belirlenememektedir.

Tez çalışması kapsamında NH₃-TPD analizleri Micromeritics marka Chemisorb 2720 cihazında gerçekleştirilir. Analiz için 30 mg örnek, quartz bir tüp içine yerleştirilir. Örnekte bulunabilecek olası safsızlıkları uzaklaştırmak saf helyum gazı geçirilerek dakikada 10 °C sıcaklık artışı ile 220 °C' ye kadar ısıtılır. Bu sıcaklıkta 15 dakika bekletildikten sonra 100 °C'ye düşürülür ve bu sıcaklıkta 30 dakika boyunca %15 NH₃- %85 He gaz karışımı 15 dakika geçirilerek katalizörün NH₃ adsorpsiyonu yapması sağlanır. Son olarak dakikada 10 °C sıcaklık artışı ile 600 °C' a kadar ısıtılarak NH₃ desorpsiyonu gerçekleştirilmiş ve bu desorpsiyon TCD detektörü ile kaydedilerek hazırlanan katalizörlerin NH₃-TPD profilleri elde edilir.

3.3.9 Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrofotometresi (FT-IR)

Fourier dönüşümlü kızılötesi (FT-IR) spektroskopisi, kızılötesi ışınların örnek üzerinden soğurulması esasına dayanan bir yöntemdir. Soğurulma, elektromanyetik spektrumun kızılötesi bölgesindeki gerekli dalga enerjisine ulaşıldığında atomlar arasındaki bağların titreşim ve dönüşlerinin gerçekleşmesi ile oluşur. FTIR spektroskopisi ile organik ve inorganik örneklerin kalitatif ve kantitatif analizleri yapılarak bileşik yapıları aydınlatılması sağlanmaktadır.



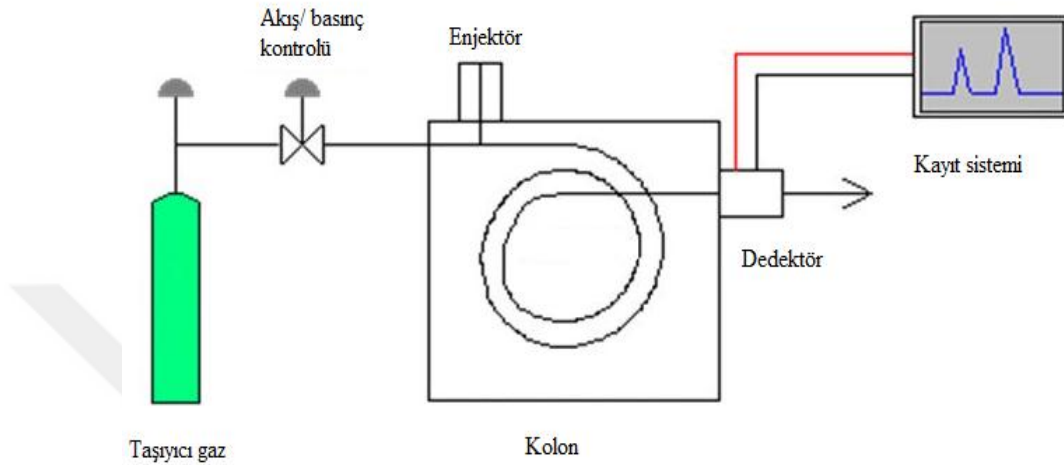
Şekil 3.7 FTIR spektroskopisi şematik gösterimi (Anonim)

Elektromanyetik spektrumun görünür bölgesi ile mikro dalga bölgesi arasında yer alan IR bölgesinin dalga boyu 4000-450 $1/\text{cm}$ arasındadır. Optik izomerler hariç her örneğin kendine özgü bir IR spekturumu bulunmaktadır. FTIR spektroskopisi katı, sıvı ve gaz örneklerin analizinde kullanılmaktadır. Katı örneklerin IR spektrumları, KBr ile toz haline getirilerek ve belli bir ölçüde preslenerek alınabilir.

Brønsted ve Lewis asit bölgelerini bulmak için piridin adsorpsiyonu yapılmış örneklerin FT-IR spektrumları alınır. Aktif katalizörler doygunluğa ulaşınca kadar 200 $^{\circ}\text{C}$ 'de piridin adsorbe edilir. Adsorpsiyon deneyleri öncesinde, örneklerden nemi uzaklaştırmak için 1 saat 300 $^{\circ}\text{C}$ 'de N_2 akışında aktive edilir. Aktivasyon sonrası örnekler oda sıcaklığına soğutulur. Soğuyan örneklerin Perkin

Elmer Spectrum 100 FTIR spektrometresi KBr disk metoduyla IR spektrumları kaydedilir (Ginjupalli vd. 2014).

3.3.10 Gaz kromatografisi (GC)



Şekil 3.8 Gaz kromatografisi şematik gösterimi (Anonim)

Bir karışımda gaz halinde bulunan veya kolayca buharlaştırılabilen bileşenlerin birbirinden ayrılması amacıyla gaz kromatografisi (GC) yöntemi kullanılır. Gaz kromatografisinde maddelerin kaynama noktaları farkından yararlanılarak ayrıştırılması sağlanır. Sabit bir faz üzerinden hareketli faz olarak inert bir gaz (helyum, azot, argon gibi) geçirilerek uçucu maddelerin adsorbsiyon ve dağılım farkına göre birbirlerinden ayrılması sağlanır. Hareketli faz gaz, sabit faz ise katı veya sıvıdır. GC analizleri, karışım içerisinde bulunan bileşenlerin ürün dağılımının kantitatif olarak analiz edilmesi amacıyla yapılmaktadır.

Tez çalışmasında HDO deneyleri sonrasındaki sıvı ürünlerin GC analizleri, Agilent Technologies 6890N Network GC System gaz kromatografi HP-5 %5 fenil metil siloksan (30,0 m x 250 μ m x 0,25 μ m) kılcal kolon kullanılarak gerçekleştirilir. Taşıyıcı gaz olarak yüksek saflıkta helyum kullanılır. Sıvı numunelerin analizi, split mode enjekte edilerek ile numuneden 1 μ L çalışılır. Fırının sıcaklığı, 50 °C'de 2 dk tutulmuş daha sonra 10 °C/dk ısıtma hızıyla 240°C sıcaklığa çıkarılır. Bu sıcaklıkta

10 dk sabit tutulduktan sonra 50°C sıcaklığa soğuması beklenmiş toplam analiz süresi 26 dakika ve akış hızı 13,5 mL/dk olarak belirlenmiştir.

3.3.11 Gaz kromatografisi- kütle spektrometresi (GC-MS)

GC-MS yöntemi, bir karışımdaki bileşenlerin molekül kütlelerindeki farklılığa dayanarak birbirinden ayrılması esasına dayanmaktadır. Karışım, sabit ve hareketli fazın bulunduğu bir kolon boyunca, inert gazlar ile (azot, helyum gibi) sabit fazda taşınmaktadır. Karışım içerisinde bulunan bileşenlerin alıkonma süreleri birbirinden farklı olduğundan kantitatif olarak tayin edilmesine olanak sağlamaktadır. Gaz kromatografisiyle ayrılan bileşenler, sistemde dedektör görevi yapan MS sayesinde çabuk tarama ile yüksek duyarlılıkla kesin olarak belirlenebilmektedir.

GC-MS analizleri, Agilent Technologies 6890N Network GC System gaz kromatografi ve Agilent Technologies 5975B VL MSD kütle spektrometresi ile HP-5MS %5 fenil metil siloksan (30,0 m x 250 µm x 0,25 µm) kılcal kolon kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Taşıyıcı gaz olarak yüksek saflıkta helyum kullanılmıştır. Sıvı numunelerin analizi, splitless mod ile numuneden 1 µL enjekte edilerek çalışılmıştır. Fırının sıcaklığı, 40°C’de 2 dk tutulmuş daha sonra 20 °C/dk ısıtma hızıyla 300°C sıcaklığa çıkarılmıştır. Bu sıcaklıkta 2 dk sabit tutularak toplam analiz süresi 17 dk., ve akış hızı 0,5 mL/dk olarak belirlenmiştir.

3.3.12 Mikro gaz kromatografisi (µGC)

Mikro gaz kromatografisi gaz karışımlarının bileşenlerine ayrıştırılmasında kullanılan bir yöntemdir. µGC cihazları farklı modüllerden meydana gelmekte ve her modül farklı gaz bileşenleri analiz etmektedir. Her modül esas olarak beş parçadan oluşmaktadır. Bunlar;

- Elektronik basınç düzenleyici
- Pnömatik vana grubu
- Enjeksiyon vanası
- Kılcal kolon

- Mikro termal iletkenlik dedektörü (TCD) dır.

Enjeksiyon vanası ile istenilen miktarlarda (0,4-1,6 µL) gaz karışımının kolona gönderilmesini sağlar. Cihazda birden fazla kolon bulunması halinde gaz karışımı her bir kolona aynı anda gönderilir. Enjeksiyon vanasından kolona geçen gaz molekülleri, kolon substratı ve taşıyıcı gazla farklı şekillerde etkileşeceğinden her bir gaz molekülünün kolonda alıkonma süreleri farklıdır. Kolondan ayrılan gaz molekülleri TCD detektöre ulaşır. TCD kolon Wheatsone köprüsü prensibine göre çalışır. Önceden cihaza verilen standartlarla yapılan karşılaştırmalar sonucu cihaza verilen gaz karışımındaki her bir gaz bileşeninin analiz edilmesi sağlanır.

Method:	C:\Soprane\Method\selva			
Module	Module A MS5A	Module B PPU	Module C	Module D
Inlet temp. (°C)	☐	☐	☐	☐
Inject temp. (°C)	☒ 90.00	☒ 90.00	☐	☐
Column temp. (°C)	☒ 90.00	☒ 70.00	☐	☐
Pump (sampling time) (s)	Pump1: 20.00	Pump2: 20.00		
Sampling time (s)	20.00	20.00		
Inject time (ms)	0.00	100.00		
Backflush time (s)	10.00			
Run time (s)	600.00			
Column pressure (psi)	☒ 25.00	☒ 30.00	☐	☐
Detector	☒ ON	☒ ON	☐ OFF	☐ OFF
Sensitivity	Standard	Standard		
Progr. Temp./ Press.	Prog A	Prog B	Prog C	Prog D
New method	Save as	Print	Param.	OK
				Cancel

Şekil 3.9 µGC Cihazının analiz parametreleri

Tez çalışmasında elde edilen gaz ürünlerin analizleri SRA Instruments microGC T-3000 cihazında gerçekleştirilmiştir. Cihazda A ve B kolonu olmak üzere iki farklı kolon bulunmaktadır. A kolonunda (MS5A) helyum, hidrojen, oksijen, azot, karbon monoksit ve metan gazlarının analizleri yapılırken; B kolonunda (PPU), karbon

dioksit, etilen, etan, asetilen, propan, su buharı ve bütan gazlarının analizleri yapılabilmektedir.

3.4 Deneylerin Yapılışı

3.4.1 Destek malzemesi ve katalizörlerin sentezi

3.4.1.1 Zr(OH)₄ sentezi

Zr(OH)₄ sentezi için 10 gram zirkonyum (IV) oksit klorür tartılarak 500 mL’lik bir balon içerisine alınır ve üzerine 400 mL distile su eklenir. Damlatma hunisine yaklaşık 55 mL amonyak alınır. Damla damla pH 10,5 olana kadar çözelti üzerine eklenir (Martínez vd 2007). İstenilen pH düzeyine gelince çözelti 120 °C’ de 2 saat geri soğutucu altında manyetik karıştırıcıda karıştırılır. Karıştırma işlemi sonrasında çözelti süzölmüş klor iyonları ortamdan giderilene kadar yıkanır. Klor iyonlarının giderilmesi AgNO₃ çözeltisi ile kontrol edilir. Son olarak elde edilen katı parçacıklar 100 °C etüvde 1 gece kurutulur, 180 mikrometrelik elekten geçirilir.

3.4.1.2 WO_x-ZrO₂ destek malzemesi sentezi

Destek malzemesinin sentezi ıslak emdirme metoduna göre sentezlenmiştir. 3320 mg Zr(OH)₄ ile tungsten kaynağı olarak 432 mg amonyum meta tungstat (AMT) bir balon içerisine alınır ve üzerine 400 mL saf su eklenir. Hazırlanan karışım geri soğutucu altında 120 °C’ de 10 saat 45 dakika manyetik karıştırıcıda karıştırılır. Deney sonrası karışım süzölür, yıkanır ve etüvde 1 gece kurutulur. Kuruyan destek malzemesi dakikada 10°C/dk ısıtma hızıyla 632 °C’ye kadar ısıtılır ve bu sıcaklıkta 6 saat kalsine edilir.

3.4.1.3 Pd-WO_x-ZrO₂ katalizör malzemelerinin sentezi

1 gram paladyum diklorür tartılır 500 mL’lik bir balona aktarılır. Üzerine yaklaşık 200 mL metil alkol ve 1 mL hidroklorik asit eklenir. Hazırlanan karışım paladyum diklorür çözününceye kadar geri soğutucu altında manyetik karıştırıcıda karıştırılır.

WO_x-ZrO₂ destek malzemesine paladyum katkılanmak için; belirtilen oranları (Pd kütlege %0,5, 1, 3, 5) sağlayacak şekilde WO_x-ZrO₂ ve paladyum diklorür çözeltileri balona alınır. Balon içerisine alınan malzemelere 25 mL etil alkol ve 25 mL distile su eklenir. Elde edilen çözeltiler manyetik karıştırıcıda karıştırılır. Karıştırma sonunda çözelti içerisindeki alkol ve su karışımı rotary evaporatörde ortamdan uzaklaştırılır. Hazırlanan malzemeler 110 °C sıcaklıkta 12 saat kurutulur. Kurutulan örnekler dakikada 3°C/dk ısıtma hızıyla 500 °C'ye kadar ısıtılır ve bu sıcaklıkta 5 saat kalsine edilir.

3. 4. 2 HDO deneyleri

Sentezlenen katalizörlerin HDO deneyleri 500 mg katalizör üzerine çözücü olarak 150 mL isooktan ve 5 ml(mg) model bileşik eklenerek 20 bar H₂ basıncı altında 250 °C sıcaklıkta 3 saat otoklavın sızdırmazlığı sağlandıktan sonra gerçekleştirilmiştir. Deney sırasında basınç değişimi belirli aralıklarla kontrol edilmiştir. Deney sonrası otoklav kendiliğinden soğumaya bırakılmıştır. Soğuyan otoklav açılmadan önce gaz ürünler analiz için tedlar bag yardımıyla alınmıştır. Daha sonra otoklav açılmış sıvı ürün süzülerek katalizörden ayrılmıştır. Katalizör ise saf su ile yıkanarak tekrar kullanılabilirlik için çeşitli işlemlere tabii tutulmuştur.

Deneylerde destek malzemesinin tekrar kullanılabilirliğinin belirlenmesi için deneyler üçer tekrarlı gerçekleştirilmiştir. Deneyler sonucu elde edilen sıvı ve gaz ürünler analiz edilerek dönüşüm, seçicilik ve tekrar kullanılabilirlik değerleri aşağıdaki formülasyonlarda belirtildiği gibi hesaplanmıştır.

$$\text{Dönüşüm (\%)} = \frac{[\text{model bileşik}]_{\text{reaksiyona giren}} - [\text{model bileşik}]_{\text{reaksiyondan çıkan}}}{[\text{model bileşik}]_{\text{reaksiyona giren}}} \times 100 \quad \text{Eşitlik 3.1}$$

$$\text{Seçicilik (\%)} = \frac{[\text{hidrokarbon miktarı}]_{\text{reaksiyondan çıkan}}}{[\text{model bileşik}]_{\text{reaksiyona giren}}} \times 100 \quad \text{Eşitlik 3.2}$$

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

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1 WO_x-ZrO₂ destek malzemesi ve Pd-WO_x-ZrO₂ parçacıklarının karakterizasyonu

Çizelge 4.1 Destek malzemesinin gayakol ile HDO reaksiyonlarındaki etkinliği

Model Biyoyağ	Deney Tekrarı	Dönüşüm (%)	Seçicilik (%)	Tekrar Kullanılabilirlik (%)
Gayakol	1	11	0	90,9
	2	10		
	3	10		

Çizelge 4.2 Destek malzemesinin furfural ile HDO reaksiyonlarındaki etkinliği

Model Biyoyağ	Deney Tekrarı	Dönüşüm (%)	Seçicilik (%)	Tekrar Kullanılabilirlik (%)
Furfural	1	20	0	80,0
	2	17		
	3	16		

Çizelge 4.3 Destek malzemesinin propiyonik asit ile HDO reaksiyonlarındaki etkinliği

Model Biyoyağ	Deney Tekrarı	Dönüşüm (%)	Seçicilik (%)	Tekrar Kullanılabilirlik (%)
Propiyonik Asit	1	15	22	73,3
	2	15		
	3	11		

HDO reaksiyonlarında ideal bir katalizörün dönüşüm, seçicilik ve tekrar kullanılabilirlik gibi sahip olması gereken bazı özellikler bulunmaktadır. Çizelge 4.1, Çizelge 4.2 ve Çizelge 4.3'te WO_x-ZrO₂ destek malzemesinin HDO

deneylerinde kullanılan model bileşikler ile dönüşüm, seçicilik ve tekrar kullanılabilirlik sonuçları görülmektedir.

WO_x-ZrO₂ destek malzemesinin en yüksek dönüşüm oranı %20 ile furfural model bileşiği ile elde edilmiştir. Seçicilik analiz sonuçları incelendiğinde ise destek malzemesi için en yüksek sonucun %22 ile propiyonik asitte olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar istenilen değerlere ulaşamamaktadır. Bu sonuçlardan hareketle destek malzemesinin seçicilik üzerine herhangi bir anlamlı etkisi olmadığı söylenebilmektedir.

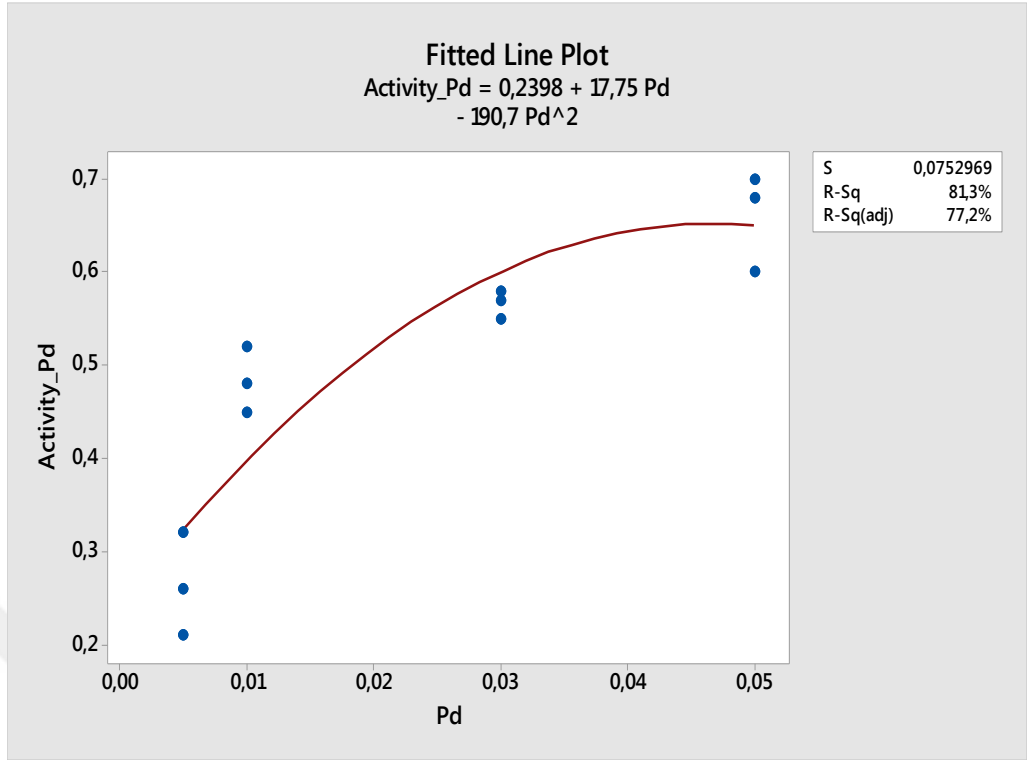
HDO deneyleri sonrasında model bileşiklerin düşük oranlarda ikinci ürünlerde dönüşümü bulunmakta ve bu durumun kullanılan destek malzemesinin asidik yapısından kaynaklandığını düşünülmektedir. Destek malzemesinin Brønsted asit bölgesi yoğunluğu 95 olarak hesaplanmıştır.

Paladyum metali farklı oranlarda (%0,5, 1, 3, 5) WO_x-ZrO₂ destek malzemesi üzerine katkılanmıştır. Katkılama sonucu elde edilen katalizörlerinin HDO etkinliklerinin belirlenebilmesi için bir seri deney gerçekleştirilmiştir. Destek malzemesi deneylerinde kullanılan model bileşiklerin dönüşüm oranları birbirine yakın çıktığından farklı oranlarda paladyum katkılı WO_x-ZrO₂ deneylerinde model bileşik olarak gayakol kullanılmıştır.

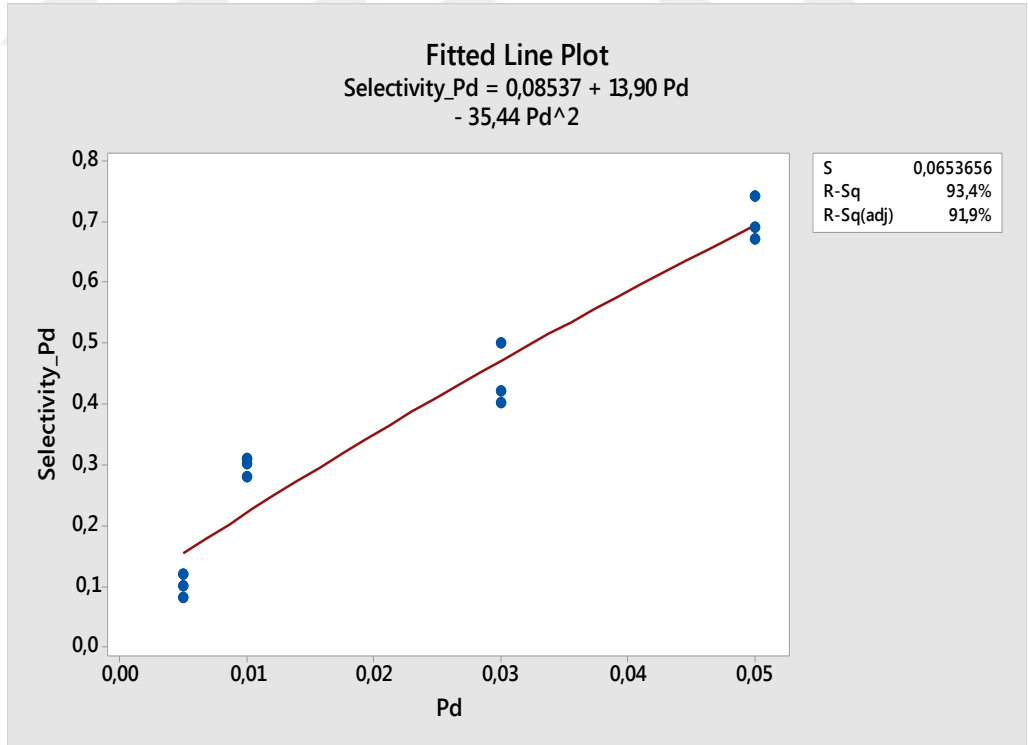
Çizelge 4.4 Model bileşik olarak gayakolün kullanıldığı farklı oranlardaki paladyum katkılı WO_x-ZrO_2 'ye ilişkin HDO yanıt ölçümleri

Deney No	Pd Oranı (%)	Dönüşüm (%)	Seçicilik (%)	Tekrar Kullanılabilirlik (%)
1. Deney	0,5	32	10	65,6
2. Tekrar		26	12	
3. Tekrar		21	8	
1. Deney	1	52	28	86,5
2. Tekrar		48	30	
3. Tekrar		45	31	
1. Deney	3	58	42	94,8
2. Tekrar		57	50	
3. Tekrar		55	40	
1. Deney	5	70	67	85,7
2. Tekrar		68	74	
3. Tekrar		60	69	

Deneyler sonucunda elde edilen sonuçlardan yararlanarak katkılanan metallerin optimizasyonu yapılmıştır. Paladyum katkılı WO_x-ZrO_2 oranları ile dönüşüm ve seçicilik değerleri arasındaki fonksiyonel ilişki regresyon modellemeleri Şekil 4.1 ve Şekil 4.2’de görülmektedir.



Şekil 4.1 Pd katkılı $\text{WO}_x\text{-ZrO}_2$ oranları ile dönüşüm arasındaki fonksiyonel ilişki



Şekil 4.2 Pd katkılı $\text{WO}_x\text{-ZrO}_2$ oranları ile seçicilik arasındaki fonksiyonel ilişki

Çizelge 4.4'te %0,5 ile %5 arasında değişen paladyum katkılı $\text{WO}_x\text{-ZrO}_2$ katalizörlerinin paladyum oranı arttıkça dönüşüm ve seçicilik değerlerininde artış göstermeye devam ettiği gözlemlenmiştir. En yüksek sonuçlar %60 dönüşüm ve %70 seçicilik oranları ile 5Pd- $\text{WO}_x\text{-ZrO}_2$ 'de elde edilmiştir. Şekil 4.1 incelendiğinde ise dönüşüm ve Pd katkılı $\text{WO}_x\text{-ZrO}_2$ oranları arasındaki fonksiyonel ilişki %5 oranına kadar artış göstermiş ve en yüksek sonuç 5Pd- $\text{WO}_x\text{-ZrO}_2$ 'de elde edilmiştir. Şekil 4.2' de regresyon modellemesi ile verilen Pd katkılı $\text{WO}_x\text{-ZrO}_2$ oranları ile seçicilik arasındaki fonksiyonel ilişkide ise artan paladyum miktarı ile seçicilikte doğrusal bir artış gözlemlenmiştir. Bu yüzden 5Pd- $\text{WO}_x\text{-ZrO}_2$ optimal değer olarak alınmış ve diğer model bileşikler ile HDO deneyleri ve karakterizasyon uygulamaları bu sonuca göre gerçekleştirilmiştir.

4.1.1 BET yüzey alanı

Yüzey alanı, heterojen katalizde kullanılan katalizörler için oldukça önemli bir parametredir (Keller vd. 1999, Rioux vd. 2005). Sentezlenen katalizörlerin yüzey alanları Çizelge 4.5'te görülmektedir.

Çizelge 4.5 Sentezlenen katalizörlerin HDO deneyleri öncesi ve sonrası BET yüzey alanı sonuçları

Katalizör	Yüzey Alanı (m^2/g)	
	Deney Öncesi	Deney Sonrası
$\text{WO}_x\text{-ZrO}_2$	88,6	82,7
0,5Pd- $\text{WO}_x\text{-ZrO}_2$	78,96	67,90
1Pd- $\text{WO}_x\text{-ZrO}_2$	54,40	55,80
3-Pd- $\text{WO}_x\text{-ZrO}_2$	49,82	79,52
5Pd- $\text{WO}_x\text{-ZrO}_2$	107,06	42,78

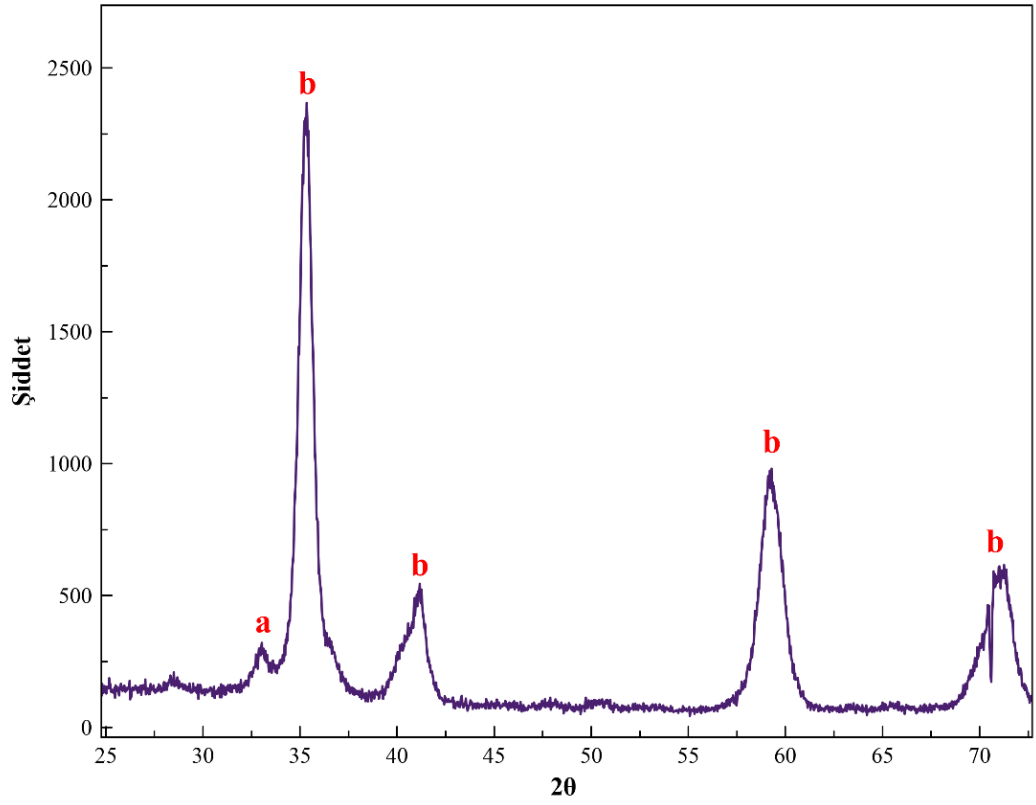
Deney öncesinde $\text{WO}_x\text{-ZrO}_2$ destek malzemesinin yüzey alanı $88,6 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak gözlemlenirken deney sonrasında $82,7 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak ölçülmüştür. Destek malzemesi üzerine metal katkılanması ile yüzey alanında azalma görüldüğü bilinmektedir

(Ardiyanti vd. 2011, Ji vd. 2020). Destek malzemesi üzerine katılan artan paladyum miktarı ile orantılı olarak yüzey alanlarında azalma gözlemlenmektedir (Barrera vd. 2005). Farklı oranlarda sentezlenen Pd-WO_x-ZrO₂ katalizörlerinin yüzey alanları 49,82 ile 78,96 m²/g arasında değişmektedir. Ancak 5Pd-WO_x-ZrO₂ katalizörünün yüzey alanı 107,06 m²/g ölçülmüş ve diğer katalizörler ile kıyaslandığında yüksek oranda arttığı gözlemlenmiştir. Bu duruma yüksek oranda katılan paladyumun yüzeyde iyi disperse olduğu düşünülmektedir (Liu vd. 2016). Sentezlenen katalizörlerin HDO deneyleri sonrasında ise yüzey alanlarında genel olarak azalma gözlemlendiği bilinmektedir (Snåre vd. 2006, Hachemi vd. 2017). Çizelge 4.5 incelendiğinde farklı oranlarda sentezlenen Pd-WO_x-ZrO₂ katalizörlerinin HDO deneyleri sonrasında yüzey alanları 42,78 ile 79,52 m²/g arasında değiştiği gözlemlenmektedir.

4.1.2 X-ışınları kırınım desenleri

Sentezlenen malzemelerin kristal boyutu ve kristal yapısı hakkında bilgi edinmek için X-ışınları kırınım desenleri analizi yapılmaktadır.

Sentezlenen destek malzemesinin X-ışınları kırınım desenleri Şekil 4.3'te görülmektedir.



Şekil 4.3 WO_x-ZrO₂ destek malzemesinin X-ışınları kırınım desenleri

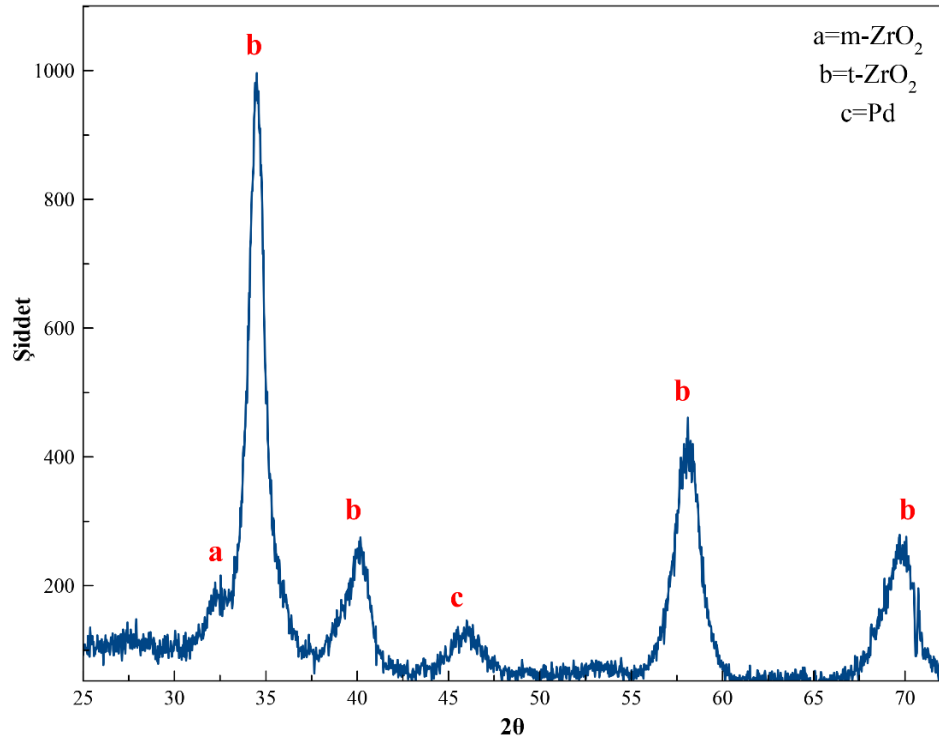
Şekil 4.3'te WO_x-ZrO₂ destek malzemesinin yapısında görülen az miktarda bulunan monoklinik faz “a” piki olarak, tetragonal baskın fazı ise “b” pikleri olarak kodlanmıştır.

ZrO₂ yapısı içerisine tungsten eklenmeden önce X-ışınları kırınım desenleri incelendiğinde çoğunlukla termodinamik olarak kararlı olan monoklinik (m-ZrO₂) faz örüntüleri görüntülenmektedir (dos Santos vd. 2015, Kim vd. 2017). Yapı üzerine tungsten eklenmesiyle tetragonal faz (t-ZrO₂) pikleri ortaya çıkmakta aynı zamanda tungsten konsantrasyonun artmasıyla monoklinik ve tetragonal ZrO₂'nin kırınım tepelerinin yoğunluk oranının arttığı bunun da tetragonal faz (t-ZrO₂) oluşumunu tercih ettiği bilinmektedir (Boyse vd. 1997, Santiesteban vd. 1997, dos Santos vd. 2015, Dwiartmoko vd. 2017). Ağırlıkça %10 üzerindeki tungsten içeren örneklerde sadece tetragonal fazda kristal yapı varlığı gözlemlenmiş ve buradan hareketle belirli tungsten konsantrasyonunun ($\geq$ %10) monoklinik yapıya dönüşümü ve sinterleşmesi engellendiği sonucuna varılmıştır (Kourieh vd. 2013). Bu durum

tungsten katkılama sonucu ZrO_2 'nin yüzey hareketliliğini azalmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Soultanidis vd. 2010, Kourieh vd. 2013). Aynı zamanda yüksek oranda aktif asit katalizörlerde genel olarak tetragonal fazın baskın olduğu ve monoklinik fazın düşük verim gösterdiği bilinmektedir (Lixia vd. 2009).

Sentezlenen WO_x-ZrO_2 destek malzemesi ağırlıkça %18 tungsten içerdiğinden X-ışınları kırınım desenlerinde baskın faz olarak tetragonal ZrO_2 'ye ait karakteristik kırınım desenleri 35° , 40° , 58° ve 70° değerlerinde gözlemlenmektedir (Kourieh vd. 2013, Guldhe vd. 2017, Jiang vd. 2018). Bununla birlikte çok düşük şiddette monoklinik faza ait pik 32° değerinde gözlemlenmiştir. Destek malzemesinin X-ışınları kırınım desenlerinde tungsten oksite dair herhangi bir kırınım deseni gözlemlenmemiştir. Özellikle tungsten atomlarının iyi disperse olduğu durumlarda ya da düşük kalsinasyon sıcaklıklarında ve %25-30 oranının altındaki tungsten içeriği olan WO_x-ZrO_2 yapılarında tungstene ait herhangi bir kırınım deseni gözlenmediği belirtilmektedir (Kourieh vd. 2013, Song vd. 2013, dos Santos vd. 2015, Yang vd. 2018).

Paladyum katkılı WO_x-ZrO_2 parçacıkları farklı oranlarda (%0,5, 1, 3, 5) sentezlenmiştir. Sentezlenen örneklerin seçicilik, aktiflik ve tekrar kullanılabilirlik sonuçlarından yararlanarak 5Pd- WO_x-ZrO_2 için X-ışınları kırınım desenleri Şekil 4.4'te verilmiştir.

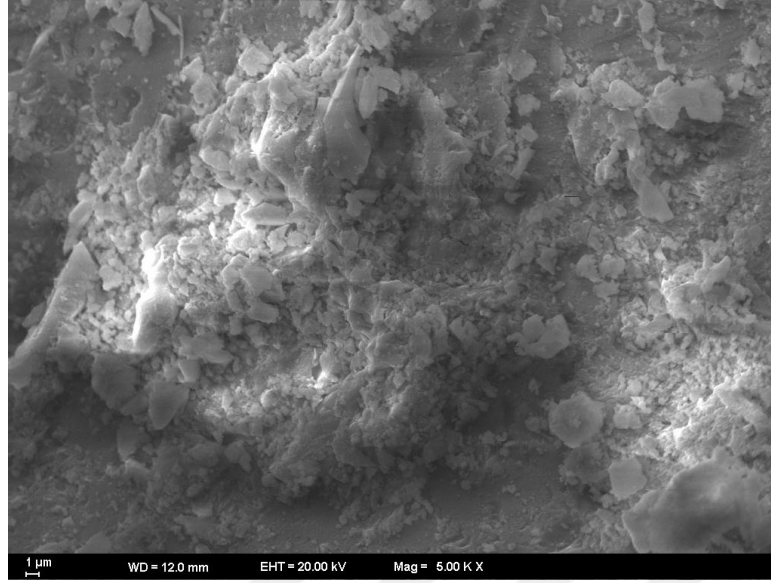


Şekil 4.4 5Pd-WO_x-ZrO₂ parçacıklarının X-ışınları kırınım desenleri

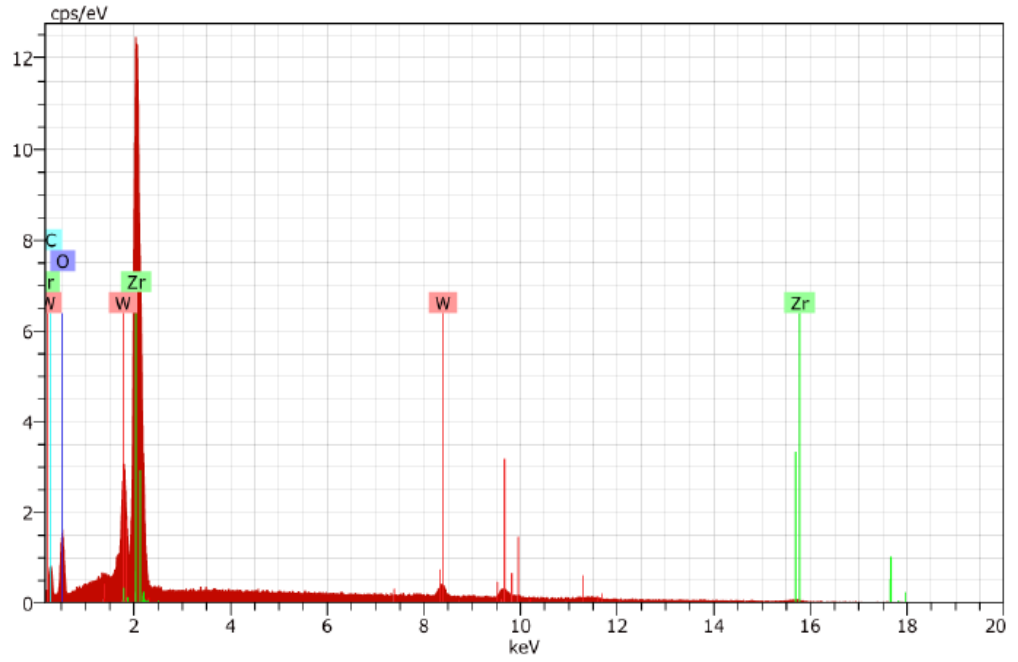
Şekil 4.4 incelendiğinde 5Pd-WO_x-ZrO₂ parçacıklarının X-ışınları kırınım desenlerinden ‘‘c’’ ile simgelenen pikinin metalin paladyuma ait olduğu ve 46° değerine karşılık geldiği bilinmektedir (Marin-Flores vd.2014, Chen vd.2018).

4.1.3 SEM-EDX görüntüleri

Şekil 4.5’te WO_x-ZrO₂ destek malzemesinin ve SEM görüntüleri verilmiştir. WO_x-ZrO₂ parçacıkları nano boyuta sahiptir ve SEM görüntüleri incelendiğinde topaklanmış parçacıkların oluşturdukları daha büyük parçacıklar gözlemlenmektedir.



Şekil 4.5 WO_x-ZrO₂ parçacıklarının SEM görüntüsü



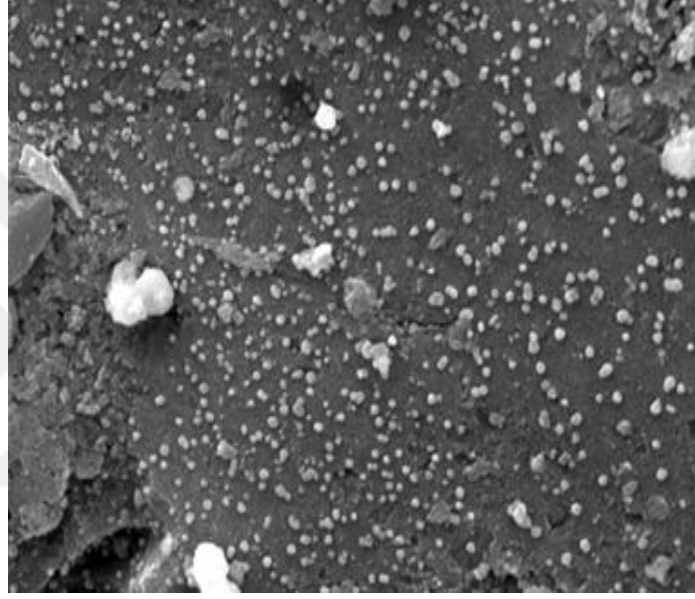
Spectrum: Acquisition

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

Şekil 4.6 WO_x-ZrO₂ parçacıklarının EDX sonuçları

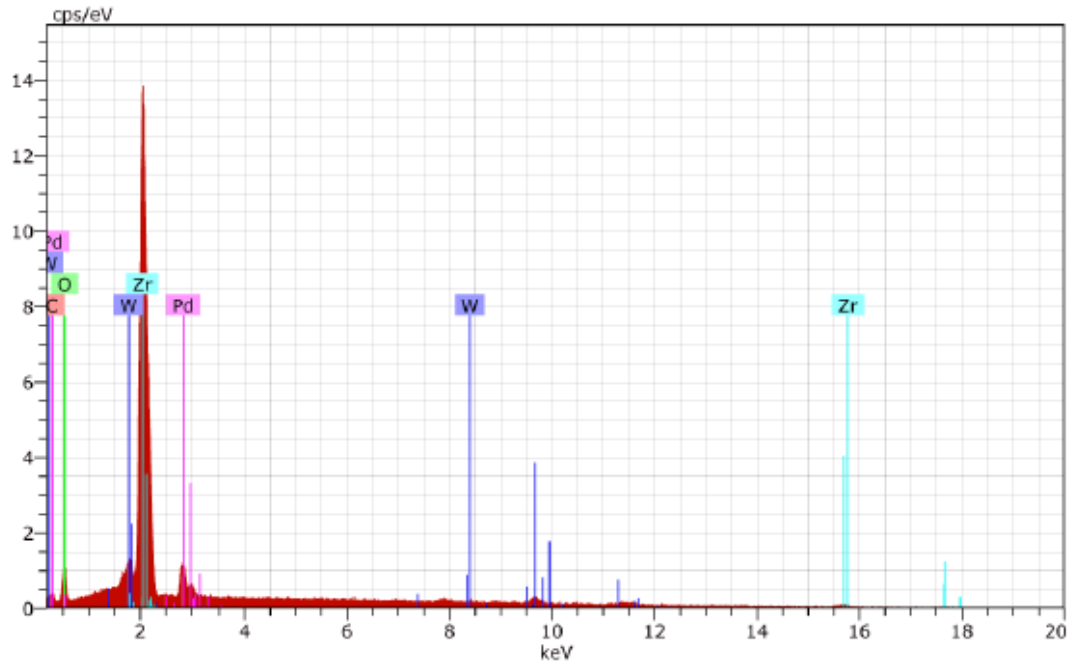
Şekil 4.6’ da verilen SEM görüntüsünden elde edilen EDX analiz sonuçlarından ise tungsten içeriğinin yaklaşık %18 olduğu görülmektedir.

5Pd-WO_x-ZrO₂ parçacıklarının SEM görüntüleri Şekil 4.7’ de verilmiştir. Destek malzemesi üzerindeki paladyum metal dispersiyonu SEM görüntülerinde açıkça görülmektedir. Paladyum soy metal olduğundan katalizör aktivasyonundan analize kadar geçen sürede oksitlenme ihtimali çok zayıf olduğu bilinmektedir.



Şekil 4.7 5Pd-WO_x-ZrO₂ parçacıklarının SEM görüntüsü

5Pd-WO_x-ZrO₂ katalizörünün EDX analiz sonucu Şekil 4.8’ de verilmiştir. Sonuçlarda düşük oranlarda karbon atomu gözlemlenmiş, bu durumun analiz sırasında meydana gelmiş olabilecek kirliliklerden kaynaklandığı düşünülmektedir. EDX analizi sonucunda yaklaşık %5 oranında katkılanan paladyum metallerin yapıya immobilize edildiği görülmüştür.



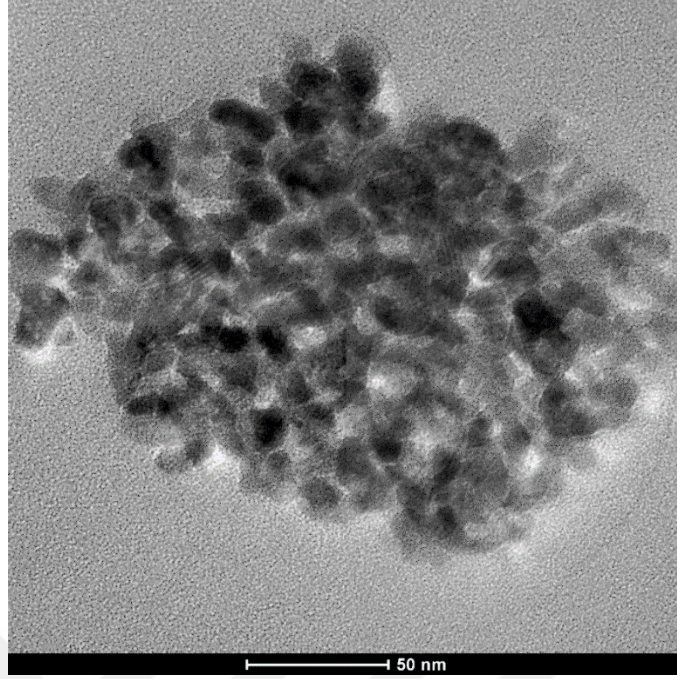
Spectrum: Acquisition

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error [%]
Zr	40	L-series	70.23	71.73	45.92	3.2
O	8	K-series	12.86	13.13	47.94	3.7
W	74	L-series	9.86	10.07	3.20	0.3
Pd	46	L-series	4.91	5.02	2.75	0.2
C	6	K-series	0.04	0.04	0.19	0.1
Total:			97.90	100.00	100.00	

Şekil 4.8 5Pd-WO_x-ZrO₂ parçacıklarının EDX analiz Sonuçları

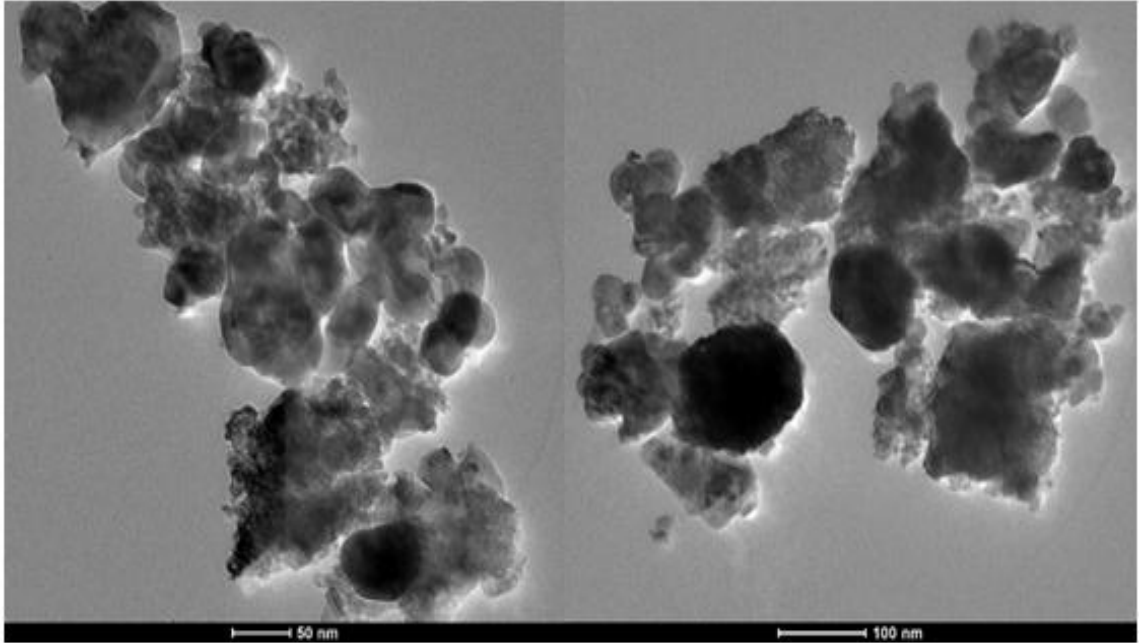
4.1.4 TEM görüntüleri

Sentezlenen WO_x-ZrO₂ destek malzemesinin TEM görüntüleri Şekil 4.9'da verilmiştir. TEM görüntüleri incelendiğinde parçacıkların yaklaşık 20 nm boyutunda olduğu ve parçacıkların topaklanma eğiliminde oldukları gözlemlenmiştir.



Şekil 4.9 WO_x-ZrO₂ parçacıklarının TEM görüntüsü

Şekil 4.10' daki TEM görüntülerine bakıldığında Pd katkılanmış katalizörün Pd parçacıkları net olarak gözlemlenmektedir.



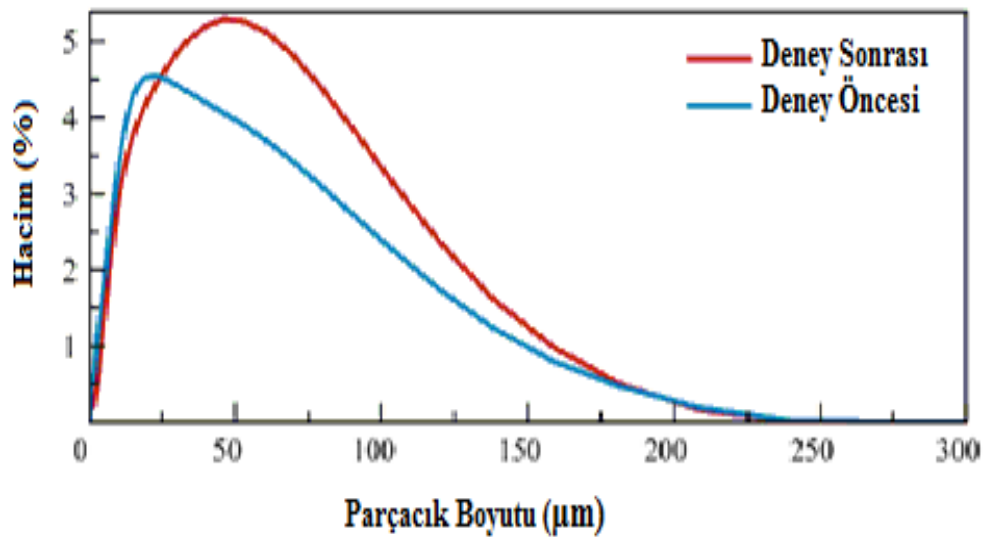
Şekil 4.10 5Pd-WO_x-ZrO₂ katalizörünün TEM görüntüleri

TEM görüntülerinden Pd metalinin küresel formda olduğu ve WO_x-ZrO₂ destek malzemesine göre daha yüksek parçacık boyutuna sahip olduğu gözlemlenmektedir. Buna karşın metallerin destek malzemesi üzerindeki dağılımlarının homojen olması katalitik etkinlik açısından olumlu değerlendirilmektedir.

4.1.5 Parçacık boyut dağılımı analizleri

WO_x-ZrO₂ destek malzemesinin parçacık boyut dağılımı topaklanmadan kaynaklı olarak TEM görüntülerinde net bir şekilde gözlemlenen parçacık büyüklüğünden 20-30 nm daha yüksek sonuçlar elde edilmiştir. Bu duruma analiz öncesinde parçacıkların dispersiyonunu yeteri kadar sağlayamamış olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

WO_x-ZrO₂ destek malzemesinin %10'u 1,3 mikronun altındaki parçacıklardan oluşmakta ve %50'si 11,3 mikronun altında kalmaktadır. Deney sonrasında geri kazanılan WO_x-ZrO₂ parçacıklarının ise %10'u 2 mikronun altında; %50'si ise 21 mikronun altındaki boyutlarda elde edilmiştir. Bu durum HDO deneyleri sonrası parçacık büyüklüğünün arttığını göstermektedir. Bu durumun kok oluşumundan kaynaklanabileceği düşünülmektedir.



Şekil 4.11 5Pd-WO_x-ZrO₂ parçacıklarının deney öncesi ve deney sonrası parçacık boyut dağılımları

5Pd-WO_x-ZrO₂ katalizörünün deney öncesi ve deney sonrası parçacık boyut dağılımı analiz sonuçları Şekil 4.11’de görülmektedir. Parçacık boyut dağılım spekturumları incelendiğinde, deney sonrası spektrumunun deney öncesine kıyasla daha geniş bir spektruma yayıldığı görülmektedir.

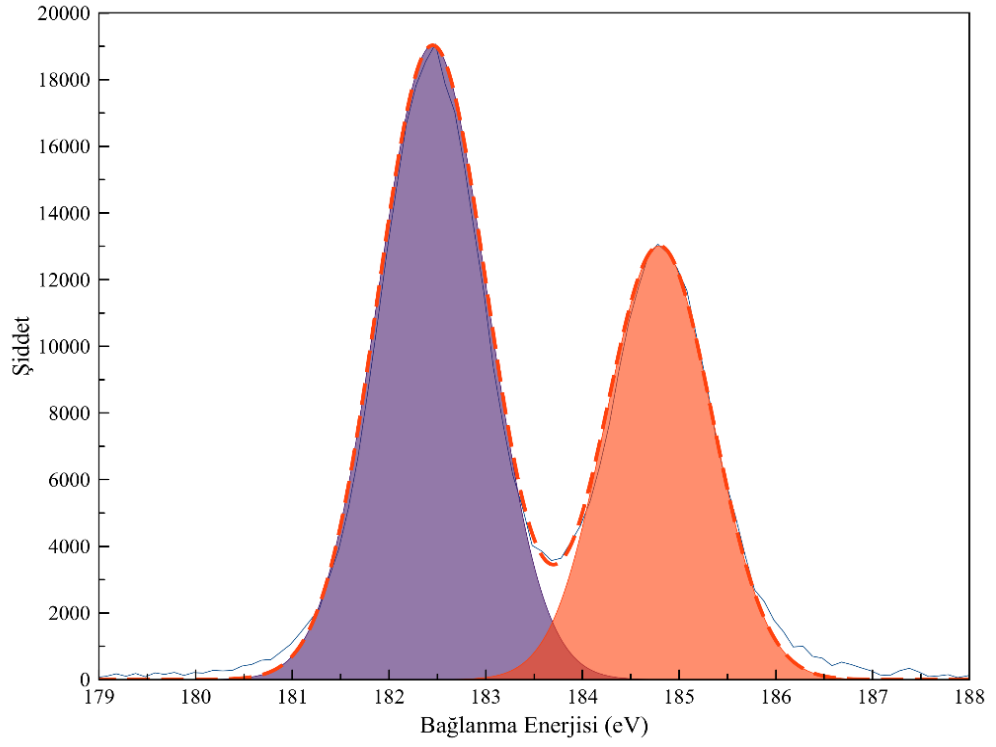
Çizelge 4.6 5Pd-WO_x-ZrO₂ katalizörünün HDO öncesi ve sonrası gözenek boyut analiz sonuçları

Katalizör	Deney öncesi gözenek hacmi (cm ³ /g)	Deney sonrası gözenek hacmi (cm ³ /g)	Deney öncesi ortalama gözenek çapı (nm)	Deney sonrası ortalama gözenek çapı (nm)
5Pd-WO _x -ZrO ₂	0,13	0,13	5,7	9,9

Çizelge 4.6 incelendiğinde 5Pd-WO_x-ZrO₂ katalizörünün gözenek hacmi ise HDO deneyleri öncesi ve sonrasında bir değişiklik göstermemiştir. Gözenek çapı boyutunda 5,7 nm değerinden 9,9 nm değerine artış gözlemlenmiştir. Artışın sebebi olarak ise HDO deneyleri sırasında meydana gelen farklı reaksiyon mekanizmalarıyla metallerin tekrar disperse olmasının bir sonucu olarak düşünülmektedir (Bartholomew ve Farrauto 2011).

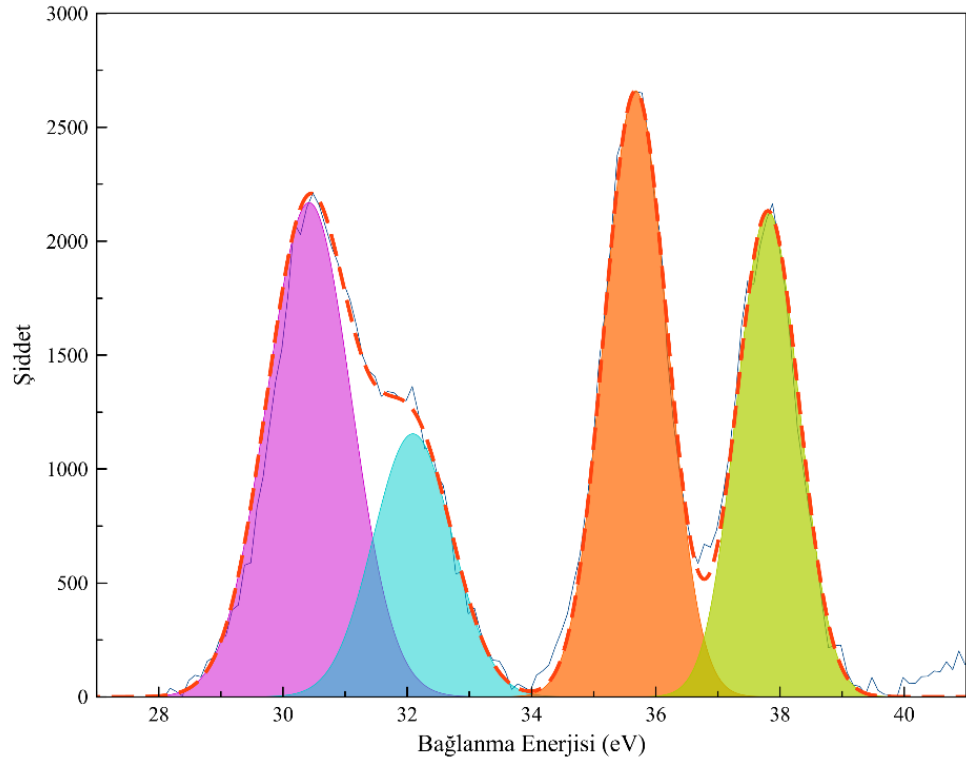
4.1.6 X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS)

Destek malzemesi olan WO_x-ZrO₂’nin deney öncesi ve deney sonrası Zr ve W atomlarına ait bölgelerin XPS spektrumları aşağıdaki şekillerde verilmiştir.



Şekil 4.12 WO_x-ZrO₂ parçacıklarının Zr3d taramasını gösteren XPS spektrumları

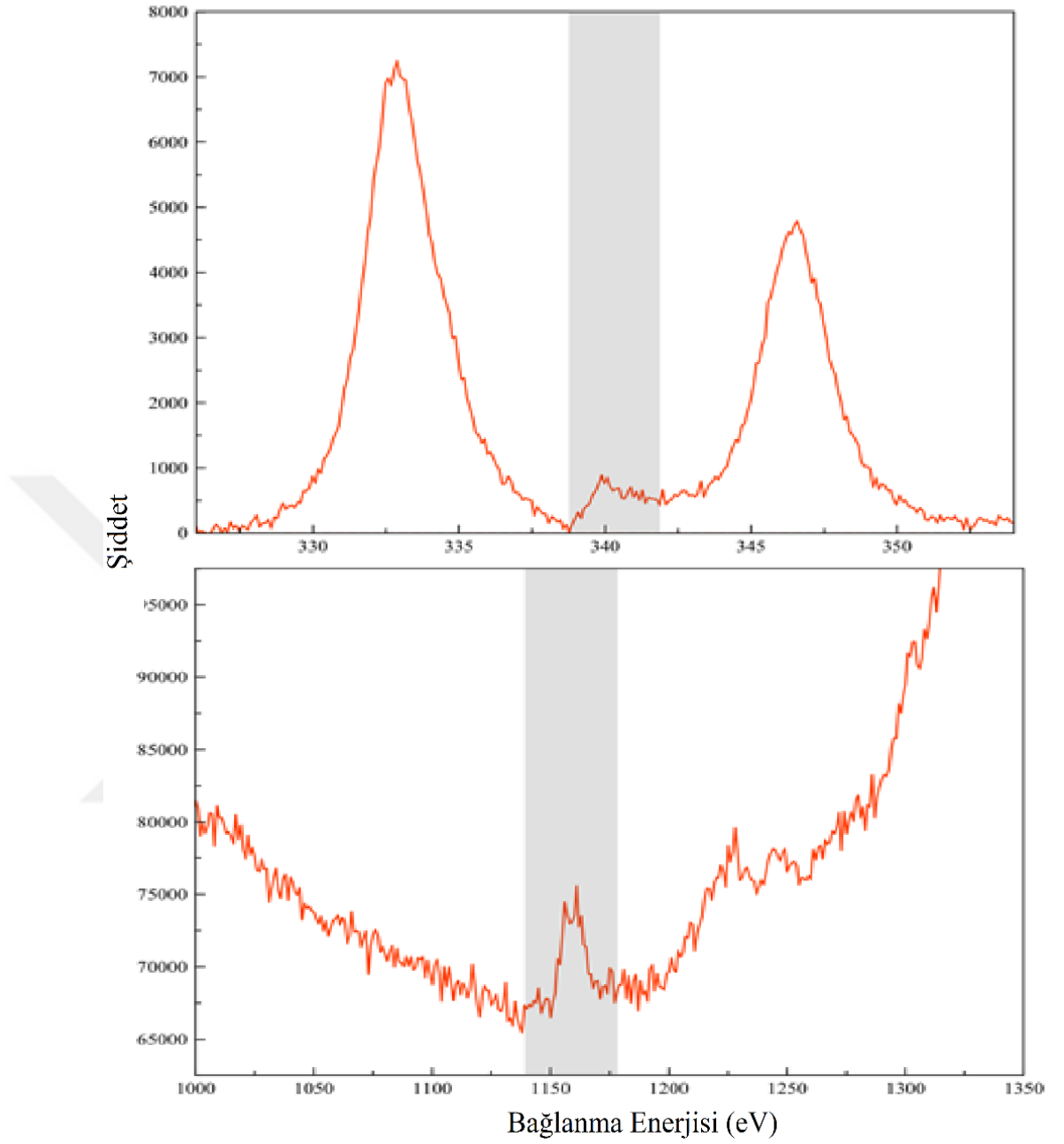
WO_x-ZrO₂ destek malzemesinde bulunan zirkonyum atomlarının 3d_{5/2} ve 3d_{3/2} spektrumları Şekil 4.12’te görülmektedir. Spektrumlar incelendiğinde; 182.2 ve 184.7 eV değerlerinde iki pik gözlenmiştir. (Reddy vd.1998, Barreca vd. 2000, Ram ve Mondal 2004).



Şekil 4.13 WO_x-ZrO₂ parçacıklarının W4f ve W5p taramalarını gösteren XPS spektrumları

Tungsten için W4f ve W5p spektrumları ise Şekil 4.13’ de verilmiştir. W4f_{7/2} spektrumunda 32,11 ve 35,68 eV değerlerine karşılık gelen W^{+x} ve W⁺⁶ hallerini belirtmektedir. W5p_{3/2} spektrumunda ise 37,8 eV değeri W^{+x} halinin varlığına işaret etmektedir (Xie vd. 2012). Pik ayrımı yapılmasının ardından gerçekleştirilen yarı kantitatif analiz sonuçlarına göre tungstenin WO_x-ZrO₂ yapısında çoğunlukla W⁺⁶ formunda bulunduğu belirlenmiştir (Xie vd. 2012). Buna karşın 30,5 eV civarında gelen pikin zirkonyuma ait olduğu belirlenmiştir (Occhiuzzi vd. 2004).

5Pd-WO_x-ZrO₂ katalizörünün XPS spektrumları Şekil 4.14’ te verilmiştir. 3d_{5/2} spektrumunda 335,2 eV’da paladyumun metal formunu gösteren pik ile aynı eV aralığında 3p_{3/2} spektrumuna ait zirkonyumun 332,5 eV değerindeki pike karşılık gelmesi sonucu, paladyuma ait ana pik maskelenmiştir (Park vd. 2014). Aynı zamanda 3d_{3/2} spektrumundaki metalik paladyuma ait 340,5 eV’da gelen pikinin yanı sıra ve 1159,6 eV değerlerinde gelen pikler yapıdaki paladyum metalinin varlığı desteklenmiştir (Militello ve Simko 1998, Sanger vd. 2016).

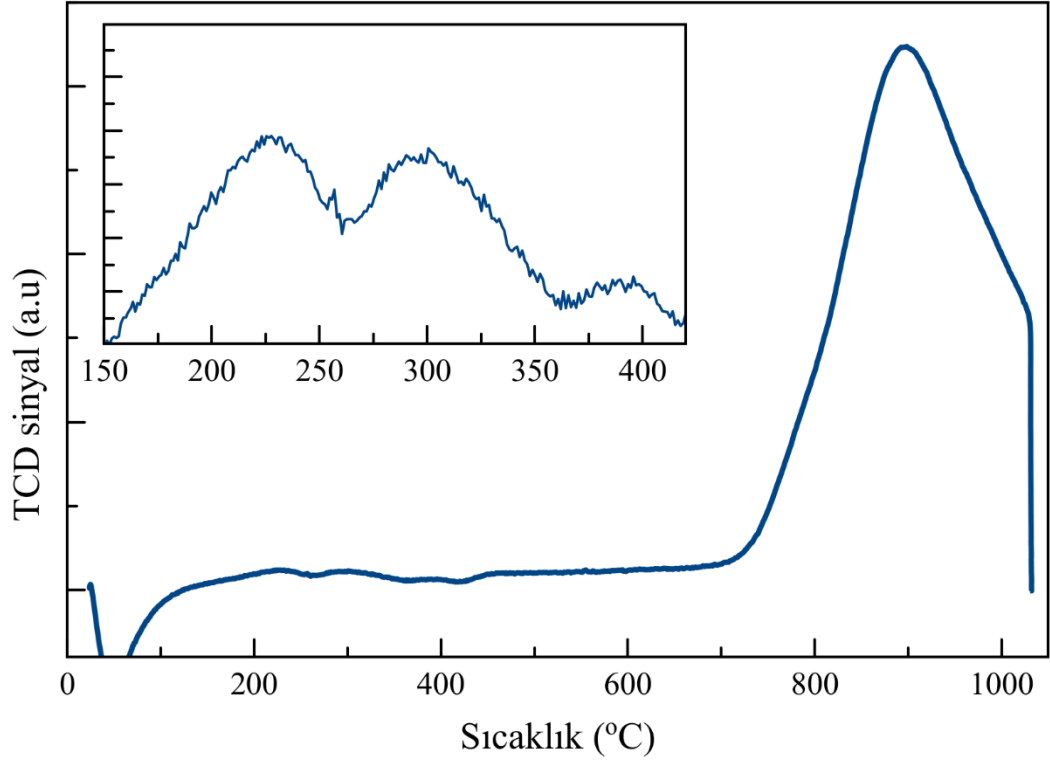


Şekil 4.14 5Pd-WO_x-ZrO₂ katalizörünün Pd3d taramasını gösteren XPS spektrumları

4.1.7 Sıcaklık kontrollü indirgeme (TPR) analizleri

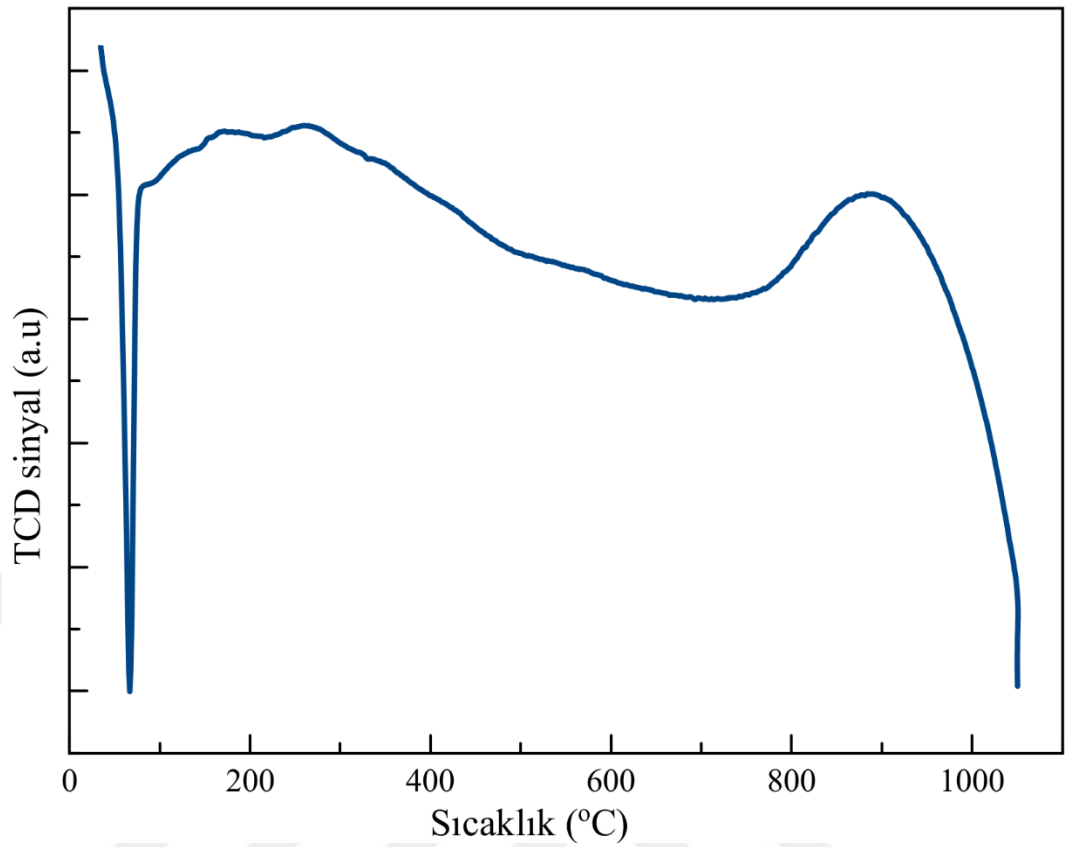
Şekil 4.15'te verilen WO_x-ZrO₂ destek malzemesinin indirgenme profili incelendiğinde kademeli bir indirgenme basamak sürecine sahip olduğu görülmektedir. Bu basamakların WO₃ → WO_{2.9} → WO₂ → W olarak bilinmektedir (Li vd. 2017). Elde edilen grafikten 95-420 °C sıcaklık aralığındaki üç pik WO₃ →

$\text{WO}_{2.9} \rightarrow \text{WO}_2$ indirgenme basamaklarına kaşılık gelirken, 750-850 °C arasında gelen pikin $\text{WO}_2 \rightarrow \text{W}$ indirgenme basamağına karşılık geldiğı bilinmektedir. 900 °C’de gelen geniş pikin ise ZrO_2 ile güçlü etkileşime girmiş olan WO_x türlerine ait olduğı öngörülmektedir (Zhu vd. 2014).



Şekil 4.15 $\text{WO}_x\text{-ZrO}_2$ parçacıklarının TPR analizi sonucu

Şekil 4.16’da verilen 5Pd- $\text{WO}_x\text{-ZrO}_2$ katalizörünün TPR analizi sonucu incelendiğinde 70 °C civarında negatif pik gözlemlenmektedir. Bu pikin nedeni β -Pd hidrit formundaki parçacıkların bozunma reaksiyonudur ve bu reaksiyon, paladyumun oda sıcaklığında iken hidrojen absorpsiyonu yapmasının bir sonucudur (Lieske ve Voelter 1985, Hong vd. 2014). Hidrit fazının oluşumu, görece daha büyük parçacık boyutuna sahip paladyum metali varlığından kaynaklandığını belirtilmektedir (Lixia vd 2009). $\text{WO}_x\text{-ZrO}_2$ için 700 °C civarında indirgenme başlamaktadır. Bu verilerden yola çıkılarak paladyum katkılı katalizörler için aktivasyon sıcaklığı 300 °C’ olarak belirlenmiştir (Marin-Flores vd. 2014).

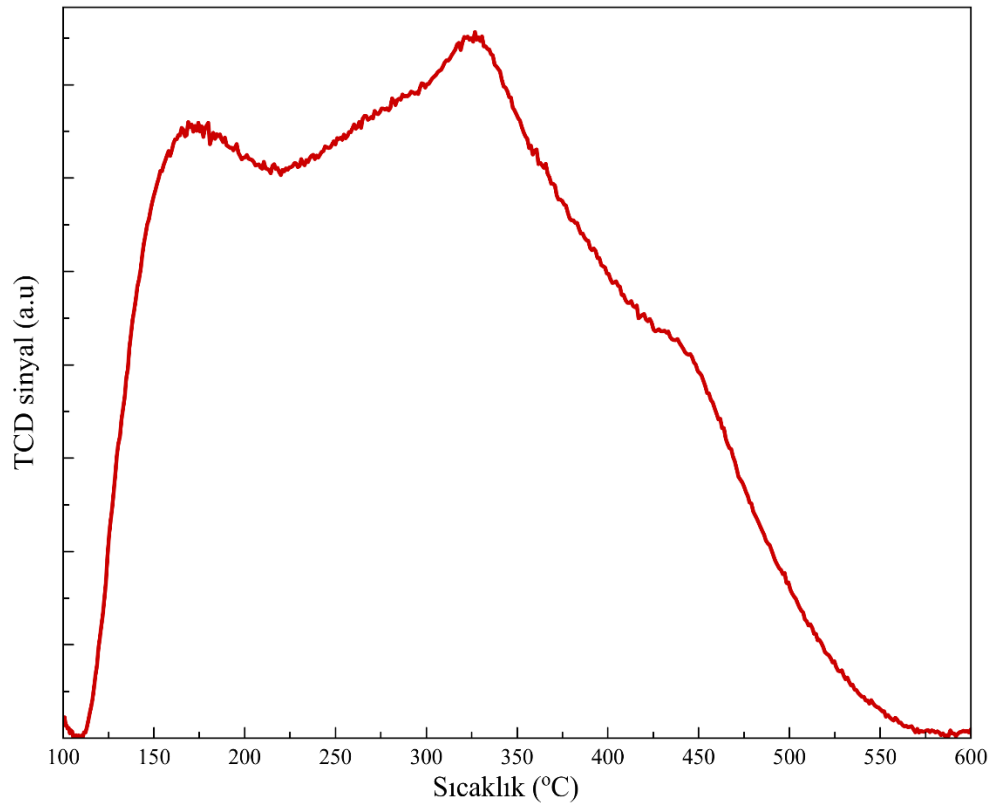


Şekil 4.16 5Pd-WO_x-ZrO₂'nin TPR analiz sonucu

4.1.8 Sıcaklık programlı desorpsiyon (TPD) analizleri

HDO işlemlerinde katalizörün etkinliğini belirleyen önemli unsurlardan biri katalizörün asiditesidir. Katalizörün asitliğinin hem olumlu hem de kok oluşumuna sebep olması gibi olumsuz yönleri de bulunmaktadır (Ertl vd. 1997).

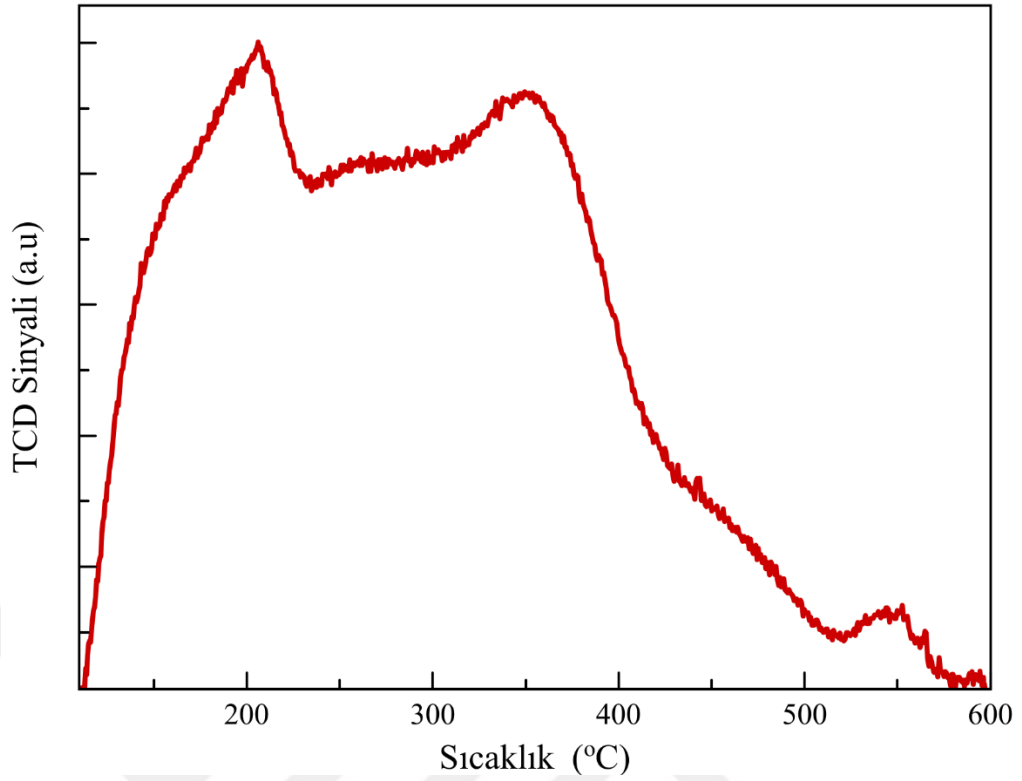
Sentezlenen katalizörlerin asitlik özelliklerinin incelenmesi adına, sıcaklık kontrollü amonyak desorpsiyonu (NH₃-TPD) işlemi gerçekleştirilmiştir. Katalizörlerin asit bölgeleri, amonyak moleküllerinin desorplandığı sıcaklık aralıklarına göre sınıflandırılabilir. Bu sınıflandırma aralığında 100-200 °C zayıf, 200-350 °C aralığında orta ve 400 °C üzerinde kuvvetli asit bölgeleri olarak tanımlanmıştır (Ma vd. 2016, Xi vd. 2021). Şekil 4.17' de destek malzemesinin NH₃-TPD profili görülmektedir.



Şekil 4.17 WO_x-ZrO₂ destek malzemesinin NH₃-TPD profili

Şekil 4.17 WO_x-ZrO₂ destek malzemesinin NH₃-TPD profili incelendiğinde zayıf, orta ve kuvvetli asit bölgelerine sahip, tepe noktası 326 °C’ de gelen geniş bir pik gözlemlenmiştir. WO_x-ZrO₂ destek malzemesinin yüzey asitliği deney öncesinde 0,98 mmol NH₃/g olarak belirlenirken, deney sonrasında yapılan TPD analizi sonucunda destek malzemesinin yüzey asitliği 0,450 mmol NH₃/g olarak belirlenmiştir.

5Pd-WO_x-ZrO₂ parçacıklarının Şekil 4.18’de verilen NH₃-TPD profili incelendiğinde 206 ile 545 °C aralığında orta ve kuvvetli asit bölgelerine sahip geniş bir pik gözlemlenmektedir. Detaylı inceleme sonucunda ise Pd katkılı WO_x-ZrO₂ parçacıklarının çoğunlukla orta kuvvetli asit bölgesi görülmektedir.



Şekil 4.18 5Pd-WO_x-ZrO₂ katalizörünün NH₃-TPD profili

Çizelge 4.7 'de destek malzemesine eklenen farklı oranlardaki paladyum metalinin yüzey asitliğini azalttığı görülmektedir. Metal oranlarındaki değişiminin ise deney öncesinde yüzey asitliği üzerine anlamlı bir etkisi olmadığı söylenebilir. Deney sonrası elde edilen yüzey asitlik sonuçları incelendiğinde ise 3Pd-WO_x-ZrO₂ dışındaki katalizörlerin yüzey asitliklerinin azaldığı gözlemlenmektedir.

Çizelge 4.7 Farklı oranlarda sentezlenen paladyum katkılı WO_x-ZrO₂ parçacıklarının HDO deneyleri öncesi ve sonrası yüzey asitlik sonuçları

Katalizör	Yüzey Asitliği (mmol NH ₃ /g)	
	Deney Öncesi	Deney Sonrası
0,5Pd-WO _x -ZrO ₂	0,5060	0,4954
1Pd-WO _x -ZrO ₂	0,5283	0,5264
3Pd-WO _x -ZrO ₂	0,4967	0,5575
5Pd-WO _x -ZrO ₂	0,7323	0,0720

4.1.9 Mikro gaz analizleri (μ GC)

Çizelge 4.8 WO_x-ZrO₂ destek malzemesinin kullanılan model bileşikler ile gaz analiz sonuçları

Model Bileşik	H ₂ (%mol)	CO ₂ (%mol)	Etan (%mol)	Propan (%mol)
Gayakol	99,9930	0,0070	0	0
Furfural	99,8949	0,1051	0	0
Propiyonik Asit	99,9464	0,0508	0,0015	0,013

WO_x-ZrO₂ destek malzemesinin HDO prosesi sonrası gaz analiz sonuçları Çizelge 4.8’de verilmiştir. Kullanılan model bileşiklerin hepsinde, son ürün olarak hidrojen oluşmaktadır. Elde edilen dönüşüm oranlarının çok düşük olması, gaz fazında herhangi bir değerli gazın anlamlı oranlarda bulunmaması destek malzemesinin model bileşikler üzerinde anlamlı bir katalitik etkisi olmadığı şeklinde değerlendirilebilir.

Çizelge 4.9 5Pd-WO_x-ZrO₂ malzemesinin kullanılan model bileşikler ile gaz analiz sonuçları

Model Bileşik	H ₂ (mmol)	CO ₂ (mmol)	Etan (mmol)	Propan (mmol)
Gayakol	139,17	0,02	0,00	0,01
Furfural	139,11	0,08	0,002	0,004
Propiyonik Asit	170,79	0,12	1,08	0,004

Çizelge 4.9’da 5Pd-WO_x-ZrO₂ malzemesinin HDO deneyleri sonrası gaz analiz sonuçları verilmiştir. Sonuçların destek malzemesi ile kıyaslandığında farklı olduğu görülmektedir. Elde edilen H₂ miktarının destek malzemesi kullanılarak elde edilen H₂ miktarından daha az olduğu görülmektedir. Bu durum 5Pd-WO_x-ZrO₂ katalizörünün hidrojen tüketimini artırdığı ve ortamdaki hidrojeni destek yapısına göre daha fazla tüketmesinin bir sonucu olarak dönüşüm ve seçicilik değerlerini de yükseltmesine yol

açtığı şeklinde yorumlanabilir. Ayrıca propiyonik asit kullanılan deneyler sonrasında elde edilen gaz fazındaki etan beklenen nihai ürünlerden biridir.

4.1.10 Kok oluşum analizleri

WO_x-ZrO₂ destek malzemesinin yapısında bulunan tungstenin, Bronsted asit bölgelerinin HDO etkinliğini artırdığı bilinmektedir (Wang vd. 2010, Wang vd. 2011, Chen vd. 2014). Buna ek olarak, Bronsted asit bölgelerinin Lewis asit bölgelerine göre daha fazla bulunmasının kok oluşumunu baskılayarak, katalizörlerin geri kazanımı ve tekrar aktivasyonu aşamasında da önemli rol oynayacağı düşünülmektedir (Kim vd. 2017). Destek malzemesi her ne kadar kuvvetli asit olsa da yapıya paladyum metali eklenmesiyle yüzey asiditesinde azalma görülmektedir. Ayrıca destek malzemesi üzerine metal katkılanması ile kuvvetli asit bölgelerinin azalması kok oluşumunu baskılayan bir durum olduğu bilinmektedir. Bu sayede kok oluşum miktarı azaltılarak katalizörün tekrar kullanılabilirliği artırılabilirliği düşünülmektedir (Kim vd. 2017).

Çizelge 4.10 Katalizörlerin model bileşikler ile kok oluşum sonuçları

Katalizör	Gayakol	Furfural	Propiyonik Asit
WO _x -ZrO ₂	0,027±0,049	0,084±0,070	0,012±0,013
5Pd-WO _x -ZrO ₂	0,66 ± 0,048	0,45 ± 0,034	0,37±0,002

Sentezlenen katalizörlerin kullanılan model bileşiklerle kok oluşum sonuçları Çizelge 4.10’da verilmiştir. WO_x-ZrO₂ destek malzemesinin neredeyse tamamı Bronsted asit bölgelerine sahip olduğundan kok oluşum oranları düşük çıkmıştır. Yapı üzerine katkılanan paladyum metali ve destek malzemesinin Bronsted asit bölgelerine sahip olması kok oluşumunu baskılamış ve bu sayede katalizörün tekrar kullanılabilirliği artırılmıştır.

4.1.11 Kullanılan model bileşikler için HDO sonuçları

Gayakol

WO_x-ZrO₂ katalizörü varlığında gayakol model bileşiği kullanılarak yapılan HDO deneyleri sonrası %11 dönüşüm gözlemlenmiş ama seçicilik gözlenmemiştir. Yapı üzerine katkılanan farklı oranlarda paladyum metali hem dönüşüm hem de seçicilik sonuçlarında artışa yol açmıştır. Katkılanan paladyum miktarı arttıkça dönüşüm ve seçicilik oranları artmış ve 5Pd-WO_x-ZrO₂ katalizörü için %70 dönüşüm ve %67 seçicilik sonuçları elde edilmiştir (Çizelge 4.11).

Çizelge 4.11 5Pd-WO_x-ZrO₂ katalizörünün gayakol model bileşiği ile HDO deney sonuçları

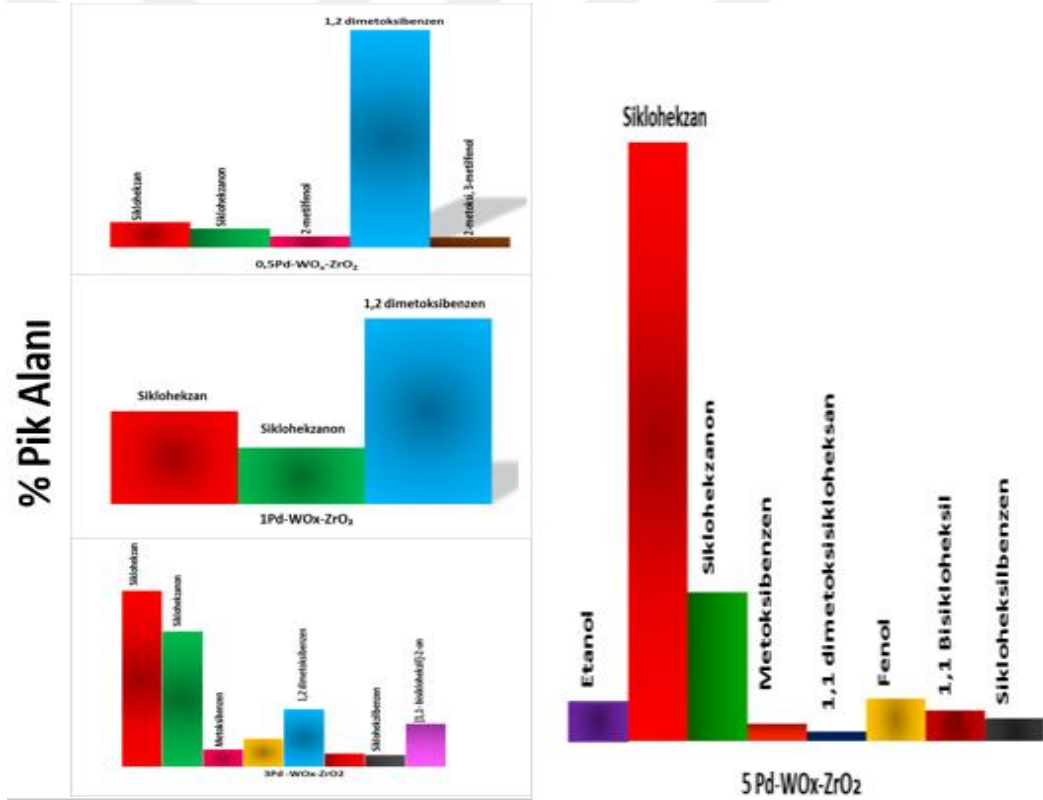
Model Bileşik	Dönüşüm (%)	Seçicilik (%)	Tekrar Kullanılabilirlik (%)
Gayakol	70	67	85,7
	68	74	
	60	69	

Sikloheksanon, asit destekli soy metal kullanılan katalizörlerde fenol veya sikloheksanolden direkt elde edilen ara ürün olarak görülmektedir (Laurenti vd. 2011, Lee vd. 2012).

Sikloheksan, model bileşik olarak gayakolün kullanıldığı reaksiyonlarda beklenen son nihai üründür (Lee vd. 2012, Lu vd. 2017). Sikloheksan, C-O bağının hidrojenolizi, C=C ve C=O bağlarının hidrojenasyonu ve ardından dehidrasyon reaksiyonları ile elde edilir (López vd. 2020). Tez çalışması kapsamında kullanılan farklı oranlarda Pd katkılı WO_x-ZrO₂ katalizörleri, asidik destekli soy metal katalizör olduğundan gayakolün sikloheksana dönüşümü bütün katalizörlerde gözlemlenmiştir. Katkılanan paladyum metali ile orantılı olarak sikloheksan dönüşümü artmıştır.

Fenol genellikle gayakolün demetoksilasyon reaksiyonu sonucu elde edilen üründür (Shafaghat vd. 2015). Fenolün iki yolla elde edilmesi muhtemeldir. Birincisi aromatik halkadan metoksi grubunun doğrudan uzaklaştırılmasıyla. İkincisi ise katekol (1,2-dihidroksibenzen) yapısından bir su molekülünün çıkarılmasıyla elde edilir (Sun vd. 2013, Gao vd. 2014).

1,2-dimetoksibenzen, gayakolün HDO reaksiyonları sonucu elde edilen bir üründür (Gutierrez vd. 2009, Li vd. 2020). Gayakolün asit katalizli transalkilleme reaksiyonu ile oluşur. Transalkilleme reaksiyonları ise, aromatik halka üzerine bir metil grubu transferinin gerçekleştiği uygulamalardır (Nimmanwudipong vd. 2011, Xu vd. 2016).



Şekil 4.19 Farklı oranlarda katkılanan paladyum metalinin gayakol model bileşiği ile HDO deneyleri sonrasında elde edilen bileşikler

Propiyonik Asit

WO_x-ZrO₂ katalizörünün propiyonik asitin model bileşiği kullanılarak yapılan HDO deneyleri sonrası %11 dönüşüm ve %22 seçicilik oranları görülmektedir. Bu verilerden destek malzmesinin dönüşüm ve seçicilik için anlamlı bir etkisinin olmadığı söylenebilir. Yapı üzerine katkılanan %5 oranında paladyum metali hem dönüşüm hem de seçicilik sonuçlarında artışa yol açmıştır. Çizelge 4.12’de görülen 5P-WO_x-ZrO₂ katalizörü için %62 dönüşüm ve %82 seçicilik sonuçları elde edilmiştir.

Çizelge 4.12 5Pd-WO_x-ZrO₂ katalizörünün propiyonik asit model bileşiği ile HDO deney sonuçları

Model Bileşik	Dönüşüm (%)	Seçicilik (%)	Tekrar Kullanılabilirlik (%)
Propiyonik Asit	67	86	94
	62	82	
	63	82	

Propiyonik asitin HDO deneyleri sonucunda elde edilen ürünler gaz fazında elde edildiğinden sonuçlar Çizelge 4.13’ de verilmiştir. Gaz bileşiminin neredeyse tamamı hidrojenden oluşmakla birlikte yanında eser miktarda karbondioksit, etan ve propan gazlarına dönüşümü gözlemlenmiştir.

Çizelge 4.13 5Pd-WO_x-ZrO₂ katalizörünün propiyonik asit model bileşiği ile gaz analiz sonuçları

Model Bileşik	H ₂ (mmol)	CO ₂ (mmol)	Etan (mmol)	Propan (mmol)
Propiyonik Asit	170,79	0,12	1,08	0,004

Hidroişlem süresince, karboksilik asitlerin iki yolla ana ürünlere dönüşümü gözlemlenir. Bunlardan biri, karbonilasyon/karboksilasyon reaksiyonlarıyla CO/CO₂ gibi gazlara yanında alkanlara dönüşmesi, diğeri ise hidrodeoksijenasyon ya da hidrojenasyon reaksiyonlarıyla aldehitler, alkoller, alkenler ve alkanlara dönüşmektedir (Otyuskaya, vd. 2018). Propan, HDO reaksiyonunda propiyonik asit → propanol → propen → propan dönüşüm zinciri sonunda elde edildiği bilinmektedir (Sankaranarayanan vd. 2018)

Etan, propiyonik asitin dekarboksilasyon reaksiyonu sonucu oluşan bir ürünlerden biridir. Dekarboksilasyon reaksiyonu sonrasında CO₂ ve C_{n-1} sayılı alkan oluşumu gözlemlenmektedir (Alotaibi vd. 2012).

Furfural

Furfuralın HDO reaksiyonu farklı yollar üzerinden yürüyebildiği için deney sonuçları 2-metilfuran seçiciliğine göre alınmıştır. WO_x-ZrO₂ katalizörünün furfural kullanılarak yapılan HDO deneylerinde %16'lık dönüşüm elde edilmiştir. Yapı üzerine paladyum katkılanması dönüşüm ve seçicilik oranlarında artış gözlemlenmesine olanak sağlamıştır. 5Pd-WO_x-ZrO₂ katalizörü varlığında %70 dönüşüm ve %59 seçicilik oranlarına ulaşılmıştır (Çizelge 4.14).

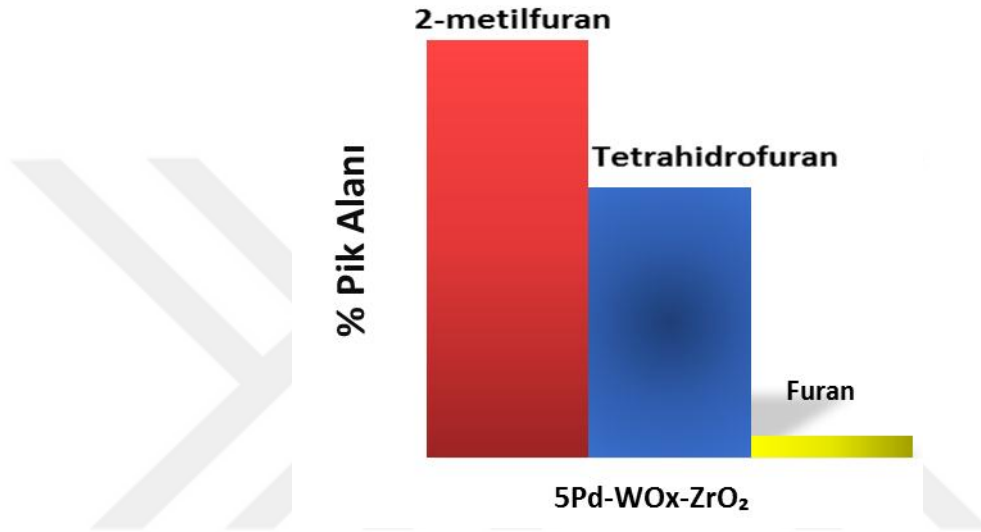
Çizelge 4.14 5Pd-WO_x-ZrO₂ katalizörünün furfural model bileşiği ile HDO deney sonuçları

Model Bileşik	Dönüşüm (%)	Seçicilik (%)	Tekrar Kullanılabilirlik (%)
Furfural	73	59	96
	72	59	
	70	59	

Paladyum destekli katalizörler, furfuralın aromatik halkasına güçlü bir şekilde bağlanır ve dekarbonilasyon reaksiyonu ile furan elde edilir (Srivastava ve Guha

1985, Pang vd. 2014). Furanın hidrojenasyonu ile tetrahidrofurana dönüşümü gözlemlenmektedir (Pino vd. 2017)

Furfuralın hidrojenasyon reaksiyonu ile furfuril alkol, furfuril alkokün hidredeoksijenasyon reaksiyonu ile 2- metilfuran elde edilir (Pang vd. 2014, Bhogeswararao ve Srinivas2015,).



Şekil 4.20 5Pd-WO_x-ZrO₂ katalizörünün furfural model bileşiği ile HDO deneyleri sonrasında elde edilen bileşikler

5. SONUÇ

WO_x-ZrO₂ destek malzemesi sentezlenmiş olup, gayakol, furfural ve propiyonik asit model bileşikleri kullanılarak bir seri HDO deneyleri gerçekleştirilmiştir. WO_x-ZrO₂ katalizörünün gayakol, furfural ve propiyonik asit ile gerçekleştirilen HDO reaksiyonları sonuçları dönüşüm oranları sırasıyla %11, %16, ve %11 olarak hesaplanmıştır. Propiyonik asit için %22 seçicilik, gayakol ve furfuralın seçiciliği ise 0 olarak hesaplanmıştır. Dönüşüm ve seçicilik düşük olmasının nedeni olarak, destek malzemesinin asidik yapıda olması düşünülmektedir. Destek malzemesi üzerine paladyum katkılanmasıyla birlikte HDO deneyleri sonrası dönüşüm ve seçicilik oranlarında artış gözlemlenmiştir.

Paladyum katkılı metal katalizörler; platin, rutenyum gibi soy metallerin yanında daha ucuz olması ve dekarboksilasyon ve dekarbonilasyon reaksiyonlarında aktif bir rol üstlendiğinden çalışmalarda sıklıkla kullanılmaktadır.

%0,5, %1, %3 ve %5 oranlarında sentezlenen paladyum katkılı WO_x-ZrO₂ katalizörleri ile gayakol model bileşiği kullanılarak bir dizi HDO deneyleri gerçekleştirilmiştir. %0,5 ve %1 paladyum katkılı WO_x-ZrO₂ katalizörlerde ana ürün olarak 1,2-dimetoksibenzen elde edilirken, %3 ve %5 paladyum katkılı WO_x-ZrO₂ katalizörlerde ana ürün sikloheksandır. Ayrıca %3 ve %5 paladyum katkılı WO_x-ZrO₂ katalizörlerinde diğer katalizörlerden farklı olarak fenol oluşumu gözlenmektedir.

Analiz sonuçları kullanılarak dönüşüm ve seçicilik değerleri arasındaki fonksiyonel ilişki, regresyon modellemeleri ile optimum paladyum miktarı %5 olarak hesaplanmıştır. %5 paladyum katkılı WO_x-ZrO₂ katalizörün çeşitli analiz yöntemleri kullanılarak karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır.

5Pd-WO_x-ZrO₂ katalizörünün propiyonik asit ile gerçekleştirilen HDO deneyleri sonucunda karbondioksit, etan ve propan gazları elde edilmiştir. Furfural

kullanılarak gerçekleştirilen deneyler sonrası ise furan, 2-metilfuran ve tetrahidrofuran eldesi gözlemlenmiştir.



KAYNAKLAR

- Alotaibi, M. A., Kozhevnikova, E. F., Kozhevnikov, I. V. 2012. Deoxygenation of propionic acid on heteropoly acid and bifunctional metal-loaded heteropoly acid catalysts: Reaction pathways and turnover rates. *Applied Catalysis A: General*, 447, 32-40.
- Ardiyanti, A. R., Gutierrez, A., Honkela, M. L., Krause, A. O. I., Heeres, H. J. 2011. Hydrotreatment of wood-based pyrolysis oil using zirconia-supported mono- and bimetallic (Pt, Pd, Rh) catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 407(1-2), 56-66.
- Aydıncak, K. 2012. Hidrotermal Karbonizasyon Yöntemiyle Gerçek ve Model Biyokütlelerden Karbon Nanoküre Sentezi ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, 112 s., Ankara.
- Baloch, H. A., Nizamuddin, S., Siddiqui, M. T. H., Riaz, S., Jatoi, A. S., Dumbre, D. K., Griffin, G. J. 2018. Recent advances in production and upgrading of bio-oil from biomass: A critical overview. *Journal of environmental chemical engineering*, 6(4), 5101-5118.
- Barreca, D., Battiston, G. A., Gerbasi, R., Tondello, E., Zanella, P. 2000. Zirconium dioxide thin films characterized by XPS. *Surface Science Spectra*, 7(4), 303-309.
- Barrera, A., Montoya, J. A., Viniegra, M., Navarrete, J., Espinosa, G., Vargas, A., ... & Pérez, G. 2005. Isomerization of n-hexane over mono- and bimetallic Pd-Pt catalysts supported on ZrO₂-Al₂O₃-WO_x prepared by sol-gel. *Applied Catalysis A: General*, 290(1-2), 97-109.
- Bartholomew, C. H., Farrauto, R. J. 2011. *Fundamentals of industrial catalytic processes*. John Wiley & Sons.
- Bhogeswararao, S., Srinivas, D. 2015. Catalytic conversion of furfural to industrial chemicals over supported Pt and Pd catalysts. *Journal of Catalysis*, 327, 65-77.
- Boullosa-Eiras, S., Lødeng, R., Bergem, H., Stöcker, M., Hannevold, L., Blekkan, E. A. 2014. Catalytic hydrodeoxygenation (HDO) of phenol over supported molybdenum carbide, nitride, phosphide and oxide catalysts. *Catalysis today*, 223, 44-53.
- Boyse, R. A., Ko, E. I. 1997. Crystallization behavior of tungstate on zirconia and its relationship to acidic properties. *Journal of Catalysis*, 171(1), 191-207.
- Bui, Van Ngoc, et al. 2011. Hydrodeoxygenation of guaiacol with CoMo catalysts. Part I: Promoting effect of cobalt on HDO selectivity and activity. *Applied Catalysis B: Environmental*, 101, 239-245.

- Bykova, M. V., Ermakov, D. Y., Kaichev, V. V., Bulavchenko, O. A., Saraev, A. A., Lebedev, M. Y., Yakovlev, V. A. 2012. Ni-based sol-gel catalysts as promising systems for crude bio-oil upgrading: Guaiacol hydrodeoxygenation study. *Applied Catalysis B: Environmental*, 113, 296-307.
- Campos-Franzani, M. I., Gajardo-Parra, N. F., Pazo-Carballo, C., Aravena, P., Santiago, R., Palomar, J., Canales, R. I. 2020. Extraction of guaiacol from hydrocarbons as an alternative for the upgraded bio-oil purification: experimental and computational thermodynamic study. *Fuel*, 280, 118405.
- Chang, X., Liu, A. F., Cai, B., Luo, J. Y., Pan, H., Huang, Y. B. 2016. Catalytic Transfer Hydrogenation of Furfural to 2-Methylfuran and 2-Methyltetrahydrofuran over Bimetallic Copper-Palladium Catalysts. *ChemSusChem*, 9(23), 3330-3337.
- Chen, J., Shi, H., Li, L., Li, K. 2014. Deoxygenation of methyl laurate as a model compound to hydrocarbons on transition metal phosphide catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 144, 870-884.
- Chen, J., Wang, S., Lu, L., Zhang, X., Liu, Y. 2018. Improved catalytic upgrading of simulated bio-oil via mild hydrogenation over bimetallic catalysts. *Fuel Processing Technology*, 179, 135-142.
- Cheng, S., Wei, L., Zhao, X., Julson, J. 2016. Application, deactivation, and regeneration of heterogeneous catalysts in bio-oil upgrading. *Catalysts*, 6(12), 195.
- Clough, S. A., Beers, Y., Klein, G. P., Rothman, L. S. 1973. Dipole moment of water from Stark measurements of H₂O, HDO, and D₂O. *The Journal of Chemical Physics*, 59(5), 2254-2259.
- Di, X., Li, C., Lafaye, G., Especel, C., Epron, F., Liang, C. 2017. Influence of Re-M interactions in Re-M/C bimetallic catalysts prepared by a microwave-assisted thermolytic method on aqueous-phase hydrogenation of succinic acid. *Catalysis Science & Technology*, 7(22), 5212-5223.
- dos Santos, V. C., Wilson, K., Lee, A. F., Nakagaki, S. 2015. Physicochemical properties of WO_x/ZrO₂ catalysts for palmitic acid esterification. *Applied Catalysis B: Environmental*, 162, 75-84.
- Duong, N., Tan, Q., Resasco, D. E. 2018. Controlling phenolic hydrodeoxygenation by tailoring metal-O bond strength via specific catalyst metal type and particle size selection. *Comptes Rendus Chimie*, 21(3-4), 155-163.
- Echeandia, S., Arias, P. L., Barrio, V. L., Pawelec, B., Fierro, J. L. G. 2010. Synergy effect in the HDO of phenol over Ni-W catalysts supported on active carbon: Effect of tungsten precursors. *Applied Catalysis B: Environmental*, 101(1-2), 1-12.

- Engelhardt, J., Lyu, P., Nachtigall, P., Schüth, F., García, Á. M. 2017. The influence of water on the performance of molybdenum carbide catalysts in hydrodeoxygenation reactions: a combined theoretical and experimental study. *ChemCatChem*, 9(11), 1985-1991.
- Epp, J. 2016. X-ray diffraction (XRD) techniques for materials characterization. In *Materials characterization using nondestructive evaluation (NDE) methods* (pp. 81-124). Woodhead Publishing
- Ertl, G., Knözinger, H., Weitkamp, J. (Eds.). 1997. Handbook of heterogeneous catalysis.
- Fahim, M. A., Al-Sahhaf, T. A., & Elkilani, A. 2009. *Fundamentals of petroleum refining*. Elsevier.
- Fang, H., Zheng, J., Luo, X., Du, J., Roldan, A., Leoni, S., Yuan, Y. 2017. Product tunable behavior of carbon nanotubes-supported Ni-Fe catalysts for guaiacol hydrodeoxygenation. *Applied Catalysis A: General*, 529, 20-31.
- Fernando, S., Adhikari, S., Chandrapal, C., Murali, N. 2006. Biorefineries: current status, challenges, and future direction. *Energy & Fuels*, 20(4), 1727-1737.
- Gao, D., Schweitzer, C., Hwang, H. T., Varma, A. 2014. Conversion of guaiacol on noble metal catalysts: reaction performance and deactivation studies. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53(49), 18658-18667.
- Guldhe, A., Singh, P., Ansari, F. A., Singh, B., Bux, F. 2017. Biodiesel synthesis from microalgal lipids using tungstated zirconia as a heterogeneous acid catalyst and its comparison with homogeneous acid and enzyme catalysts. *Fuel*, 187, 180-188.
- Gutierrez, A., Kaila, R. K., Honkela, M. L., Slioor, R., Krause, A. O. I. 2009. Hydrodeoxygenation of guaiacol on noble metal catalysts. *Catalysis today*, 147(3-4), 239-246.
- Hachemi, I., Kumar, N., Mäki-Arvela, P., Roine, J., Peurla, M., Hemming, J., Murzin, D. Y. 2017. Sulfur-free Ni catalyst for production of green diesel by hydrodeoxygenation. *Journal of Catalysis*, 347, 205-221.
- He, Z., Wang, X. 2012. Hydrodeoxygenation of model compounds and catalytic systems for pyrolysis bio-oils upgrading. *Catalysis for sustainable energy*, 1(1), 28-52.
- Hong, Y. K., Lee, D. W., Eom, H. J., Lee, K. Y. 2014. The catalytic activity of Pd/WO_x/γ-Al₂O₃ for hydrodeoxygenation of guaiacol. *Applied Catalysis B: Environmental*, 150, 438-445.

<https://www.iea.org> IEA. World Energy Outlook 2018. International Energy Agency.
Erişim Tarihi:13.05.2021

- Ikura, M., Stanciulescu, M., Hogan, E. 2003. Emulsification of pyrolysis derived bio-oil in diesel fuel. *Biomass and bioenergy*, 24(3), 221-232.
- Ji, Y., Bai, S., Xu, D., Qian, D., Wu, Z., Song, Y., ... Scapens, D. 2020. Pd-promoted WO₃-ZrO₂ for low temperature NO_x storage. *Applied Catalysis B: Environmental*, 264, 118499.
- Jiang, G., Hu, Y., Xu, G., Mu, X., amp; Liu, H. 2018. Controlled hydrodeoxygenation of phenolic components in pyrolysis bio-oil to arenes. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6(5), 5772-5783.
- Keller, N., Pham-Huu, C., Roy, S., Ledoux, M. J., Estournes, C., Guille, J. 1999. Influence of the preparation conditions on the synthesis of high surface area SiC for use as a heterogeneous catalyst support. *Journal of materials science*, 34(13), 3189-3202.
- Kim, I., Dwiatmoko, A. A., Choi, J. W., Suh, D. J., Jae, J., Ha, J. M., & Kim, J. K. 2017. "Upgrading of sawdust pyrolysis oil to hydrocarbon fuels using tungstate-zirconia-supported Ru catalysts with less formation of cokes", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 56, 74-81.
- Kourieh, R., Rakic, V., Bennici, S., Auroux A. 2013. Relation between surface acidity and reactivity in fructose conversion into 5-HMF using tungstated zirconia catalysts. *Catalysis Communications*, 30 5-13.
- Lange, J. P., Van Der Heide, E., van Buijtenen, J., Price, R. 2012. Furfural—a promising platform for lignocellulosic biofuels. *ChemSusChem*, 5(1), 150-166.
- Laurenti, D., Afanasiev, P., Geantet, C. 2011. Hydrodeoxygenation of guaiacol with CoMo catalysts. Part I: Promoting effect of cobalt on HDO selectivity and activity. *Applied Catalysis B: Environmental*, 101(3-4), 239-245.
- Lee, C. R., Yoon, J. S., Suh, Y. W., Choi, J. W., Ha, J. M., Suh, D. J., Park, Y. K. 2012. Catalytic roles of metals and supports on hydrodeoxygenation of lignin monomer guaiacol. *Catalysis Communications*, 17, 54-58.
- Lee, W. S., Wang, Z., Zheng, W., Vlachos, D. G., Bhan, A. 2014. Vapor phase hydrodeoxygenation of furfural to 2-methylfuran on molybdenum carbide catalysts. *Catalysis Science & Technology*, 4(8), 2340-2352
- Leng, L., Li, H., Yuan, X., Zhou, W., Huang, H. 2018. Bio-oil upgrading by emulsification/microemulsification: A review. *Energy*, 161, 214-232.
- Li, G., Luo, Z., Wang, W., Cen, J. 2020. A study of the mechanisms of guaiacol pyrolysis based on free radicals detection technology. *Catalysts*, 10(3), 295.

- Li, W., Chi, K., Liu, H., Ma, H., Qu, W., Wang, C., Tian, Z. 2017. Skeletal isomerization of n-pentane: A comparative study on catalytic properties of Pt/WO_x-ZrO₂ and Pt/ZSM-22. *Applied Catalysis A: General*, 537, 59-65.
- Li, X., Luo, X., Jin, Y., Li, J., Zhang, H., Zhang, A., Xie, J. 2018. Heterogeneous sulfur-free hydrodeoxygenation catalysts for selectively upgrading the renewable bio-oils to second generation biofuels. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82, 3762-3797.
- Lieske, H., Voelter, J. 1985. Palladium redispersion by spreading of palladium (II) oxide in oxygen treated palladium/alumina. *The Journal of Physical Chemistry*, 89(10), 1841-1842.
- Liu, C., Sun, J., Brown, H. M., Marin-Flores, O. G., Bays, J. T., Karim, A. M., Wang, Y. 2016. Aqueous phase hydrodeoxygenation of polyols over Pd/WO₃-ZrO₂: Role of Pd-WO₃ interaction and hydrodeoxygenation pathway. *Catalysis Today*, 269, 103-109.
- Lixia, W. A. N. G., Shuliang, X. U., Wenling, C. H. U., Weishen, Y. A. N. G. 2009. Effect of structure of Pd/WO₃-ZrO₂ catalyst on its activity for direct oxidation of ethylene to acetic acid. *Chinese Journal of Catalysis*, 30(9), 864-872.
- López, M., Palacio, R., Mamede, A. S., Fernández, J. J., Royer, S. 2020. Hydrodeoxygenation of guaiacol into cyclohexane over mesoporous silica supported Ni-ZrO₂ catalyst. *Microporous and Mesoporous Materials*, 309, 110452.
- Lu, M., Du, H., Wei, B., Zhu, J., Li, M., Shan, Y., Song, C. 2017. Catalytic hydrodeoxygenation of guaiacol over palladium catalyst on different titania supports. *Energy & Fuels*, 31(10), 10858-10865.
- Ma, T., Yun, Z., Xu, W., Chen, L., Li, L., Ding, J., Shao, R. 2016. Pd-H₃PW₁₂O₄₀/Zr-MCM-41: An efficient catalyst for the sustainable dehydration of glycerol to acrolein. *Chemical Engineering Journal*, 294, 343-352.
- Marin-Flores, O. G., Karim, A. M., Wang, Y. 2014. Role of tungsten in the aqueous phase hydrodeoxygenation of ethylene glycol on tungstated zirconia supported palladium. *Catalysis Today*, 237, 118-124.
- Martínez, A., Prieto, G., Arribas, M. A., Concepción, P., Sánchez-Royo, J. F. 2007. Influence of the preparative route on the properties of WO_x-ZrO₂ catalysts: a detailed structural, spectroscopic, and catalytic study. *Journal of Catalysis*, 248(2), 288-302.
- Militello, M. C., Simko, S. J. 1994. Elemental palladium by XPS. *Surface Science Spectra*, 3(4), 387-394.

- Mohan, D., Pittman Jr, C. U., Steele, P. H. 2006. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review. *Energy & fuels*, 20(3), 848-889.
- Mortensen, P. M., de Carvalho, H. W., Grunwaldt, J. D., Jensen, P. A., Jensen, A. D. 2015. Activity and stability of Mo₂C/ZrO₂ as catalyst for hydrodeoxygenation of mixtures of phenol and 1-octanol. *Journal of Catalysis*, 328, 208-215.
- Nimmanwudipong, T., Runnebaum, R. C., Block, D. E., Gates, B. C. 2011. Catalytic conversion of guaiacol catalyzed by platinum supported on alumina: reaction network including hydrodeoxygenation reactions. *Energy & fuels*, 25(8), 3417-3427.
- Occhiuzzi, M., Cordischi, D., Gazzoli, D., Valigi, M., Heydorn, P. C. 2004. WO_x/ZrO₂ catalysts: Part 4. Redox properties as investigated by redox cycles, XPS and EPR. *Applied Catalysis A: General*, 269(1-2), 169-177.
- Otyuskaya, D., Thybaut, J. W., Alexiadis, V., Alekseeva, M., Venderbosch, R., Yakovlev, V., Marin, G. B. 2018. Fast pyrolysis oil stabilization kinetics over a Ni-Cu catalyst using propionic acid as a model compound. *Applied Catalysis B: Environmental*, 233, 46-57.
- Pang, S. H., Schoenbaum, C. A., Schwartz, D. K., Medlin, J. W. 2014. Effects of thiol modifiers on the kinetics of furfural hydrogenation over Pd catalysts. *Acs Catalysis*, 4(9), 3123-3131.
- Panwar, N. L., Paul, A. S. 2021. An overview of recent development in bio-oil upgrading and separation techniques. *Environ. Eng. Res*, 26(5), 200382.
- Park, J. H., Cho, J. H., Kim, Y. J., Kim, E. S., Han, H. S., Shin, C. H. 2014. Hydrothermal stability of Pd/ZrO₂ catalysts for high temperature methane combustion. *Applied Catalysis B: Environmental*, 160, 135-143.
- Pino, N., Sitthisa, S., Tan, Q., Souza, T., López, D., Resasco, D. E. 2017. Structure, activity, and selectivity of bimetallic Pd-Fe/SiO₂ and Pd-Fe/ γ -Al₂O₃ catalysts for the conversion of furfural. *Journal of Catalysis*, 350, 30-40.
- Rahimi, N., Karimzadeh, R. 2011. Catalytic cracking of hydrocarbons over modified ZSM-5 zeolites to produce light olefins: A review. *Applied Catalysis A: General*, 398(1-2), 1-17.
- Ram, S., Mondal, A. 2004. X-ray photoelectron spectroscopic studies of Al³⁺ stabilized t-ZrO₂ of nanoparticles. *Applied surface science*, 221(1-4), 237-247.
- Reddy, B. M., Chowdhury, B., Ganesh, I., Reddy, E. P., Rojas, T. C., Fernandez, A. 1998. Characterization of V₂O₅/TiO₂-ZrO₂ catalysts by XPS and other techniques. *The Journal of Physical Chemistry B*, 102(50), 10176-10182.

- Reham, S. S., Masjuki, H. H., Kalam, M. A., Shancita, I., Fattah, I. R., Ruhul, A. M. 2015. Study on stability, fuel properties, engine combustion, performance and emission characteristics of biofuel emulsion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 52, 1566-1579.
- Ren, G., Wang, G., Mei, H., Xu, Y., Huang, L. 2019. A theoretical insight into furfural conversion catalyzed on the Ni (111) surface. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 21(42), 23685-23696.
- Rioux, R. M., Song, H., Hoefelmeyer, J. D., Yang, P., Somorjai, G. A. 2005. High-surface-area catalyst design: synthesis, characterization, and reaction studies of platinum nanoparticles in mesoporous SBA-15 silica. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(6), 2192-2202.
- Sahebdelfar, S., Ravanchi, M. T. 2017. Deoxygenation of propionic acid: Thermodynamic equilibrium analysis of upgrading a bio-oil model compound. *Renewable Energy*, 114, 1113-1122.
- Saidi, M., Samimi, F., Karimipourfard, D., Nimmanwudipong, T., Gates, B. C., Rahimpour, M. R. 2014. Upgrading of lignin-derived bio-oils by catalytic hydrodeoxygenation. *Energy & Environmental Science*, 7(1), 103-129.
- Sanger, A., Kumar, A., Kumar, A., Chandra, R. 2016. Highly sensitive and selective hydrogen gas sensor using sputtered grown Pd decorated MnO₂ nanowalls. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 234, 8-14.
- Sankaranarayanan, T. M., Kreider, M., Berenguer, A., Gutiérrez-Rubio, S., Moreno, I., Pizarro, P., ... Serrano, D. P. 2018. Cross-reactivity of guaiacol and propionic acid blends during hydrodeoxygenation over Ni-supported catalysts. *Fuel*, 214, 187-195.
- Santiesteban, J. G., Vartuli, J. C., Han, S., Bastian, R. D., Chang, C. D. 1997. Influence of the Preparative Method on the Activity of Highly Acidic WO_x/ZrO₂ and the Relative Acid Activity Compared with Zeolites. *Journal of Catalysis*, 168(2), 431-441.
- Shafaghat, H., Rezaei, P. S., Daud, W. M. A. W. 2015. Catalytic hydrogenation of phenol, cresol and guaiacol over physically mixed catalysts of Pd/C and zeolite solid acids. *RSC Advances*, 5(43), 33990-33998.
- Shetty, Manish, et al. 2015. Reactivity and stability investigation of supported molybdenum oxide catalysts for the hydrodeoxygenation (HDO) of m-cresol. *Journal of Catalysis* 331, 86-97.
- Sitthisa, S., Resasco, D. E. 2011. Hydrodeoxygenation of furfural over supported metal catalysts: a comparative study of Cu, Pd and Ni. *Catalysis letters*, 141(6), 784-791.

- Snåre, M., Kubičkova, I., Mäki-Arvela, P., Eränen, K., Murzin, D. Y. 2006. Heterogeneous catalytic deoxygenation of stearic acid for production of biodiesel. *Industrial & engineering chemistry research*, 45(16), 5708-5715.
- Song, K., Zhang, H., Zhang, Y., Tang, Y., Tang, K. 2013. Preparation and characterization of WO_x/ZrO₂ nanosized catalysts with high WO_x dispersion threshold and acidity. *Journal of catalysis*, 299, 119-128.
- Soultanidis, N., Zhou, W., Psarras, A. C., Gonzalez, A. J., Iliopoulou, E. F., Kiely, C. J., ... Wong, M. S. 2010. Relating n-pentane isomerization activity to the tungsten surface density of WO_x/ZrO₂. *Journal of the American Chemical Society*, 132(38), 13462-13471.
- Srivastava, R. D., Guha, A. K. 1985. Kinetics and mechanism of deactivation of Pd/Al₂O₃ catalyst in the gaseous phase decarbonylation of furfural. *Journal of Catalysis*, 91(2), 254-262.
- Sun, J., Karim, A. M., Zhang, H., Kovarik, L., Li, X. S., Hensley, A. J., ... & Wang, Y. 2013. Carbon-supported bimetallic Pd-Fe catalysts for vapor-phase hydrodeoxygenation of guaiacol. *Journal of Catalysis*, 306, 47-57.
- Şenol, O. İ., Viljava, T. R., Krause, A. O. I. 2005. Hydrodeoxygenation of methyl esters on sulphided NiMo/γ-Al₂O₃ and CoMo/γ-Al₂O₃ catalysts. *Catalysis Today*, 100(3-4), 331-335.
- Topal, M. ve Arslan, E.I. 2008. Biyokütle Enerjisi ve Türkiye, VII. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, 241-248.
- Ültanır, M.Ö. 1998. 21. Yüzyıla Girerken Türkiye'nin Enerji Stratejisinin Değerlendirilmesi, TÜSİAD- Türk Sanayicileri ve İş adamları Derneği, Yayın No. TÜSİAD-T/98-12/239.
- Wang, W. Y., Yang, Y. Q., Luo, H. A., Liu, W. Y. 2010. Effect of additive (Co, La) for Ni-Mo-B amorphous catalyst and its hydrodeoxygenation properties. *Catalysis Communications*, 11(9), 803-807.
- Wang, W., Yang, Y., Luo, H., Peng, H., He, B., Liu, W. 2011. "Preparation of Ni (Co)-W-B amorphous catalysts for cyclopentanone hydrodeoxygenation", *Catalysis Communications*, 12(14), 1275-1279.
- Wilhelm, Agren Per Henning. Process of catalytic cracking of petroleum hydrocarbons. U.S. Patent No. 2,423,674. 8 Jul. 1947.
- Xi, Z., Jia, W., Zhu, Z. 2021. WO₃-ZrO₂-TiO₂ Composite Oxide Supported Pt as an Efficient Catalyst for Continuous Hydrogenolysis of Glycerol. *Catalysis Letters*, 151, 124-137.

- Xie, F. Y., Gong, L., Liu, X., Tao, Y. T., Zhang, W. H., Chen, S. H., Chen, J. 2012. XPS studies on surface reduction of tungsten oxide nanowire film by Ar⁺ bombardment. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 185(3-4), 112-118.
- Xiu, S., Shahbazi, A. 2012. Bio-oil production and upgrading research: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(7), 4406-4414.
- Xu, X., Jiang, E., Du, Y., Li, B. 2016. BTX from the gas-phase hydrodeoxygenation and transmethylation of guaiacol at room pressure. *Renewable Energy*, 96, 458-468.
- Yang, C., Zhang, F., Lei, N., Yang, M., Liu, F., Miao, Z., ... Wang, A. 2018. Understanding the promotional effect of Au on Pt/WO₃ in hydrogenolysis of glycerol to 1, 3-propanediol. *Chinese Journal of Catalysis*, 39(8), 1366-1372.
- Yin, Q., Wang, S., Li, X., Guo, Z., Gu, Y. 2010, November. Review of bio-oil upgrading technologies and experimental study on emulsification of bio-oil and diesel. In *2010 International Conference on Optoelectronics and Image Processing* Vol. 2, pp. 343-347. IEEE.
- Zanuttini, M. S., Gross, M., Marchetti, G., Querini, C. 2019. Furfural hydrodeoxygenation on iron and platinum catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 587, 117217.
- Zhao, H. Y., Li, D., Bui, P., Oyama, S. T. 2011. Hydrodeoxygenation of guaiacol as model compound for pyrolysis oil on transition metal phosphide hydroprocessing catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 391(1-2), 305-310.
- Zhu, S., Gao, X., Zhu, Y., Cui, J., Zheng, H., Li, Y. 2014. SiO₂ promoted Pt/WO_x/ZrO₂ catalysts for the selective hydrogenolysis of glycerol to 1, 3-propanediol. *Applied Catalysis B: Environmental*, 158, 391-399.