T. C.
CUMHURİYET ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SÜPERKRİTİK SU ATMOSFERİNDE FORMALDEHİTİN KATALİTİK GAZLAŞTIRILMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Gökhan YAŞAR
(201492121012)

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ayten ATEŞ

SİVAS
TEMMUZ 2016

GÖKHAN YAŞAR'nın hazırladığı ve **"Süperkritik Su Atmosferinde Formaldehitin Katalitik Gazlaştırılması"** adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı :	**Prof. Dr. Ayten ATEŞ** Cumhuriyet Üniversitesi	.....
Jüri Üyeleri :	**Doç. Dr. Ünsal AÇIKEL** Cumhuriyet Üniversitesi	.....
	Doç. Dr. Özlem Esen KARTAL İnönü Üniversitesi	.....

Bu tez, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak onaylanmıştır.

Prof. Dr. Mustafa DEĞİRMENCİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

Bu tez, Cumhuriyet Üniversitesi Senatosu'nun 20.08.2014 tarihli ve 7 sayılı kararı ile kabul edilen Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Tez Yazım Kılavuzu (Yönerge)'nda belirtilen kurallara uygun olarak hazırlanmıştır.

Bu tez, Türkiye Bilimsel, Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından 213M398 numaralı proje ve Cumhuriyet Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (CÜBAP) Komisyonu tarafından M-596 Nolu proje kapsamında desteklenmiştir.

Bütün hakları saklıdır.
Kaynak göstermek koşuluyla alıntı ve gönderme yapılabilir.
© Gökhan Yaşar, 2016

Çalışma sırasında bana destek olan babam Nihat Yaşar'a annem Gülüfer Yaşar'a Babannem Döndü yaşar'a ve arkadaşım Zehra Gök'e desteğini esirgemeyen ailem ve tüm arkadaşlarıma…

ETİK

Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tez Yazım Kılavuzu (Yönerge)'nda belirtilen kurallara uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında;

- ✓ Bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- ✓ Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- ✓ Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere, bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu ve atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- ✓ Bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- ✓ Tezin herhangi bir bölümünü, Cumhuriyet Üniversitesi veya bir başka üniversitede, bir başka tez çalışması olarak sunmadığımı; beyan ederim.

18.07.2016

İmza

Gökhan Yaşar

ÖZET

SÜPERKRİTİK SU ATMOSFERİNDE FORMALDEHİTİN KATALİTİK GAZLAŞTIRILMASI

Gökhan YAŞAR

Yüksek Lisans Tezi
Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Ayten ATEŞ
2016, 55+xiv sayfa

Süperkritik su (SKS) ile katalizör eklemeksizin Friedel-Crafts alkilasyonu, hidroliz (eterler ve esterler) ve dehidrojenasyon tepkimeleri gerçekleşmektedir. Fakat alkollerin dehidratasyonu, asetik asidin dekarboksilasyonu, dibenzotiyofenin (DBT) desülfürizasyonu, biyokütlenin (odun, selüloz, lignin, glikoz gibi) gazlaştırılması gibi bazı tepkimelerde, tepkime hızını artırmak ve istenen ürünün seçimliliğini artırmak (H_2, CH_4 gibi) için katalizörlerin varlığı gereklidir. Bu nedenle SKS'da gerçekleşen tepkimelerde, tepkime hızını ve seçimliliğini artırmak için heterojen katalizörlerin kullanımı üzerine çalışmaların sayısı hızla artmaktadır. Sistematik bir inceleme yapmak için bu çalışmada literatürde yaygın olarak kullanılan $Mn_xO_x/_y$(MnO, MnO_2, Mn_2O_3, Mn_3O_4) ve CeO_2 katalizörler seçilmiştir. Nano ve mikro boyutlara ve farklı kristal formuna sahip bu oksitler sol-jel (SJ) ve alev sprey piroliz (ASP) yöntemleriyle sentezlenmiş ve bunların aktivite ve stabilitesi formaldehitin SKS gazlaştırmasında test edilmiştir. Taze ve SKS gazlaştırma (SKSG)'da test edilmiş katalizörlerin fiziksel ve morfolojik yapısındaki değişimler XRD, TEM ve N_2 ile adsorpsiyon-desorpsiyon yöntemleri ile karakterize edilmiştir.

SJ ile hazırlanmış katalizör % 90- 95 oranında Mn_2O_3 ve eser miktarda da süper latis ismi verilen Mn_5O_8 (Mn_3O_4+2MnO_2)'den oluşmaktadır. Diğer yandan, ASP yöntemi ile sentezlenmiş MnxOy malzemesi ise Hausmanit adı verilen temelde Mn_3O_4 (%95) ve eser miktarda da MnO_2 faz bileşiminden oluşmaktadır. SKS ile formaldehitin gazlaştırılması sonucunda, SJ ile hazırlanmış örnekte Mn_2O_3 fazı Mn_3O_4 ve MnO_2'e dönüşmektedir. Ayrıca kristal yapısında da çözünmeler meydana gelmektedir.

Benzer olarak, ASP yöntemi ile sentezlenmiş örnek SKS'da formaldehitin gazlaştırılması sonucunda çoğunlukla MnO olmak üzere, eser miktarda da Mn_3O_4'e dönüşmektedir. ASP yöntemi ile hazırlanmış katalizörlerde parçacık boyutu ise 5-10 nm iken SJ ile hazırlanmış katalizörlerde bu daha yüksek olup 50- 80 nm'dir. Ancak, sol- jel ile hazırlanmış katalizör SKS'da formaldehitin gazlaştırılması kullanıldığında, ASP yöntemi ile sentezlenmiş MnxOy'den daha stabildir. SJ ile sentezlenmiş MnxOy katalizörünün SKS'da formaldehitin gazlaştırılmasında varlığı CH_4 oluşumunu artırırken ASP'de ise H_2 oluşumu hızı artmaktadır.

Hem SJ hem de ASP ile sentezlenmiş CeO_2'in her ikisinde de yönteme bağlı olmaksızın tek fazlı kübik CeO_2 fazı sağlanmıştır SKS'da formaldehitin gazlaştırılması sonucunda da her iki yöntemle CeO'in yüzey alanı ve mikro gözenek hacmi azalmakta olup, TEM sonuçlarına göre de yapıda sinterleşme ve agregerasyon gerçekleşmektedir. Her iki yöntemle üretilmiş CeO_2'in SKS'da formaldehitin gazlaştırılması kullanımı homojen gazlaştırmaya göre H_2 üretimini önemli miktarda artırmaktadır.

Anahtar kelimeler: SCW; Oksit katalizörleri; Hidrojen üretimi; Stabilite; Formaldehit; Gazlaştırma; Sol- jel; Alev sprey piroliz

ABSTRACT

CATALYTIC GASIFICATION OF FORMALDEHYDE IN SUPERCRITICAL WATER ATMOSPHERE

Gökhan YAŞAR

Master of Science Thesis, Department of Chemical Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Ayten ATEŞ

2016, 69 pages

Friedel-Crafts alkylation, hydrolysis (ether and esters) and dehydrogenation reactions occur in supercritical water (SCW) in the absence of catalysts. However, in the reactions such as dehydration of alcohols, decarboxylation of acetic acid, desulfurization of dibenzothiophene (DBT), gasification of biomass (wood, cellulose, lignin, glucose etc.) the presence of catalysts increases the rate of reaction and the selectivity of desired products (H_2, CH_4 etc.). Therefore, in the reactions occurring in SCW, the number of studies on the use of heterogeneous catalyst to increase the reaction rate and selectivity has been increasing. To make a systematic investigation, in this thesis $Mn_xO_x/_y$(MnO, MnO_2, Mn_2O_3, Mn_3O_4) and CeO_2 catalysts used widely in the literature were selected. These oxides with nano and micro sizes and different crystalline forms were synthesized by sol- gel (SG) and flame spray pyrolysis (FSP) method and their activity and selectivity were tested in SCW gasification of formaldehyde. Changes in the physical and morphological structure of fresh catalysts and catalysts used in SCW gasification (SCWG) were characterized by XRD, TEM, N_2- adsorption- desorption techniques.

The catalyst prepared with SG mainly consists of Mn_2O_3 (90-95 %) and trace amount of Mn_5O_8 (Mn_3O_4+2MnO_2) that is called as super lattice. On the other hand, the catalyst prepared with FSP mainly involves Mn_3O_4 (95 %) that is called as Hausmannite and trace amount of MnO_2.

Based on XRD results, after gasification of formaldehyde in SCW (SCWG), in the catalyst prepared with SG, Mn_2O_3 converts to Mn_3O_4 and MnO_2. In addition, dissolution of crystal structure was observed. Comparably, in catalyst prepared with

FSP, MnO was formed as well as trace amount of Mn_3O_4. While particle size of catalyst –FSP is in the range of 5-10 nm, catalyst –SG is higher than that of FSP which is in the range of 50- 80 nm. However, the catalyst- SG is more stable than that of catalyst -FSP under SCWG. While the presence of catalyst- SG increases the formation of CH4, the catalyst FSP leads to an increase of hydrogen formation.

Both catalysts, SG and FSP, involves cubic CeO_2 phase composition with single crystal . After SCWG, surface area and micro pore volume of both CeO_2 decrease due to sintering and agglomeration based on TEM and N_2- adsorption – desorption results. Comparison with homogenous gasification of formaldehyde with catalytic gasification shows that both CeO_2 samples enhance H_2 production.

Key Words: SCW; Oxide catalysts; Hydrogen generation; Stability; Formaldehyde; Gasification; Sol- gel; Flame spray pyrolysis

KATKI BELİRTME VE TEŞEKKÜR

Bilgi ve deneyimlerinden sürekli yararlandığım, tezin her aşamasında yardımlarını esirgemeyen danışman hocam sayın Prof. Dr. Ayten ATEŞ'e çok teşekkür ederim.

Bu tez çalışması süresince Alev sprey piroliz (ASP) yöntemi ile katalizörlerin üretimi ve ASP yönteminin uygulanması aşamalarında desteği, bilgisi ve deneyimlerinden faydalanmak için ikinci danışman olarak görev alan Atılım Üniversitesi Kimya ve Uygulamalı Kimya Mühendisliği Bölümü'nden Doç. Dr.Nesrin MACHIN'e ve Atılım Üniversitesi Kimya ve Uygulamalı Kimya Mühendisliği Bölümü'ne çok teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimim boyunca desteğini hissettiğim bütün arkadaşlarıma ve bilgisiyle yönlendirmeleriyle destek olan araştırmalarıma ışık tutan yolu bulmama yardımcı olan bütün hocalarıma teşekkür ederim.

Bu çalışma, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından 213M398 numaralı projeyle ve Cumhuriyet Üniversitesi Bilimsel Araştırma projeleri (CÜBAP) tarafından M-596 numaralı projeyle desteklerinden dolayı TÜBİTAK ve CÜBAP'a teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET ..... **v**
ABSTRACT ..... **vii**
KATKI BELİRTME VE TEŞEKKÜR ..... **ix**
ŞEKİLLER DİZİNİ ..... **xi**
ÇİZELGELER DİZİNİ ..... **xii**
SİMGELER DİZİNİ ..... **xiii**
KISALTMALAR DİZİNİ ..... **xiv**

1. GİRİŞ **1**
1.1. Gazlaştırma 1
1.2. Mangan Oksit 11
1.3. Seryum Oksit 12
1.4. Katalizörlerin Hazırlama Yöntemleri 13
1.4.1. Alev sentezi yöntemi 13
1.4.2. Sol-jel (SJ) yöntemi 16
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI **20**
3. MATERYAL VE YÖNTEM **25**
3.1. Katalizörlerin hazırlanması 25
3.1.1. SJ yöntemi ile katalizörlerin sentezi 25
3.1.1.1. SJ ile MnxOy sentezi 25
3.1.1.2. SJ yöntemi ile CeO_2 sentezi 26
3.1.2. ASP yöntemi ile katalizörlerin sentezi 26
3.1.2.1. CeO_2'in ASP ile sentezi 28
3.1.2.2. MnxOy'in ASP ile sentezi 28
3.2. Katalizörlerin Karakterizasyonu 28
3.2.1. X Işını Kırınımı (XRD) 28
3.2.2. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM/EDS- HRTEM) 28
3.2.3. Yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımı 29
3.3 Aktivite Testleri 29
4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMALAR **30**
4.1 MnxOy 'in Test ve Karekterizasyon sonuçları 30
4.2 CeO2 'in Test ve Karakterizasyon Sonuçları 37
5. SONUÇLAR **44**

KAYNAKLAR **46**

ÖZGEÇMİŞ

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1.1. Katalizör hazırlamada geleneksel yöntemler ile alev aerosol yöntemlerinin karşılaştırılması. Şekilde Pt/Al_2O_3 katalizörü üretimi örneklenmiştir(Pratsinis,2010)..... 15

Şekil 1.2. Sol-jel tekniğinin şeması..... 18

Şekil 2.1. 673 K'de SKS'da formaldehitin tepkime yol izi..... 23

Şekil 3.1. Sol- jel ile Mn_xO_y sentez aşamaları..... 25

Şekil 3.2. Sol- jel ile CeO_2 sentez aşamaları..... 26

Şekil 3.3. Alev sprey piroliz sistemi (a) sistem şeması (b) partikül oluşum mekanizması (Pratsinis vd., 1998)..... 27

Şekil 3.4. SKS 'da formaldehitin gazlaştırılması için kesikli reaktör sistemi..... 29

Şekil 4.1. SJ ve ASP yöntemi ile üretilen taze ve SKS 'da formaldehitin gazlaştırılmasında kullanılmış Mn_xO_y'in XRD görünümleri.(◊ Mn_2O_3● MnO_2 ○Mn_3O_4)..... 31

Şekil 4.2. SJ ve ASP yöntemi ile üretilen taze ve SKS'da formaldehitin gazlaştırılmasında kullanılmış Mn_xO_y'in N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi (a) ve diferansiyel gözenek boyut dağılımı (b)..... 32

Şekil 4.3. SJ ve ASP yöntemi ile üretilen taze ve SKS'da formaldehitin gazlaştırılmasında kullanılmış Mn_xO_y'in TEM görüntüleri..... 34

Şekil 4.4. SJ ve FP yöntemi ile üretilen taze ve SKS'da formaldehitin gazlaştırılmasında kullanılmış CeO_2'ın XRD görünümleri(□ CeO_2■ Ce_2O_3) 38

Şekil 4.5. SJ ve ASP yöntemi ile üretilen taze ve SKS'da formaldehitin gazlaştırılmasında kullanılmış CeO_2 'in TEM görüntüleri..... 39

Şekil 4.6. SJ ve ASP yöntemi ile üretilen taze ve SKS'da formaldehitin gazlastirilmasinda kullanilmis CeO_2'in N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi (a) ve diferansiyel gözenek boyut dağılımı (b)..... 41

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 1.1. Metal oksitlerin hidrotermal stabiliteleri..... 10

Çizelge 4.1. SJ ve ASP ile hazırlanımış taze ve SKS'da formaldehitin gazlaştırılmasında kullanılmış Mn_xO_y'in yüzey alanı ve gözeneközellikleri..... 33

Çizelge 4.2. SJ ve ASP yöntemi ile üretilmiş Mn_xO_y'in SKS'da formaldehitin katalitik gazlaştırılması gaz ürün dağıtım yüzdeleri..... 36

Çizelge 4.3. SJ ve ASP ile hazırlanmis taze ve SKS formaldehitin gazlastırmasında kullanılmış CeO_2'in yüzey alanı ve gözenek özellikleri..... 40

Çizelge 4.4. SJ ve ASP yöntemi ile üretilmiş CeO_2 ile yapılan SKS'da formaldehitin katalitik gazlaştırılması gaz ürün dağıtım yüzdeleri..... 43

SİMGELER DİZİNİ

Kw	Tepkime Denge Sabiti
V_{Tc}	Toplam gözenek hacmi
P/P^o	0.99'da adsorplanmış hacim
S_{BET}	Çok noktalı BET yöntemi kullanılarak hesaplanmış yüzey alanı m^2g^{-1}
V_{Toplam}	P/P^o 'ın 0.99 da hesaplanmış toplam gözenek hacmi $cm^3\ g^{-1}$
V_{mikro}	Ortalama gözenek çapı $cm^3\ g^{-1}$
Dp	Gözenek çapı Å
a.Ч.	Şiddet
2Ѳ	360^0

KISALTMALAR DİZİNİ

ASP	**:**	Alev Sprey Piroliz
BET	**:**	Brunauer, Emmett ve Teller (Yüzey alanı yöntemi)
BJH	**:**	Barrett, Joyner, Halenda (Gözenek boyut dağılımı)
CÜ	**:**	Cumhuriyet Üniversitesi
DR	**:**	Dubinin–Radushkevic(mikro gözenek hacmi)
GF	**:**	Glas Mikrofiber Filtre
SEM	**:**	Taramalı Elektron Mikroskobu
SJ	**:**	Sol-Jel
SKS	**:**	Süper Kritik Su
SKSG	**:**	Süper Kritik Su Gazlaştırma
SKSO	**:**	Süper Kritik Su oksidasyonu
subSKS	**:**	Süper Kritik Su Altı
TEM	**:**	Geçirimli Elektron Mikroskobu
TÜBİTAK	**:**	Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu
XRD	**:**	X Işını Kırınımı
YSS	**:**	Yüksek Sıcaklıkta Su

1.GİRİŞ

1.1. Gazlaştırma

Süperkritik akışkanlar katalitik kimyasal tepkimelerde ortam olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Süperkritik akışkanların fiziksel ve kimyasal özellikleri sıvı ve gazın sahip oldukları özellikler arasında olup, bu durum akışkanın gaz ya da sıvı halinden çok daha uygun bir tepkime ortamı sağlamaktadır. Süperkritik akışkanların çözücü özellikleri (etkin ısı aktarımı için yüksek ısı kapasitesi, hızlı kütle aktarımı için yüksek difüzyon hızları) gaz ya da sıvı halleri arasında olması nedeniyle de tercih edilmektedirler. Ayrıca, süperkritik akışkanların özellikleri basıncın değiştirilmesiyle ayarlanabilir. Bu çözücünün kimyasal bileşimini değiştirmeksizin akışkan özeliklerinin ayarlanmasını sağlamaktadır. Diğer yandan, sıvı fazdaki bir çözücünün özellikleri kendisinin değişimi ya da derişiminin değişimiyle değiştirilebilmektedir. Reaktant (girdi) karışımı kritik noktaya ulaştığında tek bir faz gibi davranır. Bu hidrojenasyon ve oksidasyon gibi gaz-sıvı sistemlerinde fazlar arası kütle aktarım direncinin elimine edilmesine neden olur. Sıvı fazda gazların çözünürlülüğü derişimle sınırlı olduğundan, gaz beslemenin derişimi süperkritik koşullarda daha da yüksektir. Organik çözücülere göre CO_2 ve su gibi moleküller çevreye dost olduğundan, bazen süperkritik koşullar bir tepkime ortamı olarak da göz önüne alınabilirler. Ayrıca, süperkritik ortamın kullanımı, tepkime sonrasında basıncın süperkritik koşullardan ortam basıncına düşürülmesiyle ürün ayrımını da kolaylaştırır. Bu durumlarda çözücüden ürün ayrımı sıvı-sıvı ekstraksiyon ya da distilasyon gerektiren klasik sıvı-faz sistemlerden çok daha basittir.

Tehlikesiz, toksik olmayan, kolay bulunan ucuz ve çevre dostu olan suyun tepkime ortamı olarak kullanımı dikkatleri üzerine çekmektedir. Yeşil kimyanın pratik yaklaşımlarında da çözücü ve tepkime ortamı olarak suyun kullanımına yer verilmektedir. Atmosferik koşullarında suyun kullanımına ek olarak, yüksek

sıcaklıklarda suyun ve kritik sıcaklığın üzerindeki suyun kullanımı oldukça ilginçtir. Yüksek sıcaklıklarda ve süperkritik sıcaklılarda su, sıcaklık artıkça özellikleri değiştiğinden dolayı çok önemli özelliklere sahip olmaktadır. Süperkritik koşullarda su polar organik bir çözücü olarak hareket eder. Suyun dielektrik sabiti, oda sıcaklığında 80, 300 ^{o}C'de 20 ve kritik sıcaklıkta (374 ^{o}C) 5'in altındadır. Dielektrik sabitindeki bu azalmanın sebebi yüksek sıcaklıkta hidrojen bağlarındaki bozulmadır. "İndirgenmiş dielektrik sabiti küçük organik bileşikler için çözücü olarak yüksek sıcaklıkta ve süperkritik koşullarda suyu uygun bir ortam haline getirir" (Shaw vd.,1991). Küçük organik bileşiklerin artmış çözünürlüğünden dolayı yüksek sıcaklılardaki su ve süperkritik su organik tepkimeler için homojen bir faz sağlayabilmektedir. Tepkime sonrasında, sistem sıcaklığının ve basıncının azalmasıyla su ve organik faz birbirinden ayrılır. Organik faz sıvı ise, dekantasyon yoluyla ayrılır ki, bu distilasyon ve ekstraksiyon gibi ayırma proseslerinden daha ucuzdur.

Suyun iyonlaşmasıyla üretilen iyonlar ($Kw=[H^+][OH^-]$) artan sıcaklıkla artar, 300 ^{o}C'de maksimuma ulaşır ve sonra azalmaya başlar. Bu maksimum, iki yarışmalı olayın bir sonucudur. Su molekülleri endotermik olarak H^+ ve OH^-'e ayrılır ve tepkimenin denge sabiti sıcaklığın artmasıyla artar. Diğer yandan, suyun yoğunluğu azalmaya başlar. Bu yarışmalı olay üzerine sıcaklığın bu zıt etkisi, Kw'de gözlenen maksimuma neden olur. Suyun ısıtılmasıyla Kw değeri 1000 kata kadar artar ki, bu asit ve baz kataliz tepkimeler için iyi bir ortam sağlamaktadır. Yüksek sıcaklıkta suyun H^+ ve OH^- iyonlarının ayrışmasıyla oluşmuş iyonlar yardımıyla, asit ve baz katalizörlerinin ilavesi olmaksızın tepkimeler su tarafından katalizlenmektedir.

Süperkritik su (SKS) ile katalizör eklemeksizin Friedel-Crafts alkilasyonu, hidroliz (eterler ve esterler) ve dehidrojenasyon tepkimeleri gerçekleştirilmektedir. Fakat alkollerin dehidratasyonu, asetik asidin dekarboksilasyonu, dibenzotiyofenin (DBT) desülfürizasyonu, biyokütlenin (odun, selüloz, lignin, glikoz gibi) gazlaştırılması gibi bazı tepkimelerde, tepkime hızını artırmak ve istenen ürünün seçimliliğini artırmak (H_2, CH_4 gibi) için katalizörlerin varlığı gereklidir. Asit ve baz tepkimeleri için süperkritik koşullarda suyun ayrışmasıyla oluşmuş H^+ ve OH^- derişimini kontrol etmek için, H_2SO_4 gibi homojen asitlerle ve NaOH gibi homojen bazlarla pH kontrolü yapılabilmektedir. Fakat bu asitler reaktör iç duvarının korozyona uğramasına ve çevresel problemlere neden olmaktadır. Bu nedenle, hem çevre ile dost hem de tepkime sonrasında ürünlerden ayrılması kolay olan katı asit ve baz katalizörleri SKS ile birlikte kullanılabilmektedir. Diğer yandan, SKS heterojen katalitik tepkimelerin kontrolü ve iyileştirilmesi için çeşitli avantajlar sağlamaktadır. "Bunların en önemlileri şu şekilde sıralanabilir: *(i)* gaz-sıvı ve sıvı-sıvı kütle aktarım direncinin elenmesiyle faz davranışının kontrolü, (*ii)* dış (akışkan-katı) difüzyon kontrolüyle tepkimelerde artan difüzyon hızı, *(iii)* artan ısı aktarımı, *(iv)* kolay ürün ayrımı *(v)* deaktivasyona neden olan hidrokarbonların çözülmesiyle iyileşen katalizör ömrü, *(vi)* basınç ve yardımcı çözücü kullanımıyla çözücü özeliklerin iyileştirilmesi, *(vii)* hız sabitleri üzerine termodinamik basıncın etkisi, *(viii)* çözücü-reaktant (girdi) (katı) etkileşimiyle seçimliliğin kontrolü. Fakat SKS'da katalizörlerin kararlılığı ve mekaniksel yapısı korunamamakta"(Ding vd., 1996) olup, "bu değişimler genellikle katalizörlerin SKS'da katı- katı dönüşümleridir" (Adschiri vd.,1992a,1992b; Rase ,1990). Ayrıca, katı katalizörün agregerasyonu, faz dönüşümleri, katı bir çözeltinin oluşumu ve katı bileşenlerinin çözünmesi gibi yapısal değişimler de oluşmaktadır.

SKS'da bu yapısal değişimlerin derecesi katalizör bileşimine, imalata ya da hazırlama metoduna ve tepkime koşullarına bağlıdır.

Katalizör deaktivasyonu genellikle üç temel problemden kaynaklanmaktadır: Besleme akımında kimyasal bir zehirleyicinin varlığı (S, N, O vb.), katalizör yapısında yer alan metal atomlarının sayısında azalma ve katalizör desteğinin yapısal bozunmasıdır. İlk problem için kükürt örnek verilebilir. Reaksiyon ortamında kükürt, istenen tepkimeyi gerçekleştirmek için gerekli aktif merkezlerde tersinmez olarak bağlanarak, katalizörün etkinliğini azaltmaktadır.

"Katalizör deaktivasyonuna neden ikinci temel problem, kristal büyümesi ya da sinterleşmeden dolayı katalizör yüzey alanının kaybıdır". Elliott vd. suda fenolün % 10'luk çözeltisini muamele etmek için, Ni ve Ru katalizörlerini kullanarak düşük sıcaklıkta (350 ^{o}C, 21 MPa) gazlaştırma için uzun süreli katalizör stabilitesini çalıştı" (Elliott vd.,2006).

Ni metali Ru ile birlikte kullanıldığında, katalizör kristal büyümesi stabilize olmaktadır. Ru ile birlikte Ni yüklendiğinde, 400 Å'da stabil iken, saf Ni kristalleri 700-1000 Å'a büyümektedirler. Ag ve Cu ile Ni yüklemelerinde ise, stabil kristal boyutları sırayla 214 ve 104 Å olduğundan, bunlar Ru kullanımından çok daha etkilidirler. Rutenyum katalizörü baz metali olarak stabil bulunmuştur.

Katalizör deaktivasyonu için üçüncü temel problem destek bozunmasıdır. Bu aktif katalizör malzemesini direkt etkilemeksizin, katalizörün yüzey alanını ve gözenek yapısını etkilediğinden dolayı önemlidir. "Organik çözücülerde stabil olan destekler sulu ortamda stabil olmayabilirler. Özellikle γ-Al_2O_3 süperkritik koşullarda (450 ^{o}C, 40 MPa) hızla boehemite bozunur ve 1 saatte yüzey alanın 1- 2 katını kaybeder" (Yuan vd.,2005). "225 ^{o}C'de suda çözünmüş poliolün (sorbitol ve gliserol) varlığı, γ-Al_2O_3'in α-Al_2O_3'e dönüşümüne neden olmaktadır. Gliserol varlığında γ-Al_2O_3'in

dönüşüm yüzdesi %15 iken sorbitol varlığında % 2'dir. Destek degrasyonu arasındaki bu farklılık için bir açıklama, yüzeyde birikmiş karbonlu bileşikler γ-Al_2O_3'in stabilitesini artırmaktadır" (Ravenelle vd., 2012). Genellikle yüksek sıcakta su atmosferinde, monoklinik ZrO_2, rutil titanyum (anataz fazı rutil fazınadönüşür), α-Al_2O_3 ve karbon stabildir.

"SKS'da çoğu katı katalizörlerin katı-katı dönüşümü artırmaktadır. Bu nedenle, katalizörün kararlılığı ile erime noktası, faz davranışı ve hidrotermal kararlılığı gibi fizikokimyasal özellikleri arasında ilişki kurulması önemlidir. İyon değişmiş zeolitler, desteklenmiş aktif metaller ve geçiş metal oksitleri yaygın bir şekilde test edilmektedir. Desteklenmiş aktif metal katalizörleri ve zeolitler SKS'da uygun gözükmemektedir. Örneğin, oksitler (Al_2O_3, TiO_2, ZrO_2) ile desteklenmiş aktif metaller yüzeyde yüksek dağlıma sahiptir. Bu aktif metaller eğer bir engel yoksa yüksek agregerasyon potansiyeline sahiptir. Desteklenmiş platin katalizörü SKS oksidasyonunda (SKSO) kullanıldığında, platin metali oksit ya da hidroksit formuna dönüşebilmektedir. "Platin oksidin erime noktası 450 ^oC olduğundan, SKS ortamında kolaylıkla çözünmekte ve agregerasyona uğramaktadır" (Frisch,1992).

Zeolitler, alümina ve silikanın farklı yapısal düzenlemelerini içeren metastabil bileşikler olup, SKS'a maruz kaldıklarında silikanın yüksek çözünürlülüğünden dolayı yapı çökmektedir. Ayrıca, metastabil zeolitler hidrotermal koşullarda agregerasyona uğrayabilmektedirler.

Yukarıda bahsedilenlerin aksine bazı metal oksitler, yüksek erime noktasına, yüksek kararlılığa ve yüksek deaktivasyon direncine sahiptir. Bu oksitler ciddi oksidatif ve hidrotermal koşullara karşı da dayanıklı olabilmektedir. Bu nedenle bu tür oksitler katalizör olarak, filtrasyon malzemesi olarak ve yapı bileşenleri olarak endüstride kullanılmaktadır. Bu güne kadar incelenmiş stabil metal oksitlerin bir listesi Çizelge

1.1'de verilmiştir. Bu tablodaki sonuçlar temel alındığında, SKS'da metal oksitlerin erime noktası, su ve oksijen ile metal oksitlerin faz davranışı ve hidrotermal kararlılığı malzemelerin fiziksel ve kimyasal kararlılığı ile ilişkilidir.

a) Metal oksitlerin erime noktası: Sinterleşme, metal oksidin erime noktasına yaklaştığında meydana gelir. Bu nedenle bir katalizörü oluşturan aktif bileşen, taşıyıcı, promoter ya da yapı düzenleyicisinin erime noktası önemlidir. Bu nedenle, Ag, As, B, Cs, P, Pt, Re ve Se gibi metallerin erime noktaları düşük olduğundan SKS atmosferi için uygun değildir. Mo, V, Sb, Bi ve Pb orta erime noktasına sahiptir ve kullanımları proses koşullarına bağlıdır. V_2O_5 ise SKSO'da kullanılmasına rağmen reaktör çıkışında yüksek vanadyum iyon derişimine rastlanmıştır.

b) Su ve oksijen ile metal oksitlerin faz davranışı: Metal oksit-su ikili karışımının faz diyagramı stabil bir katalizörün seçimi için temel kriter olarak kullanılabilir. Metal SKS'a maruz kaldığında kendi oksit fazını korumalıdır. Metal oksit su ile tepkimeye girerse ve metal hidrat formuna dönüştüğünde katalizörün deaktivasyonu ve ürünün saflığını yitirmesi kaçınılmaz olur. Örneğin, SKS koşullarında krom oksidin kararlı formu CrOOH'dır. Kromun bu hidrat formu su ile kolaylıkla yüzeyden ayrılır ve çözünür. Krom alaşımları SKS atmosferde belirli bir süre yapısını koruyabilir, ancak artan temas süresi ile stabilitesini koruyamaz. Stabiliteyi artırmak için Y, In, Mg ve La gibi metaller yapıya eklenebilir. Fakat, genel olarak SKS oksidasyonunda krom oksit tavsiye edilmez.

c) SKS koşullarında hidrotermal stabilite: Metal oksit kristal formunu koruyabilir, ancak kristal hidrotermal koşullar altında genişleyebilir. Kristal büyümesi yüzey alanının azalmasına ve aktivitenin azalmasına neden olacağından dolayı metal oksidin seçimi önemlidir. Katalizör stabilitesi ile ilişkili fizikokimyasal özelliklere ek olarak, ağır metal iyonlarının toksikliği önemlidir. Cr, Pb ve Cu gibi iyonlar suda yaşayan mikroorganizmalara karşı toksiktir. Bu metal iyonlarının çözünürlülüğü yüksek olduğunda, dağıtarak muamele etmek gerekli olmaktadır.

"Mangan gibi geçiş metalleri, MnO-Mn_3O_4, MnO_2-Mn_2O_3, Mn_2O_3-Mn_3O_4, MnO-H_2O ve Mn_2O_3-H_2O gibi farklı oksidasyon hallerinde bulunabilirler" (Levin vd.,1964). Faz diyagramlarını temel alarak, mangan oksidin aktivitesini koruduğu koşullar belirlenmelidir. Örneğin, MnO_2 ve Mn_2O_3 arasındaki geçiş oksijenin sıcaklığına ve kısmi basıncına bağladır. MnO_2 fazı Mn_2O_3'den çok aktif ise, proses koşulları MnO_2 'i korumak için kontrol edilmelidir.

d) Katalizörlerin hazırlanmasından kaynaklanan katalizör aktivitesi ve kararlılığı: Katalizörlerin kimyasal kararlılığı kadar önemli olan fiziksel kararlılığı katalizörlerin hazırlanma yöntemine bağlıdır. Genellikle katalizörler, çöktürme, kaplama, eritilmiş alaşım, metal çöktürme ve impregnasyon yöntemleriyle sentezlenmektedir. Çoğu ticari oksidasyon katalizörlerinde, katalizör yüzey yapısını ve aktif merkezlerini modifiye etmek için soy metaller, metal oksitlerin yüzeyine kaplanmakta ve böylece aktivite ve stabilite artmaktadır. Bu proseslerde hazırlanmış katalizörlerin fiziksel

kararlılığı gaz fazı oksidasyonu için yeterlidir. Bu katalizörler, ciddi hidrotermal koşullar için uygun değildir.

SKSO katalizörleri için kullanılan geçiş metal oksitleri seramikler için de ortak bileşenler olduğunda, seramik üretimi hakkındaki bilgi katalizörlerin hazırlanmasında da kullanılabilir. Sol-jel, eş anlı çöktürme, polimerik köpük (sponge) ve yüksek sıcaklık sprey bozunma metotları gibi çoğu seramik hazırlama metotları metal oksit katalizörlerinin hazırlanmasına adapte edilebilir. Seramik endüstrisinde yüksek yoğunluk ve yüksek kararlılık temel amaç iken katalizör endüstrisinde yüksek yüzey alanı önemlidir.

Çeşitli çalışmalar katalizör ya da seramiğin yapı ve özelliklerinin imalat teknolojisine bağlı olduğunu gösterdi. Spesifik olarak, başlangıç malzemesi ve çözücüler, pH, sıcaklık, yaşlanma zamanı, kurutma metodu, presleme basıncı ve sinterleşme sıcaklığı ve zamanı gibi proses parametreleri katalizörün aktivite ve mekanik özelliklerini etkilemektedir.

BET yüzey alanı, taramalı elektron mikroskobu (SEM), X-ray difraksiyonu ve civa porozimetresi katalizörlerin karakterizasyonu için kullanılmaktadır. Bu tekniklerle, faz geçişleri, katı çözünmeleri, partikül büyüklüğü, yüzey morfolojisi, yüzey alanı, gözeneklilik ve gözenek çapındaki değişimler belirlenebilir. SKS'da katalizörlerin performansları ile yüzey ve yapısal karakteristikleri metal oksidin özellikleri ile (erime noktası, çözünürlülük, oksidasyon durumu ve hidrotermal kararlılığı) korale edilebilir.

“SKS atmosferinde katı katalizörlerin varlığında gerçekleşen organik tepkimelerde, artan tepkime hızı ve istenen ürün seçimliği, artan ısı ve kütle aktarımı ve artan katalizör ömrü ve kolay rejenerasyonu, kolaylaşan ürün ayrımı ve proses çalışmaları her geçen gün yoğunlaşmakta ve bu alandaki çalışmalar artmaktadır.” (Hidaka vd., 2009). Ancak, yukarıda belirtildiği gibi SKS’da kullanılacak katalizörlerin sayısı sınırlı olup, SKS’da heterojen katalizörleri kullanmak için bir çok fiziksel ve kimyasal olayın ya da problemin anlaşılması gerekmektedir. Bunlar şu şekilde özetlenebilir: (*i*) Heterojen katalizörler yüzeyinde adsorplanmış moleküller ile ve tepkime koordinatı boyunca enerjiyi etkileyen yüzeye bağlı geçiş hal türleri ile su moleküllerinin etkileşimi (*ii*) süperkritik koşullardaki tepkimeler ile konvansiyonel koşullardaki tepkimeler arasındaki farkların belirlenmesi, (*iii*) S’un heterojen katalizörlerin yüzey yapısına ve yüzeydeki merkezlere etkisi, (*iv*) farklı metal katalizörleri ve katalizör desteklerinin SKS’da ve SKSG’da gerçekleşen tepkimelerde davranışlarının ve mekanizmalardaki değişimlerin anlaşılması, (*v*) SKS’in heterojen katalizörler yüzeyinde fiziksel ve morfolojik değişimleri ve bu değişimlerin su yoğunluğu ve sıcaklıkla ilişkisi. Hidrotermal koşullar altında heterojen katalizörlerle çalışılabilmesi için bu sorulara cevap verilmesi gerekmektedir. Burada, katalizör stabilitesi ve dayanaklılığı anahtar parametredir.

Bu nedenle, bu çalışmada tepkimelerde yaygın olarak kullanılan aktif metal ya da taşıyıcı olarak kullanılan CeO_2 ve Mn_xO_y (MnO,Mn_2O_3, MnO_2, MnO_3) katalizörlerinin yüzeysel ve yapısal değişimleri ve kararlılıkları, aktivite ve seçimlilikleri SKS’da ve formaldehitin SKSG’da test edilmistir. Sol- jel (SJ) ve alev sprey piroliz (ASP) yöntemleri ile sentezlenmiş metal oksitlerin (CeO_2, ve MnxOy) yapılarındaki fizikokimyasal ve kimyasal değişimler SKS atmosferinde ve organik

bileşiklerin varlığında (farklı oksit formlarına ve hidroksil formalarına) XRD, TEM ve yüzey alanı ve gözenek dağılımı yöntemleri ile analiz edilmiştir.

Çizelge 1.1. Metal oksitlerin hidrotermal stabiliteleri

Bileşen	27.6MPa (^oC) de sudaki stabil formları	Hidrotermal büyüme sıcaklığı (^oC)	Belirli basınçta (MPa) çözünme sıcaklığı(^oC)	Çözünürlülük (ppm) (^oC ,MPa)
Al_2O_3	Alüminyum oksit korindon(> 400)	390-600 (asit-baz)	500-640 (>92)	1.8 (500, 103.4)
BeO	BeO			120 (500, 103.4)
CaO	$CaO+Ca(OH)_2$			
Cr_2O_3	CrOOH (<500)			90 (500, 103.4)
Fe_3O_4		500 (10 M NaOH)	550 (103.4)	
Ga_2O_3	β- Ga_2O_3 (>300)			
Gd_2O_3	GdOOH			
GeO_2	GeO_2(rutil)			8700 (500, 103.4)
HfO_2				<0.1 (450, 27.6)
In_2O_3	InOOH (<480)			
$K_2O,Ta(Nb)O_2$		650(15 M KOH)	690 (103.4)	
La_2O_3	$La(OH)_3$ (< 500)			
MgO	$Mg(OH)_2$ (> 625)			
MnO	MnO (> 375)			
MnO_2	MnO_2-Mn_2O_3			<0.1 (450, 24.1)
Nb_2O_5				28 (500, 103.4)
NiO	NiO (>300)			20 (500, 206.8)
PbO		430 (1 N LiOH)	450 (92)	
Sc_2O_3	ScOOH (<405)			

SiO_2	H_2O de %0.1	360 (1 N Na_2CO_3)	400 (N/A)	2600 (500, 103.4)
Sm	SmOOH (<600)			
Sn				3.0 (500, 103.4)
Ta_2O_5				30 (500, 103.4)
Tb (Eu,Ho,Tm,Yb)	TbOOH			
TiO_2	TiO_2(anataz)(<600)			<0.1 (450, 27.6)
UO_2				0.2 (500, 103.4)
V_2O_5				128 (450, 27.6)
Y	YOOH (<625)			
ZnO		353 (5.45 M KOH)	467 (>100)	
ZrO_2				<0.1 (450, 27.6)

NIST(1964-1990)

1.2. Mangan Oksit

Mangan mineralleri uygarlıklar tarafından binlerce yıldan beri renklendirici, cam berraklaştırıcı, katalizör ya da pil malzemesi olarak kullanılmaktadır. Mangan oksitler, mangan oksitlerin ve hidroksitlerin geniş bir aralığına sahiptir. Bunlara örnek olarak, mangan (II) oksit (MnO), mangan (II, III) oksit (Mn_3O_4), mangan (III) oksit, mangan dioksit veya mangan(IV) oksit (MnO_2), mangan (VI) oksit (MnO_3), ve mangan (VII) oksit (Mn_2O_7) verilebilir. Mangan mineralleri genellikle doğada birnesit, hosmanit manganez- tetraoksit minerali, manganit, mangan oksit, psilomelan ve piroluzit mineralleri olarak bulunmaktadır.

MnO_2 malzemesi ucuz ve çevreye dost bir malzemedir. MnO_2'in hazırlanması üzerine birçok çalışma yer almaktadır. Ancak, literatürde mangan oksitlerin SJ ve ASP yöntemi ile sentezine yönelik çok fazla çalışma bulunmamaktadır. SJ prosesi metal alkoksit ve metal halojenürler gibi inorganik başlatıcıların polimerizasyonu ile metal oksit katalizörlerinin sentezi için ıslak kimyasal reaksiyonlardan biridir. Metal

alkoksit ve metal klorür gibi inorganik ön başlatıcılar kolloid ya da jel oluşturmak için hidroliz ve kondenzasyon tepkimelerine maruz kalırlar. "Yüksek saflık ve küçük parçacıklar için metal ön başlatıcılar metal halojenürler çok daha iyidirler" (Wiśniewska, 2012) . Kurutma ve kalsinasyonun orantılı seçimi ile yüksek yüzey alanı ve çok küçük oksit partikülleri elde edilmektedir.

1.3.Seryum Oksit

"Seryum (IV) oksit, seryum oksit, seria, serik oksit ya da seryum dioksit olarak bilinmekte olup nadir toprak metal seryum oksittir. Formülü CeO_2 olup kimyasal açık sarı-beyaz bir tozdur. CeO_2 önemli bir kimyasal ürün ve cevherlerden elementin saflaştırılmasında bir ara üründür. Bu malzemelerin belirgin özeliği stokiometrik olmayan okside tersinir dönüşümüdür" (Reinhardt ve Winkler, 2000).

"Seryum oksit doğal olarak bastnaesit ve monazit cevherlerinde diğer nadir toprak metallerinin bir karışımı şeklinde bulunur. Sulu baza metal iyonlarının ekstraksiyonundan sonra, Ce, pH'ın ayarlamasını takip eden oksidantın ilavesiyle karışımdan ayrılır. Bu adım CeO_2'in düşük çözünürlülüğünü ifade eder ve diğer nadir toprak elementleri oksidasyona direnir" (Reinhardt ve Winkler, 2000). "Seryum (IV) oksit seryum okzalat ve seryum hidroksidin kalsinasyonu ile oluşur ve seryum aynı zamanda seryum (III) oksit şeklinde bulunur ve oksit ortamında stabil olmayıp seryum (IV) okside dönüşür (Thermodynamic data). CeO_2, eşsiz redoks ve asit baz özellikleri ile teknolojik olarak önemli bir metal oksittir" (Sato vd.,2013) ve "CeO_2 ve bileşikleri katalizör, gaz sensörü, yakıt hücresi ve birçok alanda kullanılmaktadır" (Wu vd.,2016) Hetrojen katalizör olarak CeO_2 aromatik bileşiklerin alkilasyonu (Kobune vd., 2008), karboksilik asitlerin indirgenmesi (Sakata ve Ponec, 1998) ve alkollerin dehidratasyonu (Gotoh vd., 2010) gibi bazı katalitik reaksiyonlarda mükemmel performans göstermektedir. SJ (Xia vd.,2001), çözünme (Rao vd., 2013), çöktürme (Slavinskaya vd., 2015), mikro emülsiyon reaksiyonu (Hadi ve Yaacob, 2007) ve yanma (Purohita vd., 2001) gibi çeşitli yaklaşımlar nano- parçacık, nono tel, nano çubuk, nano kolon içeren nano yapılı CeO_2 üretiminde uygulanmaktadır. Genellikle hidrotermal ya da solvotermal yöntemler çok etkin ve ekonomik olan yöntemlerdendir ve bu şekil kontrolü ve düşük sıcaklık sentezi için de uygundur.

"SJ yöntemi ile CeO_2'in sentezi katalizör, foto kataliz ve güneş hücreleri uygulamalarında kullanılan metal-oksit partiküllerinin özelliklerini kontrol etmede (boyut, morfoloji, saf faz, yüzey alanı, ve gözenek boyutu) büyük avantajlar sağlamaktadır" (Kaspar vd., 1999; Ji vd., 2009). "Bu nedenle, bu yöntem TiO_2" (Periyat vd., 2008), "ZnO" (Pillai vd.,2003; Pillai vd.,2004) ve CeO_2 (Xiao vd., 2009) gibi metal oksit nano partiküllerinin sentezinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. "CeO_2 için rapor edilmiş yöntemlerin çoğu P123" (Ni vd., 2008)," hidrokarbon" (Gu ve Soucek, 2007), "koloidal silika" (Strandwitz ve Stucky, 2009), "karbon vb." (Wang vd, 2009) gibi pahalı templatleri kullanan susuz SJ yöntemleridir. Bu nedenle burada, öncü olarak seryum nitratı kullanan nano- kristal CeO_2'in sentezi için SJ ve FSP yöntemi kullanılmıştır.

1.4. Katalizörlerin Hazırlama Yöntemleri

1.4.1. Alev sentezi yöntemi

Nanopartiküllerin ticari miktarlarda üretimi için yaygın olarak kullanılan alev sentezi tekniği diğer metotlardan farklı avantajlara sahiptir. Bunlar, geniş kimyasal bileşim aralığı, partikül yapısının kontrolü, partikül boyut dağılımının kontrolü ve düşük maliyette olmasıdır. Alev ortamının yüksek oksitleyici etkisinden dolayı yöntem özellikle oksit nanopartiküllerin üretimi için de uygundur. Buhar fazında üretim yöntemleri arasında bulunan alev sentezi yönteminde metal halojenürler ön başlatıcı malzeme olarak kullanılırken, oluşan buhar fazının hava, hidrojen veya oksijen gibi bir gazla alev ortamına taşınmasıyla gerçekleşen gaz fazındaki reaksiyonlar sonucu atom kümeleri oluşmakta ve bunların birleşimiyle de nanopartikül oluşumu gerçekleşmektedir (Suh vd.,2006; Swihart, 2003; Roth, 2007).

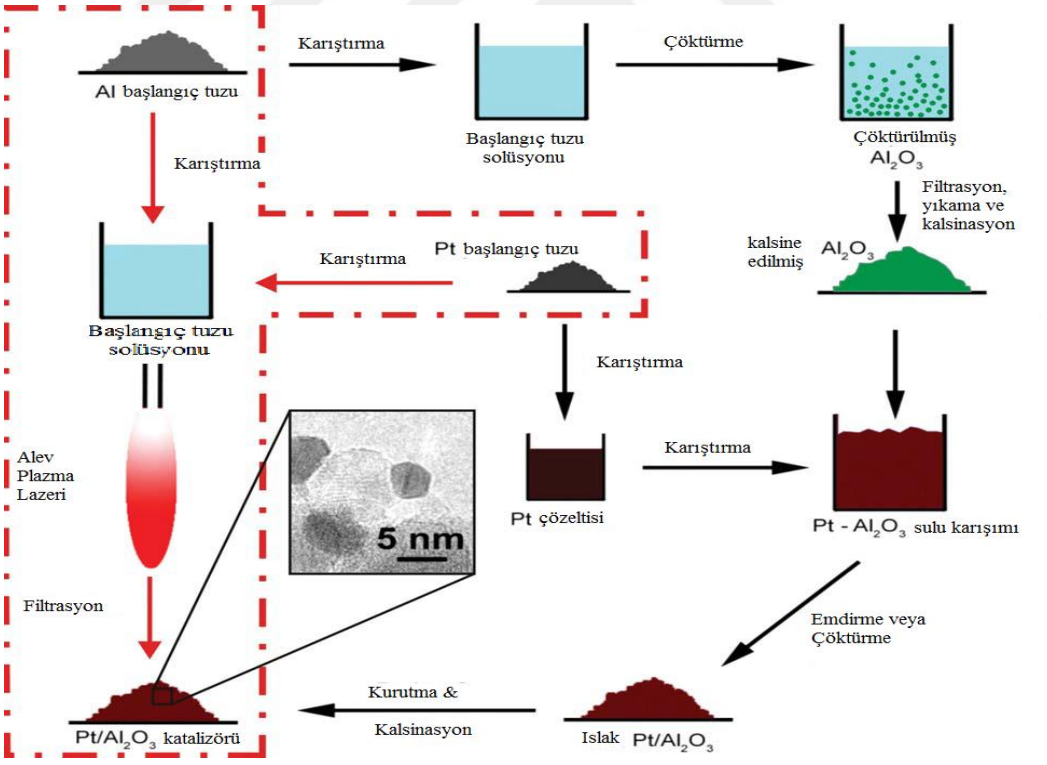
Bütün aerosol prosesleri arasında ASP en yenisidir. Uygun başlangıç tuzunun püskürtülerek yakılmasına dayanan ASP prosesi, nano yapıdaki materyallerin hızlı ve büyük ölçekli sentezi için gelecek vaat eden ve çok yönlü bir tekniktir. "Son 10 yılda ASP bilgi ve teknolojisi oldukça gelişmiştir ve çok çeşitli ve büyük endüstrilerin ilgisini çekerek, bazıları pilot ölçekte, son derece geniş alanda kullanılabilen yeni ve kompleks ürünler sentezlenmiştir" (Teoh vd., 2010). İlk olarak 1977 yılında, "Al_2O_3 nanopartiküllerini benzen-etanol çözeltisi içinde alüminyum asetilasetonatın ultrasonik dağılım püskürtmesi yöntemiyle uygulamıştır" (Sokolowski vd., 1977). "1983'te bu yöntemle nano ve hatta atomik boyutlarda

karışabilen katalitik olarak aktif malzemelerin de tek adımda hazırlanabileceği düşüncesini ortaya atmasıyla, bu alanda pek çok çalışma yapılmıştır" (Ulrich, 1984 ; Phillips vd.,2009). "Yüksek sıcaklıkta, ama sıcaklık değişim hızlarının çok yüksek olduğu bu oksidatif ortama gönderilen, çeşitli formlardaki gaz veya sıvı başlatıcı tuzlarından, ıslak kimya yöntemiyle daha evvel hiç elde edilmemiş karışık metal oksit bileşikleri, yüksek yüzey alanları ve yüzey özellikleri elde edilebilmiştir" (Lewis, 1991; Schimmoeller vd.,2010). Kısa bir süre önce ise, büyük katalizör üreticilerinden Johnson Matthey Co., İngiltere'deki bir araştırma merkezinde ASP ile pilot çapta katalizör üretimine geçtiğini duyurmuştur. Bu gelişme, bu yöntemle katalizör tasarımına ek olarak yeni malzemelerin tasarımı ve uygulamaları gibi birçok fırsatın var olduğunu ortaya koymuştur.

Metal oksitler, heterojen kataliz alanında önemli bir rol oynamaktadırlar. Endüstride kullanılan çoğu katalizör, iki veya daha fazla metal oksit bileşenini destek, hızlandırıcı veya aktif bileşen olarak kullanmaktadır. Bu katalizörler genellikle emdirme, birlikte çöktürme, sol-jel sentezi, hidrotermal sentez gibi ıslak kimya yöntemleriyle üretilirler. Bu yöntemler bir seri adımlardan oluşur ve ardı ardına yapılan işlemler hem zaman alıcıdır, hem de son ürün özelliklerinin kontrolünde sorun yaratabilirler (Şekil 1.1). Özellikle son aşama olan yüksek sıcaklıklardaki kalsinasyon işlemleri, genellikle sinterleşmeye ve aktif faz dağılımının kötü olmasına sebep olurlar. Aerosol sentezi ise, şekilde kırmızı sınırlı bölgede gösterildiği gibi, tek basamakta katalizör hazırlanmasına izin verir" (Pratsinis, 2010). Proseste sıvı başlatıcı tuzlar organik çözücü içerisinde çözülür ve metan/oksijen alevleri içerisinde iki fazlı nozulda dağıtıcı oksijen yardımı ile püskürtülür. Böylece başlatıcı tuz içeren spreylenmiş damlacıklar yanar ve bir araya toplanarak birleşmeye başlarlar. Yüksek sıcaklık bölgesinde, bu bir araya gelen partiküller, çarpışma ve sinterleşme adımlarıyla bir kaç saniyede nanopartiküllere dönüşürler. Partiküller, damlacık buharlaşması, yanması, aerosol oluşumu, birleşme, sinterleşme ve yüzey gelişimi gibi adımların olduğu alevde sentezlenir (Wortmann vd., 2007).

"Başlatıcı tuz – çözücü kompozisyonunun ve alev özelliklerinin kontrolü ile istenilen özelliklerde nanopartikül üretimi sağlanabilmektedir" (Stark, 2003)."Prosesin esnek olması, tek adımda çok bileşenli madde üretimine olanak sağlaması ve büyük ölçekte, ucuz üretim potansiyelidir" (Zhao vd., 2003). Organometalik başlatıcı tuzları sulu çözeltilerle kıyaslandığında, küçük ve homojen tane boyutuyla önem

kazanırlar. Genellikle kendi halojenür veya nitrat muadillerine göre daha pahalı olsalar da, yüksek ürün tozu kalitesi (daha homojen ve daha küçük tane boyut dağılımı) bu açığı kapatabilir. Organometalik başlatıcı tuzlar genellikle sprey alev içerisinde, bir organik çözücü (örneğin alkoksitler, asetatlar, asetilasetonatlar, vb) ile kombinasyon halinde kullanılır. "ASP, düşük maliyetli ve kolay işletim yönüyle nano partiküllerin üretimi için yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu yöntemde, alev hidroliz ve alev piroliz prosesi olmak üzere nano partikül üretimi için iki temel yaklaşım vardır. Bu alev proseslerinde, alevin yüksek enerjisi ön başlatıcıların hızlı kimyasal reaksiyonuna neden olarak metal oksit nano partiküllerinin oluşumuna neden olmaktadır" (Salem, 2014). Genellikle, metal halojenür ya da metal alkoksit gibi uçucu metal prekörsürleri seyreltilmiş aerosol formunda uygulanır, özellikle metal klorür gibi çok ucuz kimyasal ön başlatıcılar sürekli bir proseste uygulanır. Diğer bir açıdan ise, titanyum oksidin hazırlanması için alkoksit prekörsürleri ile yüksek saflıkta titanyum oksit nano partiküllerinin geniş ölçek üretiminde yüksek maliyet bu prosesi dez avantajlı yapmaktadır.



Şekil 1.1. Katalizör hazırlamada geleneksel yöntemler ile alev aerosol yöntemlerinin karşılaştırılması. Şekilde Pt/Al_2O_3 katalizörü üretimi örneklenmiştir (Pratsinis, 2010).

ASP sistemi, besleme ünitesinde organik çözücünün dağıtıcı oksijenle atomize edilmesiyle yanıcı gazların yüksek sıcaklıkta atomize edilen organik çözeltinin, yakıcı ünitede yanması ve oksitlenmesi sonucu organik çözelti içerisinde çözülmüş olan metal alkoksitler veya metal halojenürler metal oksit formunda filtre üzerinden toplanır. Çözelti, nozul çıkışında atomize olup buharlaşarak yanmaya başlar. "Oluşan partiküller vakum uygulanmış (Vacuubrand, ME 8 NT) ürün toplama ünitesinde GF/A veya GF/B (Whatman Glass Microfibre Filters, A: 1.6, B: 1 micron) filtreleri üzerinde toplanır" (Rohatgi vd.,1984).

1.4.2. Sol-jel (SJ) yöntemi

"Şekil 1.2'de gösterilen SJ yöntemi farklı mikro yapılı malzemelerin sentezi için çok güçlü bir yöntemdir. Yöntem inorganik polimerizasyon tepkimelerini temel alır. İnorganik bir başlatıcı madde ya da koloidal bir çözgenden birini kullanarak bir jel oluşturulması ve sonra bu jelden katının oluşturulmasını temel almaktadır. SJ hazırlanması katının geniş bir çeşidi ile yapılabilmektedir. SJ tekniğinin malzemelerin sentezi için hazırlama basamakları büyük önem taşımaktadır. Katı ya da koloidal bir çözelti, burada boyutu 0.1-1 μm olan parçacıkların dağılımıyla yer aldığı bir sıvı içinde sadece Brown hareketiyle askıda tutunur. Bu jel katı ve sıvı fazların, birbirine içerisinde dağılmış olması istenmektedir. Bu işlemde, ilk olarak, katı parçacıklar sıvı içinde dağıtılır. Katı parçacıkların polimerizasyonu için bırakılan stabilize bileşenleri ayrışması ve karmaşık jel ağ üretilir" (Verwey vd.,1948; Dislich,1983). Geri kalan organik ve inorganik bileşenleri için ısıl işlemler sonunda pirolize amorf veya kristal yapılar oluşturur. SJ iki temel reaksiyon içerir, alkolik grubu hidroliz ve onun yoğunlaşması. Elde edilen ön-madde uygun döküm kabını kullanarak arzu edilen şekil verilebilir. Aynı zamanda, nanokürecikli tozlar sentezlemek için alt-tabaka, daldırma kaplama veya sıkma kaplama ile bir film meydana getirilebilir. SJ tekniğinin Şekil 1.2'de gösterilen mekanizmasının aşamaları şu şekildedir.

Karıştırma: Yöntemin, bu bölümde, koloidal çözelti mekanik karıştırma vasıtasıyla parçacıkların su içinde oluşturulan kollodial çözeltinin çökeltme önlenmesi pH bir çözücü kullanılır. Metal alkoksit ön-madde su ile reaksiyona girer ve hidrolize maruz kalır. Polikondensasyon reaksiyonları, koloidal oluşumu son derece küçük

parçacıkların (1-2 nm) arasında dağılımında yer alır. Son olarak karşılık gelen bir inorganik oksit 3-D ağına dönüştürür.

Karakterize: Çözelti içinde çözünmüş katının düşük viskoziteye sahip olması dolayısıyla bir kalıp ya da şekle getirilmesi kolaylaşır. Kaba jel yapışmasını önlemek için uygun bir kalıp içinde seçilmelidir.

Jelleşme: Yöntem içerisinde kolloidal parçacıkların ve yoğunlaştırılmış silikadan, üç boyutlu ağlar oluşmaya başlar. Parçacıkların büyüklüğü ve jelleşme işlemi jelin özelliklerini etkiler. Jelleşme işleminden sonra viskozitede bir artış olur. Vikozite değişikliği ile birlikte kabın döküm şekli zaman içinde bükülmüş olan lifler ve gözeneklerde yığılma içine jelleşme sonuçları arasındaki etkileşimler nedeniyle partikül doğal elektirik etkisinde meydana gelir.

Hidroliz ve polimerizasyon
Ön başlatıcı madde olarak alkoksit ($M(OR)_n$) kullanıldığında, SJ kimyası iki tepkime ile tanımlanabilir:

Hidroliz: $-MOR + H_2O \rightarrow -MOH + ROH$ [1.1]

Kondenzasyon : $-MOH + ROM- \rightarrow -MOM- + ROH$ [1.2]

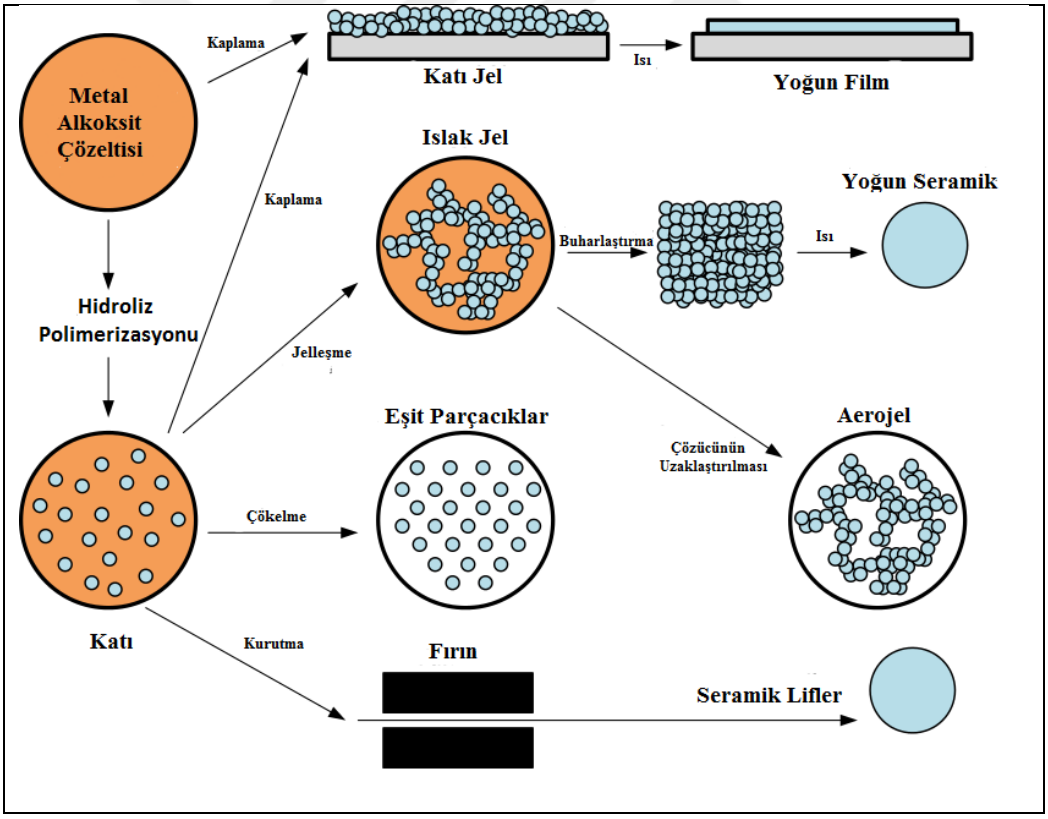
ya da– $MOH + HOM- \rightarrow -MOM- + H_2O$ [1.3]

Yaşlanma: SJ'nin bu bölümüne sinerez denir. Süreç için jelin oluşumu gün sonrası veya arasında değişebilir. Yaşlanma sürecinde polikondansasyon devam ederken jel-ağ ile birlikte çözücü içerisinde çökelme oluşacaktır. Bu süreç parçacıklar arasındaki açıklığı azaltarak yaşlandırmanın etkisiyle kurutma sırasında çatlamaya dirençli bir ürün üretecektir.

Kurutma: Kurutma işleminde, karmaşık ağdan aşırı çözücü uzaklaştırılır. Kurutma sırasında, büyük bir kapiler gözenekler küçük olduğunda gerilmeler gelişebilir. Bu gerilmeler sırasında çatlama meydana gelebilir ve kontrolü jelleri işlem sıvı yüzeyini azaltılması yoluyla yalnızca durdurulabilir. Bu çok küçük bir yüzey aktif gözenek ilave edilmesiyle ya da kritik buharlaştırmayla durdurabilir.

Yoğunlaştırma: Elde edilen jel yüksek sıcaklıklara ısıtılır bu sıcaklıklar jel yoğunlaşmasına neden olur. Ayrıca, jel gözenekleri ortadan kaldırmak yoğunluğu artırır. Sıcaklık, malzemenin yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımını etkiler.

"SJ'i etkileyen parametreler, öncü maddenin tipi, çözücünün tipi, su içeriği, asit ya da baz içeriği, öncü derişimi ve sıcaklığıdır" (Yoldas, 1986; Caruso vd., 1997). Bu parametreler, başlangıç jel oluşumunu ve malzemenin özelliklerini etkilemektedir. Bir çözücü ile çevrelenmiş jel, çözücüyü uzaklaştırmak için kurutulmaktadır. Jelin oluşumu ve kurutma arasındaki zaman yaşlanma olarak bilinir ve önemli bir parametredir. Kurutma esnasında partiküllerin çözünmesi ya da tekrar çökelmesi meydana gelebilir. Bu olay, jelin başlangıçta oluşumundan sonra, hem kimyasal hem de yapısal özelliklerini etkileyebilir.



Şekil 1.2. SJ yönteminin şekli.

"SJ prosesi klasik sentez prosesleri arasında bazı avantajlara sahip olmasına rağmen, mikro gözenekli mangan oksitlerin sentezinde çok fazla çalışılmamıştır" (Roy, 1987; Bach vd., 1990). SJ yöntemi moleküler düzeyde girdilerin karışımında bir

homojenlik sağlar ve böylece ürünün parçacık büyüklüğü ve şekil morfolojisini kontrol edilebilir. “Bu prosesin temel engeli SJ oluşumu için uygun ön başlatıcıların bulunamamasıdır”(Salem, 2014).

SJ ürünü etkileyen diğer parametre kurutma koşuludur. Jelin bir fırında kurutulması gibi, konvansiyonel kurutma prosesinde gözeneğin içinde sıvı-buhar ara yüzey ile birleşmiş kapiler basınç oluşturmaktadır ve bu kapiler basınç kurutma esnasında gözenek ağının çökmesine neden olmaktadır. Kurutulmuş örnek – xerogel ismini alır ve katalitik uygulamalar için çok düşük yüzey alanı ve gözenek hacmine sahiptir. Konvansiyonel kurutmanın bozucu etkisini azalmak için çok farklı yöntemler vardır. Bunlardan biri de, diferansiyel kapiler basınç probleminin süperkritik kurutmayla bypass edilmesidir ve sonuçta bulunan malzeme aerogel ismini almaktadır. Aerogel, yüksek yüzey alanına, gözenek yapısına ve düşük yoğunluğa sahiptir. Bu tür kurutmada malzeme, işlem esnasında fiziksel ve kimyasal değişime uğramaktadır.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

"Formaldehit (HCHO) küçük bir molekül olup, subSKS'da ya da SKS'da alıkonma süresi, sıcaklık ve basınca bağlı olarak metanol (CH_3OH), formik asit (HCOOH), hidrojen (H_2), karbonmonoksit (CO) ve karbondioksit (CO_2)'e dönüşmektedir" (Osada vd., 2004; Akgul ve Kruse, 2013). Asit ve baz katalizörlerinin (homojen asit: H_2SO_4, homojen baz: NaOH; heterojen katalizörler: CeO_2, MoO_3, TiO_2 ve ZrO_2) varlığında ve yokluğunda SKS'da (673 K ve 25- 40 MPa) formaldehitin tepkimesi(2.1- 2.10) Watanabe vd. (2003a) tarafından kesikli reaktörler kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

$HCHO \rightarrow CO + H_2$ [2.1]

$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$ [2.2]

$2HCHO + H_2O \rightarrow CH_3OH + HCOOH$ [2.3]

$HCOOH \rightarrow CO_2 + H_2$ [2.4]

$HCOOH \rightarrow CO + H_2O$ [2.5]

$HCHO + HCOOH \rightarrow CH_3OH + CO_2$ [2.6]

$HCHO + H_2 \rightarrow CH_3OH$ [2.7]

$CO + 2H_2 \rightarrow CH_3OH$ [2.8]

$CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O$ [2.9]

$CO_2 + 4H_2 \leftrightarrow CH_4 + 2H_2O$ [2.10]

[2.1] ve [2.2] tepkimeleri HCHO'ın monomeleküler dekompozisyonu göstermektedir. Cannizzaro tepkimesi ise formaldehit molekülleri arasında

gerçekleşmekte olup, denklem [2.3]'de gösterilmektedir. Denklem [2.4] formik asidin dekarboksilasyon ve denklem [2.5] ise formik asidin dehidratasyon tepkimelerini göstermektedir. Ayrıca, birkaç olası tepkime de, denklem [2.6]'da formik asit ve formaldehitin hidrit taşınım tepkimesi, denklem [2.7]'de formaldehitin direkt hidrojenasyon tepkimesi ve denklem [2.8]'de CO'in hidrojenasyonu tepkimeleri de gerçekleşebilmektedir. Düşük su yoğunluğunda ya da SKS'da ise, radikal mekanizma gerçekleşmekte olup, [2.1] ve [2.4] tepkimeleri gerçekleşebilmektedir. Bu literatür verilerine ve karakterizasyon sonuçlarına göre, CeO_2 ve Mn_xO_y katalizörünün varlığında ve SKS'da [2.1] ve [2.4] nolu tepkimelerle ve bunlara ek olarak su gazı değişim tepkimesi (WGS) tepkimesi ($CO+H_2O \leftrightarrow H_2 +CO_2$) ile H_2 ve CO oluşumu artmaktadır.

Cannizzaro tepkimesi

$2HCHO + H_2O \rightarrow CH_3OH+HCOOH$ [2.3]

ve formaldehitin direkt dekompozisyonu tepkimesi

$HCHO \rightarrow CO+H_2$ [2.1]

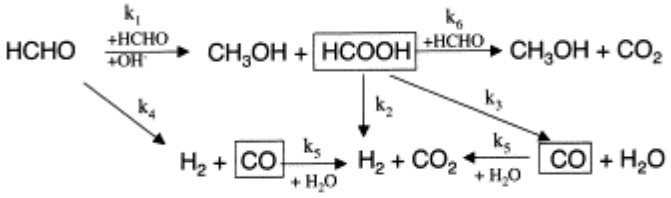
tüm koşullarda temel tepkimeler olup, işletme koşullarına ve katalizörlerin varlığına bağlı olarak, tepkimelerden birinin hızı diğerine göre daha da artmaktadır. Homojen katalizörlerin varlığında, OH^- iyonlarının artışı (NaOH'in varlığında) Cannizzaro tepkimesinin hızını artırmaktadır. Asidik koşullar (H_2SO_4 katalizörlüğünde) altında ise CO ve H_2 verimi artmaktadır Heterojen katalizörler kullanıldığında ise, OH^- iyonu oluşum düzeni $CeO_2>ZrO_2>MoO_3>TiO_2$(rutil)$>TiO_2$(anataz) şeklindedir. Tepkime koşullarında CeO_2 ve ZrO_2 baz katalizörleri iken, MoO_3 ve TiO_2 asit katalizörleridir. MoO_3 ve TiO_2 (anataz ve rutil) CO ve H_2 oluşumunu zenginleştirirken, CeO_2 ve ZrO_2 metanol ve formik asit oluşumunu zenginleştirmektedir. "Heterojen katalizörlerin asitliği ve bazlığı, su moleküllerinin

katı yüzeyinde ayrımının bir sonucu olduğu belirtildi. Ayrıca heterojen katalizörlerin elektronegatifliliği ve OH iyonu oluşumu arasında bir korelasyon bulabilmek için, metal iyonunun genelleştirilmiş elektronegatifliliği (χ_i) aşağıdaki korelasyondan hesaplanmaktadır"(Tanaka ve Ozaki,1967).

$$\chi_i=(1+2Z)X_0 \qquad [2.11]$$

Burada Z metal iyonun yükü, X_0 doğal atomun elektronegatifliliğidir (Z=0). Doğal atomun elektronegatifliliği Sanderson (1967)'dan alınmıştır. Bu formülden, metal oksitlerin hidratasyon ısısı ve metal iyonun elekronegatifliliği arasında bir ilişki bulunmuştur. "Suyun katalizör yüzeyinde adsorpsiyonu sonucu metal oksidin yüzeyinde hidroksil gruplarının (OH^-) ve oksi-asit gruplarının (asit merkezleri) oluştuğu tarafından rapor edildi" (Shimizu, 1978). Buna göre, metal oksitler yüzeyinde hidroksil grupları metal iyonun elektronegatifliği 13'e kadar var olabilirken, oksi-asidik grupların elektronegatifliliği 13'ün üzerinde bulunabilirler. Buna göre, CeO_2 ve ZrO_2 yüzeyinde hidroksil grupları zengin iken, MoO_3 ve TiO_2 yüzeyinde oksi-asit grupları zengindir ki, bu deneysel sonuç ile uyumludur.

Formaldehidin SKS'da tepkime mekanizması Şekil 2.1'de verilmektedir. Watanabe vd. (2003a),'nin çalışmasına ek olarak Yu ve Savage (1998)'in formik asidin dekarboksilasyonu tepkimesi (k2) ile H_2 ve CO_2, dehidratasyon yolu ile de CO ve H_2O'a (k3) parçalandığını rapor etmiştir. "SKS atmosferinde, aynı zamanda su gazı tepkimesiyle H_2O ve CO tepkimeye girerek H_2 ve CO_2'a dönüşmektedir" (Yu ve Savage,1998; Adschiri vd., 1998). Bu mekanizmaya göre ürünlerde H_2 verimi yüksek olması gerekirken, deneysel sonuçlara göre düşüktür. Bu da, Tsujino vd. (1999)'nin önerdiği gibi, HCHO ile HCOOH tepkimeye girerek hibrit transfer tepkimesi ile (k6) CH_3OH ve CO_2 oluştuğunu doğrulmaktadır.



Şekil 2.1. 673 K'de SKS'da formaldehitin tepkime yol izi.

Watanabe vd (2003b)'nin ZrO_2 dışındaki katalizörlerin yapılarının formaldehitin SKS'da tepkimesi sonucu değişmediğini rapor etmiştir. Fakat daha sonra yapılan çalışmalarda, 673 K'de SKS'da hegzil sülfürün dekompozisyonunda "MoO_3 katalizörü 30 dk'lık tepkime süresi sonunda Mo(VI)'dan Mo(IV) ve MoxOyS formuna dönüştüğünü SEM-EDX, XRD ve XPS analizleri gösterdi" (Ates vd., 2014). Aynı zamanda kristal formu da hegzagonal yapıdan iğne ya da çiçek şeklindeki yapıya dönüştü. Kristal büyüklüğü de nanometre boyutlara azalmıştır. Çalışmalar arasındaki bu farklılık, kullanılan katalizörün hazırlama yöntemine, farklı girdi tür ve derişimine bağlanabilir. Bu projenin amaçlarından biri de bu farklılıklarının nedenini ortaya çıkarmaktır.

Osada vd. (2004), formaldehitin SKS'da tepkimesi üzerine su yoğunluğunun etkisini inceledi. Yüksek su yoğunluğunda, metanol oluşumu artarken, düşük su yoğunluğunda CO verimi arttı. Benzer sonuçlar Akgül ve Kruse (2013)'nin süperkritik sıcaklığın altındaki koşullarda formaldehitin tepkimesinde bulundu. SubSKS'da, genellikle iyonik mekanizma gerçekleşmekte olup, su yoğunluğu da süper kritik sıcaklıktan düşüktür. Ayrıca, Watanabe (2003a) grubuna göre Akgül ve

Kruse (2013) yüksek formik asit verimi rapor etti. Bu subSKS sıcaklıklarda, formik asidin parçalanma hızının düşük olduğunu göstermektedir.

Lu vd. (2010) biyokütle gazlaştırma üzerine yaptıkları çalışmada bir otoklav reaktörde kütlece %9.09'luk glikoz çözeltisi ve emdirme yöntemiyle hazırladıkları Ni/γ-Al_2O_3 ve Ni/CeO_2- γ -Al_2O_3 katalizörü ile 673 K sıcaklık ve 24,5 MPa basınçta reaksiyonu sonucunda hidrojen verimliğinin ve hidrojen seçimliğinin artığını, Ni/CeO_2- γ -Al_2O_3 katalizörünün hidrojen seçimliliğinin Ni/ γ -Al_2O_3 katalizörüne göre yüksek olduğunu rapor etmişlerdir.

Li vd. (2011) süper kritik su ile biyokütle gazlaştırmasında hidrojen seçimliliğinin yüksek olması sebebiyle nikel bazlı katalizörleri ile çalışmışlardır. Alüminyum destekli nikel katalizörleri Cu, Co ve Sn metalleriyle çalışılmıştır. Deneysel çalışmalar bir otoklav reaktörde kütlece %9.09'luk glikoz çözeltisi 673 K sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmaların ardından hidrojen verimliliğinin sıralamasını şu şekilde rapor etmişlerdir: Ni-Cu/γ-Al_2O_3> Ni/ γ-Al_2O_3> Ni-Co/ γ-Al_2O_3 >Ni-Sn/ γ-Al_2O_3 . Çalışma nikel destekli bakır katalizörünün hidrojen ve metan verimliliğini önemli ölçüde arttırdığı tespit edilmiştir.

Demirel ve Ayas (2015) de meyve ezmesini süper kritik su gazlaştırmasıyla kesikli reaktörde Ru/C katalizörü ile birlikte reaksiyon koşulu olarak 673-87 3K sıcaklıkta (0-60 dak) reaksiyon süresince biyokütle (2,5-10 wt%) ve katalizör oranı (0-40 wt%) aralıklarında gaz üretimini ve verimini incelemişlerdir. Sıcaklık artışı ile hidrojen veriminin yükseldiğini, ayrıca reaksiyon süresinin ürün dağılımına etki ettiğini ve en yüksek verimi ise 773 K sıcaklığında elde edildiğini rapor etmişlerdir.

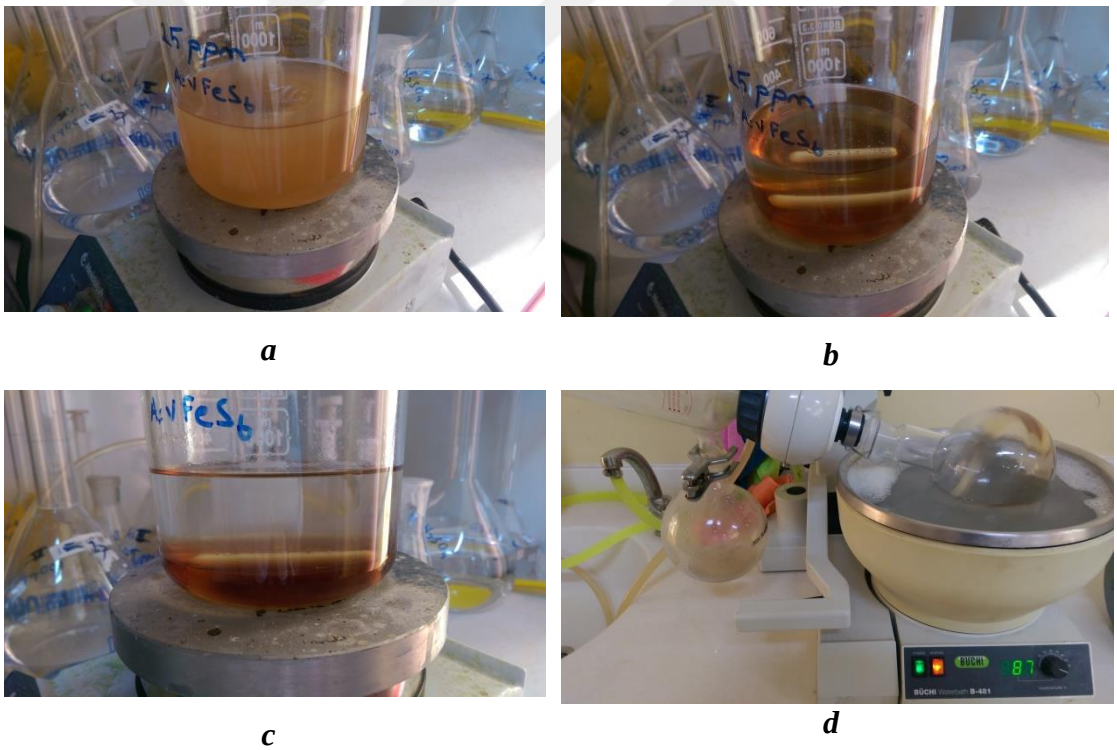
3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Katalizörlerin hazırlanması

3.1.1. SJ yöntemi ile katalizörlerin sentezi

3.1.1.1. SJ ile MnxOy sentezi

"250 ml'lik beher içerisinde 0.08 mol mangan asetat tetrahidrat içeren 200 ml propanol çözeltisinin pH'i 0.16 mol sitrik asit içeren çözelti ile 8.5' e ayarlandı (Şekil 3.1a) ve karışım homojen hale gelene kadar 700 rpm'de karıştırıldı. Çözelti iki fraksiyona ayrıldı (Şekil 3.1b). Jel fraksiyonundan, döner buharlaştırıcı (Buchi marka) ile 92 ^{o}C'de vakum pompası ile çözücü uzaklaştırıldı (Şekil 3.1c). Jel 2 saat boyunca 80 ^{o}C'de kurutuldu ve son olarak 400 ^{o}C'de kalsine edildi (Şekil 3.1d). Kahverengi-siyah renge sahip bir toz numune elde edildi" (Wang vd., 2005). Sentez yönteminin detaylı şekli, Şekil 3.1'de gösterilmiştir.



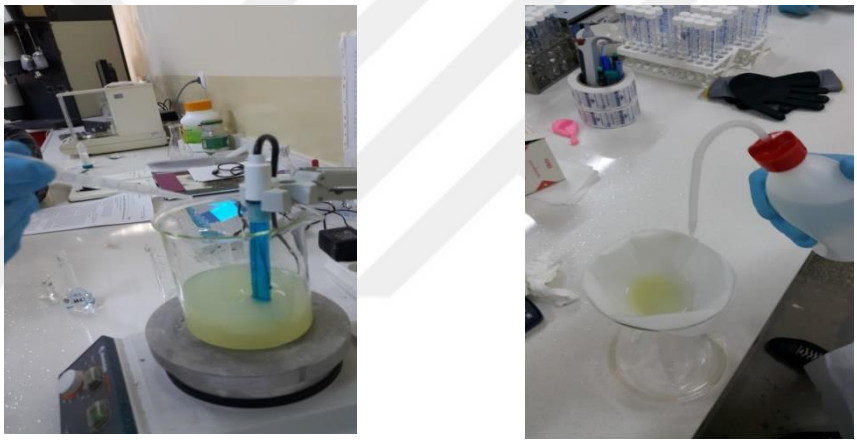
a ***b***

c ***d***

Şekil 3.1. Sol- jel ile MnxOy sentez aşamaları.

3.1.1.2. SJ yöntemi ile CeO_2 sentezi

CeO_2'nin sentez yönteminin detaylı şekli Şekil 3.2'de gösterilmiştir. "0.2 M amonyum seryum nitrat çözeltisinin 25 ml'i bir behere alınmış ve pH 10 olana kadar amonyak damlatılmıştır. 1 saat karıştırıldıktan sonra, katı çözeltiden santrifüj ile ayrılmış ve distile su ile yıkamayla amonyak uzaklaştırılmıştır(Şekil 3.2a). Elde edilen katıya 0.1 M üre çözeltisinin 50 ml'i eklenmiş ve pH= 2 olana kadar %10 (wt) HCl çözeltisi damlatılmıştır (Şekil 3.2b). Karışım oda sıcaklığında sıvı buharlaşana kadar karıştırılmıştır. Karıştırma sırasında pH ölçümü yapılarak, pH=2'de tutulmaya çalışılmıştır. Sıvı buharlaştıktan sonra, katı 80 ^oC'de etüvde kurutulmuş ve 500 ^oC'de 12 saat kalsine edilmiştir" (Periyat vd. ,2007)



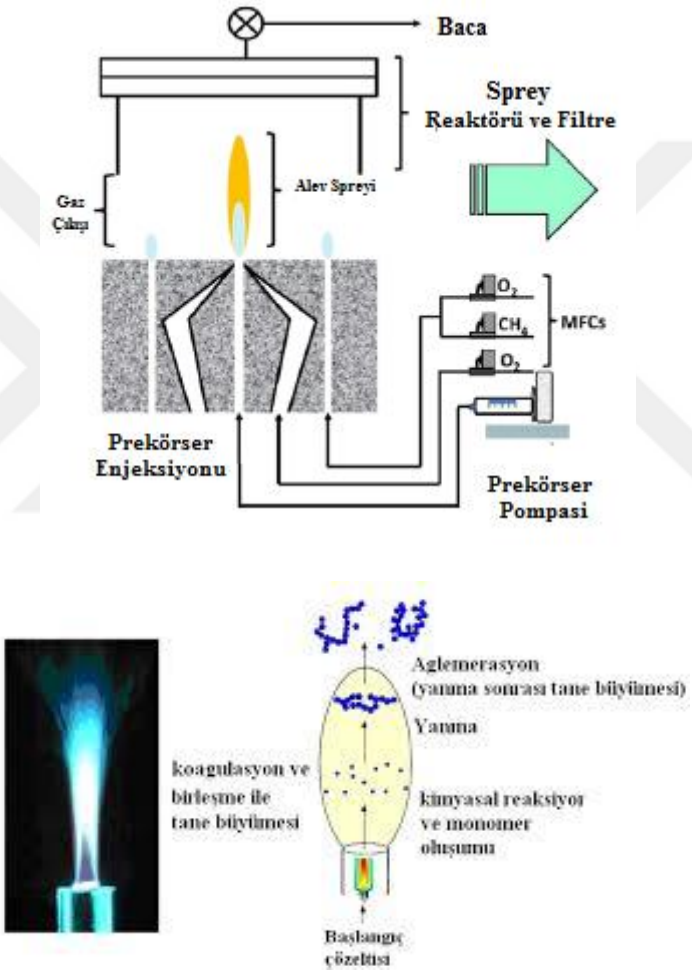
a ***b***

Şekil 3.2. Sol- jel ile CeO_2 sentez aşamaları.

3.1.2. ASP yöntemi ile katalizörlerin sentezi

Bu çalışmada kullanılacak ASP sistemi, besleme ünitesi, yakıcı ünitesi ve toplama ünitesi olmak üzere üç ana bölümden oluşmaktadır (Şekil 3.3). Besleme ünitesinde, organik sıvı peristaltik pompa (Watson Marlow 323) yardımıyla sisteme gönderilirken, gazlar ise dijital kütle akış ölçerler (DFC 26, Allborg) ile istenen akış hızlarında kontrollü olarak yakıcı ünitesine gönderilir. Yakıcı ünitesinde ise, besleme ünitesinden gelen metan/oksijen gazları ön karıştırma odasından geçerek, özel olarak

tasarlanmış, 25 adet önkarıştırmalı küçük destek alevleri elde edilmektedir. Sistemde dağıtıcı gaz olarak kullanılacak olan oksijen gazı, sıvı beslemeyi atomize etmek üzere istenen hızlarda gönderilir. Başlatıcı tuzlarını içeren organik çözelti, iki fazlı nozul yardımıyla alev reaktörünün merkezine gelerek, alev halkası yardımıyla tutuşur ve bu arada başlatıcı tuzlar dağıtıcı oksijen gazı ile atomize olur. Çözelti, nozul çıkışında atomize olup buharlaşarak yanmaya başlar. Oluşan partiküller vakum uygulanmış (EDWARDS RV3) ürün toplama ünitesinde GF/B (Whatman Glass Microfibre Filters, B: 1 micron) filtreleri üzerinde toplanır (Machin, 2011).



Şekil 3.3. Alev sprey piroliz sistemi (a) sistem şeması (b) partikül oluşum mekanizması (Pratsinis ve Mastrangelo, 1989).

3.1.2.1.CeO_2'in ASP ile sentezi

CeO_2'in ASP ile sentezi için, seryum asetat 60^oC'de 30 dk'da karıştırılarak propiyonik asitte çözüldü. Çözelti derişimi 0.4 M'lik çözeltisi 2 L/dk CH_4, 2 L/dk O_2, 11 L/dk dağıtıcı O_2, organik çözelti, gaz karışımı ve kalkan olarak kuru hava kullanılarak sentezlendi ve vakum uygulanmış ürünler GF/B filtreler üzerinde toplandı.

3.1.2.2. Mn_xO_y'in ASP ile sentezi

Mn_xO_y'nin ASP ile sentezi için, mangan asetat tetrahidrat 30 dk'da karıştırılarak propiyonik asitte çözüldü. Mangan asetat tetrahidrat'ın 0.4 M'lik çözeltisi 2 L/dk CH_4, 2 L/dk O_2, 11 L/dk dağıtıcı O_2, organik çözelti, gaz karışımı ve kalkan olarak kuru hava kullanılarak sentezlendi ve ürünler GF/B filtreler üzerinde toplandı.

3.2. Katalizörlerin Karakterizasyonu

3.2.1. X Işını Kırınımı (XRD)

Toz katalizör örneklerine ait kalitatif kristal faz analizleri, ASP ile hazırlanan CeO_2 için, TUBİTAK- MAM, Malzeme Enstitüsü Elektron Mikroskobu ve X-ışınları Laboratuvarında Panalytical X'pert Pro Mpd model XRD cihazı (Cu X-Işını tüpü, λ=1.5405 Å) kullanılarak analiz edilmiştir. Analizlerde 0-2θ açısı arasındaki fazlar çok küçük açı tarama hızları kullanılarak (0.035 derece/s) ürün yapısı içindeki kristal fazlar belirlenmiştir. Diğer malzemeler ise, Cumhuriyet Üniversitesi Nanoteknoloji merkezinde yer alan XRD (Rigaku SmartLab) cihazı (CuKa1 , λ=1.540593 Å) kullanılarak analiz edilmiştir. 2θ açısı ise 5- 65 aralığındadır.

3.2.2. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM/EDS- HRTEM)

Nano boyuttaki partiküllerin boyut, tür ve dağılımının daha detaylı incelenmesi için Yüksek Çözünürlüklü Geçirimli Elektron Mikroskobundan (HRTEM) yararlanılmıştır. Bu amaçla geleneksel aydınlık alan, atomik çözünürlükte görüntü, EDS ve Seçili Alan Elektron Difraksiyonu (SAED) teknikleri kullanılmıştır. TUBİAK-MAM Malzeme Enstitüsü elektron mikroskobu laboratuvarında JEOL JEM 2100, TEM-EDS: Oxford Instruments cihazıyla testler yapılmıştır.

3.2.3.Yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımı

Tüm örneklerin yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek boyut dağılımı yüksek çözünürlüklü yüzey alanı ölçüm cihazında (Quantachrome, AUTOSORB 1C) 77 K'de belirlenmiştir. Adsorpsiyon öncesinde örneklere 250 ^{o}C'de 1.3 Pa'a ulaşıncaya kadar vakum uygulanmıştır. Bu koşullarda örnek 8 saat tutulmuştur. Yüzey alanı, gözenek hacmi ve mikro gözenek hacmi sırayla çok noktalı BET (Brunauer, Emmett and Teller), t- plot ve DR (Dubinin–Radushkevic) yöntemleri ile belirlenmiştir. Gözenek boyut dağılımı ise Kelvin denklemini temel alan Barrett, Joyner, Halenda (BJH) yöntemi ile belirlenmiştir. Toplam gözenek hacmi (V_T) adsorpsiyon ve desorpsiyonun aynı anda gerçekleştiği nokta olana P/P^o = 0.99'da adsorplanmış hacim olarak alınmıştır. Tüm örnekler arasında kıyaslama yapılabilmesi için aynı yöntemlere göre analiz edilmiştir.

3.3. Aktivite Testleri

Formaldehitin süperkritik suda (SKS) gazlaştırma tepkimesi 100 cm^3 iç hacme sahip kesikli bir reaktörde (Parr 4591, Şekil 3.4) gerçekleştirilmiştir. Deneyler katalizörün 0.5 ve 1.0 gramı ile 50 g girdi (kütlece %20 formaldehit içeren) ile gerçekleştirilmiştir. SKS gazlaştırma deneyleri 30 dk alıkonma süresi 400 ^{o}C'de reaksiyon sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Deneyler sonunda, ürünler reaktörden alınmış, gaz analizleri on-line bağlı gaz kromatografi (Agilent 2920) ile analiz edilmiştir.



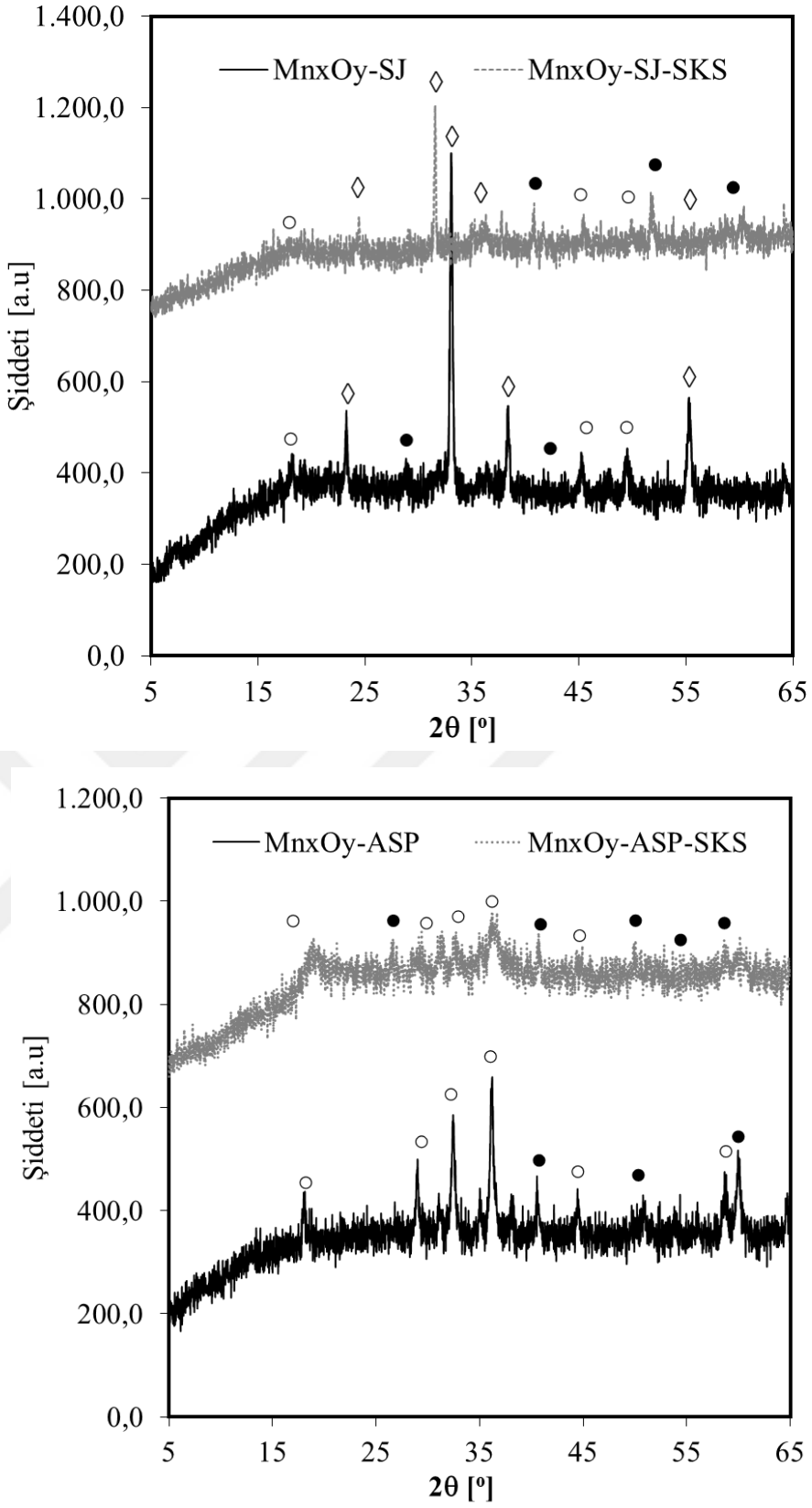
Şekil 3.4. SKS'da formaldehitin gazlaştırılması için kesikli reaktor sistemi

4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMALAR

Bu bölümde $MnxO_y$ ve CeO_2 katalizörerinin aktivasyon test sonuçlarını ve aktivasyon öncesi ve sonrası XRD, TEM, yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımın sonuçları bulunmaktadır.

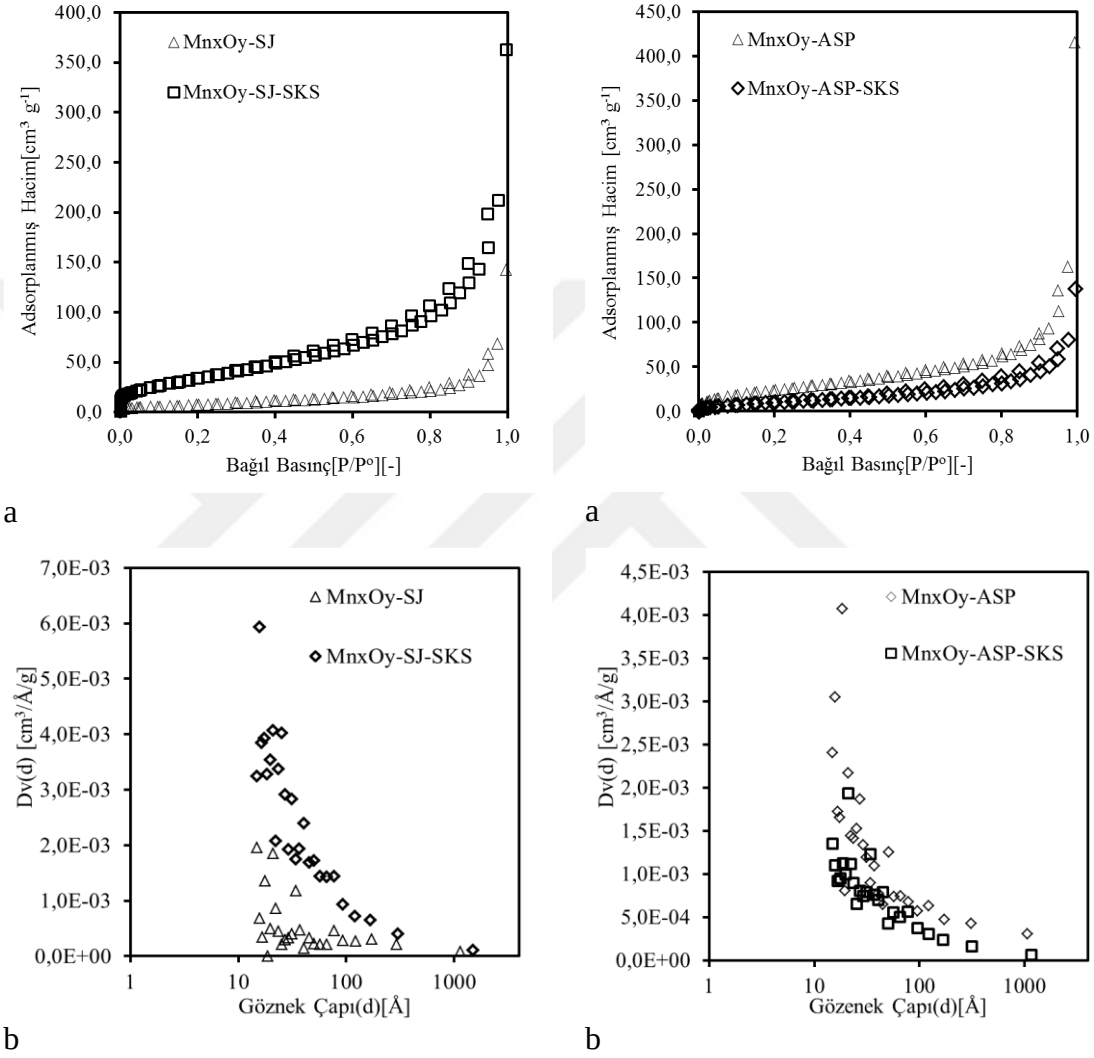
4.1.$MnxO_y$ 'in Test ve Karekterizasyon sonuçları

SJ ve ASP yöntemi ile hazırlanmış MnxOy katalizörlerinin XRD görünümleri Şekil 4.1'de gösterilmektedir. MDI Jade programı ile de yapılan faz analizi sonuçlarına göre SJ ile hazırlanmış katalizör % 90- 95 oranında Mn_2O_3 ve eser miktarda da süper latis ismi verilen Mn_5O_8 (Mn_3O_4+2MnO_2)'den oluşmaktadır. "Diğer yandan, ASP yöntemi ile sentezlenmiş MnxOy malzemesi ise Hausmanit adı verilen temelde Mn_3O_4 (%95) ve eser miktarda da MnO_2 faz bileşiminden oluşmaktadır" (Wagloehner vd.,2015). SKS'da formaldehitin gazlaştırılması sonucunda, SJ ile hazırlanmış örnekte Mn_2O_3 fazı Mn_3O_4 ve MnO_2'e dönüşmektedir. Ayrıca kristal yapısında da çözünmeler meydana gelmektedir. Benzer olarak, ASP yöntemi ile sentezlenmiş örnek SKS'da formaldehitin gazlaştırılması sonucunda çoğunlukla MnO olmak üzere, eser miktarda da Mn_3O_4'e dönüşmektedir.



Şekil 4.1. SJ ve ASP yöntemi ile üretilen taze ve SKS 'da formaldehitin gazlaştırılmasında kullanılmış $MnxO_y$'in XRD görünümleri.(◊ Mn_2O_3● MnO_2 ○ Mn_3O_4).

Şekil 4.2'de taze ve kullanılmış SJ ve ASP ile sentezlenmiş MnxOy'nin N_2-adsorpsiyon- desorpsiyon izotermi ve diferansiyel gözenek dağılımı sonuçları gösterilmektedir. Şekilden görüldüğü gibi, SJ yöntemi ile hazırlanmış katalizörün SKS'da formaldehitin gazlaştırması sonrası N_2 adsorpsiyon hacmi artarken, ASP yöntemi ile sentezlenmiş katalizörün hacmi azalmaktadır. Bu çizelge 4.1'de verilen



Şekil 4.2. SJ ve ASP yöntemi ile üretilen taze ve SKS'da formaldehitin gazlaştırılmasında kullanılmış $MnxO_y$'in N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi (a) ve diferansiyel gözenek boyut dağılımı (b).

yüzey alanı sonuçları ile de uyumludur. Çizelge 4.1.'de verilen yüzey alanı sonuçlarına göre ASP yöntemi ile sentezlenmiş katalizörlerin yüzey alanı 93 m^2/g bulunmuş iken, SJ yöntemi ile hazırlanmış MnxOy'nin yüzey alanı 29 m^2/g'dır. Bu ASP ile nano partiküllerin sentezlenmesinin bir sonucudur. Ancak, SKS'da

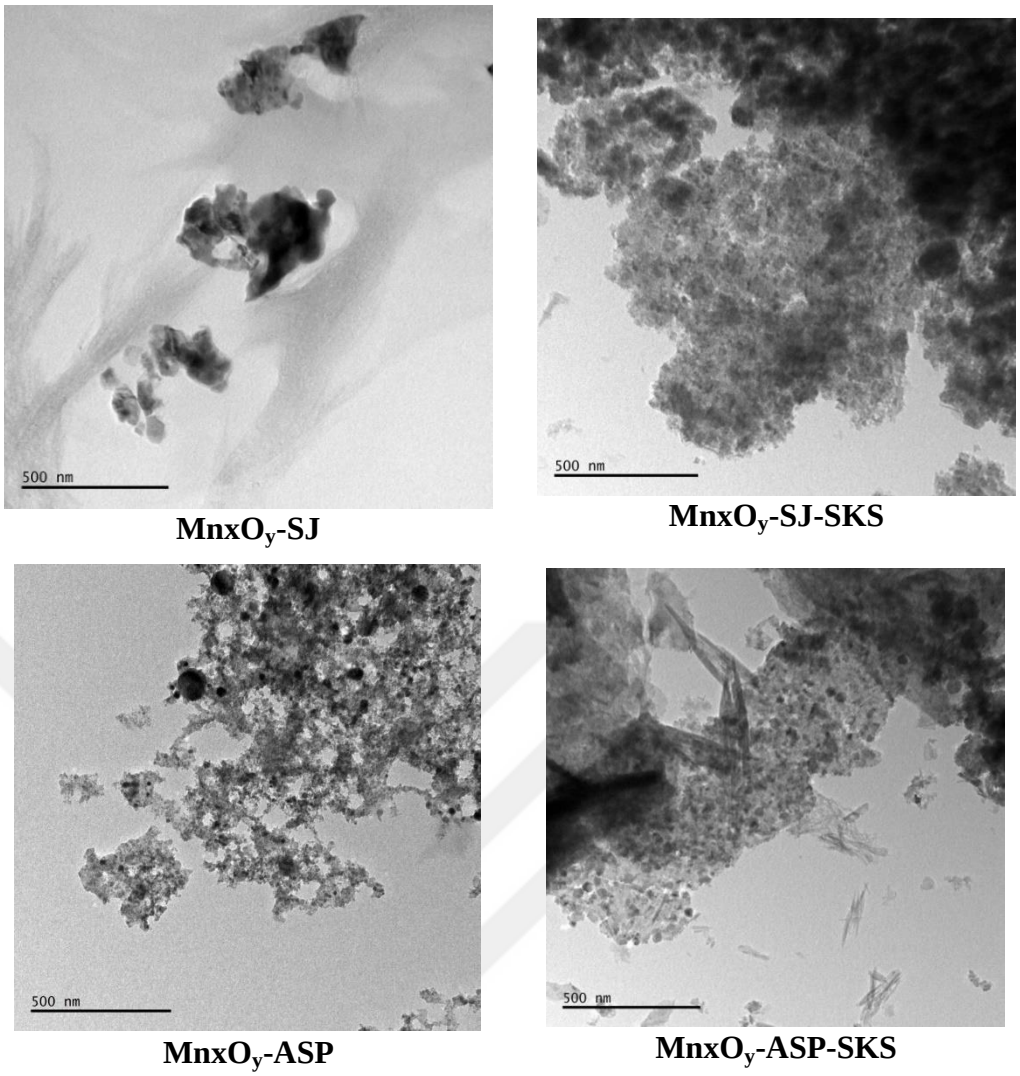
formaldehitin gazlaştırılması tepkimesi sonucunda ASP yöntemi ile sentezlenmiş olan MnxOy'nin yüzey alanı 42 m^2/g'a düşmekle birlikte, gözenek hacminde ve gözenek çapında da küçülmeler gözlenmektedir. Bu, hidrotermal koşullarda yüzeydeki metal agregerasyonu, koklaşma ya da kristal çözünmesinin bir sonucu olup, Şekil 4.3'deki TEM sonuçları da bunu desteklemektedir. Diğer yandan, SJ yöntemi ile hazırlanmış katalizörün yüzey alanı 29.2 m^2/g'den 136,8 m^2/g'a artmakla birlikte benzer artış hem mikro gözenek hacminde olmaktadır. Bu ise, hidrotermal koşullarda gözeneklerdeki defektlerin oluşumu ve yeni mikro gözeneklerin oluşumu ile ilişkili olabilmektedir.

Çizelge 4.1. SJ ve ASP ile hazırlanımış taze ve SKS'da formaldehitin gazlaştırılmasında kullanılmış $MnxO_y$'in yüzey alanı ve gözenek özellikleri

Örnek	S_{BET}[a] (m^2g^{-1})	V_{Toplam}[b] ($cm^3\ g^{-1}$)	V_{mikro}[c] ($cm^3\ g^{-1}$)	Dp (Å)
$MnxO_y$ -ASP	93,1	0,642	0,032	138,1
$MnxO_y$ –ASP-SKS	42,0	0,21	0,014	101,6
$MnxO_y$ –SJ	29,8	0,22	0,009	149,6
$MnxO_y$ –SJ-SKS	136,8	0,56	0,046	82,0

[a] Çok noktalı BET yöntemi kullanılarak hesaplanmış yüzey alanı.; [b] P/P^o 'ın 0.99 da hesaplanmış toplam gözenek hacmi; [c] Ortalama gözenek çapı.

ASP yöntemi ile sentezlenmiş MnxOy örneklerinin TEM sonuçları Şekil 4.3'de gösterilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi, MnxOy örneğinde iki farklı renk (siyah ve gri) gözükmekte olup, bunlar Mn'in iki farklı oksit türünü göstermekte olup, parçacık boyutu ise 5-10 nm aralığında değişmektedir. Reaksiyon sonrasında ise, hidrotermal koşullarda MnxOy örneklerinin agregere olarak hem partikül boyutunun büyüme hem de topaklaşmaların dolduğunu göstermektedir (Şekil 4.3). SJ yöntemi ile hazırlanmış MnxOy örneğinde ise, ASP yöntemine göre daha yüksek partikül boyutuna sahip 50- 80 nm ortalama parçacık boyutuna sahip olup, reaksiyon sonrasında partikül boyutunda çok fazla bir değişim gözlenmemektedir. Benzer olarak, siyah ve gri bölgeler hem reaksiyon öncesi hem de reaksiyon sonrası gözlenmekte olup bunlar XRD sonuçları ile kıyaslandığında, Mn_2O_3, Mn_3O_4 ve MnO_2 fazlarının varlığını göstermektedir.



$MnxO_y$-SJ **$MnxO_y$-SJ-SKS**

$MnxO_y$-ASP **$MnxO_y$-ASP-SKS**

Şekil 4.3. SJ ve ASP yöntemi ile üretilen taze ve SKS'da formaldehitin gazlaştırılmasında kullanılmış MnxOy'in TEM görüntüleri.

SJ ve ASP yöntemi ile üretilmiş MnxOy katalizörleri ile SKS'da formaldehitin gazlaştırılmasında ölçülmüş gaz ürünlerin kütlesel dağılımları Çizelge 4.2.'de listelenmiştir. Yapılan katalitik testler sonucunda, katalizörün yokluğunda kütlece %10'luk formaldehitle yapılan gazlaştırma deneyinde toplam oksidasyona uğradığı ve düşük yüzdelerde de dekompozisyon yoluyla, formaldehitin SKS'da [2.1] ve [2.4] reaksiyonları ile dekompozisyon mekanizmaları ile yüksek oranda CO_2, düşük oranda CO, H_2 ve CH_4 oluştuğu analiz edilmiştir.

SJ ve ASP yöntemi ile üretilmiş MnxOy katalizörlerinin 0.5 g ve 1 g'lık katalizör miktarı çalışmalarından SJ yöntemi ile üretilmiş katalizörlerde 0.5 g'lık çalışmada CO_2 miktarında düşüş H_2 ve CO miktarında artış gözlenmiştir. Bunun sebebi dekompozisyon sırasında [2.1] ve [2.4] tepkimelerinin etkisi ve [2.2] su gaz geçiş tepkimesinin etkin olmasıdır. CH_4'ün artışı ise [2.10] tepkimesinin etkisiyle tepkimedeki CO_2 miktarındaki düşüşe etkisi vardır (Guo vd., 2014). 1 g'lık katalitik aktivite testlerimde ise [2.9] ve [2.10] tepkimelerinin tersinir mekanizma etkisiyle katalizör miktarının artışının CO_2 miktarının arttığı gözlenmiştir. H_2 miktarındaki düşüş ise [2.2] tepkimesi olan su gazı değişim reaksiyonunun tersir olmasına bağlıdır.

Katalizörsüz testlere göre, ASP katalizörünün 0.5 g'nın reaksiyon ortamına eklenmesi, CH_4 ve CO deşimini arttırdığı ve CO_2 deşiminin azaldığı gözlenmiştir. Bu, [2.10] tepkimesinin gerçekleşmesiyle artan CH_4 seçimliliğin etkisidir. 1 g'lık katalitik aktivite testlerinde H_2 derişimine olan seçimliliğin artışı ise, [2.9] ve [2.10] tepkimelerinin etkin olmasıdır.

Katalitik aktivite testlerinde farklı ürün seçimliliğinin sebebi üretilen katalizörlerin farklı kristal yapısına sahip olmasının nedenidir. Yapılan testler sonrasında H_2 verimliliğinin ASP katalizörlerinde SJ katalizörlerinden daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Bunun nedeni, manganın Mn_3O_4 fazının Mn_2O_3 fazından daha etkin bir şekilde hidrojen oluşum tepkimesini katalizlediğinin bir sonucu olabilmektedir.

Çizelge 4.2. SJ ve ASP yöntemi ile üretilmiş MnxOy'in SKS'da formaldehitin katalitik gazlaştırılması gaz ürün dağıtım yüzdeleri

	Miktar (g)	CH_2O	CH_4	CO_2	H_2	CO	C_2H_6	Toplam
		wt.%						
Katalizörsüz	-	10	0,105	77,826	17,839	4,204	0,026	100,0
	-	20	0,205	61,415	27,785	10,560	0,034	100,0
$MnxO_y$ SJ-SKS	0.5	10	4,428	43,648	19,631	32,155	0,137	100,0
	1.0	10	0,886	54,192	11,159	33,585	0,177	100,0
MnxOy ASP-SKS	0.5	10	12,207	34,452	16,299	36,994	0,048	100,0
	1.0	10	1,488	49,467	38,126	10,566	0,353	100,0

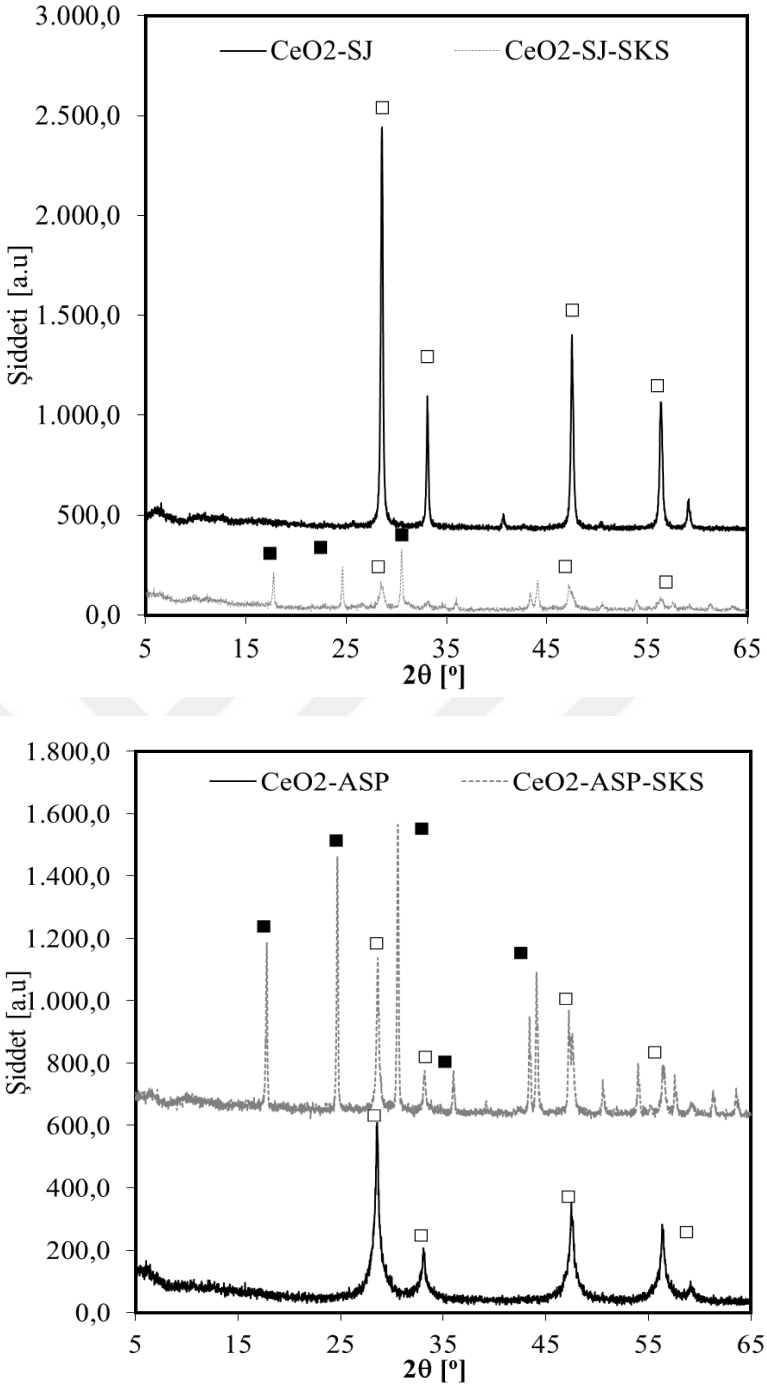
4.2. CeO_2 'in Test ve Karakterizasyon Sonuçları

SJ ve ASP yöntemleri ile üretilmiş CeO_2 ve SKS'da formaldehitin gazlaştırılmasında kullanılmış CeO_2 katalizörlerinin XRD görünümleri Şekil 4.4 'de verilmiştir. Tepkime öncesi, taze CeO_2, yönteme bağlı kalmaksızın tek fazlı kübik CeO_2 fazına sahiptir. Ancak, reaksiyon testlerinden sonra her iki yöntemle sentezlenmiş CeO_2'in XRD görünümlerinde yeni pikler ortaya çıkmakta olup, bunlar seryumun farklı kristal formalarıdır ve faz analizlerine göre bunlar Ce_2O_3 ve yüzeyde koklaşma nedeniyle karbon pikleridir. Ayrıca, SJ ile sentezlenmiş CeO_2'in pik şiddetlerinde azalma gözlenmekte olup, bu yapıdan kristal kaybının bir sonucu olabilmektedir.

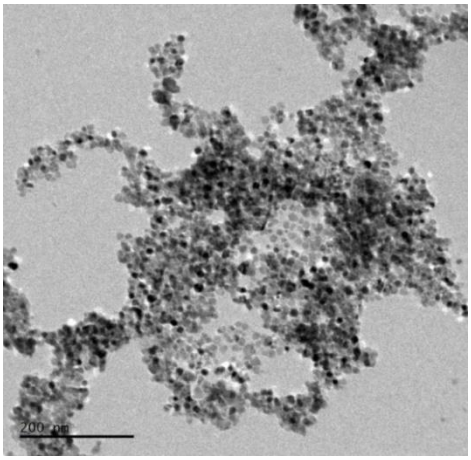
SJ ve ASP yöntemi üretilmiş CeO_2 'in TEM sonuçları Şekil 4.5'de gösterilmiştir. Ce ile yapılan çalışmada elde edilen partiküllerin nano boyutta, yer yer 100 nm'nin altında gevşek aglomere olmuş bir morfoloji sergilediği görülüyor. Çalışma koşullarına göre yüzey alanı 58-135 m^2/ arasında değişen bu malzemenin, yüzey alanı temel alındığında ortalama çapı

$$d_{BET} = 6/(\rho * S_{BET}) \qquad [4.1]$$

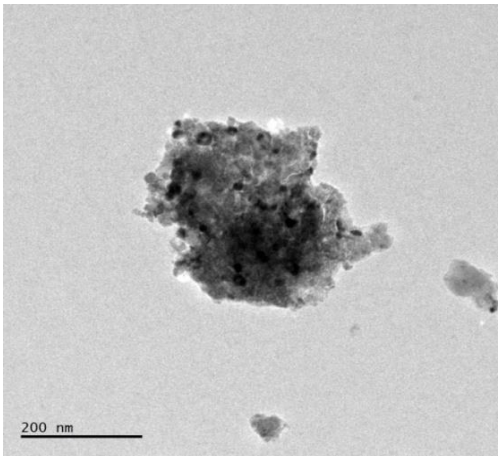
,(ρ_{CeO2} = 7.132 g/cm^3) (Bach,1990) denkleminden hesaplanırsa, bu değer 6-14 nm arasında değişmektedir ki, TEM görüntüleriyle uyumludur. EDS testi CeO_2 fazı atom oranlarına yakındır. Partiküller hem küresel hem de poligonal olup, hekzagonal geometriye de rastlanmaktadır. Poligonal geometri düşük sıcaklıklarda kristalleşen CeO_2'e özgüdür. "Böyle karışık geometrik özelliklerden oluşmuş çok küçük partiküller yüzey enerjilerini minimize etmek için küresel partikül oluşturacak şekilde kümeleşirler ki, SEM görüntülerindeki yığınlar küreseldir"(Zhang vd., 2010). Partiküllerin böyle bir geometrik yapıda olması, bazı partiküllerin oluşum esnasında alevde yüksek sıcaklık bölgesinden ya geçmediğini, ya da çok kısa süreli kaldığını göstermektedir.



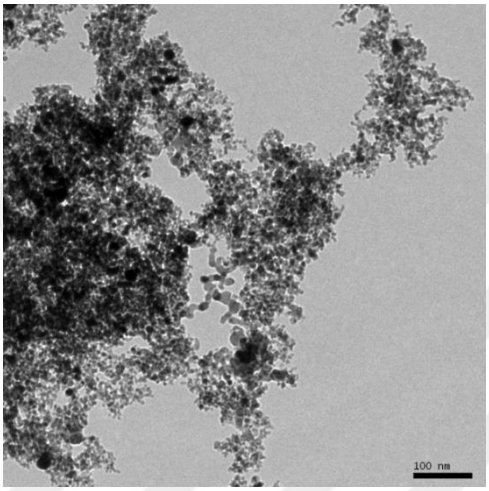
Şekil 4.4. SJ ve FP yöntemi ile üretilen taze ve SKS'da formaldehitingazlaştırılmasında kullanılmış CeO_2'ın XRD görünümleri **(**□ CeO_2■ Ce_2O_3)



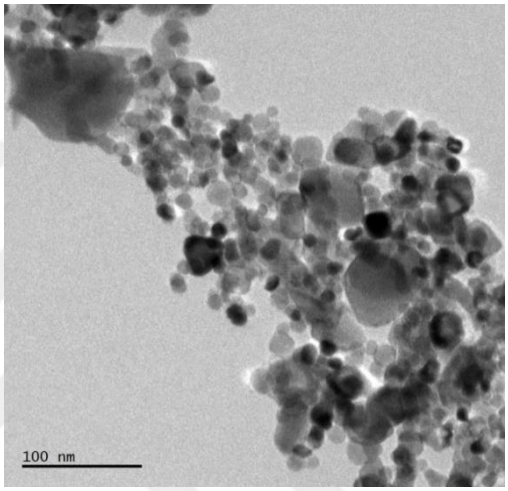
CeO_2-SJ



CeO_2-SJ-SKS (1g)



CeO_2-ASP



CeO_2-ASP-SKS (1g)

Şekil 4.5. SJ ve ASP yöntemi ile üretilen taze ve SKS'da formaldehitin gazlaştırılmasında kullanılmış CeO_2 'in TEM görüntüleri.

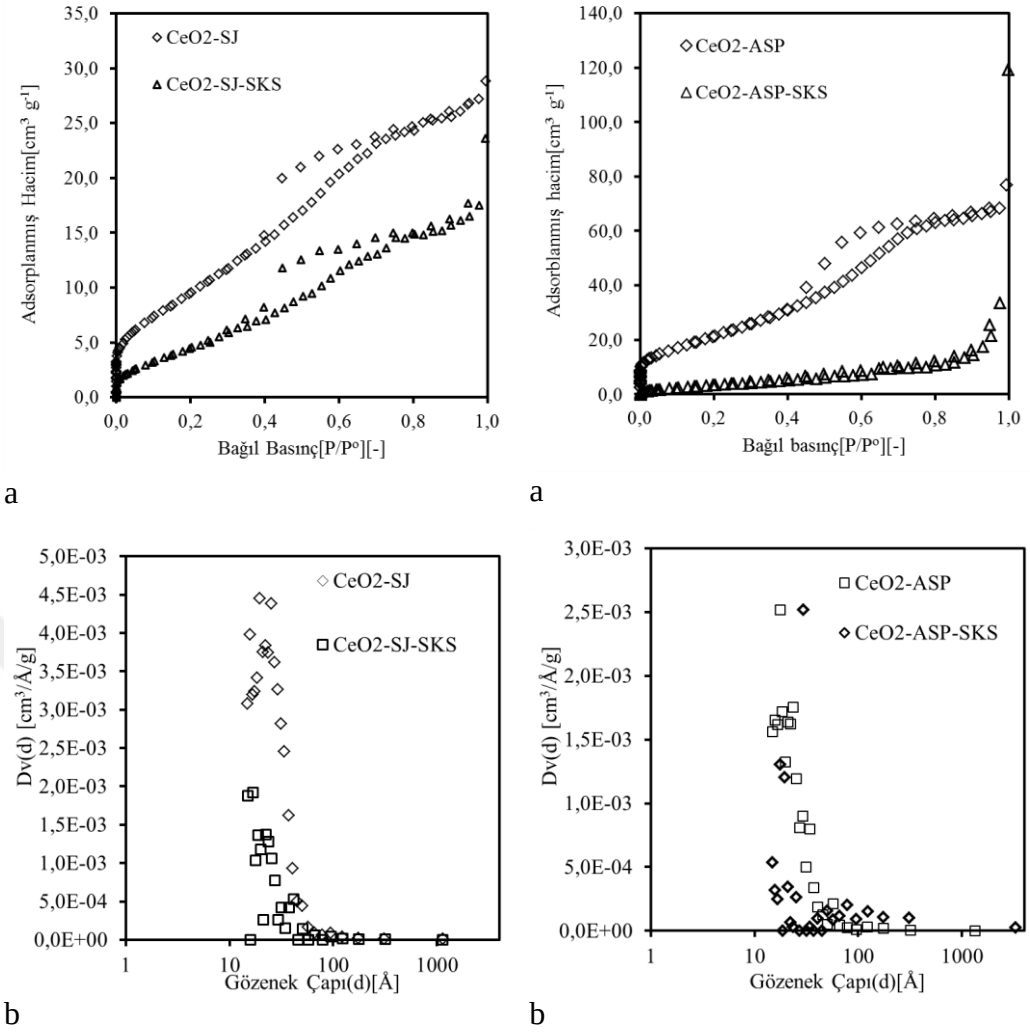
Şekil 4.6'de SJ ve ASP yöntemi ile üretilen taze ve SKS'da formaldehitin gazlastılırılmasında kullanılmış CeO_2'in N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve diferansiyel gözenek boyut dağılımı sonuçları gösterilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi, SJ ve ASP yöntemi ile hazırlanmış katalizörün SKS'da formaldehitin gazlaştırması sonrası N_2 adsorpsiyon hacmi azalmaktadır. Bu bulguları Çizelge 4.3'deki sonuçlarda desteklemektedir. Çizelge 4.3'de verilen yüzey alanı sonuçlarına göre hem ASP hem de SJ yöntemi ile sentezlenmiş katalizörlerin yüzey alanı formaldehitin SKS'da gazlaştırılmasından sonra azalmıştır. Bu değerler ASP için 84.2 m^2/g'dan 15.4 m^2/g'e azalırken, SJ için de 61.3 m^2/g'den 17.8 m^2/g'a azalmaktadır. Yüzey alanının düşmesine ek olarak mikro gözenek hacmi azalmakta ve ortalama gözenek çapı artmaktadır. Bu, hidrotermal kristal çözünmesinin bir sonucu olup, Şekil 4.5'daki TEM

sonuçları da bunu desteklemektedir. Yüzey alanın azalması ise, hidrotermal koşullarda yüzeydeki metallerin agregerasyonu ve sinterleşmesinin bir sonucudur.

Çizelge 4.3. SJ ve ASP ile hazırlanmis taze ve SKS formaldehitin gazlastırmasında kullanılmış CeO_2'in yüzey alanı ve gözenek özellikleri

Örnek	S_{BET}[a] (m^2g^{-1})	V_{Total}[b] ($cm^3\ g^{-1}$)	V_{micro}[c] ($cm^3\ g^{-1}$)	Dp (Å)
CeO_2-ASP	84,2	0,12	0,028	28,2
CeO_2-ASP-SKS	15,4	0,18	0,006	239,4
CeO_2-SJ	61,3	0,08	0,021	26,3
CeO_2-SJ-SKS	17,8	0,04	0,004	40,8

[a] Çok noktalı BET yöntemi kullanılarak hesaplanmış yüzey alanı.; [b] P/P^o 'ın 0.99 da hesaplanmış toplam gözenek hacmi; [c] Ortalama gözenek çapı.



Şekil 4.6. SJ ve ASP yöntemi ile üretilen taze ve SKS'da formaldehitin gazlastirilmasinda kullanılmış CeO_2'in N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi (a) ve diferansiyel gözenek boyut dağılımı (b).

SJ ve ASP yöntemi ile üretilmiş CeO_2 katalizörleri ile SKS'da formaldehitin gazlaştırılmasında ölçülmüş gaz ürünlerin kütlesel dağılımları Çizelge 4.4'de listelenmiştir. Katalizörün yokluğunda, formaldehitin SKS'da dekompozisyonu ürünlerinde düşük yüzdelerde H_2 ve CH_4'e ek olarak yüksek derişimlerde CO_2 ve CO gözlenmiştir. SJ ve ASP katalizörlerinden 0.5 g'lık katalitik aktivite testlerinde yüksek oranda H_2 ve CO gözlenmiş ve CO_2'e ise ürünlerde rastlanmamıştır. Benzer çalışma Lu ve arkadaşları (2010) tarafından biyokütle gazlaştırması üzerine yapılmış ve CeO_2'in varlığı hidrojen verimliğinin ve hidrojen seçimliğinin arttırdığı gözlenmiştir. Ayrıca, CeO_2'in varlığında gazlaştırma tepkimeleri, [2.1] tepkimesi ile formaldehitin direk

dekompozisyonunun gerçekleştiği buradaki çalışmada ve Watanabe vd. (2003b)'nin, çalışmalarına göre temel tepkime mekanizması olup, Cannizzaro tepkimesinin de denklem [2.3]'de gösterildiği gibi gerçekleştiği deneysel verilerle desteklenmektedir. 1 g'lık katalizör miktarı çalışmalarından SKS'da formaldehitin temelde toplam oksidasyona uğradığını ve düşük yüzdelerde de dekompozisyon yoluyla, [2.1] ve [2.4] tepkimelerinin oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca 1 g'lık katalitik aktivite testlerinde [2.2] 'de belirtilen su gazı değişim reaksiyonlarının oluşumuyla CO_2 miktarında artışlar meydana gelebilmektedir. Kullanılan katalizörlerin katalitik aktivite sonra yüksek yüzey alanındaki düşüşün sebebi olarak da, hidrokarbonların koklaşmaya sebep olması ve TEM sonuçlarına göre de katalizörlerin agregerasyonunun sonucu olarak açıklanabilir. Temel oluşum mekanizmalarının sıvı faz analizlerinin yapılması sonucu belirlenebilecektir.

Çizelge 4.4. SJ ve ASP yöntemi ile üretilmiş CeO_2 ile yapılan SKS'da formaldehitin katalitik gazlaştırılması gaz ürün dağıtım yüzdeleri

	Miktar (g)	CH_2O wt.%	CH_4	CO_2	H_2	CO	Toplam
Katalizörsüz	-	10	0,105	77,846	17,84	4,2054	100,0
	-	20	0,205	61,436	27,795	10,564	100,0
CeO_2 SJ-SKS	0.5	20	0,418	0	69,183	30,399	100.0
	1.0	20	0,418	46,306	42,308	10,967	100.0
CeO_2 ASP-SKS	0.5	10	0,137	0	62,427	37,436	100.0
	1.0	20	0,132	35,759	37,760	26,348	100.0

5. SONUÇLAR

Bu bölümde, SJ ve ASP yöntemleri ile üretilen oksit katalizörleri (CeO_2 ve MnxOy) kullanılarak formaldehitin gazlaştırılmasında hidrojen ve metan üretim sonuçları verilmiştir. Üretilen CeO_2 ve MnxOy katalizörlerinin SKS atmosferinde 673 K sıcaklık ve 22.1 MPa basınç altında katalitik aktiviteleri formaldehitin gazlaştırılmasında test edilmiştir. Üretilen CeO_2 ve MnxOy katalizörlerinin, hazırlama yönteminin formaldehitin bozunuma tepkime sonucu oluşan ürün seçimliliği ve verimine etkisine ek olarak, SKS koşullarında katalizörlerin hidrotermal stabiliteleri, yüzey alanı ve gözenek yapısındaki değişimler ve kullanılan katalizör tür ve miktarının ürün dağılımına etkisi incelenmiştir.

MnxOy katalizörünün XRD, TEM ve yüzey özellikleri sonuçlarına göre, SJ ile hazırlanmış MnxOy katalizörünün % 90-95 oranında Mn_2O_3 ve eser miktarda da süper latis ismi verilen Mn_5O_8 (Mn_3O_4+2MnO_2)'den SKS'da formaldehitin gazlaştırılması sonucunda ise Mn_2O_3 fazı Mn_3O_4 ve MnO_2'e dönüşmektedir. Diğer yandan, ASP yöntemi ile sentezlenmiş MnxOy malzemesi ise Hausmanit adı verilen temelde Mn_3O_4 (%95) ve eser miktarda da MnO_2 faz bileşiminden oluşmaktadır. ASP yöntemi ile sentezlenmiş örnek SKS'da formaldehitin gazlaştırılması sonucunda, çoğunlukla Mn_3O_4 fazı olmak üzere MnO_2 fazı MnO'e dönüşmektedir. ASP yöntemi ile hazırlanmış katalizörlerde parçacık boyutu ise 5-10 nm iken SJ ile hazırlanmış katalizörlerde bu daha yüksek olup 50-80 nm'dir. MnxOy katalizörünün TEM sonuçları, SKS sonucu yapıda çözünme ve bozunumalar olduğunu göstermektedir. Bu çözünme olayı, yüzey alanı ve gözenek dağılımı sonuçları ile de desteklenmekte olup, kristal yapının çözünmesiyle mikro gözeneklilik artmaktadır. MnxOy katalizörünün formaldehitin gazlaştırma verileri üzerine etkisi incelendiğinde, 0.5 g katalizör eklendiğinde CH_4, H_2 ve CO veriminin arttığı ve katalizör miktarının 1.0 g'a artığında ise bu verimlerin ardışık tepkimlerle ürünlerin CO_2'e dönüşmesi sonucu azaldığını göstermektedir. ASP ile sentezlenmiş MnxOy katalizörünün varlığında, ASP ve SJ yöntemleri ile sentezlenmiş katalizörlerin 0.5 ve 1 g'lık katalizör miktarlarının testleri sonucunda CO_2 artışı H_2 ve CO miktarındaki düşüş [2.2] tepkimesi sonucunda olduğu tahmin edilmektedir. Ayrıca, katalizör karakterizasyon sonuçlarına göre SJ yöntemi ile sentezlenmiş MnxOy, ASP yöntemi ile sentezlenmiş katalizörden daha stabildir. Bu katalizörün kristal

yapısının daha büyük olmasını bir sonucudur. SJ ile sentezlenmiş MnxOy katalizörünün SKS'da formaldehitin gazlaştırılmasında CH_4 oluşumu yüksek iken, ASP'de ise H_2 oluşumu artmaktadır. Bu manganın farklı kristal yapısının bir sonucu olmaktadır.

Hem SJ hem de ASP ile sentezlenmiş CeO_2'in her ikisinde de yönteme bağlı olmaksızın tek fazlı kübik CeO_2 fazı sağlanmıştır. SKS'da formaldehitin gazlaştırılması sonucunda da her iki yöntemle CeO_2'in yüzey alanı ve mikro gözenek hacmi azalmakta olup, TEM sonuçlarına göre de yapıda sinterleşme ve agregerasyon gerçekleşmektedir. Her iki yöntemle üretilmiş CeO_2'in SKS'da formaldehitin gazlaştırılması kullanımı homojen gazlaştırmaya göre H_2 üretimini önemli miktarda artırmaktadır. Yalnız, katalizör miktarının 0.5 g'dan 1.0 g'a artışı her iki yöntemle sentezlenen katalizörde de CO_2 artışına H_2 ve CO miktarındaki düşüşe neden olmaktadır

Katalizör miktarının tepkimeyi sınırlayıp sınırlamadığı daha detaylı ve farklı parametreler deneyerek ek deneysel çalışılmalarla desteklenebilir. 0.5 g katalizör ile yapılan çalışmalarda SKS sonrası, reaktörden katalizörün ayrılması bir problem olup, yüksek katalizör miktarlarında çalışmak uygun gözükmektedir. SKS sonrası katalizörlerdeki koklaşma ve sıvı faz analizlerinin tam olarak yapılmasıyla temel tepkime mekanizmaları üzerine daha kesin belirlemeler yapılabilir. Özellikle CeO_2 katalizörünün katalitik aktivite testlerinin sonuçları detaylı olarak incelenmelidir.

KAYNAKLAR

Adschiri T., Kanazawa K., Arai K. (1992). Rapid and Continuous Hydrothermal Synthesis of Boehmite Particles in Sub Critical and Supercritical Water, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol.75,2615-2618.

Adschiri T., Kanazawa K., Arai K.,(1992). Rapid and Continuous Hydrothermal Crystallization of Metal Oxide Particles in Supercritical Water, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol.75,1019-1022.

Adschiri T., Shibata R., Sato T., Watanabe M., Arai K. (1998). Catalytic Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene through Partial Oxidation and a Water−Gas Shift Reaction in Supercritical Water, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol.37, 2634-2638.

Akgul G., Kruse A. (2013). Hydrothermal Disproportionation of Formaldehyde at Subcritical Conditions , *The Journal of Supercritical Fluids*, Vol.73,43-50.

AnonimThermodynamicdata (http://course.chem.indiana.edu/c360/documents/thermodynamicdata.pdf).

Ates A., Timko M.T., Azimi, Choi G., K-H. X., Green W. H. (2014). The Role of Catalyst in Supercritical Water Desulfurization , *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol.147,144-155.

Bach S., Henry M., Baffier N., Livage J. (1990). Sol-Gel Synthesis of Manganese Oxides,*Journal of Solid State Chemistry*, Vol.88,325–333.

Caruso R., Benavidez E., deSanctis O., Caracoche M.C., Rivas P.C., Cervera M., Caneiro A., Erquis A. S (1997). Phase Structure and Thermal Evolution in Coating Films and Powders Obtained by Sol-Gel Process.2. ZrO_2-2.5 mole % Y_2O_3, *Journal of Materials Research*, Vol.12 ,2594-2601.

Demirel E., Ayas N. (2015). Hydrogen Production by Supercritical Watergasification of Fruit Pulp in the Presence of Ru/C, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol.41, 8073–8083.

Ding Z.Y., Frisch M.A., Li L.X., Gloyna E.F. (1996).Catalytic Oxidation in Supercritical Water, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol.35,3257-3279.

Dislich H. (1983). Glassy and Crystalline Systems from Gels: Chemical Basis and Technical Application, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol.57, 371.

Elliott D.C., Hart T.R., Neuenschwander G.G. (2006).Chemical Processing in High-Pressure Aqueous Environments. 8. Improved Catalysts for Hydrothermal Gasification , *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol.45,3776-3781.

Frisch M.A. (1992**).** Supercritical Water Oxidation of Acetic Acid Catalyzed by CeO_2/MnO_2, *The University Of Texas*, Austin,TX,USA.

Gotoh H., Yamada Y., Sato S. (2010). Dehydration Of 1, 3-Butanediol Over Rare Earth Oxides, *Applied Catalysis A: General*, Vol.377, 92–98.

Gu H., Soucek M.D. (2007). Preparation and Characterization of Monodisperse Cerium Oxide Nanoparticles in Hydrocarbon Solvents, *Chemistry of Materials*, Vol.19,1103-1110.

Guo Y., Wang S.Z., Xu D.H., Gong Y.M., Ma H.H., Tang X.Y. (2010). Review of Catalytic Supercritical Water Gasification for Hydrogen Production from Biomass, *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, Vol.14,334–343.

Hadi A., Yaacob I. I. (2007).Novelsynthesis of Nanocrystalline CeO_2 by Mechanochemical and Water-in-Oil Microemulsion Methods, *Materials Letters*, Vol.61, 93–96.

Hidaka H., Watanabe M., Kouchi A., Watanabe N. (2009).Reactıon Routes in the $CO\text{-}H_2CO\text{-}DN\ \text{-}CH_3OH\text{-}DM$ System Clarıfied From H(D) Exposure of Solıd Formaldehyde at Low Temperatures, *The Astrophysical Journal*, Vol.702,291-300.

Ji P.F., Zhang J.L., Chen F., Anpo M. (2009). Study of Adsorption and Degradation of Acid Orange 7 on the Surface of CeO_2 Under Visible Light İrradiation, *Applied Catalysis B: Environmental*,Vol.85,148-154.

Kaspar J., Fornasiero P., Graziani M. (1999). Use of CeO_2-Based Oxides in the Three-Way Catalysis, *Catalysis Today*,Vol.50,285-298.

Kobune M., Sato S., Takahashi R. (2008). Surface-Structure Sensitivity of CeO_2 for Several Catalytic Reactions , *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol.279,10–193.

Levin E.M., Robbins C. R., McNurdie H. F. (1964). Phase Diagrams for Ceramists, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol.1,5-36

Lewis D.J. (1991). Technique for Producing Mullite and Other Mixed-Oxide Systems, *Journal of the American Ceramic Society,* Vol.74,2410-2413.

Li S., Lu Y., Guo L., Zhang X. (2011). Hydrogen Production By Biomass Gasification İnsupercritical Water With Bimetallic Ni-M/ɣ Al2O Catalysts (M=Cu, Co and Sn*), International Journal of Hydrogen Energy,* Vol.36,14391-14400.

Lu Y., Li S., Guo L., Zhang X. (2010). Hydrogen Production by Biomass Gasification in Supercritical Water Over $Ni/ɣAl_2O_3$ and Ni/CeO_2-$ɣAl_2O_3$ Catalysts, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol.35,7161–7168.

Machin N. (2008-2011). Alev Hidrolizi Yöntemiyle Nano Büyüklükte Malzeme Sentezi, Karakterizasyonu ve Katalitik Yanma Uygulamaları İçin Performans Testleri,, Tübitak Projesi, *Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi,* Kocaeli .

Ni C.Y., Li X.Z., Chen Z.G., Li H.Y.H., Jia X.Q., Shah I., Xiao J.Q. (2008). Oriented Polycrystalline Mesoporous CeO_2 with Enhanced Pore Integrity, *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol.115, 247-252.

Osada M., Watanabe M., Sue K., Adschiri T., Arai K. (2004). Water Density Dependence of Formaldehyde Reaction in Supercritical Water , *The Journal of Supercritical Fluids*, Vol.28,19-224.

Periyat P., Baiju K.V., Mukundan P., Pillai P.K. , **Warrier K.G.K**. (2007). Aqueous Colloidal Sol-Gel Route to Synthesize Nanosized Ceria-Doped Titania Having High Surface Area and Increased Anatase Phase Stability, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Vol.43,299-304.

Periyat P., Baiju K.V., Mukundan P., Pillai P.K., Warrier K.G.K. (2008). High Temperature Stable Mesoporous Anatase TiO_2 Photocatalyst Achieved By Silica Addition, *Applied Catalysis A: General*, Vol.349,13-19.

Phillips J., Luhrs C.C., Richard M. (2009). Review: Engineering Particles Using the Aerosol-Through-Plasma Method, *IEEE Transactions on Plasma Science*, Vol.37,726-739.

Pillai S.C., Kelly J.M., McCormack D.E., O'Brien P., Ramesh R. (2003). The Effect of Processing Conditions on Varistors Prepared from Nanocrystalline ZnO, *Journal of Materials Chemistry,* Vol.13,2586-2590.

Pillai S.C., Kelly J.M., McCormack D.E., Ramesh R. (2004). Self-Assembled Arrays of ZnO Nanoparticles and Their Application as Varistor Materials, *Journal of Materials Chemistry,* Vol.14,1572-1578.

Pratsinis S.E. (2010). Aerosol-based Technologies in Nanoscale Manufacturing: from Functional Materials to Devices through Core, *Chemical Engineers AIChe Journal,* Vol.56,3028-3035.

Pratsinis S.E., Mastrangelo S.V.R. (1989). Material Synthesis in Aerosol Reactors, *Chemical Engineering Progress,* Vol.85,62-66.

Purohita R.D., Sharmaa B.P., Pillaib K.T., Tyagi A.K. (2001). Ultrafine Ceria Powders Via Glycine-Nitrate Combustion, *Materials Research Bulletin,* Vol.36,2711–2721.

Rao R.C., Yang M., Ling Q., Zhang Q.Y., Liu H.D., Zhang A.M., Chen W. (2013). Mesoporous CeO_2 Nanobelts Synthesized by a Facile Hydrothermal Route Via Controlling Cationic Type and Concentration of Alkali, *Microporous and Mesoporous Materials,* Vol.169, 81–87.

Rase H.F. (1990**),** Fixed-Bed Reactor Design and Diagnostics, *Butter-Worth Publishers*, Boston.

Ravenelle R.M., Copeland J.R., A.H. Van Pelt, J.C. Crittenden, Sievers C. (2012). Stability of Pt/γ-Al_2O_3 Catalysts in Model Biomass Solutions, *Topics in Catalysis,* Vol.55,162-174.

Reinhardt K., Winkler H. (2000) .Cerium Mischmetal, Cerium Alloys, and Cerium Compounds *Ullmann's Encyclopedia af Industrialchemistry*,WİLEY-VCH, Weinheim.

Rohatgi A., Okeeffe T.W., Raichoudhury P., Meier D.L., Yoldas B.E., (1984). High-Efficiency Solar-Cells and Float-Zone Silicon and Dendritic Web Silicon Ribbon, *Journal of The Electrochemical Society*, Vol.131,306-307.

Roth P. (2007).Particle Synthesis in Flames , *Proceedings of the combustion institute*,Vol.31,1773–1788.

Roy R., (1987). Ceramics by The Solution-Sol-Gel Route, *Science*, Vol. 238, 1664

Sakata Y., Ponec V.(1998). Reduction of Benzoic Acid on CeO_2 and, the Effect Of Additives *Applied Catalysis A: General*, Vol.166 , 173–184.

Salem S. (2014). Effect of Calcination Temperature on Colorant Behavior of Cobalt-Aluminate Nano-Particles Synthesized by Combustion Technique, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*,Vol.20,818–823.

Sanderson R.T.(1967).Inorganic Chemistry, *Reinhold*, New York.

Sato S., Sato F., Gotoh H., Yamada Y. (2013). Selective Dehydration of Alkanediols into Unsaturated Alcohols over Rare Earth Oxide Catalysts, *American Chemical Society Catalysis*, Vol.3,721–734.

Schimmoeller B., Jiang Y.J., Pratsinis S.E., Baiker A. (2010). Structure of Flame-Made Vanadia/Silica and Catalytic Behavior in The Oxidative Dehydrogenation of Propane, *Journal of Catalysis*, Vol.274,64-75.

Shaw R. W., Brill T. B., Clifford A. A., Eckert C. A., Franck E. U. (1991).Supercritical Water a Medium For Chemistry, *Chemical & Engineering News*,Vol.69, 26-39.

Shimizu K. (1978). Metal Oxide and its Catalytic Ability, *Kodansha*, Japan.

Slavinskaya E.M., Gulyaev R.V., Zadesenets A.V., Stonkus O.A., Zaikovskii V.I., Shubin Y.V., Korenev S.V., Boronin A.I. (2015). Low-Temperature CO Oxidation By Pd/CeO_2 Catalysts Synthesized Using The Coprecipitation Method, *Applied Catalysis B: Environmental*., Vol.166–167 ,91–103.

Sokolowski M., Sokolowska B., Michalski A., Gokieli A. (1977). The Flame-Reaction Method for Al_2O_3 Aaerosol Formation, *Journal of the Aerospace Sciences*, Vol.8,219-225

Stark W. J., Mädler L., Maciejewski M., Pratsinis S. E. and Baiker A.(2003). Flame Synthesis Of Nanocrystalline Ceria-Zirconia: Effect of Carrier Liquid, *Chemical Communications,*Vol.5,588–589.

Strandwitz N.C., Stucky G.D. (2009). Hollow Microporous Cerium Oxide Spheres Templated by Colloidal Silica, *Chemistry of Materials,* Vol.21,4577-4582.

Suh H. J., Jang H. D., Chang H., Kim W.B. and Kim, H. C. (2006). Size-Controlled Synthesis of Fe-Ni Alloy Nanoparticles by Hydrogen Reduction Ofmetal Chlorides, *Powder Technology,* Vol.161, 196-201.

Swihart Mark T. (2003).Vapor-Phase Synthesis of Nanoparticles Current Opinion , *Journal of Colloid and Interface Science* ,Vol.8,127–133.

Tanaka K., Ozaki A. (1967)**.** Acid-Base Properties and Catalytic Activity of Solid Surfaces , *Fluids,* Vol.8,1.

Teoh W.Y., Amal R., Madler L. (2010). Flame Spray Pyrolysis: An Enabling Technology For Nanoparticles Design And Fabrication, *Nanoscale*, Vol.2,1324-1347.

Tsujino Y., Wakai C., Matubayashi N., Nakahara M. (1999). Noncatalytic Cannizzaro-Type Reaction of Formaldehyde in Hot Water, *Chemistry Letters*, Vol.4,287-288.

Ulrich G.D. (1984). Flame Synthesis of Fine Particles, *Chemical & Engineering News,* Vol.62,22-29.

Verwey E.J.W., Overbeek J.T.G., H. Kruyt, (1948). Theory of the Stability of Lyophobic Colloids, *Amsterdam,* The Netherlands.

Wagloehner S., Nitzer-Noski M., Kureti S. (2015). Oxidation of Soot on Manganese Oxide Catalysts, *Chemical Engineering Journal*, Vol.259,492–504.

Wang S. R., Zhang J., Jiang J.Q., Liu R., Zhu B.L., Xu M.J., Wang Y., Cao J.L., Li M.Y., Yuan Z.Y., Zhang S.M., Huang W.P., Wu S.H. (2009). Porous Ceria Hollow Microspheres: Synthesis and Characterization, *Microporous and Mesoporous Materials,* Vol.123,349-353.

Wang X.Y., Wang X.Y., Huang W.G., Sebastian P.J., Gamboa S. (2005). Sol–gel template synthesis of highly ordered MnO_2 nanowire arrays, *Journal of Power Sources*, Vol.140 ,211-215.

Watanabe M., Iida T., Aizawa Y., Ura H., Inomata H., Arai K. (2003). Conversions of Some Small Organic Compounds With Metal Oxides in Supercritical Water at 673 K , *Green Chemistry*, Vol.5,539-544.

Watanabe M., Osada M., Inomata H., Arai K., Kruse A., (2003).Acidity and Basicity of Metal Oxide Catalysts for Formaldehyde Reaction in Supercritical Water at 673 K , *Applied Catalysis A: General*, Vol.245,333-341.

Wiśniewska M., Chibowski S., Urban T. (2013).Investigations of Flocculation Possibilities of The Water Alumina Suspension in the Presence of Nonionic Polymer,*Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol.19,263.

Wortmann A., Kistler-Momotova A., Zenobi R., Heine M. C., Wilhelm O. and Pratsinis S. E..(2007).Shrinking Droplets in Electrospray Ionization and Their Influence on Chemical Equilibria, *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, Vol.18, 385–393.

Wu G., Cheng Y., Xiang F., Jia Z., Xie Q., Wu G., Wu H. (2016). Morphology-Controlled Synthesis, Characterization and Microwave Absorption Properties of Nanostructured 3D CeO_2, *Materials Science in Semiconductor Processing*, Vol.41, 6-11 .

Xia B., Lenggoro I.W., Okuyama K.(2001). Synthesis of CeO_2 Nanoparticles by Salt-Assisted Ultrasonic Aerosol Decomposition, *Journal of Materials Chemistry*,Vol.11 ,2925–2927.

Xiao H.Y., Li P.N., Lia F.L., Zhang L.Z. (2009). General Nonaqueous Sol-Gel Synthesis of Nanostructured Sm_2O_3, Gd_2O_3, Dy_2O_3, and Gd_2O_3:Eu_3^+ Phosphor,*The Journal of Physical Chemistry C*, Vol.113, 21034-21041.

Yoldas B.E. (1986). Zirconium-Oxides Formed by Hydrolytic Condensation of Alkoxides and Parameters That Affect Their Morphology, *Journal of Materials Science*, Vol.21,1080-1086.

Yu J.L., Savage P.E. (1998).Decomposition of Formic Acid Under Hydrothermal Conditions ,*Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol.37, 2-10.

Yuan P.Q., Cheng Z.M., Jiang W.L.,Zhang R., Yuan W.K. (2005). Catalytic Desulfurization of Residual Oil Through Partial Oxidation in Supercritical Water , *The Journal of Supercritical Fluids*, Vol.35, 70-75.

Zhang R.D., Teoh W.Y., Amal R., Chen B.H., Kaliaguine S. (2010)**.**Catalytic Reduction of NO by CO Over Cu/CexZr 1− Xo 2 Prepared by Flame Synthesis, *Journal of Catalysis*, Vol.272, 210-219.

Zhao Q. Q., Boxman A., Chowdhry U. (2003). Nanotechnology in The Chemical Industry – Opportunities and Challenges, *Journal of Nano Research*, Vol.5, 567–572.



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel bilgiler

Adı Soyadı	Gökhan Yaşar
Doğum Yeri ve Tarihi	Kırşehir , 02.06.1991
Medeni Hali	Bekar
Yabancı Dil	İngilizce
İletişim Adresi	Emniyet mah. Çardak Sok. 17/B Yenimahalle/Ankara
E-posta Adresi	gkhysr40@gmail.com

Eğitim ve Akademik Durumu

Lise	Elvankent Bilgi Anadolu Lisesi, 2009
Lisans	Cumhuriyet Üniversitesi, 2013
Yüksek Lisans	Cumhuriyet Üniversitesi, 2016

Sertifika ve Belgeler

ICP-MS

GC-MS

LPG Sorumlu Müdür Yetki Belgesi

Yayınlar

Uluslararası

Gökçen Akgül, Ayten Ates, Gökhan Yasar, Hakan Hatipoglu

PRODUCTION and CHARACTERIZATION of BIOCHAR from TEA WASTE and IT's NICKEL REMOVAL CAPACITY FROM AQUEOUS SOLUTIONS

Progress in Industrial Ecology, An Int. J.

Kongreler ve Bildiriler

Uluslararası

Gcsti - 10.2015

The synthesis and characterization of sol- gel TiO2 for decomposition of formaldehyde in SCW Gökhan Yaşar and Ayten ATEŞ

ODTÜ - 06.2015

NANOTR-11 11th Nanoscience and Nanotechnology Conference June 22-25, 2015 • Middle East Technical University, Ankara, Turkey

ICERGA 16 Komitesi - 02.2016