T. C.

CUMHURİYET ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ZİRKONYUM OKSİT İLE SÜPERKRİTİK SU ATMOSFERİNDE FORMALDEHİTİN KATALİTİK GAZLAŞTIRILMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Osman MERT

(201592121145)

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof.Dr.Ayten ATEŞ

SİVAS

MAYIS 2017

OSMAN MERT'in hazırladığı ve **"Zirkonyum Oksit ile Süperkritik Su Atmosferinde Formaldehitin Katalitik Gazlaştırılması"** adlı bu çalışma aşağıdaki jüriler tarafından **KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı :	**Prof. Dr. Ayten ATEŞ** Cumhuriyet Üniversitesi	.....
Jüri Üyeleri :	**Prof.Dr Sevil ÇETİNKAYA** Cumhuriyet Üniversitesi	…….....
	Doç.Dr. Mehmet YÜCEER İnönü Üniversitesi	……

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

Prof. Dr. İdris ZORLUTUNA

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.

© Osman Mert, 2017

Çalışma sırasında bana destek olan aileme ve arkadaşlarım Hakan HATİPOĞLU, Tarık Buğra ELÇİTEPE, Yasemin DEMİR'e 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.

05.06.2017

Osman Mert

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.

Tez çalışmalarım da örneklerin zeta potansiyeli ölçümlerinde Zeta potansiyel cihazını ve formaldehit analizinde UV-vis spektrofotometresinin kulanılmasını öğrenmemde ve ihtiyaç duyduğum zamanlarda kullanımına izin veren Yrd. Doç. Dr. Ümit Nazlı TEMEL'e çok teşekkür ederim.

SEM/EDS analizlerini büyük bir titizlikle yapan ve XRD analizlerinin yorumlanmasında bilimsel olarak büyük katkı sağlayan Yrd. Doç. Dr. Ali ÖZER'e cok teşekkür ederim. XRD analizlerinin yapılmasında yardımcı olan Prof. Dr. Hüseyin YALÇIN ve Araş. Gör. Kerim Emre ÖKSÜZ' e çok teşekkür ederim. HPLC analizlerini büyük bir titizlikle yapan Yüksek Kimya Mühendisi Mustafa ÇAKAL'a katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Kimyasallar ve distile su konusunda her daim yardımcı olan, Seda Kök KOCA ve Feyza Uçan YAĞCI'a 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'a ve CÜBAP'a teşekkür ederim.

ÖZET

ZİRKONYUM OKSİT İLE SÜPERKRİTİK SU ATMOSFERİNDE FORMALDEHİTİN KATALİTİK GAZLAŞTIRILMASI

Osman MERT

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ayten ATEŞ

2017, 56+xv sayfa

Saydam, ısı ve elektrik iletme direncine sahip, kimyasal olarak kararlı ve yüksek sıcaklıklarda iyonik iletkenliğe sahip olma özelliklerindeki ZrO_2 malzemesi SCW'da formaldehitin gazlaştırılmasında test edimiştir. ZrO_2 katalizörü sol-jel yöntemi ile sentezlenmiş, 500 ve 1400 °C'de kalsine edilmiştir. SCW'de formaldehitin katalitik gazlaştırılmasında kullanıldıktan önce ve sonra ZrO_2 örneklerinin stabilitesi FTIR, XRD, TEM, SEM, BET, TPO, H_2-TPR, zeta potansiyeli gibi yöntemlerle belirlenmiştir. Ayrıca, ZrO_2 katalizörleri ile formaldehitin SCW gazlaştırılması verimi üzerine, katalizör miktarı, sıcaklık, girdi derişimi ve alıkonma süresinin etkisi araştırılmıştır. XRD sonuçları, 500 °C ve 1400 °C'de kalsine olmuş ZrO_2 örnekleri sırayla çoğunlukla tetragonal ve monoklinik faz bileşimine sahip olduğunu göstermiştir. Sol-jel ile hazırlanmış örneklerin yüzey alanı ve gözenekliligi SCW'da formaldehitin katalitik gazlaştırılması ile önemli miktarda artarken, ticari ZrO_2'de azalmaktadır. Yüzey alanı ve gözenekliliğin artışı yüzeyde hidrotermal koşullarda çözünme ile defektlerin oluşumu

ile açıklanabilmektedir. Ticari ZrO_2 örneğinin yüzey alanının azalması ise, hidrotermal koşullarda malzemenin SEM sonuçlarında gözlendiği gibi önemli miktarda aglomerasyon ve koklaşmanın bir sonucudur. Termogravimetrik yöntem ile ZrO_2 katalizörlerinin ısıl kararlılığının incelemesi, yüksek kristal boyutuna sahip olan 1400 °C'de kalsine olmuş ZrO_2 örneğinin yüksek ısıl kararlılığa sahip olduğunu göstermiştir. Zeta potansiyel sonuçları dikkate alındığında, saf su atmosferinde ve karbonlu bileşikler atmosferinde SCW'da ZrO_2 örneklerinin maruz bırakılması izoelektrik noktasını önemli miktarda etkilemektedir. Karbonlu bileşiklerin varlığı, hidroksil iyonlarının ZrO_2 yüzeyinde adsorplanmasını engellemektedir. H_2-TPR sonuçları ZrO_2 örneklerinin tetragonal ve monoklinik fazlarının farklı H_2 indirgenme özelliğine sahip olduğunu göstermiştir. O_2-TPD sonuçları, SCW'da formaldehitin gazlaştırmasına maruz kalmış ve 1400 °C'de kalsine olmuş ZrO_2 katalizörlerinin yüksek sıcaklıklarda (600 °C) oksijen desorpsyonu özelligini kaybettiğini göstermiştir.

ZrO_2 katalizörleri ile SCW'da formaldehitin gaz ve sıvı ürün dağılımı, ZrO_2 katalizörünün hazırlanma yöntemine, faz bileşimine, girdi derişimine, reaksiyon sıcaklığına, katalizör miktarına ve alıkonma süresine göre değişmektedir. En yüksek hidrojen yüzdesi, 400 °C'de 30 dk reaksiyon süresinde %10 formaldehit derişiminde ve 500 °C'de kalsine edilmiş 0.5 g ZrO_2 katalizörünün varlığında yaklaşık % 64 olarak elde edilmiştir.

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

ABSTRACT

CATALYTIC GASIFICATION OF FORMALDEHYDE IN SUPERCRITICAL WATER ATMOSPHERE WITH ZIRCONIUM OXIDE

Osman MERT

Master of Science Thesis, Department of Chemical Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Ayten ATEŞ

2017, 56 pages

ZrO_2 material having various unique characteristics such as transparent, resistant to heat and electrical conductivity, chemically stable and ionic conductivity at high temperatures, was selected to be tested in the gasification of formaldehyde in supercritical water (SCW). ZrO_2 catalyst was synthesized by sol-gel method and calcined at 500 and 1400 °C. Stability of ZrO_2 samples used in the catalytic gasification of formaldehyde in SCW as well as fresh ZrO_2 was determined by various methods such as FTIR, XRD, TEM, SEM, BET, O_2-TPD, H_2-TPR and zeta potential. In addition, the effect of catalyst amount, reaction temperature, reactant concentration and retention time on the yield of SCW gasification of formaldehyde with ZrO_2 catalysts was studied. XRD results show that ZrO_2 samples calcined at 500 and 1400 °C mostly have monoclinic and tetragonal phase, respectively and have nono-sized particles. The surface area and porosity of samples prepared with the sol-gel increased significantly in catalytic gasification of formaldehyde in SCW, but decreased in commercial ZrO_2. The increase in surface area and porosity may be explained by the formation of defects by dissolution of material under hydrothermal conditions. As observed in the SEM results of the material under hydrothermal conditions, the reduction in the surface area of the commercial ZrO_2 sample may be a consequence of significant amount of agglomeration

and coking. The thermal stability study of ZrO_2 catalysts by thermogravimetric method showed that the ZrO_2 sample calcined at 1400 °C with high crystal size has high thermal stability. Based on the zeta potential results, SCW-exposed ZrO_2 samples under atmospheres of pure water and of carbon compounds affects isoelectricity in significant quantities. The presence of carbon-containing compounds prevents the adsorption of hydroxyl ions on the ZrO_2 surface. H_2-TPR results show that the tetragonal and monoclinic phases of ZrO_2 samples have different H_2 reduction properties. O_2-TPD results show that the ZrO_2 catalyst calcined at 1400 °C and used in gasification of formaldehyde with SCW lost its oxygen desorption properties at high temperatures (600 °C).

The distribution of gas and liquid products of formaldehyde in SCW in the presence of ZrO_2 catalysts varies according to the method of preparation of the ZrO_2 catalyst, the phase composition, the reactant concentration, the reaction temperature, the amount of catalyst and the residence time of the reactants. The highest percentage of hydrogen was obtained in the presence of 0.5 g ZrO_2 catalyst calcined at 500 °C and 10% (wt.) formaldehyde concentration at 400 °C for 30 minutes, which is approximately 64%.

Key Words: SCW; Oxide catalysts; Hydrogen formation; Stability; Formaldehyde; Gasification; Sol- gel

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	vi
ABSTRACT	viii
KATKI BELİRTME VE TEŞEKKÜR	v
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
SİMGELER DİZİNİ	xiv
KISALTMALAR DİZİNİ	xv
1.GİRİŞ	1
1.1. Zirkonyum Oksit	1
1.2. Zirkonyum Oksitin Kristal Yapısı	2
1.3. Faz Dönüşümü	5
1.4. Sol Jel Yöntemi	7
1.4.1. Jelleşme Süresinin Etkisi	9
1.4.2. Kurutma Koşullarının Etkisi	9
2.KAYNAK ARAŞTIRMASI	14
3.MATERYAL VE YÖNTEM	20
3.1. Katalizörlerin Hazırlanması	20
3.2. Katalizörlerin Karakterizasyonu	21
3.3. Aktivite Testleri	23
4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMALAR	25
4.1. ZrO_2 'nin Karakterizasyon Sonuçları	25
4.1.1. XRD Sonuçları	25
4.1.2. SEM Sonuçları	29
4.1.3. Yüzey Alanı ve Gözenek Özellikleri	32
4.1.4. ZrO2'in Zeta Potansiyeli	32
4.1.5. ZrO2'in FTIR Sonuçları	36
4.1.6. ZrO2 Örneklerinin TGA Sonuçları	39
4.1.7. ZrO2'in H2-TPR Sonuçları	40
4.1.8. ZrO2'in O2-TPD Sonuçları	42
4.2 Katalitik Aktivite	44
5.SONUÇLAR	46
KAYNAKLAR	48
ÖZGEÇMİŞ	

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1.1. Kübik zirkonya kristal yapısındaki zirkonyum ve oksijen atomlarının atomik pozisyonları (Finnisand,1998) 3

Şekil 1.2. Zirkonyanın kristal yapısı: (a)monoklinik fazın ZrO_7 tabakası için gösterimi, (b)tetragonal fazın ZrO_8 tabakası için gösterimi, (c) kübik fazın ZrO_8 tabakası için gösterimi, ve (d)monoklinik ZrO7 tabakasındaki açıları ve atomlararası uzaklıkları (Smith ,1965) 4

Şekil 1.3. Sol-jel yöntemiyle zirkonya sentezinin şematik gösterimi 11

Şekil 2.1. 673 K'de SKS'da formaldehitin tepkime yol izi 18

Şekil 3.1. Sol-jel yöntemi ile ZrO_2 üretim aşamaları 21

Şekil 3.2. SKS'da formaldehitin gazlaştırılması için kesikli reaktör sistemi 24

Şekil 4.1. Ticari ve SJ yöntemi ile üretilmiş ve 500 ve 900 oC'de kalsine edilmiş ZrO2 örneklerinin XRD görünümleri (Siyah nokta: Tetragonal fazı; Yıldız: Monoklinik fazı). 27

Şekil 4.2. SJ ile hazırlanmış ve farklı işletim koşullarında test edilmiş ZrO_2-SJ-500 örneğinin XRD görünümleri 28

Şekil 4.3. Ticari taze ZrO_2 örneğinin taze ve SCW'da formaldehitin gazlaştırılmasında kullanıldıktan sonra SEM görünümleri 30

Şekil 4.4. SJ yöntemi ile üretilmiş ve 500 ve 1400 ^oC'de kalsine edilmiş ZrO_2 örneklerinin SEM görünümleri 30

Şekil 4.5. Farklı formaldehit derişimlerinde (% 5-20) ve reaksiyon sürelerinde (15-60 dk) test edilmiş ZrO_2- SJ-500 örneğinin SEM görünümleri 31

Şekil 4.6. Farklı reaksiyon sıcaklıklarında ZrO2-SJ-500 ve 400 ^oC'de ZrO2-SJ-1400 ile SCW'da formaldehitin katalitik gazlaştırılmasından sonra örneklerin SEM görünümleri 32

Şekil 4.7. Ticari ve SJ ile üretilmiş ZrO_2 katalizörlerinin N_2- adsorpsiyon – desorpsiyon izotermi ve SCW'da formaldehitin gazlaştırılmasında kullanılmış ticari ZrO_2'in izotermi 33

Şekil 4.8. SJ ile üretilmiş ZrO_2 katalizörlerinin farklı işletim koşullarında SCW'da formaldehitin gazlaştırma testi sonucu N_2- adsorpsiyon – desorpsiyon izotermi 35

Şekil 4.9. SJ ile üretilmiş ZrO_2 katalizörlerinin farklı işletim koşullarında SCW'da formaldehitin gazlaştırma testi sonucu zeta potansiyellerindeki değişim. 37

Şekil 4.10. SJ ile üretilmiş taze ve farklı işletim koşullarında SCW'da formaldehitin gazlaştırma testi sonucu ZrO_2 katalizörlerinin FTIR 39

sonuçları

Şekil 4.11. Taze ve formaldehitin SCW'da gazlaştırılmasında kullanılmış ZrO_2 katalizörlerinin H_2-TPR sonuçları 41

Şekil 4.12. Ticari, 500 ^oC ve 1400 ^oC'de SJ ile hazırlanmış ZrO_2 örnekleri ve formaldehitin süperkritik gazlaştırmasında kullanılmış ZrO_2 örneklerinin sıcaklık programlı O_2 desorpsiyon profilleri 43

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 1.1. Zirkonyum oksitin (ZrO_2) fiziksel özellikleri	1
Çizelge 1.2. Sol-jel ile hazırlanan fırında ve vakumla kurutulmuş zirkonyanın kristal fazları (%) ve çeşitli kalsinasyon sıcaklıklarında çöktürme yöntemler	12
Çizelge 1.3. Sol- jel yolu ile öncü madde olarak zirkonyum alkoksit kulanılarak saf ZrO2 ince filmlerinin sentezi üzerine raporların özeti	13
Çizelge 4.1. Ticari ve SJ yöntemi ile hazırlanmış ZrO_2 katalizörlerin MDI Jade ile faz analizi	26
Çizelge 4.2. Ticari ve SJ ile hazırlanmış taze ve SCW'da formaldehitin gazlaştırılmasında kullanılmış ZrO_2'in yüzey alanı ve gözenek özellikleri	34
Çizelge 4.3: SJ ile üretilmiş ve farklı işletim koşullarında SCW'da formaldehitin gazlaştırma testi sonucu ZrO_2 katalizörlerinin termogravimetrik analiz sonuçları	40
Çizelge 4.4. Homojen , ticari ve SJ yöntemi ile hazırlanmış ZrO_2 katalizörlerinin varlığında, farklı reaksiyon koşullarında formaldehitin SCW'da gazlaştırması sonucu gaz ve sıvı ürün dağılımı	45

SİMGELER DİZİNİ

K_W	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
2Ɵ	360^0

KISALTMALAR DİZİNİ

FSP	:	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
SCWG	:	Süper Kritik Su Gazlaştırma
SCWO	:	Süper Kritik Su Oksidasyonu
SubSCW	:	Süper Kritik Su Altı
TEM	:	Geçirimli Elektron Mikroskobu
TÜBİTAK	:	Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu
XRD	:	X Işını Kırınımı
SCW	:	Süper Kritik Su
HT	:	Hidro Termal
VT	:	Toplam Gözenek Hacmi

1. GİRİŞ

1.1. Zirkonyum Oksit

Zirkonyum (IV) oksit son derece önemli bir oksittir ve çok sayıda uygulama alanına sahiptir. Katı halde; elektrolit olarak, endüstriyel seramiklerde ve katalizör alanında kullanılmaktadır. Ayrıca, olağanüstü yüksek erime noktası ve düşük termal katsayısı ile refrakterler için önemli bir bileşendir. Bir diğer önemli uygulama alanı ise, ısıtılmış zirkonyanın kızılötesi radyasyon ve beyaz ışık kaynağı olarak kullanılabileceğidir (Halland,1952). Zirkonyanın yüksek elektrik direnci onu bir seramik izolatör olarak kullanmak için mükemmel bir oksit malzemesi yapmaktadır (Navias,1950). Çizelge 1.1, zirkonyum (IV) oksitin fiziksel özelliklerini özetlemektedir.

Çizelge 1.1: Zirkonyum oksitin (ZrO_2) fiziksel özellikleri

Özellik	**Değer**
Kaynama noktası (°C)	4300
-80 ° C'de termal genleşme katsayısı (cm/cm/C)	8×10^{-6}
Renk	Beyaz
Yoğunluk (g / ml)	
Monoklinik	5.68
Tetragonal	6.10
Kübik	6.27
298 K'de oluşum entropisi (Cal.)	- 46.5
298 K'de Oluşma Isısı (kcal./mol)	-261.5
Füzyon ısısı (Kg cal./mol)	20.8
Formül ağırlığı (g / mol)	123.22
Erime noktası (°C)	2900
Çözünürlük	
İçinde çözünür	HF, Kons. H_2SO_4 , Erimiş cam
Çözünmez	Su, alkaliler, organik çözücüler
100 ° C'de termal iletkenlik (cal / (cm s °C))	0.004

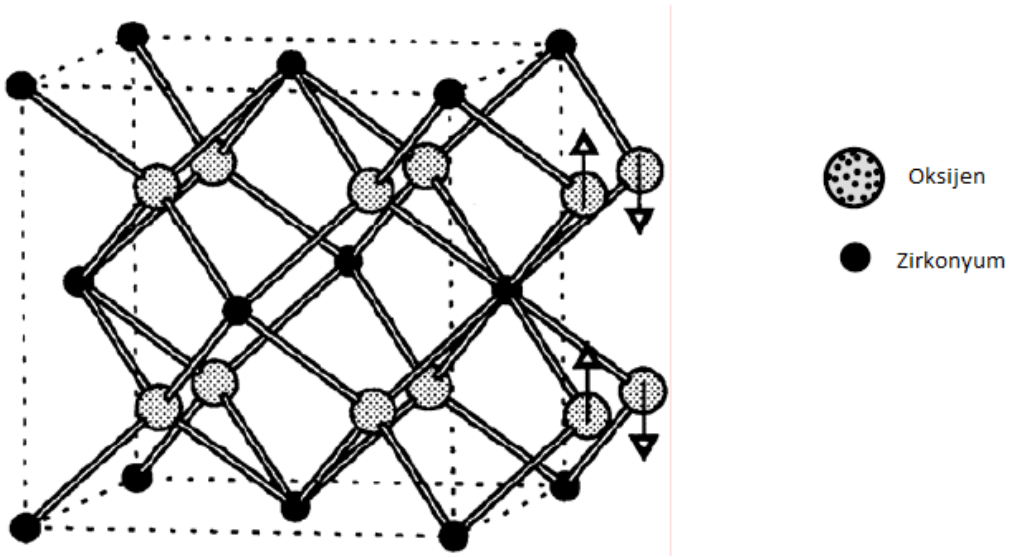
1.2. Zirkonyum Oksitin Kristal Yapısı

Kübik faz

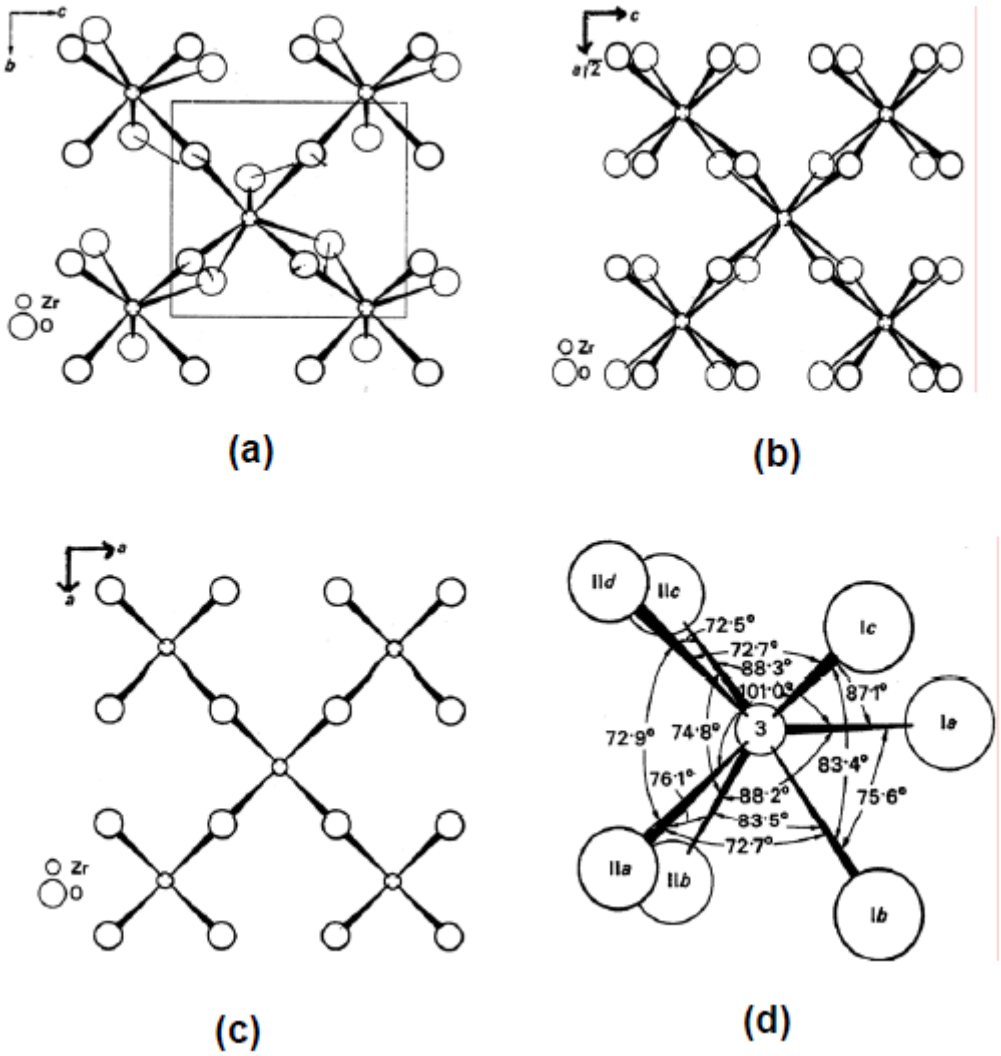
Smith, kübik zirkonya kristal yapısını tespit etmiştir (Smith ve Newkirk, 1965). Kübik faz erime noktası 2370 °C'nin üzerindedir. Kübik faz, 5.27 Å 'luk birim hücre boyutunda bir florit tipi yapıdadır. Her bir Zr^{4+} iyonu sekiz oksijen atomuna koordine edilirken, her oksijen atomu tetrahedral bir şekilde dört zirkonyum atomuna bağlanır. Şekil 1.1 (Finnisand ve Paxton, 1998) ve Şekil 1.2 (c) kübik zirkonya'nın yapısını göstermektedir.

Monoklinik faz

Monoklinik fazın kristal yapısı birim hücre parametreleri a = 5.169 Å, b = 5.232 Å, c = 5.341 Â ve β = 99° ile ortaya konulmuştur. Bu fazın kristal yapısı zirkonyum katyonlarının oksijen ile yedi katmanda koordine edildiğini gösterir. Oksijen, tetrahedral açıdan (109.5°) biraz daha büyük bir açı ile yaklaşık tetrahedral ile zirkonyum katyonlarını koordine eder. Bu yapının diğer bir özelliği, yedi katman koordinasyonunu oluşturan iki alternatif katmanın varlığıdır. Zr^{4+}'un yedi koordinasyon bölgesi, monoklinik zirkonyum oksit yapısında iki paralel oksijen tabakasının mevcut olması gerçeğinden kaynaklanır ve zirkonyum atom tabakası 100 düzlemine paralel olan bu oksijen tabakaları arasındadır. İlk katman, sekiz katman kübik yapının yarısına benzer bir kare düzlemi oluşturan dört oksijen atomuna koordine edilen Zr^{4+} 'dir. İkinci katmanda Zr^{4+} iyonu, Şekil 1.2 (a ve d) 'de gösterildiği gibi, birinci tabakanın fazına paralel olan düzlem ile trigonal bir şekil oluşturan diğer üç oksijen atomuna koordine edilir. Monoklinik faz oda sıcaklığında yaklaşık 1170 °C'de stabildir. (Finnisand ve Paxton, 1998).



Şekil 1.1: Kübik zirkonya kristal yapısındaki zirkonyum ve oksijen atomlarının atomik pozisyonları (Finnisand ve Paxton, 1998).



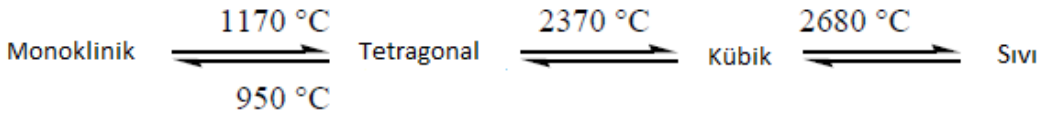
Şekil 1.2: Zirkonyanın kristal yapısı: **(a)** monoklinik fazın ZrO_7 tabakası için gösterimi, **(b)** tetragonal fazın ZrO_8 tabakası için gösterimi, **(c)** kübik fazın ZrO_8 tabakası için gösterimi ve **(d)** monoklinik ZrO_7 tabakasındaki açıları ve atomlararası uzaklıkları (Smith ve Newkirk, 1965).

Tetragonal faz

Tetragonal faz 1170 °C'nin üzerinde ve 2370 °C'lik kübik faz sıcaklığının altında bulunmaktadır. Tetragonal zirkonya yapısı, kübik yapıya çok benzerdir. Bunun nedenlerinden birincisi, zirkonyum katyonunun sekiz katman koordinasyonunu koruyor olmasıdır. Bununla birlikte, zirkonyum iyonları ve dört oksijen arasındaki bağ mesafesi 2.45 Å iken, diğer dört oksijen atomuna olan mesafeler ise 2.065 Å ‘dan daha kısadır [Şekil 1.2 (b)] (Smith ve Newkirk, 1965; Teufer, 1962).

1.3. Faz Dönüşümü

Zirkonya, sıcaklık ve basıncın bir fonksiyonu olarak bir yapıdan diğerine faz dönüşümü gerçekleştirebilmektedir(Srinivasan ve Davis, 1997):



Monoklinik-tetragonal faz dönüşümü teorik ve pratik önemi nedeniyle kapsamlı olarak incelenmiştir (Goldschmidt,1962;Wolten,1963; Hong vd.,1998; Garvie ve Phys,1965; Garvie ve ve Phys,1985; Murajeand ve Kato, 1983).Faz dönüşümünden sonra kafes parametreleri değişmekte ve dönüşüm esnasında soğutma üzerine ısıtma ve genleşmede zirkonya kasılmaktadır. X ışını kırınımı analizi (Goldschmidt,1962), dönüşümün sabit bir sıcaklıkta gerçekleşmediğini, ancak dönüşümün derecesinin sıcaklığın değişmesiyle değiştiğini gösterdi. Daha önce, Wolten (1963) monoklinik-tetragonal geçişin termodinamik olarak geri dönüşümlü olduğunu, soğutma ve ısıtma döngüleri arasında büyük bir termal gecikme sergilediğini gösterdi. Dahası, dönüşüm oranı zirkonya tozunun parçacık boyutuna bağlıydı. Hazırlanan zirkonya parçacık büyüklüğü arttıkça, faz dönüşümü de o kadar hızlı gerçekleşmektedir.

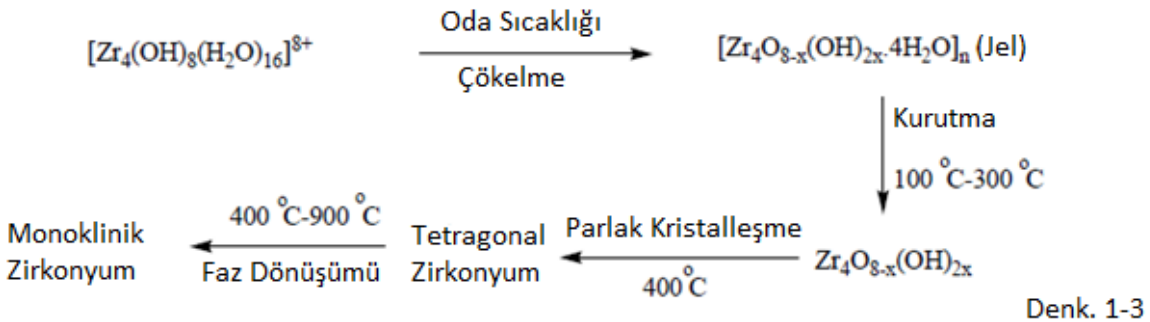
Monoklinik-tetragonal dönüşümün en önemli avantajlarından biri, zirkonyum seramiklerinde kırılma tokluğunu ve mukavemetini önemli ölçüde artırabilen hacim daralmasıdır (Bocanegra vd.,2002). Bununla birlikte, dönüşüm sıcaklığı boyunca soğutma üzerinde meydana gelen tetragonal-monoklinik faz dönüşümü hacim genleşmesi ile gerçekten malzemelerin çatlamasına neden olabilir. Bu nedenle, zirkonyanın mekanik özelliklerini iyileştirmek için zirkonyum seramiklerinin itriya ve magnezyum gibi diğer oksit malzemelerle stabilize edilmesi gereklidir (Hong vd.,1998).

Bir yarı kararlı tetragonal faz, çeşitli yaklaşımlar kullanarak düşük sıcaklıklarda elde edilebilir. Garvie ve ark. (1965), tetragonal fazın düşük sıcaklık stabilitesini monoklinik fazınkine kıyasla daha düşük yüzey enerjisine sahip olduğunu gosterdi. Tetragonal fazın stabilize edilmesi için kritik büyüklüğün 30 nm olduğunu iddia ettiler. Kristal boyutu 30 nm'yi aştığında, malzeme dörtgen fazdan daha kararlı monoklinik faza bir dönüşüm gösterdi. Ek olarak, kalsinasyon üzerine suyun varlığının, büyük parçacıklar oluşturmak üzere birikme oranını arttırdığı ve dönüşümü arttırdığı bulunmuştur (Murajeand ve

Kato, 1983). Bu, muhtemelen monoklinik yüzey enerjisinin su adsorpsiyonunun bir sonucu olarak düşürülmesine bağlı olduğu bildirildi. Morgan 30 nm'den küçük kristal boyutlu monoklinik bir zirkonya hazırladı. Bu çelişki, tetragonal fazın daha kararlı bir faz olup olmadığı veya yarı kararlı bir faz olup olmadığı sorusunu ortaya çıkarmaktadır. Sülfat anyonlarının eklenmesi, faz dönüşümünde önemli bir rol oynayabilir. Köprülü sülfat iyonları, zirkonyum yapılarını stabilize eder, çünkü zirkonyum atomları ve oksijen atomları arasında oksi bağlarının oluşmasını geciktirebilir. Bu, yüksek sıcaklıkta sinterleşmeyi önleyecek ve dolayısıyla hızlı faz dönüşümünü engelleyecek ve yüzey alanını stabilize edecektir (Norman vd., 1994; Bocanegra vd., 2002).

Dahası köprülü sülfat gruplarının Zr-O-Zr ayrımını 3.4 Å 'dan 4.3 Å‘ a kadar arttırarak termal stabilizasyona katkıda bulunduğu düşünülmektedir (Norman vd.,1994; Bocanegra vd., 2002; Norman vd., 1994; Davis vd., 1994). Aslında, pH ve yaşlanma zamanı gibi faz dönüşümünü etkileyen diğer faktörler de vardır (Srinivasan vd., 1986; Srinivasan vd.,1988). Srinivasan ve ark. farklı pH değerlerinde (3-13 aralığında) zirkonyumun çöktüğünü rapor etmişlerdir. Numuneler, farklı zaman periyodlarında 500 °C'de kalsine edilmiştir. Düşük pH'da çöken numunenin tetragonalden monoklinik faza hızlı bir faz geçişi sergilediğini buldular. Dahası, faz dönüşümü oksijen ortamında inert gaz atmosferinden daha hızlı gerçekleşmiştir. Oksijen adsorpsiyonunun rolünün şöyle olduğuna inanılmaktadır; Oksijen, faz dönüşümünü başlatan daha fazla gerilme ve yer değiştirme alanı oluşturan defekt bölgelerini oluşturur (Srinivasan ve Davis, 1997).

Çoğu yazar, termal gravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel termal analiz (DTA) kullanarak çöken zirkonyum hidroksitin ısıl davranışını kapsamlı bir şekilde incelemiştir (Srinivasan vd.,1988; Livage vd., 1968; Torralvo vd., 1984).Tüm yazarlar benzer sonuçları gözlemişlerdir ki, amorf fazın tetragonal faza dönüşümü olup, buna ‘’parlama kristalizasyonu’’ denmiştir ve bu yaklaşık 400 °C'de gerçekleşmiştir. Blesa ve ark. (1985) çöken zirkonyum hidroksitin dönüşümü için aşağıdaki şemayı önermiştir. (Denklem 1-3).



Denk. 1-3

Sonuç olarak, amorf zirkonyanın faz dönüşüm olayı, kristalleşme zamanı, kalsinasyon sıcaklığı, numunenin kalsine edildiği ortam, öncü ve çökelme prosesi tarafından yönetilir. Çoğu durumda 400 °C'ye kadar kalsine edildiğinde oluşan ilk zirkonyum tetragonal fazdadır. Daha fazla ısıtma üzerine, tetragonal fazın monoklinik faza dönüşümü oluşur ve dönüşüm oranı yukarıda anlatılan faktörlere bağlıdır.

1.4. Sol- Jel Yöntemi

Sol-jel tekniği; nanokristalin materyallerin mikrodalga destekli sentezi, benzersiz sentetik yollar, hızlı ısıtma oranları, kısa işlem süreleri, tekdüzelik ve düşük güç gereksinimleri gibi çeşitli avantajlarından dolayı son yıllarda çok dikkat çekmiştir (Shukla ve Seal, 2003; Baghurst ve Mingos, 1988; Baghurst ve Chippindale, 1988; Sutton,1989; Landry ve Barron, 1993; Komarneni vd.,1988; Pope ,1991; Ramesh ve Rao, 1995)

Bu yöntem, metalik alkoksitler veya organo metalik öncüllerden elde edilen bir çözeltinin faz dönüşümüne dayanmaktadır (Athapol, 2005). Süspansiyonda parçacıklar içeren bir çözelti olan bu solüsyon, partikül yüzeyinde benzer yüklerin karşılıklı olarak itilmesiyle parçacıkların yığılmasını önleyen ve alkollü ortamda metal-organik öncülleri kullanan ıslak bir jel oluşturmak üzere oda sıcaklığında polimerize edilmesiyle sonuçlanır. Burada polimerik parçacıklar, küçük boyutlarından dolayı çözelti içinde ayrılmış parçacıklar halinde kalırlar. Sentez yoluna ve reaksiyon koşullarına bağlı olarak, çözelti içerisinde 1 nm - 1 µm aralığında değişken boyutlara sahip olan oligomer veya partiküller oluşur (Stark ve Pratsinis, 2002; Mueller vd., 2003; Ji vd. 2001).Kolloidal sistemlerde çözeltiden jel haline geçişte, jelasyon noktasında parçacık

mesafesini de belirleyen elektrolitik etkilerin bir sonucu olarak kurutma sürecinde bir jelin tek parça halinde kalmasını önler. Bu reaksiyonların doğası ve kinetiği jelin özelliklerini belirler. Çözücü, jelin kurutulmasıyla uzaklaştırılır.

Sol-jel işleminin en büyük avantajı, hidroliz ve yoğunlaşma reaksiyonlarının kısmi oranlarını ayarlayarak, esas malzemenin bileşimi, morfolojisi, dokusu ve yapısını prensip olarak kontrol etmesini sağlayan çok yönlülüğüdür. Bununla birlikte sol-jelde, kompozit malzemenin, yapının ve dokunun eşzamanlı kontrolü, özellikle farklı öncüllerin reaksiyon hızlarının homojen karışık oksit jelleri elde etmek için eşleştirilmesinde gerekli karışık oksit sistemlerinin kontrol edilebilmesi büyük avantajdır. Bunu yapmak için, malzeme asetil asetonat veya asetik asit ile tepkimeye sokularak kimyasal modifikasyon yöntemleri önerilmiştir (Sanchez vd., 1988). Mezo gözenekli karışık oksit aerojellerin (SiO_2, TiO_2,V_2O_5, vb.) sol-jel yöntemi ile sentezinde süperkritik kurutma basamağı için gerekli olan çok yüksek basınçlar endüstriyel uygulamalarda ciddi şekilde dezavantaj olmuştur. Alternatif olarak, yapı yönlendirici ajanların (kalıplama ajanları) varlığında sol-jel / hidrotermal sentezler, düzenli mezogözenekli model katalizörler hazırlanarak kullanılmıştır (Corma,1997; Taguchi ve Schuth, 2005). Bu nedenle, sol-jel işleminin çok yönlülüğü veya şablonların kullanılması, mezogözenekli karışık oksit katalizörlerinin hazırlanmasına olanak tanımasa da, bunların uygulanmasını büyük ölçüde engelleyen karmaşık, zaman alan ve genellikle pahalı prosedürlerin maliyeti vardır (Ward, 1995). Sol-jel sentezi, reaksiyon ortamını ve oksi köprülerinin oluşumuna yol açan kimyasal reaksiyonların değiştirilmesi, reaksiyon kinetiği ve jellerin yoğunlaşma derecesini olumlu etkiler. Bu; kompozisyon, doku ve homojenliği kontrol etmeyi büyük ölçüde kolaylaştırır. Ayrıca tek aşamalı hidrolitik olmayan sol-jel işlemleri karşılaşılan problemlerde hafif ve uygun maliyetli çözümler sunar.

Sol-jel yöntemi ile katalitik malzemelerin hazırlanması, bir ürünün özellikleri üzerinde çok yönlülüğü ve mükemmel kontrolü sayesinde diğer sentez yöntemlerini geride bırakmıştır (Cauqui ve Rodriquez-Izguierd., 1992). Aslında, genel olarak sol-jel parametreleri olarak ifade edilen bir dizi deneysel değişken vardır. Bir numunenin fiziksel ve kimyasal özelliklerini etkileyebilir. Çoğu araştırma, bugüne kadar, bir jelin oluşumu olan ilk aşamada önemli olan sol-jel parametrelerine odaklanmıştır. Sonraki işleme aşamaları üzerinde nispeten daha az çalışma yapılmıştır.

1.4.1. Jelleşme Süresinin Etkisi

Sol-jel tekniği, bir prekürsörün (aerojel durumda bir metal alkoksittir) hidrolizini ve kısmen hidrolize edilmiş türlerin yoğunlaşmasını üç boyutlu bir jel ağı oluşturmak için mükemmel bir yöntemdir.

Zirkonya alkojelleri hazırlanırken, kullanılan nitrik asit miktarı artırıldığında jel süresinin önemli ölçüde arttığı bulunmuştur (Ward, 1993). Bu gözlem, protonlanmış hidroksil ligandlarının daha fazla asitle yoğunlaşmasıyla, dolayısıyla yoğunlaşma hızının azalması ve jel süresinin uzatılması ile anlaşılabilir. Kullanılan su miktarı, hidrolize edilen türlerin konsantrasyonunu değiştirerek jel süresini de etkiler. Niteliksel olarak su içeriğindeki azalma, hidroliz ve yoğunlaşma reaksiyonlarını yavaşlatır, bu nedenle jelleşme süresi artar.

Jel süresinin uzatılmasıyla yoğuşma yavaşlar ve zayıf bir şekilde çapraz bağlı bir ağ oluşur. Kalsinasyon sırasında bu ağın çökmesi, yüzey alanı ve gözenek hacminde bir düşüşe neden olur.

Farklı jel sürelerinde hazırlanan zirkonya aerojellerinin tetragonal-monoklinik faz dönüşümüne göre farklı davranış sergilediği tespit edilmiştir. Spesifik olarak, 973 K'lik bir kalsinasyon sıcaklığında, tetragonal - monoklinik faz arasındaki oran, jel süresinin önemli bir fonksiyonudur. Kısa jel sürelerine sahip numuneler, daha yüksek yoğunluğa sahip oldukları için monoklinik faza daha kolay dönüşür (Brodsky ve Ko, 1994). Özet olarak, jel süresi, sonraki tüm sol-jel işleme adımlarını etkileyen başlangıç jel yapısının kontrol edilmesinde önemli bir parametredir.

1.4.2. Kurutma koşullarının etkisi

Kurutma ajanı olarak karbon dioksit kullanıldığında sıcaklık değişikliğinin, zirkonya jelinin özelliklerini de değiştirebileceği bulunmuştur (Brodsky ve Ko, 1994). Aynı iki zirkonya aerojelleri süperkritik olarak 343 K ve 473 K'de kurutarak hazırlanmıştır. İki numune de benzer yüzey alanlarına ve gözenek hacimlerine sahiptir. 773 K'de 2 saat kalsinasyonları sonrasında daha dikkatli bir inceleme yapıldığında kristal yapılarında ilginç farklılıklar ortaya çıkmıştır. 473 K'de kurutulan numunenin büyük gözenekli boyut dağılımı vardır, ancak 343 K'de kurutulan numuneden daha küçük bir yüzey alanı

olduğu bulunmuştur. Ayrıca, 473 K'de kurutulan numune, daha düşük bir ısıl işlem sıcaklığında tetragonal fazda kristalleşmiştir.

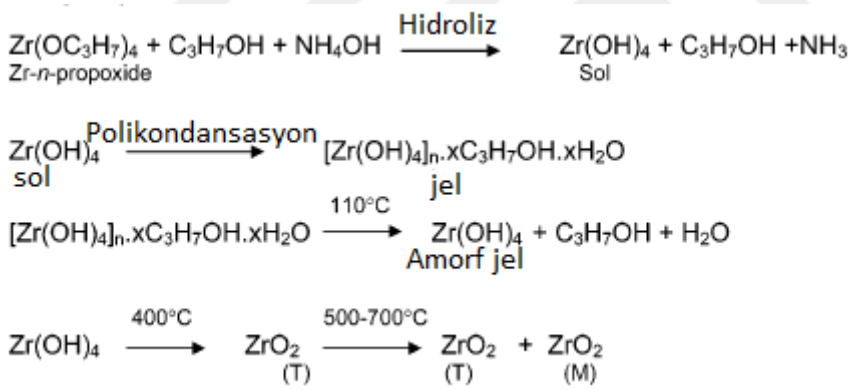
Aslında kurutma, yaşlanma sürecinin bir parçası olarak düşünülmelidir (Brinker ve Scherer, 1995). Buharlaşmalı kurutmaya kıyasla süperkritik kurutma jeli korumada daha etkilidir. Ancak süperkritik kurutmanın çalışma sıcaklığı ortamın üstünde olduğu için yaşlanmayı hızlandırır. Bu doğrultuda, farklı süperkritik kurutucu ajanlarla hazırlanan aerojellerin farklı özelliklere sahip olması beklenir. Buna bir örnek, Beghi ve ark. (Beghi vd., 1993)'nın bulgusudur. Kimya Mühendisleri, titanya silikadaki anataz kristalleşmesinin, kurutulduğunda daha kapsamlı olduğunu göstermiştir. Açıkçası, aerojellerin özelliklerini değiştirmek için süperkritik kurutma koşullarını kullanmada birçok araştırma olanağı da vardır.

Sol-jel işlemi dört temel basamağa sahiptir. Jel oluşumu, yaşlanma, kuruma ve ısı transferi gibi çok sayıda ayarlanabilir parametreden oluşur. Bu adımlar birbiriyle ilişkili olup, bir adımdaki olay genelde bir sonraki aşamayı etkiler. İlk jel yapısı, kuruma koşullarından ne derece etkilendiğini belirler, farklı şekilde kurutulmuş jellerin ısıyla muamele edilmesiyle farklı yapısal gelişim görülecektir. Bununla birlikte, bu karmaşıklığı, arzulanan özelliklere sahip katalitik materyallerin hazırlanması için sol-jel yöntemi önemli bir fırsattır.

Zirkonya nanoparçacıkları, sol-jel işlemi (Tyagi vd., 2006; Feng vd., 1995; Stocker ve Baiker, 1998 ; Stefanc vd., 1999) çöktürme tekniği (Tyagi vd., 2006) yanma sentezi (Purohit vd., 2006) inert gaz yoğunlaştırması (Nitsche vd., 1996) ve zirkonyum komplekslerinin termal dekompozisyonu (Salavati vd., 2009) gibi çeşitli yöntemler kullanılarak sentezlenebilir. Sol-jel, nano karamitlerin sentezlenmesi için en iyi yöntemlerden biridir. Zirkonya nanoparçacıklarının kristalit fazı, kristalit boyutu ve diğer özellikleri; öncül tipi, hidroliz sırasında ve termal muamele sırasında pH değişimi gibi çeşitli parametrelere bağımlıdır (Tyagi vd., 2006). Sol-jel sırasında zirkonyanın saflığı, homojenliği ve fiziksel özellikleri düşük sıcaklıkta yönetilebilir (Tyagi vd., 2006; Celzard ve Mareche, 2002; Ward ,1995). Önerilen sol-jel yönteminin çevre dostu olması ve toplamda sadece 15-20 saat sürmesi önemli avantajlarındandır.

Çoğunlukla tetragonal kristal faza sahip olan nanokristalin zirkonya numuneleri, hem zirkonyum propoksit hem de zirkonyum oksiklorür öncüllerinin hidroliziyle elde edilen zirkonyum hidroksitten, sol-jel ve geleneksel çökeltme teknikleri kullanılarak

sentezlenmiştir. Zirkonyum hidroksit jelin fırında (110°C, 12 saat) termal olarak kurutulması, vakumda (50 mbar, 70°C) kurutma ile kıyaslandığında daha düşük kristalit boyutu (11-13 nm) ile sonuçlanır. Artan kalsinasyon sıcaklığına sahip zirkonyumun tetragonalden monoklinik faza aşamalı dönüşümü, kritik kristalit boyutu ve kafes gerilimi ile ilişkili olduğu gözlenmiştir. Sol-jel sentezinin, 600 – 700 °C sıcaklıkta çökeltme yöntemi ile hazırlanan numunelerde tam faz dönüşümü gözlenirken, tetragonal fazın yüksek sıcaklıkta stabilize edilmesinden dolayı avantajlı olduğu bulunmuştur. Sol-jel sentezi küresel şekilli parçacıklarla sonuçlanırken, değişen boyuttaki kübik /dikdörtgen şekilli parçacıklar ağırlıklı olarak geleneksel çökeltme sentezi ile oluşturulmuştur. Sol-jel tekniği metal oksitleri hazırlamak için yaygın olarak kullanılmakta ve düşük sıcaklıkta saflık, homojenlik ve fiziksel özelliklerin kontrolündeki kolaylığı nedeniyle avantajlıdır (Celzard ve Mareche, 2002; Ward, 1995).



Şekil 1.3: Sol-jel yöntemiyle zirkonya sentezinin şematik gösterimi

Çizelge 1.2. Sol-jel yöntemi ile hazırlanan zirkonyanın fırında ve vakumla kurutulmuş kristal fazları (%) ve çeşitli kalsinasyon sıcaklıklarında çöktürme yöntemleri

	400 °C		500 °C		600 °C		700 °C	
Örnek	T	M	T	M	T	M	T	M
Z-SG-O	100		100	-	90	10	80	20
Z-SG-V	100		98	2	84	16	12	88
Z-PP-O	97	3	8	92	1	99		100
Z-PP-V	100		73	27	10	90	4	96

T : tetragonal ; M : monoklinik SG : sol-jel ; PP : çökeltme ; O: Fırında kurutulmuş zirkonya ; V: Vakumda kurutulmuş zirkonya

Ayrıca, jelin sertleştirilmesi organik kalıntıların eliminasyonu ve son ürün ZrO_2'in sağlanması için gereklidir. Literatürdeki verilerin çoğu, 400 ^oC'den yüksek sıcaklıklarda amorf ZrO_2'in ZrO_2'in tetragonal fazına dönüştüğünü gösterdi (t-ZrO2) (Cueto vd., 2005; Ivanova vd., 2009; Joy vd., 2011). Çizelge 1.3 sol-jel ile öncü madde olarak zirkonyum alkoksit kullanılarak saf ZrO_2 ince filimlerinin sentezi için için rapor edilmiş sonuçların bir özetini göstermektedir.

Bu çalışma kapsamında, ZrO_2 sol- jel yöntemi ile sentezlenmiş ve 500, 900 ve 1400 ^oC'de kalsine edilmiştir. 900 ^oC'de kalsine edilmiş ZrO_2 amorf faz yapısına sahip olduğundan, detaylı karakterizasyonu ve aktivite testleri gerçkleştirilmemiştir. Sentezlenmiş ve ticari olarak satın alınmış ZrO_2 örnekleri formaldehitin SCW'da katalitik gazlaştırılmasında, farklı katalizör miktarlarında (0.1-1.0 g), farklı sıcaklıklarda (350- 420 ^oC), farklı reaksiyon sürelerinde (15-60 dk) ve farklı formaldehit derişimlerinde test edilmiştir. Reaksiyon öncesi ve sonrası tüm ZrO_2 örnekleri, XRD, SEM/EDS, N_2- adsorpsyon ve desorpsiyonu yöntemi, FTIR, O_2-TPD ve H_2- TPR, zeta potansiyeli, TGA ile karakterize edilmiştir. SCW atmosferinde ZrO_2 örneklerinin fiziksel ve kimyasal stabiliteleri başta olmak üzere formaldehitin gazlaştırılmasında yüksek H_2 üretimi için aktivite ve seçicilikleri üzerine ZrO_2 faz bilesimi ve işletme koşullarinin etkisi belirlenmiştir.

Çizelge 1.3. Sol- jel yöntemi ile öncü madde olarak zirkonyum alkoksit kulanılarak saf ZrO_2 ince filmlerinin sentezi üzerine raporların özeti

Katı öncü maddesi				Şelatlama yöntemi	Sertleşme sıcaklığı (°C)	Kalınlık (nm)	Faz	Kristal boyutu (nm)	İncelenen parametreler	Kaynak
Zirkonyum alkoksit	Çözücü	Şelatlandırıcı	Asit katalizörü							
Zirkonyum propoksit	Siklo hekzan	-	-	Daldırma	450	68-101	Amorf	-	Çekme hızı	Ganguli ve Kundu (1984)
Zirkonyum n-bütoksit	EtOH	-	-	Daldırma	100-500	≈40	-	-	Karıştırma hızı ve nem	Tohge vd.(1987)
Zirkonyum n-bütoksit	EtOH	Asetil aseton	-	Daldırma	-	-	-	-	UV ışıma	Tohge vd.(1994)
Zirkonyum tetra-propoksit	2-propanol	Asetil aseton	-	Daldırma	450-750	-	Amorf (<450°C); Teragonal/Kubik (>475 °C; Monoklinik(> 600 °C)	13-20	Sertleşme sıcaklığı	Mehner vd.(1997)
Zirkonyum-n-propoksit	Propanol	-	Glasiel asetik asit	Daldırma	-	860	-	-	ZrO_2'in % mol	Zevin ve Reisfeld (1997)
Zirkonyum n-bütoksit	EtOH	Asetil aseton	-	Daldırma	25-300	121-480	Amorf (25-300 °C) Tetragonal (500°C)	-	Sertleşme sıcaklığı	Cueto vd.(2005)
Zirkonyum-n-propoksit	Metanol EtOH	-	Asetik asit	Daldırma	300-1000	-	Amorf (≤400 °C) Tetragonal+monklinik (450-1000°C)	5-28	Sertleşme sıcaklığı	Ehrhart vd. (2006)
Zirkonyum propoksit	Anhidrat EtOH	Asetil aseton	Seyreltik asetik asit	Daldırma	400-600	-	Tetragonal	6-10	Sertleşme sıcaklığı	Ivanova vd. (2009)
Zirkonyum n-bütoksit	Etilen glikol, monobütil eter, üre	-	-	Dönme ile kaplama	200-400	≈78-132	Tetragonal (400 oC)	-	Sertleşme sıcaklığı	Popovice vd., (2010)

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Kritik sıcaklığın (647 K) ve kritik basıncın (22.1 MPa) üzerinde bulunan süper kritik su (SCW) son zamanlarda, herhangi bir katalizör kullanmaksızın çoğu organik reaksiyonda yeşil kimyasal çevre olarak kullanılmaktadır (Ikushima vd., 2000; Ikushima vd., 2001; Sato vd., 2002 ; Chandler vd., 1997; Chandler vd., 1998 . Ikushima vd., Piankol ve Beckmann'in yeniden düzenlenmesiyle suyun kritik nokta bölgesinde ortam sıcaklığında güçlü asitle reaksiyon verdiğini rapor etmiştir. Sato vd (Sato vd., 2002) ve Chandler vd (Chandler vd ,1997; Chandler vd,1998) fenol ve alkoller arasında Friedel-Crafts alkilasyonu gibi güçlü asit katalizörlerinin gerekli olduğu reaksiyonlarin katalizörsüz SCW'da gerçekleştiğini rapor etmiştir. Ayrıca, normalde güçlü bir baz ile gerçekleşen benzaldehitin Cannizzaro tipi reaksiyonu Ikushima vd. (Ikushima vd., 2001) tarafından herhangibir katalizörün yokluğunda SCW'da gerçekleştirilmiştir. Benzer olay SCW'da hidroliz bazı eterler (Townsend vd., 1988; Huppert vd., 1989; Klein vd., 1990; Funazukuri vd., 1997; Penninger vd., 1999; Penninger vd., 2000; Taylor vd., 2001) ve esterler (Krammer vd., 2000 ; Oka vd., 2002) ve dehidratasyon (Akiya ve Savage, 2001; Narayan ve Antal, 1990; Xu vd., 1990; Xu vd., 1991; Xu ve Antal, 1994) reaksiyonları SCW'da katalizörsüz hızlı bir şekilde asit ya da baz varmış gibi gerçekleşti. Tüm bu katalizörsüz organik sentezler ve hidroliz kritik sıcaklık ve basınçta SCW asit ve baz katalizörü gibi görev aldığını gösterilmiştir (Ikushima vd., 2000; Ikushima vd., 2001).

SCW'da asit ve baz reaksiyonlarını zenginleştirmek ya da kontrol etmek için, katalizör kullanımı faydalı ve etkili olacaktır. Su belirli bir sıcaklıkta ve yoğunlukta H^+ +OH^- iyonlarına parçalandığında, saf suda H^+ ve OH^-'in miktarları tüm sıcaklılar ve basınçlar için aynıdır. Bu nedenle, yanlızca hidrojen iyonunun derişiminin artırılması istendiğinde sisteme asit eklenmesi gereklidir. Aslında, düşük molekül ağırlıklı alkollerin dehidratasyonu (Narayan ve Antal, 1990; Xu vd., 1990; Xu vd., 1991; Xu ve Antal, 1994) ve asetik asidin dekarbosilasyonu (Watanabe vd., 2001) suyun kritik noktası etrafında reaksiyon hızını artırmak için asit (H_2SO_4 gibi) ve baz (KOH gibi) gereklidir**.** Benzer örnek SCW'da metil tersiyer bütil eterin hidrolizi reaksiyonu için de asit ya da baz katalizörün varlığında gereklidir (Taylor vd., 2001). Suyun pH kontrolü için de normalde H_2SO_4 gibi asit ve NaOH ya da KOH gibi bazlar kullanılır, ancak bu asit ve

bazlar reaktörün iç duvarına ve küresel çevre üzerine negatif etkiye sahiptir**.** Bu nedenle, bu homojen asit ve bazların kullanımı yerine sistemin pH kontrol etmek için çevre ile uyumlu yöntemlerin bulunması gerekmektedir.

Çevresel uyumlu pH kontrolünde olasılıklardan bir tanesi SCW'da asit ve baz katalizörlerinin kullanımıdır. Bu nedenle, bu asit ve baz katalizörlerinin seçimi önemlidir. Bunlardan bir tanesi asetik asit çalışmasında (Watanabe vd., 2001) ve biyokütle gazlaştırılmasında (Watanabe vd., 2002) kullanılan ZrO_2 olup, SCW'da baz olduğu bilinmektedir.

SCW'da katı katalizörlerin asit ve bazlığını artırmak, pH kontrolünü sağlamak ve reaksiyonlarda aktivite ve seçimliği artırmak gibi avantajlarının yanında, katı katalizörlerin birçoğu SCW'da yapısını koruyamamakta ve fiziksel ve kimyasal olarak deformasyona uğramaktadır. Bu değişimler genellikle katalizörlerin SCW'da katı- katı dönüşümleridir (Chandler vd.,1997; Chandler vd., 1998; Townsend vd., 1988). Ayrıca, katı katalizörün aglomerasyonu, faz dönüşümleri, katı bir çözeltinin oluşumu ve katı bileşenlerinin çözünmesi gibi yapısal değişimler de oluşmaktadır. SCW'da bu yapısal değişimlerin derecesi katalizör bileşimine, hazırlama metoduna ve tepkime koşullarına bağlıdır. Ancak, katı katalizörlerin SCW'da yapısal değişimleri onların aktivite ve stabilitesi kadar detaylı çalışılmamıştır. Bu nedenle, bu çalışmada SCW'da bazik ve oldukça stabil olduğu bilinen ZrO_2 katalizörü ve basit bir molekül olan formaldehit girdisi seçilerek hem aktivite hem stabilite detaylı olarak incelenmiştir. Bu amaçla, ZrO_2'in SCW'da formaldehitin katalitik gazlaştırılması ile ilişkili literatür çalışmaları aşağıda özetlenmiştir.

Süperkritik su (SCW) ve süperkritik suyun altında (sub SCW) ortam koşullarında formaldehit gibi küçük bir molekülün homojen ya da heterojen katalizörün varlığında ya da yokluğunda gerçekleşen tepkimeler (Watanabe vd., 2003a, Osada vd., 2004; Akgul ve Kruse, 2013) aşağıda listenmiştir.

$HCHO \rightarrow CO + H_2$ (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 mono meleküler kompozisyonunu 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 SCW'de 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 SCW'da (2.1) ve (2.4) nolu tepkimelerle ve bunlara ek olarak su gazı değişim tepkimesi (WGS) ; ($CO + H_2O \leftrightarrow H_2 + CO_2$) ile H_2 ve CO oluşumu artmaktadır.

Cannizzaro tepkimesi

$2HCHO + H_2O \rightarrow CH_3OH+HCOOH$ (2.3)

ve formaldehitin direkt dekompozisyonu tepkimesi

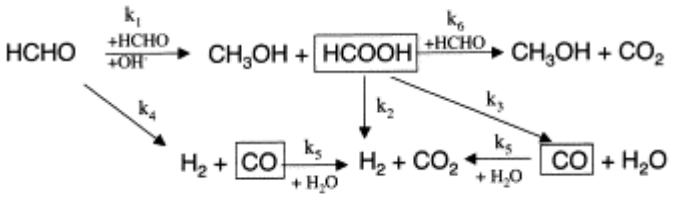
$HCHO \rightarrow CO+H_2$ (2.1)

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 belirtilmiştir. 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).

$\chi_i=(1+2Z)X_0$ (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 rapor edilmiştir (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.

Formaldehitin SCW'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. SCW 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 (k_6) 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 SCW'da tepkimesi sonucu değişmediğini rapor etmiştir. Fakat daha sonra yapılan çalışmalarda, 673 K'de SCW'da hekzil sülfürün dekompozisyonunda MoO_3 katalizörünün 30 dk'lık tepkime süresi sonunda Mo(VI)'dan Mo(IV) ve MoxOyS formuna dönüştüğünü SEM-EDX, XRD ve XPS analizleri gösterilmiştir (Ates vd., 2014). Aynı zamanda kristal formu da hegzagonal yapıdan iğne ya da çiçek şeklindeki yapıya dönüşmüştür. Kristal büyüklüğü de nanometre boyutlara azalmıştır. Çalışmalar arasındaki bu farklılık, kullanılan katalizörün hazırlama yöntemine, farklı girdi tür ve derişimine bağlanabilir. Bu tez çalışmasının amaçlarından biri de bu farklılıkların nedenini ortaya çıkarmaktır.

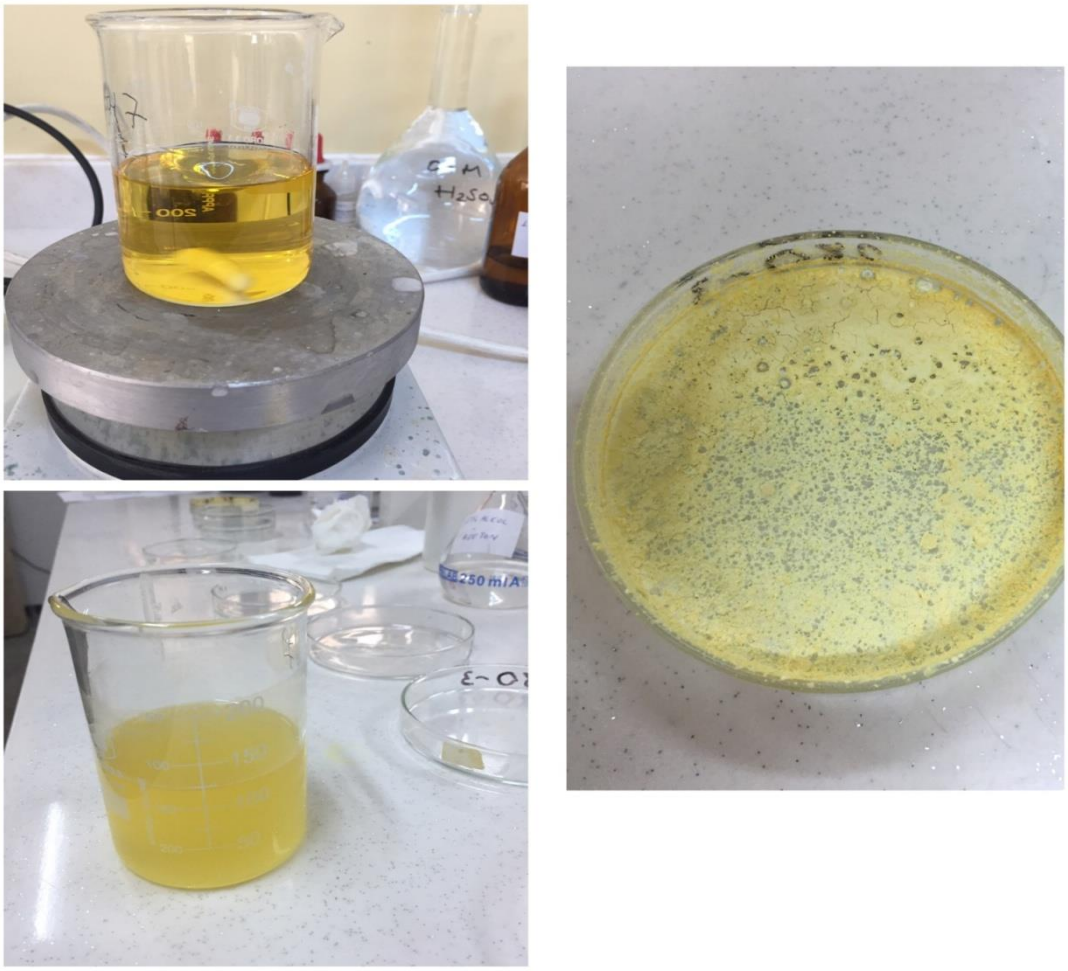
Osada vd. (2004), formaldehitin SCW'da tepkimesi üzerine su yoğunluğunun etkisini incelemiştir. Yüksek su yoğunluğunda, metanol oluşumu artarken, düşük su yoğunluğunda CO verimi artmıştır. Benzer sonuçlar Akgül ve Kruse (2013)'nin

süperkritik sıcaklığın altındaki koşullarda formaldehitin tepkimesinde bulunmuştur. SubSCW'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 etmiştir. Bu subSCW sıcaklıklarda, formik asidin parçalanma hızının düşük olduğunu göstermektedir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Katalizörlerin hazırlanması

Zirkonyum oksit sentezi, % 70 (vol/vol)'lik zirkonyum n-propoksit çözeltisiyle gerçekleştirilmiştir (Ward, 1993). 1. çözelti için 50 ml'lik bir behere 15 ml n-propanol alınmış ve 10 ml distile su eklenmiştir (Sekil 3.1).2. çözelti için 15 ml n-propanol, 10 ml nitrik asit ve 16.2 ml zirkonyum n-propoksit 100 ml'lik bir beherde karıştırıldı ve çeker ocakta 30 dk boyunca azotun çözeltiden uzaklaşması beklenmiştir. 1. çözelti hızlıca 2. çözeltiye eklendi ve jel kıvamına gelene kadar karıştırmaya devam edilmiştir. Jel, 2 saat oda sıcaklığına bekletilmiştir. Hava atmosferinde etüvde 80 ºC'de kurutulmuş ve beyaz toz kristal elde edilmiştir. Örnekler 500, 900 ve 1400 ºC'de 2 saat kalsine edilmiştir. Sentezlenmiş örnekler ZrO_2- X- SJ ile kısaltılmıştır. Buradaki x; kalsinasyon sıcaklığını, SJ; sol-gel yöntemini göstermektedir. SCW'da kullanıldıktan sonra ise kısaltmalara SCW eklenmiştir. Örneğin ZrO_2-500- SJ; 500 °C 'de kalsine edilmiş SJ ile sentezlenmiş ZrO_2 'i göstermektedir. ZrO_2 - 500 – SJ- SCW ise SCW'da kullanılmış örneği göstermektedir. Ticari örnek içim direk ticari tanımlama kullanılmıştır.



Şekil 3.1: Sol-jel yöntemi ile ZrO_2 üretim aşamaları

3.2. Katalizörlerin Karakterizasyonu

Toz katalizör örneklerine ait kalitatif kristal faz analizleri, X-ray Diffractometer (Rigaku D/MAX/2200/PC ve RigakuSmartLab) (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.

Sentezlenmiş ve reaksiyonda kullanılmış ZrO_2 malzemelerinin partiküllerin boyut, tür ve dağılımı için Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analizleri TESCON 'ın Mira III cihazında, 5 nm altın kaplama sonucu SE detektörü kullanılarak yapılmıştır.

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-Emmettand-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.

Sentezlenmiş ve formaldehitin süperkritik suda gazlaştırılmasında kullanılmış ZrO_2 örneklerinin zeta potansiyel ölçümleri bir zetameter kullanılarak (Malvern Zetasizer Nano-Z) ölçülmüştür.

Örneklerin 0.005 g'ı distile suyun 100 ml'si ile karıştırılmış ve pH'ı ayarlanmıştır. Karışım ultrasonik banyoda 2 saat homojenize edilmiş ve 30 dk için farklı pH değerlerinde dengelenmiştir. Denge karışımı disposible şırınga ile mikro elektroforez hücreye enjekte edilmiş ve zeta potansiyelleri ölçülmüştür. Her ölçümden önce, elektroforez hücre deiyonize su ile yıkanmıştır.

Sentezlenmiş ve reaksiyonda kullanılmış örneklerin sıcaklıkla termogravimetrik analizi (TGA-LecoTGA) hava akış hızında 800 ^{o}C'ye kadar 10 ^{o}C/dk ısıtma hızı ile gerçekleştirilmiştir.
Sentezlenmiş ve reaksiyonda kullanılmış örneklerin infrared adsorpsiyon ölçümleri Fourier Transform Infrared (FTIR) spectrophotometer (BrukerOptics-Alpha) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. FTIR spektrumları 400 - 4000 cm^{-1} dalga boyu aralığında selenyum ATR ile ölçülmüştür.

Taze ve kullanılmış katalizörlerin H_2 ile sıcaklık programlı indirgenmesi (H_2-TPR) kemisorpsiyon sisteminde (Micromeritics,Autochem II-2920) belirlenmiştir. Yöntemde 0.1 g örnek 2 saat için 400 ^{o}C'de saf O_2 ile ısıtılmış ve sonra 50^{o}C'e soğutulmuştur. Gaz argon içinde % 5 (vol./vol.) H_2 içeren (50 Ncm^3 dk^{-1}) gaz ile yer değiştirilmiş ve sıcaklık 10^{o}C dk^{-1} ısıtma hızı ile 900 ^{o}C' e kadar artırılmıştır.

Taze ve kullanılmış katalizörlerin sıcaklık programlı oksidasyonu (TPO) kemisorpsiyon sisteminde (Micromeritics,Autochem II-2920) oksijenin sıcaklık programlı desorpsiyonu (O_2-TPD) ile belirlenmiştir. Yöntemde, 0.1 g örnek 2 saat için 400 ^oC'de % 10 (v. /v.) O_2 içeren helyum ile ısıtılmış ve sonra 50^oC'ye soğutulmuştur. Gaz, saf helyum (25 Ncm^3 dk^{-1}) ile yer değiştirilmiş ve sıcaklık 10 ^oC dk^{-1} ısıtma hızı ile 900 ^oC'ye kadar artırılmıştır.

3.3. Aktivite Testleri

Formaldehitin süperkritik suda (SCW) gazlaştırma tepkimesi 100 cm^3 iç hacme sahip kesikli bir reaktörde (Parr 4591, Şekil 3.2) gerçekleştirilmiştir. Deneyler katalizörün 0.1- 1.0 gramı ile 40 g girdi (kütlece %5-%20 formaldehit içeren) ile gerçekleştirilmiştir. SCW gazlaştırma deneyleri 15-60 dk alıkonma süresinde 375- 420 ^oC'de reaksiyon sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Deneyler sonunda, ürünler reaktörden alınmış, gaz analizleri on-line bağlı gaz kromatografi cihazı (Agilent 2920) ile analiz edilmiştir. Sıvı örneklerde formaldehit spektrofotometrik yolla, metanol ve formik asit ise yüksek basınç sıvı kromatografisi (HPLC) ile analiz edilmiştir. Spektrofotometrik analizler Jaman ve ark. (2015) yöntemine göre gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemde amonyum asetatın 15 g'ı 100 ml'lik erlende asetil asetonun 0.3 ml ve asetik asidin 0.2 ml'si ile hazırlanmış ve buna Nash'in çözeltisi ismi verilmiş olup, karanlıkta siyah şişede muhafaza edilmiştir. 0.1 N potasyum hidroksit (KOH) ve 0.1 N hidroklorik asit (HCl) ile distile suyun pH'ı 6.0-6.5 aralığına ayarlanmıştır. pH'ı 6- 6.5 olan distile su ile bilinen formaldehit derişimli (1- 5 ppm) çözeltiler hazırlanmıştır. 2 ml formaldehit çözeltisi 2 ml de Nash çözeltisi karıştırılarak karışım 60 °C'de 30 dk ısıtılmıştır. Sarı renge dönüşen örnekleri adsorbansları 415 nm'de UV- vis spektrofotometresinde okunmuştur. HPLC analizleri Shimadzu (Shimadzu, Nexera X2, LC-30AD) marka cihaz ile, Agilent Hi-Plex H (8% crosslinked). 7.7x300 mm, 8µm) kolon kullanılarak RI detektörü içerisinde H_2O haraketli fazı ile 0.6 ml/ dk akış hızında 25 ^oC'de 25 dk analiz süresinde gerçekleştirilmiştir. 13.5 dk'da metanol piki ve 18.5 dk'da formik asit piki gözlenmiştir.



Şekil 3.2: SCW'da formaldehitin gazlaştırılması için kesikli reaktör sistemi

4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMALAR

Bu bölümde sol- jel (SJ) yöntemi ile hazırlanmış ZrO_2 katalizörlerinin XRD, SEM, yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımı sonuçları, zeta potansiyeli, TGA, FTIR, TPO, TPR gibi karakterizasyon sonuçları verilmiştir.

4.1. ZrO_2'in Karekterizasyon Sonuçları

Formaldehitin SCW atmosferinde gazlaştırılması için ZrO_2, SJ yöntemleri ile sentezlenmiştir. Sentezlenmiş ZrO_2'in bileşimi ve kristal formu XRD, yüzey özellikleri SEM, yüzey alanı ve gözenek dağılımı yüksek çözünürlüklü yüzey alanı ölçüm cihazı ile,oksidasyon özellikleri, adsorplanış O_2'nin sıcaklık programlı desorpsiyonu ile (O_2-TPD), redoks özellikleri, H_2 ile sıcaklık programlı indirgenmesi (H_2-TPR) ile belirlenmiştir.

4.1.1. XRD Sonuçları

Ticari ve SJ yöntemi üretilmiş ZrO_2 ve SCW'da formaldehitin gazlaştırılmasında kullanılmış ZrO_2 katalizörlerinin XRD görünümleri Şekil 4.1.de ve MDI- Jade ile faz analiz sonuçları da Çizelge 4.1'de listelenmiştir. Öncelikle, ticari ZrO_2 örneği Badalit ismi verilen saf monoklinik faz bileşimine sahip olup, SCW'da formaldehitin gazlaştırılmasında kullanıldıktan sonra faz kaybına ek olarak, monoklinik faz bileşimi ile birlikte, koklaşma nedeniyle karbon da yüzeyde gözlenmektedir. SJ yöntemi ile sentezlenmiş ZrO_2 örneği 500 ^oC'dekalsine edilmiş olup, faz bileşimi tetragonal (70 %) ve monoklinik (%30) fazlardan oluşmakta olup, yüksek sıcaklıkta kalsine edilmiş örneğin (1400 ^oC) XRD sonuçları ise onun monoklinik faz bileşimine sahip olduğunu göstermektedir. Benzer bulgular literatürdeki çalışmalar tarafından da destklenmekte olup, 475- 600 ^oC aralığında tetragonal faz (Mehner vd., 1997; Cueto vd., 2005) ve 600 ^oC'in üzerinde ise monoklinik faz oluştuğu rapor edilmiştir (Mehner vd., 1997; Ehrhart vd., 2006).

Şekil 4.1'de ticari ZrO_2 örneğinin SCW'da formaldehitin gazlaştırılmasında kullanıldıktan sonra ve önce XRD görünümleri gösterilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi, SCW'da ticari ZrO_2 faz bileşimini monoklinik olarak korumuştur.

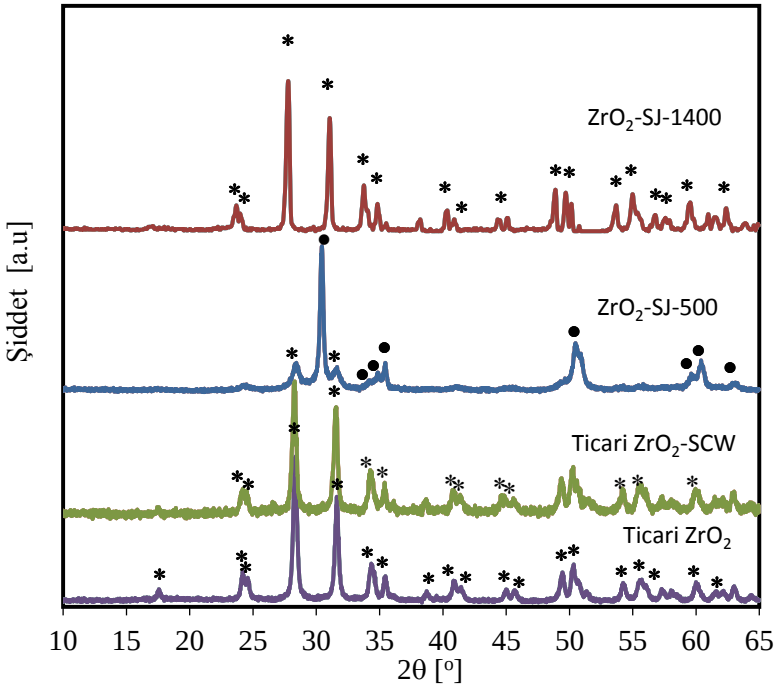
Farklı formaldehit derişimlerinde (% 5-20), farklı reaksiyon alıkonma sürelerinde (15-60 dk) ve farklı reaksiyon sıcaklıklarında (375-420 ^oC) SCW'da formaldehitin

gazlaştırılmasında kullanıldıktan sonra ZrO_2-SJ-500'in XRD görünümleri Şekil 4.2'de gösterilmiştir. Formaldehit derişiminin, sıcaklığın ve reaksiyon süresinin artışı, tetragonal fazın monoklinik faza dönüşümü artırmıştır.

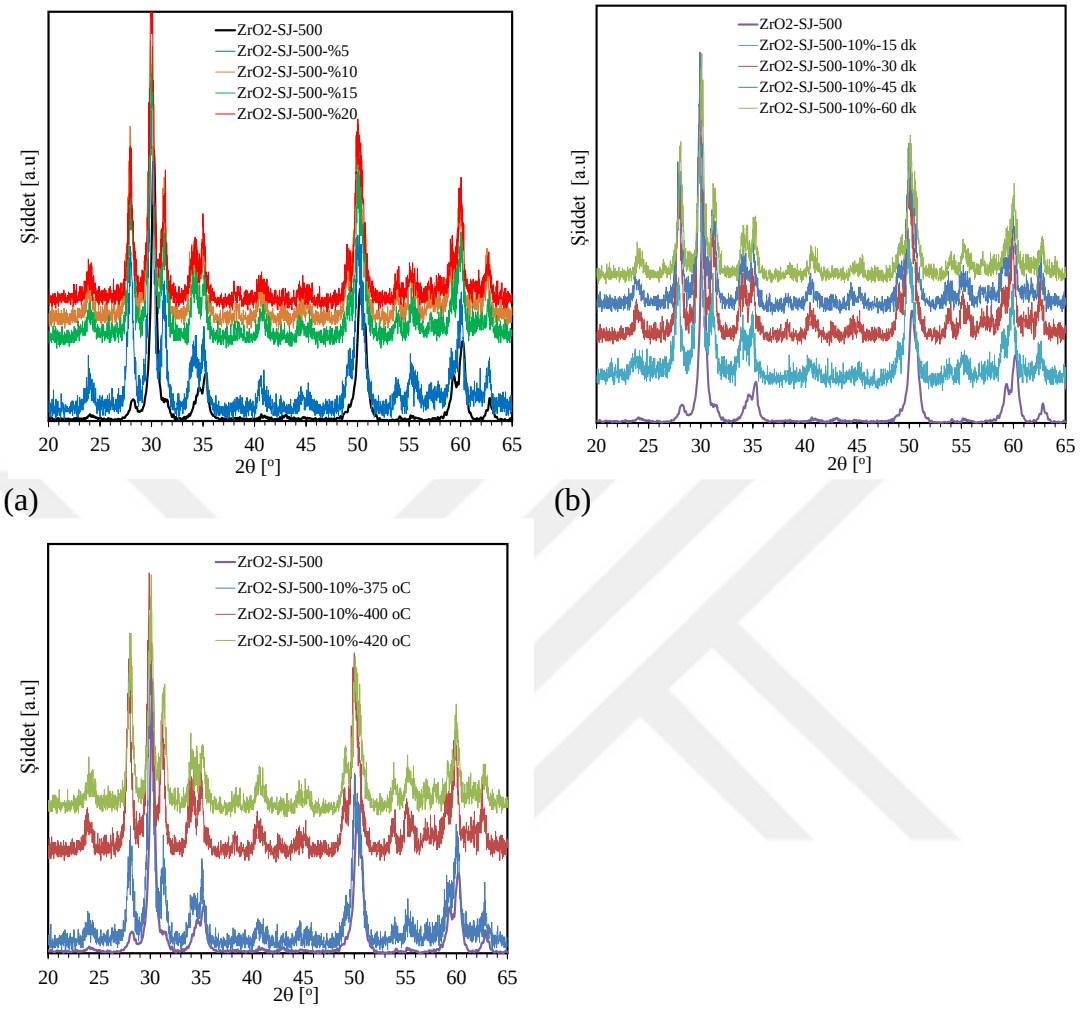
SJ ile hazırlanmış ve 1400 ºC'de kalsine edilmiş ZrO_2 örneğinin SCW'da formaldehitin gazlaştırılmasında kullanıldıktan sonra XRD görünümleri, ticari ZrO_2'e benzer olarak monoklinik fazın korunduğunu göstermiştir.

Çizelge 4.1: Ticari ve SJ yöntemi ile hazırlanmış ZrO_2 katalizörlerin MDI Jade ile faz analizi

Katalizör	Kristal fazları	Gözlenen
ZrO_2-500-SJ	Tetragonal (70 %) ve monoklinik (%30)	Nano
ZrO_2- Ticari	Monoklinik –Badelit	Nano
ZrO_2-1400-SJ	Monoklinik –Badelit	Mikro
ZrO_2-Ticari- SCW	Monoklinik –Badelit+Karbon	Koklaşmış
ZrO2-500-SJ-SCW	Tetragonal (10 %) ve monoklinik (%90)	Koklaşma
ZrO_2-1400-SJ-SCW	Monoklinik –Badelit+Karbon	Koklaşma



Şekil 4.1: Ticari ve SJ yöntemi ile üretilmiş ve 500 ve 900 ºC'de kalsine edilmiş ZrO_2 örneklerinin XRD görünümleri (Siyah nokta: Tetragonal fazı; Yıldız: Monoklinik fazı).



Şekil 4.2: SJ ile hazırlanmış ve farklı işletim koşullarında test edilmiş ZrO_2-SJ-500 örneğinin XRD görünümleri a) % Formaldehit derişiminin etkisi b) Reaksiyon süresinin etkisi; c) Reaksiyon sıcaklığının etkisi. Tüm deneylerde katalizör miktarı 0.5 g'dır. Sıcaklık, sıcaklığın etkisi dışında 400 ºC ve süre, sürenin etkisi dışında 30 dk'dır.

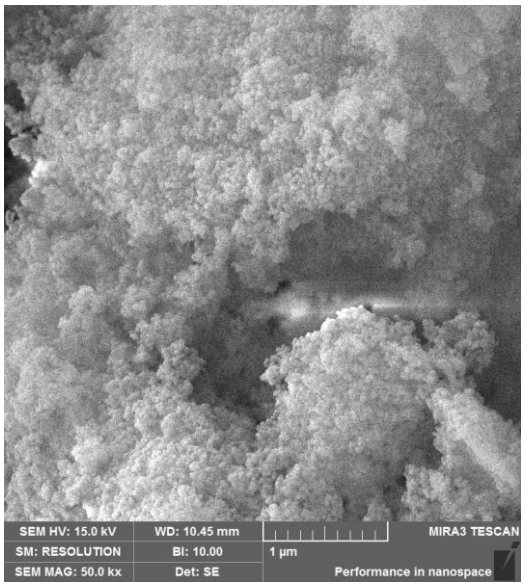
ZrO_2'in katalitik performansı onun kristal faz bileşimi ile yakından ilişkilidir (He vd, 2004; Nawale vd.,2012). Literatürdeki çalışmalar tetragonal ZrO_2(t-ZrO_2)'in katalitik aktiviteye sahipken, monoklinik polimorf ZrO_2(m-ZrO_2)'in katalitik aktiviteye sahip olmadığını göstermiştir (Wu ve Wu, 2000; Mondal vd., 2010). ZrO_2'in faz denge diyagramına göre (Shukla ve Seal, 2004), tetragonal faz 1170- 2370 ºC sıcaklık aralığında stabil iken, monoklinik polimorf 1170 ºC'in altında stabildir. Düşük sıcaklıkta metastabil t-ZrO_2'in oluşumu kirlilik ve kristal defektlerinin neden olduğu

kinetik faktörlerle ya da küçük partikül boyutu, yüksek yüzey alanı ve yüksek yüzey gerilimi ile ilişkili termodinamik faktörlerle açıklanabilir (Gorban vd., 2015). Wu vd. (2016) t-ZrO_2 partiküllerinin template olarak bozunmuş citosan kullanımıyla başarılı bir şekilde sentezlediler. SJ ile sentezlenmiş ZrO_2'in durumunda, reaktantın tipi onun partikül boyutunu ve yüzey oksijen defektlerini etkilemektedir. Bu çalışmada da SCW atmosferinde formaldehitin gazlaştırılması esnasında, tetragonal faz korunamayarak, monoklinik faza dönüşmüştür.

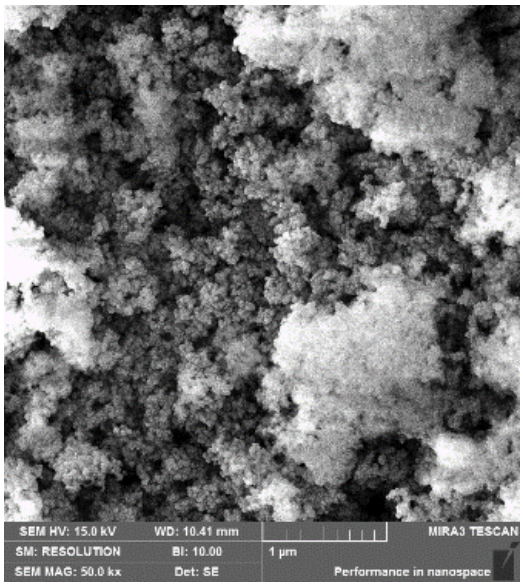
Şekil 4.3'de ticari ZrO_2 örneğinin SCW'da formaldehitin gazlaştırılmasından önce ve sonra kullanıldıktan sonra SEM görünümleri gösterilmiştir. Taze ZrO_2 nano boyuta sahiptir. Ancak, SCW'da formaldehitin gazlaştırılmasından sonra partiküller aglomere olmaktadır.

4.1.2. SEM Sonuçları

Şekil 4.3'de ticari ZrO_2 örneğinin SCW'da formaldehitin gazlaştırılmasından önce ve sonra kullanıldıktan sonra SEM görünümleri gösterilmiştir. Kullanılmış ZrO_2 nano boyuta sahiptir. Ancak, SCW'da formaldehitin gazlaştırılmasından sonra partiküller aglomere olmaktadır.Şekil 4.4'de SJ ile hazırlanmış ZrO_2 örneklerinin SEM görünümleri gösterilmiştir. 500 ^oC'de ve 1400 ^oC'de kalsine edilmiş ZrO_2 örnekleri mikro partikül boyu dağılımına sahiptir.

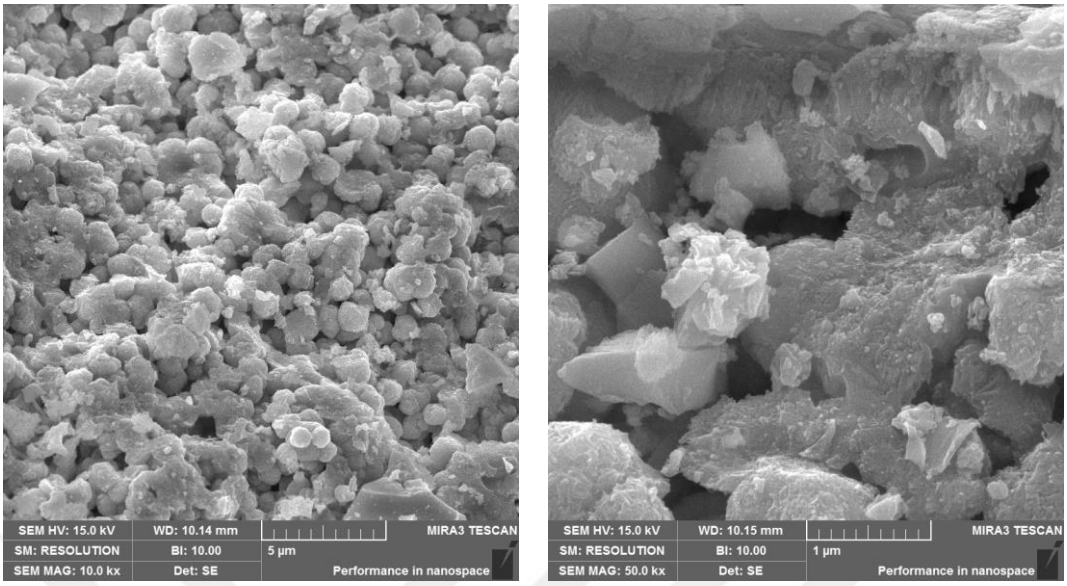


Ticari ZrO_2

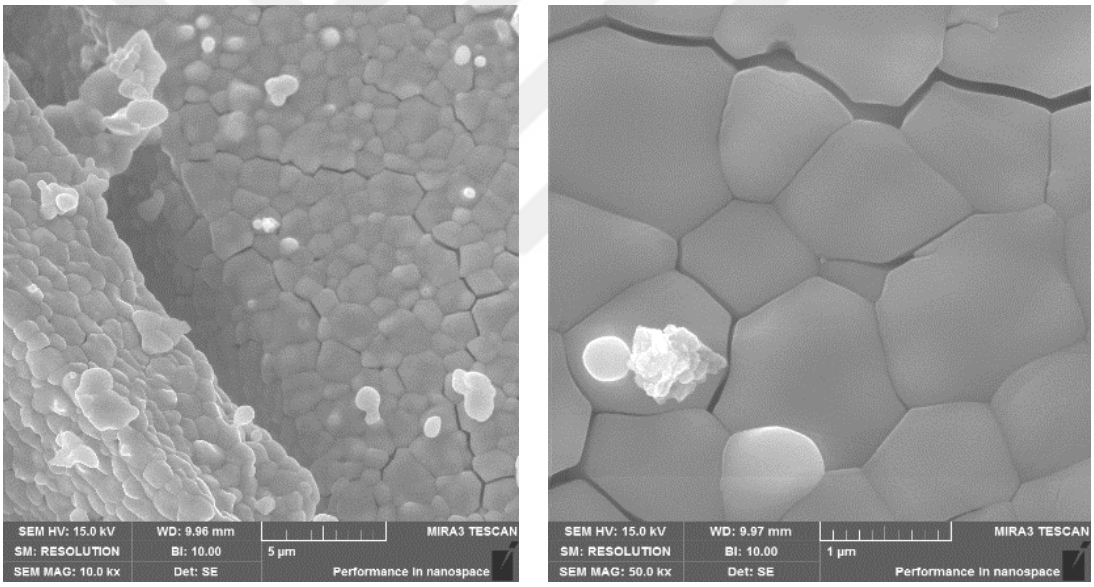


Ticari-ZrO_2-SCW

Şekil 4.3: Ticari taze ZrO_2 örneğinin taze ve SCW'da formaldehitin gazlaştırılmasında kullanıldıktan sonra SEM görünümleri



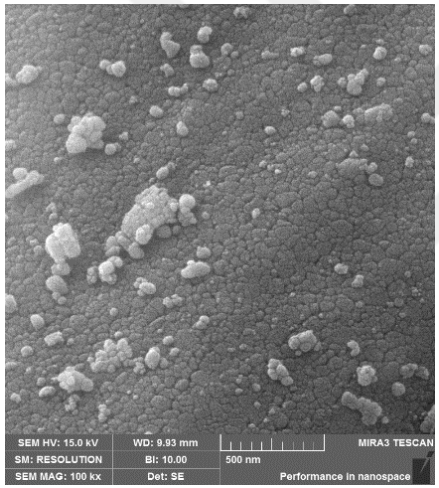
ZrO_2-500-SJ



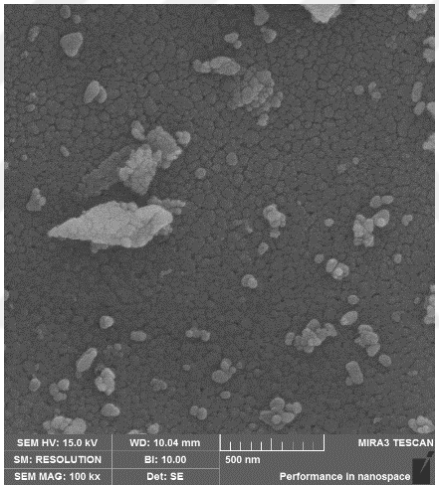
ZrO_2-1400-SJ

Şekil 4.4: SJ yöntemi ile üretilmiş ve 500 ve 1400 ºC'de kalsine edilmiş ZrO_2 örneklerinin SEM görünümleri

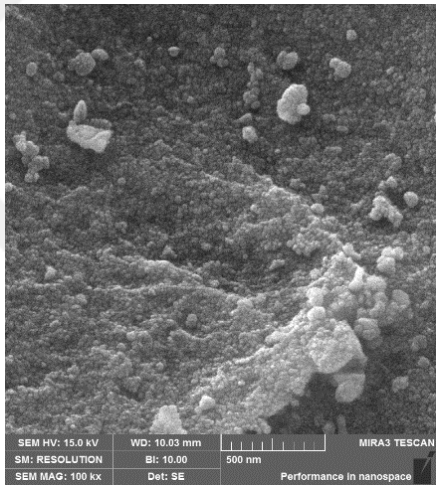
Şekil 4.5'de farklı formaldehit derişimlerinde (% 5-20) ve reaksiyon sürelerinde (15- 60 dk) test edilmiş ZrO_2- SJ-500 örneğinin SEM görünümleri gösterilmiştir. Hem artan formaldehit derişimi ile hem de artan reaksiyon süresi ile katalizörlerin aglomerasyonu ve sinterleşmesi artmaktadır. Yüksek sıcaklık ve yüksek alıkonma süresi ile ZrO_2' in kristal yapısının bozunmasını artırması ile ilişkili olabilir.



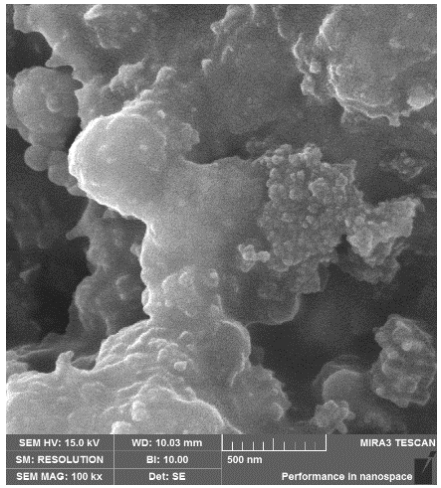
% 5



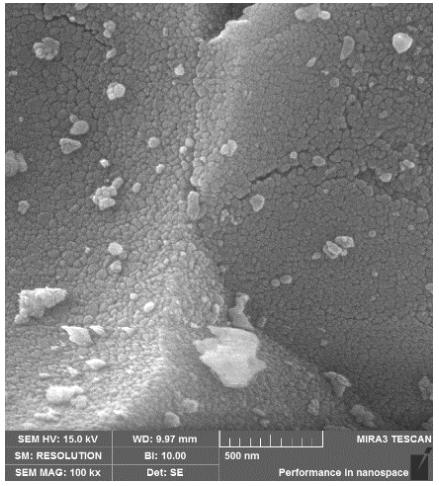
%10



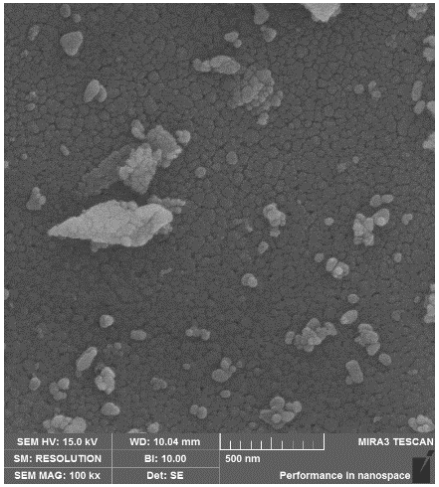
%15



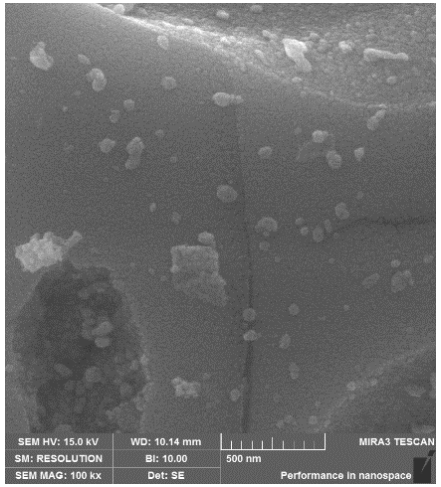
%20



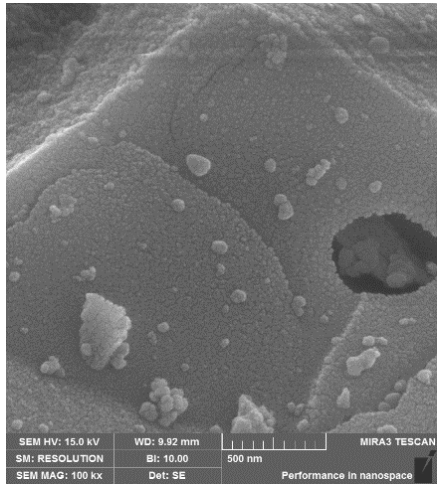
5 dk



15 dk



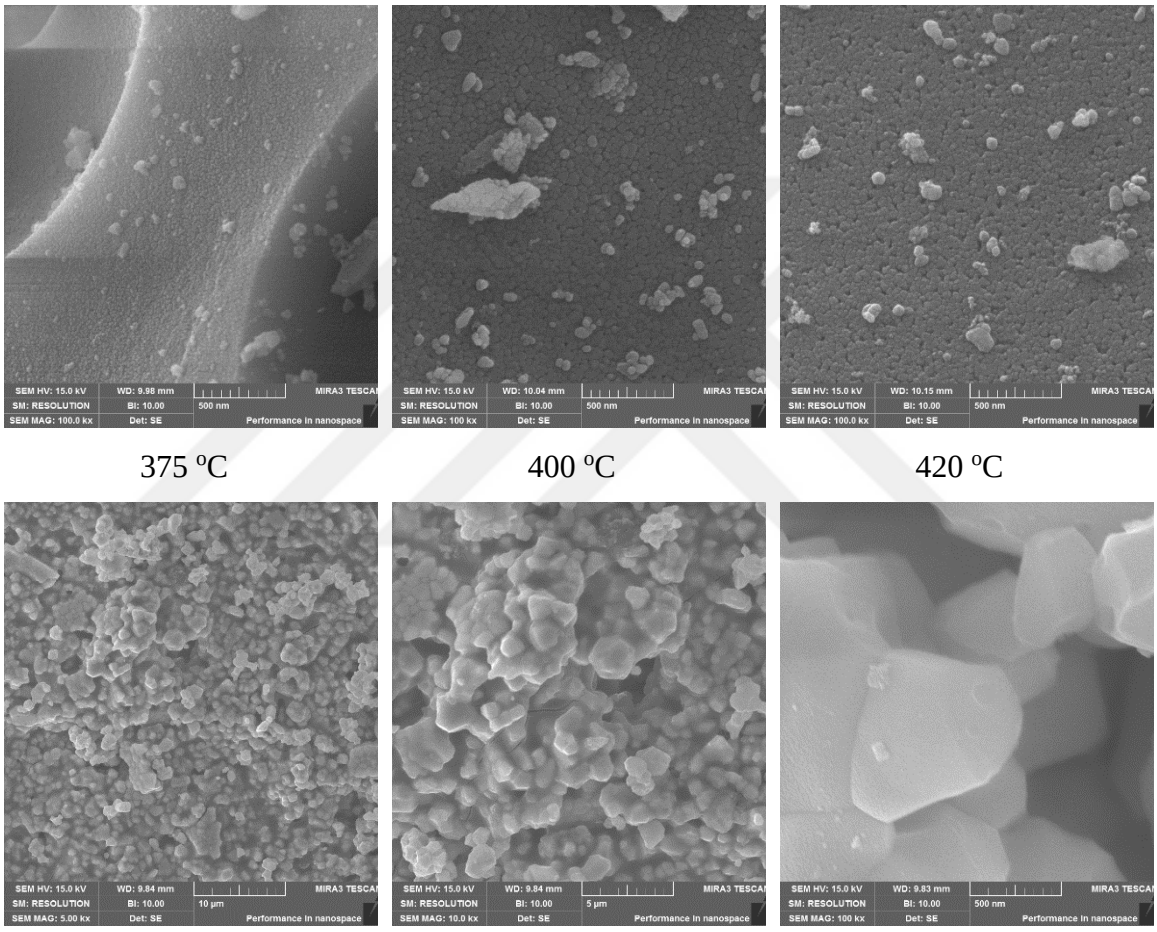
30 dk



60 dk

Şekil 4.5: Farklı formaldehit derişimlerinde (% 5-20) ve reaksiyon sürelerinde (15-60 dk) test edilmiş ZrO_2- SJ-500 örneğinin SEM görünümleri

Şekil 4.6'da farklı reaksiyon sıcaklıklarında ZrO_2-SJ-500 ve 400 °C'de ZrO_2-SJ-1400 ile SCW'da formaldehitin katalitik gazlaştırılmasından sonra örneklerin SEM görünümleri gösterilmiştir. ZrO_2-SJ-500 örneği sıcaklık artşı ile önemli ölçüde sinterleşmiştir. ZrO_2-SJ-1400 örneğinde ise aglomerasyon 500 °C'e göre daha düşük olup, bu partikül boyutunun artışı ile ZrO_2 örnekleri SCW atmosferine karşı dayanımları daha artmaktadır.

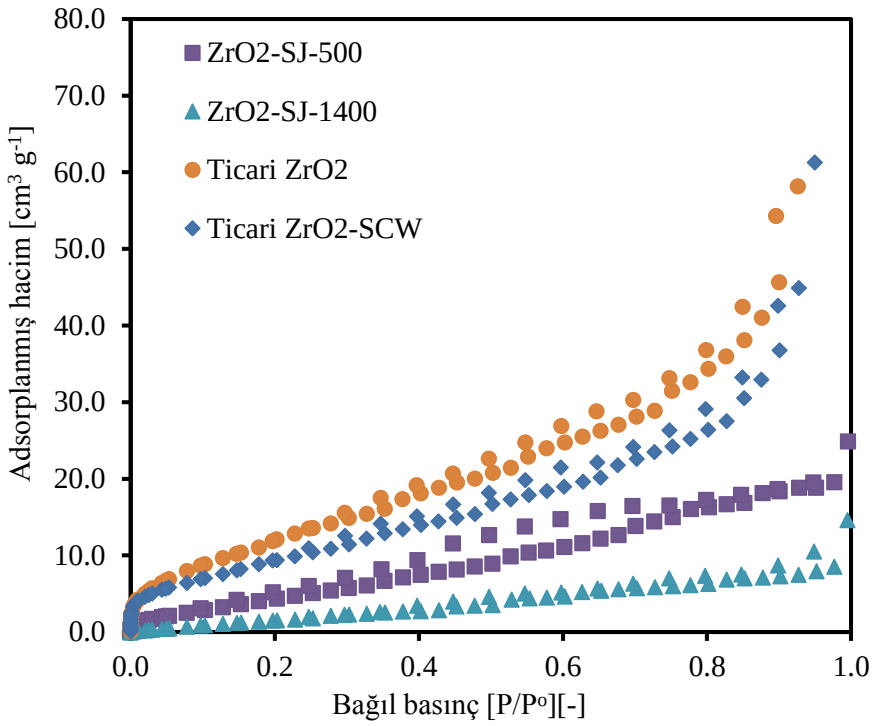


Şekil 4.6: Farklı reaksiyon sıcaklıklarında ZrO_2-SJ-500 ve 400 ºC'de ZrO_2-SJ-1400 ile SCW'da formaldehitin katalitik gazlaştırılmasından sonra örneklerin SEM görünümleri

4.1.3. Yüzey alanı ve gözenek özellikleri

Ticari ve SJ yöntemi ile sentezlenmiş ZrO_2'in N_2 adsorpsiyon- desorpsiyon izotermi sonuçları Şekil 4.7'de, N_2- adsorpsiyon- desorpsiyon izotermlerinden hesaplanmış yüzey alanı ve gözenek özellikleri de Çizelge 4.2'de gösterilmiştir. En yüksek yüzey

alanı ticari ZrO_2'in olup 52.1 m^2/g'dır. SJ ile sentezlenmiş ve 500 ºC ve 1400 ºC'de kalsine edilmiş ZrO_2 katalizörlerinin yüzey alanı ise sırayla 22.0 ve 9.1 m^2/g'dir. SJ ile sentezlenmiş örneklerin gözenek çapları ticari ZrO_2'den daha küçüktür. Ticari zeolitin SCW'da formaldehitin gazlaştırılmasında kullanılmasıyla yüzey alanında küçülme meydana gelmektedir. Bu, Şekil 4.5'de SEM sonuçlarına göre de, gözeneklerin aglomerasyon ve koklaşma ile kaynaşmasının bir sonucudur. Bunun aksine, hem 500 °C'de hem de 1400 °C'de kalsine edilmiş SJ ile hazırlanmış ZrO_2'in yüzey alanı ise, hidrotermal koşullarda yüzeyde defektlerin oluşumuyla artmıştır. Şekil 4.10'da gösterilen, farklı işletim koşullarında (formaldehit derişimi, reaksiyon süresi ve reaksiyon sıcaklığı), koklaşmaya bağlı kalmaksızı yüzey alanı artarken, mikrogözenekler mezogözeneklere dönüşmüştür. Bu verileri, Çizelge 4.2 ile de desteklenmektedir.

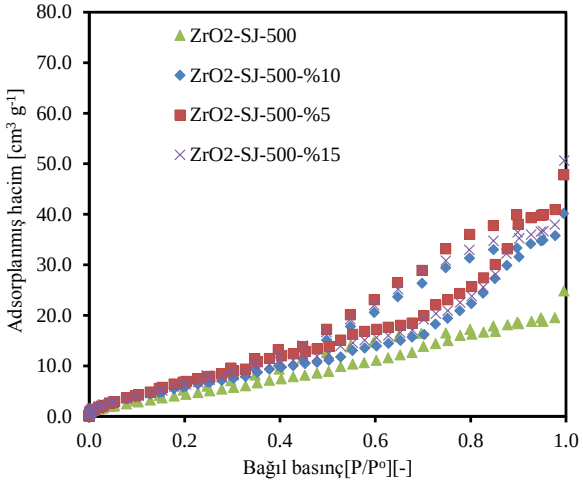


Şekil 4.7: Ticari ve SJ ile üretilmiş ZrO_2 katalizörlerinin N_2- adsorpsiyon – desorpsiyon izotermi ve SCW'da formaldehitin gazlaştırılmasında kullanılmış ticari ZrO_2'in izotermi

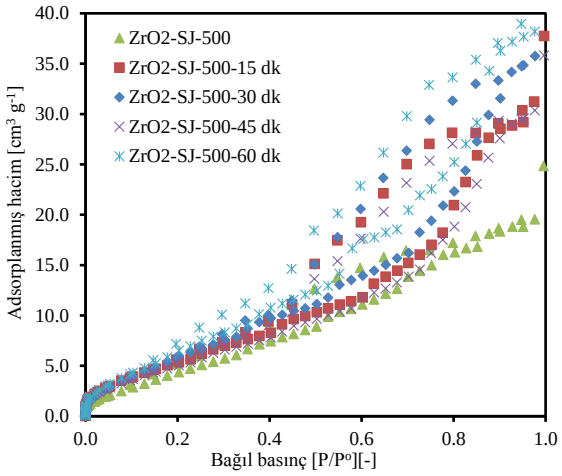
Çizelge 4.2: Ticari ve SJ ile hazırlanmış taze ve SCW'da formaldehitin gazlaştırılmasında kullanılmış ZrO_2'in yüzey alanı ve gözenek özellikleri

Örnek	S_{BET}[a] (m^2g^{-1})	V_T[b] ($cm^3\ g^{-1}$)	V_{mikro} ($cm^3\ g^{-1}$)	Dp (Å)[c]
Ticari ZrO_2	52.1	0.046	0.0016	180.1
Ticari-SCW	38.5	0.037	0.012	193.3
ZrO_2- SJ-500	22.0	0.038	0.005	35.0
ZrO2-SJ-500-HT	26.1	0.10	0.010	78.2
ZrO_2- SJ-1400	9.1	0.022	0.002	49.6
ZrO_2- SJ-1400-HT	11.6	0.03	0.002	52.9
ZrO_2- SJ-1400-SCW	12.2	0.038	0.002	63.6
ZrO_2- SJ-500-%5 form.	26.8	0.074	0.008	55.1
ZrO_2-SJ-500-%10 form.	27.7	0.062	0.009	44.9
ZrO_2-SJ-500-%15 form.	30.2	0.078	0.008	51.8
ZrO_2-SJ-500-%10-15 dk	22.4	0.058	0.006	52.2
ZrO_2-SJ-500-%10-30 dk	23.8	0.068	0.006	57.2
ZrO_2-SJ-500-%10-45 dk	21.1	0.055	0.006	52.6
ZrO_2-SJ-500-%10-60 dk	32.9	0.066	0.008	40.5
ZrO_2-SJ-500-%10-375 °C	29.9	0.054	0.008	36.4
ZrO_2- SJ-500-%10-420 °C	35.7	0.1095	0.01	61.3
ZrO_2- SJ-500-%10	37.6	0.10	0.01	53.4

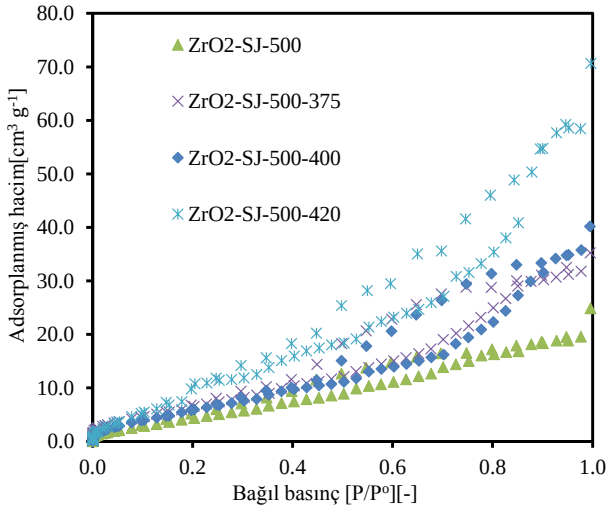
[a] Çok noktalı BET yöntemi kullanılarak hesaplanmış yüzey alanı; [b] P/P^o = 0.99'da adsorplanmış hacim; [c] DFT ile belirlenmiş ortalama gözenek çapı



a



b



c

Şekil 4.8: SJ ile üretilmiş ZrO_2 katalizörlerinin farklı işletim koşullarında SCW'da formaldehitin gazlaştırma testi sonucu N_2- adsorpsiyon –desorpsiyon izotermi a) % Formaldehit derişiminin etkisi b) Reaksiyon süresinin etkisi; c) Reaksiyon sıcaklığının etkisi.

4.1.4. ZrO_2'in zeta potansiyeli

Şekil 4.9' da SJ ile üretilmiş ZrO_2 katalizörlerinin farklı işletim koşullarında SCW'da formaldehitin gazlaştırma testi sonucu zeta potansiyellerinde değişim gösterilmiştir. ZrO_2-SJ-500 ve ZrO_2-SJ-1400 katalizörlerinin izoelektrik noktası sırayla 1.9 ve 2.0'dir.

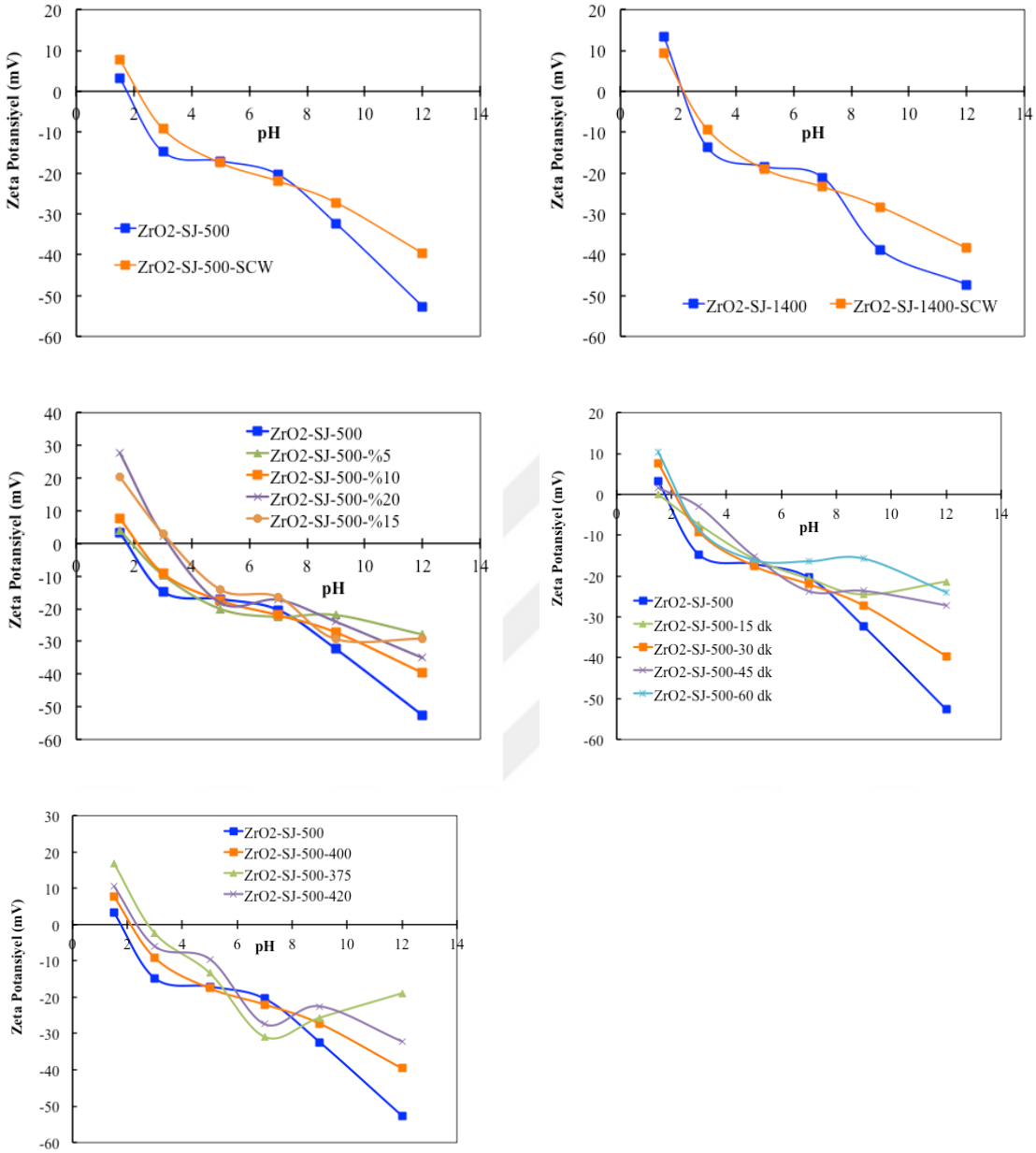
SCW'da formaldehitin gazlaştırma testi sonucu ZrO_2-SJ-1400 katalizörünün izoelektrik noktası değişmemektedir. Artan formaldehit derişimi (%10'dan %20'e) ile ZrO_2-SJ-500 katalizörünün izoelektrik noktası pH= 3'e doğru artmakta, artan reaksiyon süresi ile önemli bir değişim gözlenmemektedir. Reaksiyon sıcaklığının da 375 ^oC'den 420 ^oC'e artmasıyla da izoelektrik nokta pH= 3'e doğru artmaktadır. Bu değişim katalizör yüzeyinin koklaşması ve / ya da ZrO_2'in faz yapısındaki değişimin bir sonucudur.

4.1.5. ZrO_2'in FTIR Sonuçları

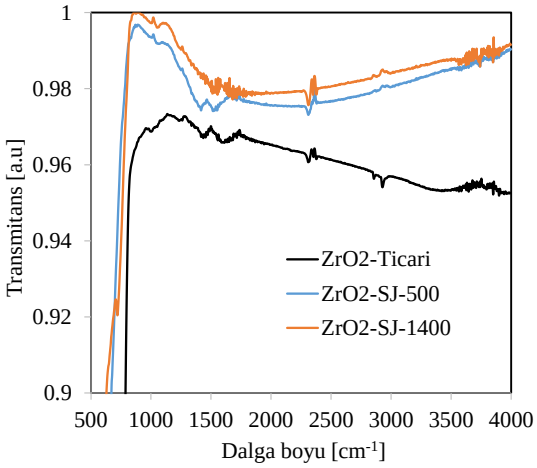
500 ve 1400 ^oC'de ZrO_2 örneklerinin, saf su atmosferinde ve formaldehitin SCW katalitik gazlaştırılmasında kullanıldıktan sonra FTIR sonuçları Şekil 4.10`da gösterilmiştir. 500 cm^{-1} bandı bölgesindeki negatif pik Zr-O-Zr'nin oluşumunu göstermektedir (Tyagi vd., 2006). 3400 ve 1630 cm^{-1}'deki bandlar zirkonya yüzeyinde adsorpanmış su moleküllerinin varlığını göstermektedir. 1457 ve 1556 cm^{-1}'deki bandlar simetrik ve asimetrik gerilme titreşimi karbosilat (COO^-) gruplarını göstermektedir (Lin vd., 2007). Ticari ZrO_2, 500 ve 1400 ^oC'de kalsine edilmiş ZrO_2 örneklerinin tümünde taze, su ve formaldehitin SCW'da kullanımından sonra da 500 cm^{-1} bölgesinde pik gözlenmekte olup, bu Zr-O-Zr'in varlığını göstermektedir. Ticari ZrO_2 örneğinde 3400 ve 1630 cm^{-1}'de bandlar gözlenmekte olup bu adsorplanmış su moleküllerinin varlığını göstermektedir. Fakat SJ ile hazırlanmış örneklerde bu pikler gözlenmemektedir. Ticari ve 500 ^oC'de kalsine edilmiş SJ ile hazırlanmış katalizörde 1457 ve 1556 cm^{-1} bölgesinde bandlar gözlenmekte olup, bu piklerin şiddeti formaldehitin katalitik gazlaştırılmasında sıcaklık, reaksiyon süresi ve artan formaldehit derişimi ile artmaktadır. Bu bandlar, taze ve ticari katalizörlerde ZrO_2 sentezlenmesi esnasında template adı verilen karbonun varlığının sonucunda oluşmaktadır. Formaldehitin SCW katalitik gazlaştırması sonrasında, yüzeyde biriken kokun sonucu olabilmektedir. Bu, termogravimetrik analiz sonuçlarında da gözlenmektedir. 1400 ^oC

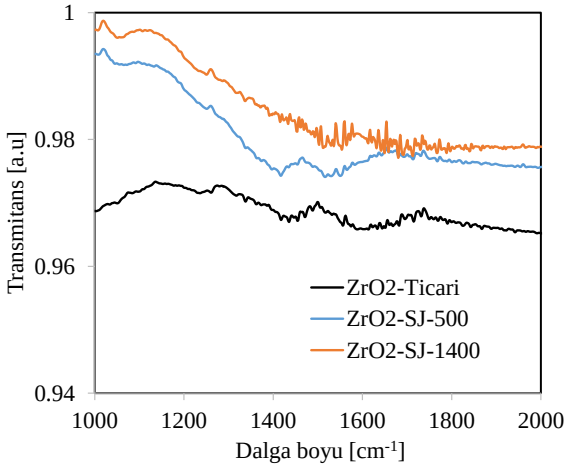
'de kalsine edilmiş ZrO_2 katalizörde karbon içeriğinde ve su adsorpsiyonu gözlenmemektedir. ZrO_2 örneğinin sonrasında hazırlanma esnasında kalan karbon

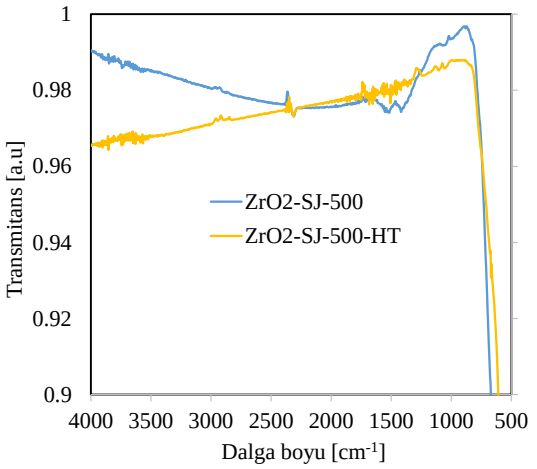
içeriğinin yüksek sıcaklıkta kalsinasyon ile uzaklaşmasının bir sonucudur. Aynı zamanda, ZrO_2 örneğinin monoklinik fazının bir sonucu da olabilmektedir.

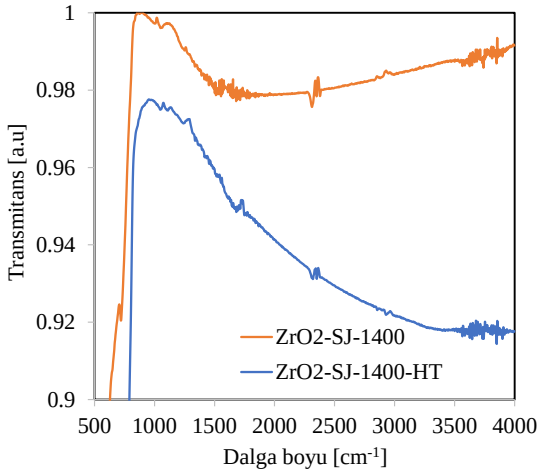


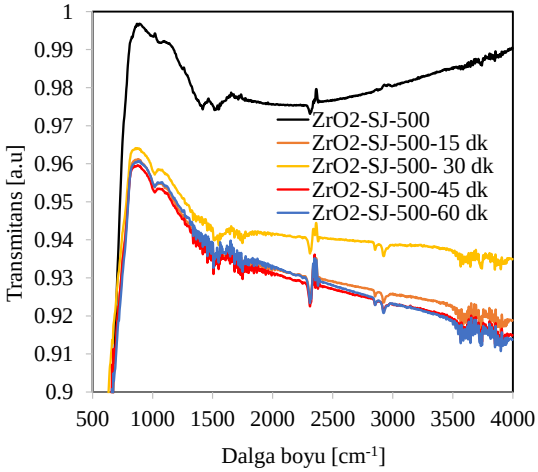
Şekil 4.9. SJ ile üretilmiş ZrO_2 katalizörlerinin farklı işletim koşullarında SCW'da formaldehitin gazlaştırma testi sonucu zeta potansiyellerindeki değişim.

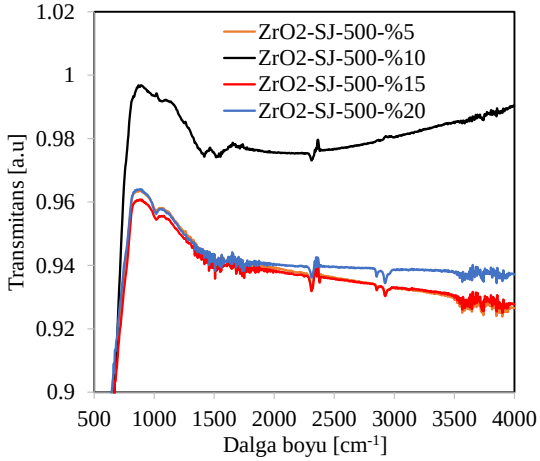

Transmitans [a.u]
Dalga boyu [cm-1]
ZrO2-Ticari
ZrO2-SJ-500
ZrO2-SJ-1400

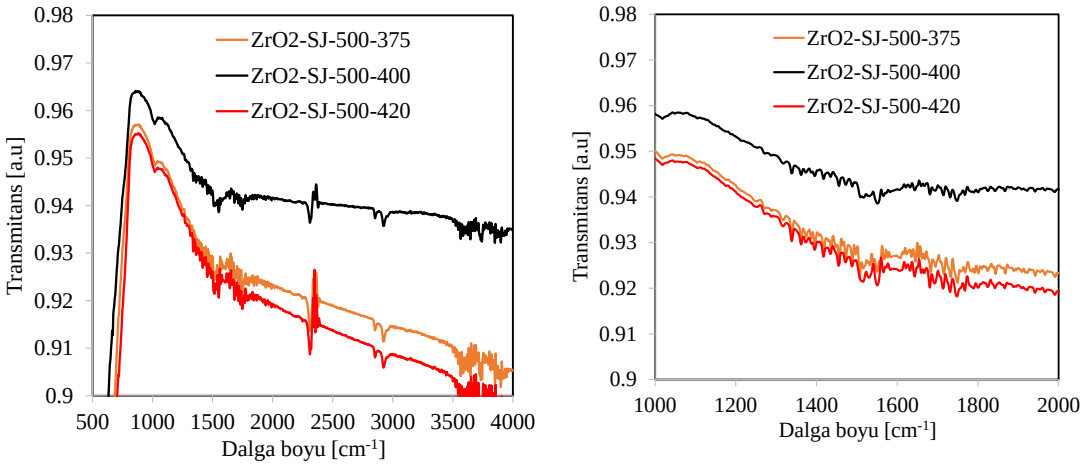

Transmitans [a.u]
Dalga boyu [cm-1]
ZrO2-Ticari
ZrO2-SJ-500
ZrO2-SJ-1400


Transmitans [a.u]
Dalga boyu [cm-1]
ZrO2-SJ-500
ZrO2-SJ-500-HT


Transmitans [a.u]
Dalga boyu [cm-1]
ZrO2-SJ-1400
ZrO2-SJ-1400-HT


Transmitans [a.u]
Dalga boyu [cm-1]
ZrO2-SJ-500
ZrO2-SJ-500-15 dk
ZrO2-SJ-500- 30 dk
ZrO2-SJ-500-45 dk
ZrO2-SJ-500-60 dk


Transmitans [a.u]
Dalga boyu [cm-1]
ZrO2-SJ-500-%5
ZrO2-SJ-500-%10
ZrO2-SJ-500-%15
ZrO2-SJ-500-%20



Şekil 4.10 : SJ ile üretilmiş taze ve farklı işletim koşullarında SCW'da formaldehitin gazlaştırma testi sonucu ZrO_2 katalizörlerinin FTIR sonuçları

4.1.6. ZrO_2 örneklerinin TGA sonuçları

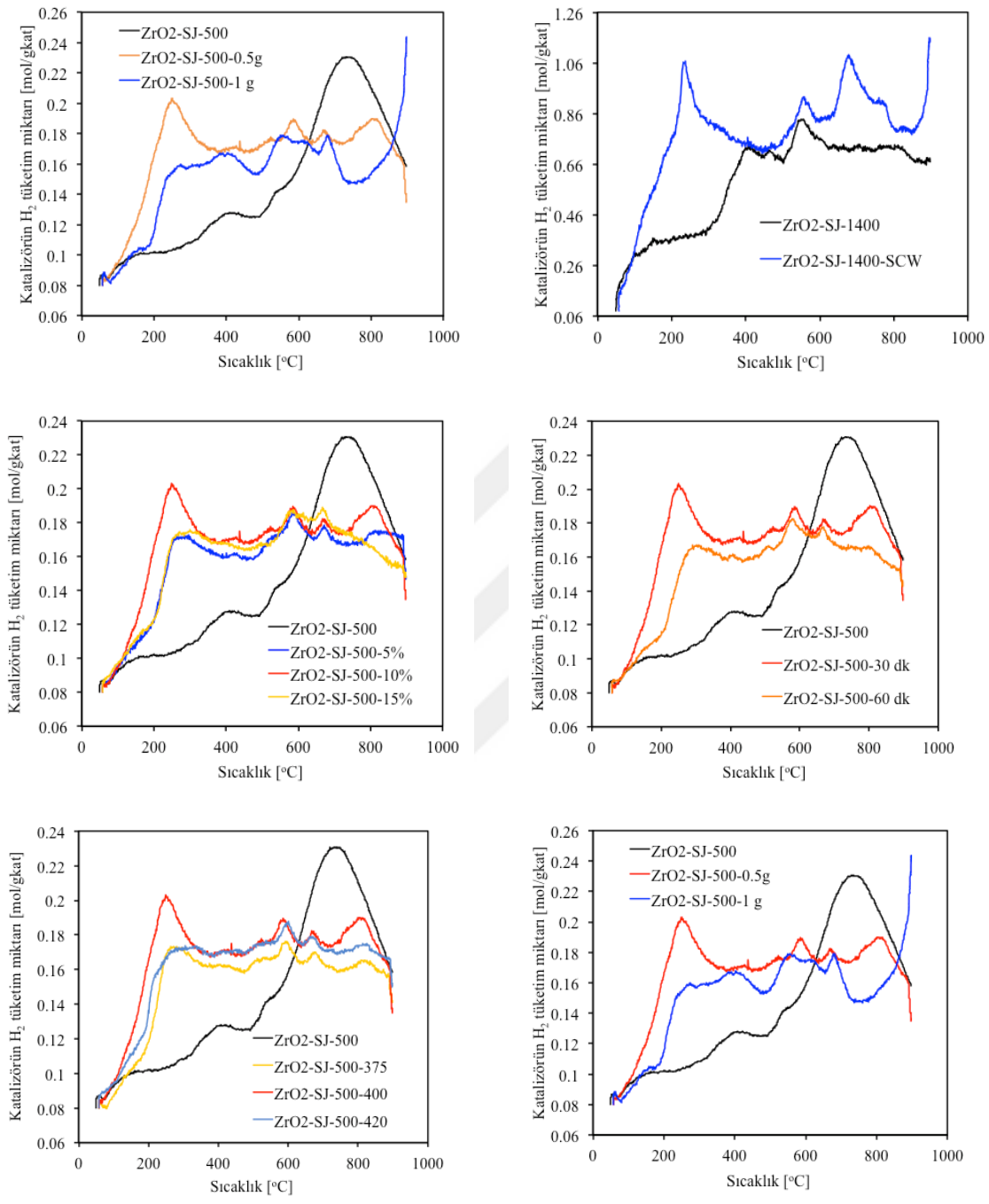
Ticari, 500 ºC ve 1400 ºC'de kalsine edilmiş ZrO_2 örneklerinin ve formaldehitin SCW katalitik gazlaştırmasında kullanılmış ZrO_2 örneklerinin termogravimetrik analiz ile sıcaklık ile kütle kaybı sonuçları Çizelge 4.3 gösterilmiştir. ZrO_2 örneklerinin ısıl kararlılıkları ZrO_2-SJ-1400> ZrO_2-SJ-500>ZrO_2-Ticari şeklindedir. ZrO_2-SJ-1400 örneginin yüksek ısıl kararlılığı SEM sonuçlarında gözlendiği gibi kristal boyutunun yüksek olmasının bir sonucu olabilmektedir. Tüm ZrO_2 katalizörlerinde kütle kaybı, formaldehitin katalitik gazlaştırması sonrasında artmakta olup, bu XRD sonuçlarında da gözlendiği gibi katalizörlerin koklaşmasının bir sonucudur. Koklaşma miktarına formaldehit derişiminin çok fazla etkisi olmamasına rağmen, sıcaklığın 420 ºC'e artması koklaşmayı artırmaktadır.

Çizelge 4.3: SJ ile üretilmiş ve farklı işletim koşullarında SCW'da formaldehitin gazlaştırma testi sonucu ZrO_2 katalizörlerinin termogravimetrik analiz sonuçları (Reaksiyonda 0.5 g katalizör kullanılmıştır. Özel parametre incelemes dışında, % 10 formaledhit derişimi, 30 dk reaksiyon süresi ve 400 ^oC reaksiyon sıcaklığında deneyler gerçekleştirilmiştir.)

Örnek	Kütle kaybı (%)
ZrO_2 –Ticari	7.74
ZrO_2 –Ticari-SCW	2.88
ZrO_2-SJ-500	2.32
ZrO_2-SJ-500-375^oC	4.46
ZrO_2-SJ-500-400^oC	1.31
ZrO_2-SJ-500-420^oC	8.16
ZrO_2-SJ-500-400^oC-15 dk	6.63
ZrO_2-SJ-500-400^oC-45 dk	2.74
ZrO_2-SJ-500-400^oC-60 dk	7.46
ZrO_2-SJ-500-400^oC-30 dk-5%	2.05
ZrO_2-SJ-500-400^oC-30 dk-15%	4.28
ZrO_2- SJ-1400	0.75
ZrO_2- SJ-1400-SCW	5.39

4.1.7. ZrO_2'in H_2-TPR sonuçları

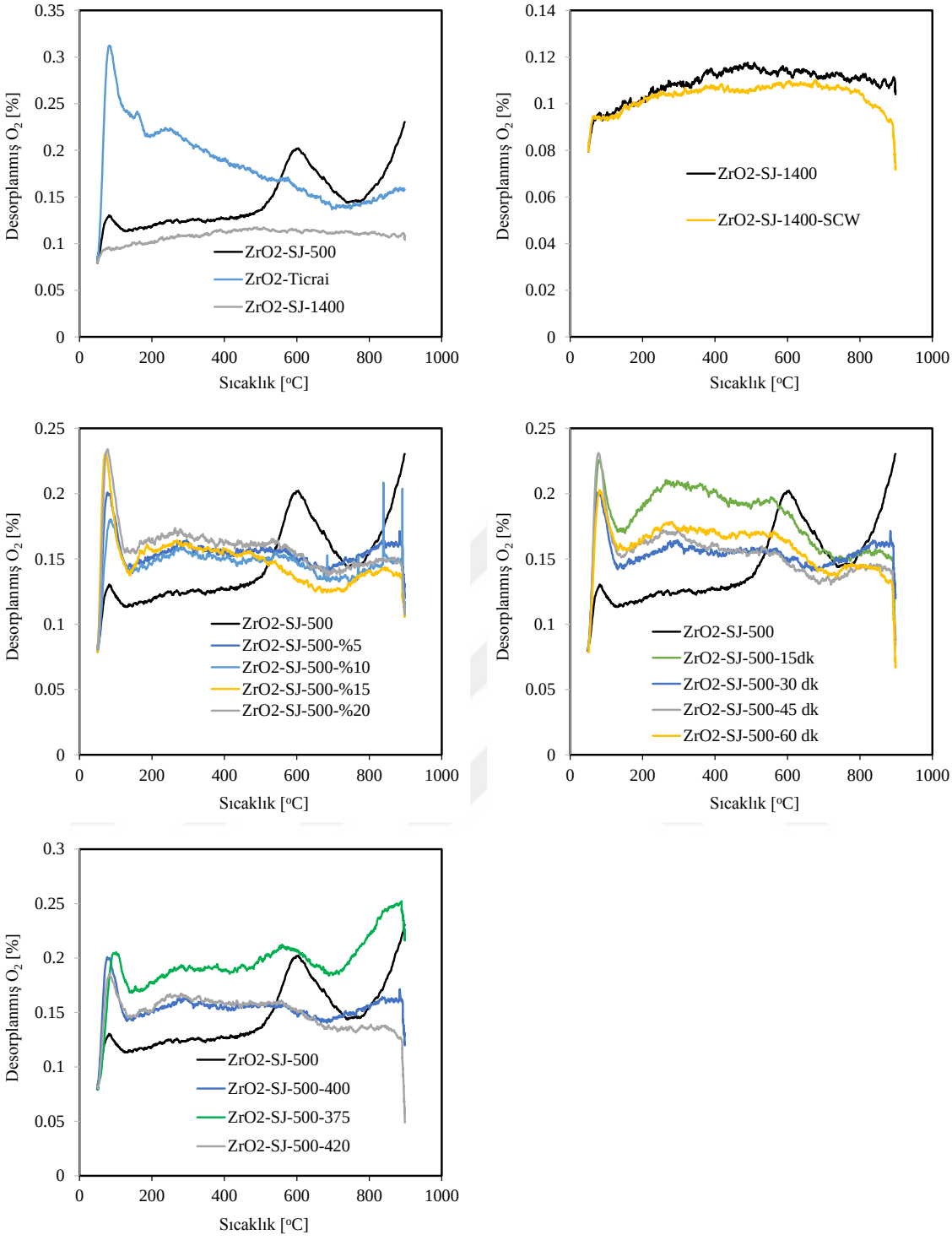
500 ve 1400 ^oC'de SJ ile üretilmiş ZrO_2 örneklerinin reaksiyon öncesinde ve sonrasında H_2-TPR sonuçları Şekil 4.11'de gösterilmiştir. ZrO_2-SJ-500 örneği 150, 450, 550 ve 750 ^oC'de maksimum veren H_2 tüketim pikleri göstermektedir. 150-200 ^oC aralığındaki pikler, H_2'in ZrO_2 yüzeyinde fiziksel adsorpsiyon pikleridir (Kogler vd., 2014). 450, 550 ve 750 ^oC'de gözlenen pikler H_2 ile ZrO_2'in farklı oksidasyon durumlarından metalik Zr'a kadar indirgenmesini içermektedir (Zhao vd., 2007). Formaldehit ile SCW'da reaksiyon sonrası, ZrO_2'in H_2 ile indirgenme piklerinin hem sayısı artmış hem de piklerin maksimumu düşük sıcaklıklara kaymaktadır. Bu, hidrotermal koşullarda yüzeyde artan defektlerin ve artan monoklinik fazın bir sonucudur. 1400 ^oC'de kalsine edilmiş monoklinik faza sahip ZrO_2- SJ-1400 örneğinin hem reaksiyon öncesi hemde SCW 'da formaldehitin gazlaştırılması sonrası, yaklaşık benzer hidrojen tüketim profiline sahip olması ile doğrulanmaktadır. Ayrıca, formaldehitin SCW'da katalitik gazlaştırma süresi, sıcaklığı ve formaldehit derişimi ZrO_2 katalizörlerinin H_2-TPR sonucunu çok etkilememektedir.



Sekil 4.11: Taze ve formaldehitin SCW'da gazlaştırılmasında kullanılmış ZrO_2 katalizörlerinin H_2-TPR sonuçları

4.1.8. ZrO_2'in O_2-TPD sonuçları

Ticari, 500 ^oC ve 1400 ^oC'de SJ ile hazırlanmış ZrO_2 örnekleri ve formaldehitin süperkritik gazlaştırmasında kullanılmış ZrO_2 örneklerinin sıcaklık programlı O_2 desorpsiyon profilleri Sekil 4.12'de gösterilmiştir. ZrO_2-SJ-500 örnegi 100 ve 600 ^oC maksimumlu iki O_2 desorpsiyon piki vermektedir. 100 ^oC'deki pik fiziksel olarak adsorplanmış O_2'i gösterirken, 600 ^oC'deki pik oksidasyon reaksiyonları için geçerli kafes oksijeni ile ilişkilidir. 600 ^oC'deki pik hem formaldehitin SCW'da reaksiyonu ile hemde artan kalsinasyon sıcaklığı ile kaybolmaktadır. Bu, her iki durum için tetragonal fazın monoklinik faza dönüşümü ile ilişkili olabilmektedir. XRD verileri temel alındığında, reaksiyon ile ve yüksek sıcaklıkta kalsinasyon ile monoklinik faz oluşmaktadır. Ayrıca, formaldehit derişiminin değişimi, reaksiyon sıcaklığı ve alıkonma süresi de O_2 desorpsyon profili üzerinde cok önemli bir etki göstermemektedir. Sonuç olarak, oksidasyon reaksiyonunda, ZrO_2'in tetragonal fazının korunması önemli olabilmektedir.



Şekil 4.12: Ticari, 500 °C ve 1400 °C'de SJ ile hazırlanmış ZrO_2 örnekleri ve formaldehitin süperkritik gazlaştırmasında kullanılmış ZrO_2 örneklerinin sıcaklık programlı O_2 desorpsiyon profilleri

4.2 Katalitik Aktivite

Ticari ve SJ yöntemi ile üretilmiş ZrO_2katalizörleri ile SCW'da formaldehitin gazlaştırılmasında ölçülmüş gaz ve sıvı ürünlerin kütlesel dağılımları Çizelge 4.4'de listelenmiştir. Katalizörün yokluğunda, formaldehitin SCW'da dekompozisyonu ürünlerinde düşük yüzdelerde H_2 ve CH_4'e ek olarak yüksek derişimlerde CO_2 ve CO gözlenmiştir. Fakat ZrO_2'nin eklenmesiyle, SCW'da formaldehitin dekompozisyon tepkimesi daha baskın olmakta ve H_2 ve CO verimi artmaktadır. Bu, ZrO_2'in varlığında, $CO+H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$, $HCOOH \rightarrow CO_2 + H_2$ ya da su gazı değişim (WGS) tepkimesi ($CO+H_2O \leftrightarrow H_2 + CO_2$)'in katalizlenmesinin bir sonucu olabilmektedir.

ZrO_2 katalizörünün ilavesi ile H_2 yüzdesinin artmasının aksine, 30 dk ve 400 °C için formaldehit dönüşümü azalmaktadır. FTIR ve SEM sonuçları temel alındığında, bu formaldehitin katalizör yüzeyinde güçlü bir şekilde adsorplanmasının bir sonucu olabilmektedir. Çizelge 4.4'deki sonuçlar, yüksek hidrojen yüzdesinin düşük formaldehit dönüşümünde gerçekleştiğini göstermektedir. Ancak, sıcaklığın 420 ^oC'ye yükselmesi hem de reaktörde alıkonma süresinin artışı formaldehit dönüşümünü artırmaktadır. Ancak hidrojen oluşumunda önemli bir değişiklik olmamakla birlikte, bu durum Watanabe vd. (2003) tarafından da önerildigi gibi, bazik bir yüzey yapısına sahip olan ZrO_2'in artan sıcaklık ve alıkonma ile gazlaşma yanında formaldehitin metanol ve formik asite dönüşümü ile de açıklanabilmektedir.

Katalizör miktarının artışı CO oluşumunu ve formaldehit dönüşümünü artırmaktadır. Bu olay formaldehitin formik asite ve formik asidin de (2.5) reaksiyonu ile CO'e dönüşümü artırması ile açıklanabilir.

Katalizör miktarının, reaksiyon sıcaklığı ve süresinin ve formaldehit derişiminin H_2 verimi üzerine etkisi incelenmiş olup, en yüksek H_2 oluşumu 0.5 g ZrO_2-SJ-500 katalizörü varlığında 400 ^oC'de 30 dk için % 63 olarak bulunmuştur. Ticari ZrO_2 için de benzer sonuç elde edilmiş olup, formaldehitin gazlaştırılmasında monoklinik ZrO_2 fazı çok daha aktif ve kararlıdır.

Çizelge 4.4: Homojen, ticari ve SJ yöntemi ile hazırlanmış ZrO_2 katalizörlerinin varlığında, farklı reaksiyon koşullarında formaldehitin SCW'da gazlaştırması sonucu gaz ve sıvı ürün dağılımı

Örnek	$m_{kat.}$ (g)	CH_2O (%)	m_{Toplam} (g)	T (^oC)	t (dk)	CO_2	H_2	CO	O2	CH_4	C_{CH2O} (g/L)	%X	pH
Homojen	-	10	40	375	30	44.31	50.76	-	4.93	-	19.3	80	1.74
Homojen		10	40	400	30	40.59	**50.26**	3.70	5.45	-	4.8	95	2.47
Homojen	-	20	40	400	30	45.68	37.83	11.76	3.64	1.085	17.4	91	2.88
Homojen		10	50	400	30	44.46	48.16	3.34	3.85	0.19	3.30	96.6	2.47
TicariZrO_2	0.5	10	40	400	30	31.05	**62.72**	2.58	2.67	0.97	11.2	88.5	1.70
ZrO_2-SJ-500	0.1	20	40	400	30	37.64	52.13	7.56	2.40	0.246	55.5	72.6	1.62
ZrO_2-SJ-500	0.5	20	40	400	30	35.92	**55.14**	5.6	2.91	0.414	53.8	73.4	1.55
ZrO_2-SJ_500	1.0	20	40	400	30	38.58	39.38	19.68	1.60	0.74	33.6	83.4	2.09
ZrO_2-SJ-500	0.5	10	40	400	30	24.65	**63.68**	7.82	3.58	0.24	34.1	65.0	1.77
ZrO_2-SJ-500	0.5	15	40	400	30	56.15	56.15	5.30	3.17	0.46	30.4	79.8	1.65
ZrO_2-SJ-500	0.5	10	40	400	15	33.28	56.84	5.68	3.99	0.20	11.8	87.8	1.57
ZrO_2-SJ-500	0.5	10	40	400	45	31.85	**60.10**	4.40	3.39	0.224	15.1	84.5	1.58
ZrO_2-SJ-500	0.5	10	40	400	60	33.97	58.53	4.39	2.86	0.24	0	100	1.81
ZrO_2-SJ-500	0.5	10	40	375	30	32.96	56.26	7.21	3.56	-	14.2	85.4	1.49
ZrO_2-SJ-500	0.5	10	40	420	30	32.35	**61.30**	3.33	2.09	0.92	9.52	90.0	1.78
% 10 Formaldehit :-pH=3.20; % 15 Formaldehit-pH=2.58; % 20 Formaldehit-pH=2.45													

5. SONUÇLAR

Bu bölümde, ticari ve SJ ile üretilen ZrO_2 katalizörleri kullanılarak formaldehitin gazlaştırılmasında hidrojen ve metan üretim sonuçları verilmiştir. SJ ile üretilmiş ZrO_2'in 500 ^oC'de kalsinasyonu sonucu % 70 tetragonal ve % 30 monoklinik faz gözlenmiştir. SCW atmosferinde 673 K sıcaklık ve 22.1 MPa basınç altında katalitik aktiviteleri formaldehitin gazlaştırılmasında test edilmesi sonucu, tertagonal faz monoklinik faza dönüşmüştür. SJ ile üretilmiş ZrO_2'in 1400 ^oC'de kalsinasyonu sonucu üretilen ZrO_2 ise, monoklinik faza sahip olup reaksiyonla faz bileşimi değişmemiştir.

SCW atmosferinde 673 K sıcaklık ve 22.1 MPa basınç altında katalitik aktiviteleri formaldehitin gazlaştırılmasında test edilmesi sonucu, SJ üretilmiş katalizörlerin yüzey alanı artmış ve yapıda mezo gözeneklilik oluşmuştur. Bu, gözeneklerin hidrotermal koşullarda çözünmesiyle gerçekleşirken, ticari ZrO_2'de tam ters etki gözlenmiş olup, yüzey alanı önemli miktarda azalmıştır. Ayrıca, SEM sonuçlarına göre ticari ZrO_2 katalizörü, hidrotermal koşullarda çok önemli miktarda aglomerasyona uğramış ve koklaşmıştır.

Zeta potansiyel sonuçlarına göre, saf su ile SCW'da ZrO_2 örneklerinin muamelesi, ZrO_2 örneklerinin izoelektrik noktasını yüksek pH degerlerine kaydırırken, formaldehitin SCW'da gazlaştırması, ZrO_2'in izoelektrik noktasını çok fazla değiştirmemiştir. Bu karbonlu bileşiklerin hidroksil iyonlarını yüzeyde adsorplamasını engellemesinin bir sonucu olmaktadır.

Termogravimetrik analiz sonuçlarına göre en yüksek ısıl kararlılık, 1400 ^oC'de kalsine edilmiş SJ ile sentezlenmiş ZrO_2'de gözlenmiş olup bunu 500 ^oC'de kalsine edilmiş ZrO_2 takip ederken, ticari ZrO_2 en düşük ısıl kararlılığa sahiptir. Bu, yüksek kristal yapısına sahip malzemelerin ısıl kararlılığının yüksek olması ile açıklanabilmektedir.

SEM ve TGA analiz sonucları, artan reaksiyon sıcaklığı ve artan ZrO_2 kalsinasyon sıcaklığının, ZrO_2-1400, katalizör koklaşmasını artırdığını göstermektedir. Bu, monoklinik ZrO_2 fazının daha yüksek koklaşma eğiliminde olduğunu göstermektedir.

ZrO_2 örneklerinin H_2-TPR sonuçları, SCW'da formaldehitin gazlaştırmasına maruz kalmış katalizörlerin, yüzey alanının artması ve defektlerin oluşumuyla H_2 ile indirgenme profilinin önemli miktarda değiştiğini ve ZrO_2-SJ-500 örneklerinin

reaksiyon sonrası ZrO_2-SJ-1400 örneklerine benzer H_2 ile indirgenme davranışı gösterdiği bulunmuştur. Bu da, tetragonal faz ile monoklinik faz bileşimlerinin farklı H_2 indirgenme davranışı ile açıklanabilmektedir.

ZrO_2 örnekleri SCW'da formaldehitin gazlastırmasına maruz kaldıktan sonra, 600 ºC'de gözlenen O_2 desorpsyonunu kaybettiği gözlenmiştir. Bu da, ZrO_2 katalizörlerlerinin SCW'da organik bileşiklerin oksidasyonunda çok önemli etkinliğe sahip olamayacağını göstermektedir.

SCW atmosferinde 673 K sıcaklık ve 22.1 MPa basınç altında katalitik aktiviteleri formaldehitin gazlaştırılmasında test edilmesi sonucu hem ticari hem de ZrO_2-SJ-500 katalizörü ile yüksek hidrojen oluşumu bulunmuş olup, bu monoklinik faz bileşiminin hem stabil hem de aktif olduğunu göstermektedir.

Çalışmanın devamında, kullanılmış ZrO_2 katalizörlerinin SCW'da formaldehitin gazlaştırılmasında tekrar kullanılabilirliği test edilebilir. Ayrıca, formaldehit ile birlikte reaktöre, metanol ve formik asit eklenerek, ZrO_2'in mekanizmaya etkisi daha detaylı incelenebilir.

KAYNAKLAR

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.

Akiya, N., Savage, P.E. (2001) Acid-Catalyzed Reactions in Carbon Dioxide-Enriched High-Temperature Liquid Water Ind. Eng. Chem. Res.Vol.40, 1822.

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.

Athapol, K., (2005).Supachai Ngamsinlapasathian, Soropong Pavasupree, Susumu Yoshikawa Journal of Solid State Chemistry Vol. 178 ,1044–1048

Baghurst, D.R., Mingos, D.M.P. (1988).Production of Biofuels and Chemicals withMicrowave J. Chem. Soc. Chem. Commun. Vol.12 ,829–830.
Baghurst, D.R.,Chippindale, A.M. (1988). Microwave synthesis for superconducting ceramics D.M.P. Mingos, Nature Vol.332 ,311–312.

Beghi, M., Chiurlo, P., Costa, L., Palladino and Pirini M. (1993). M. F., Journal of Physics D: Applied Physics Vol.36

Blesa, M., Maroto, A., Passagio, S., Figlioliaand, N. ,Rigotti, G. (1985).Materials Synthesis and Characterization , J. Mat. Sci., Vol.20,4601
Bocanegra, M. , Bernaland, S. Dioz De La Torre. (2002). Ceramic and Glass Materials: Structure, Properties and Processing , J. Mater. Sci. Vol.37, 4947.
Brinker, C.J., Scherer, G.W. (1990). Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing; Academic: New York.

Brodsky, C.J., Ko, E. I.,J. (1994). Non-Cryst. Solids, in press. Vol.4, 1994, pages 6511C.R.J.Am.Ceram. Soc. Vol.75 1217

Cauqui, M.A., Rodriguez-Izquierdo. (1992). Preparatıon of catalyst IV, J. M., J. Non-Cryst. Solids Vol.47/148,724.

Celzard, A., Mareche, J.F. (2002). Applications of the sol–gel processusingwell-testedrecipes, J. Chem. Educ. Vol.79,854–859.

Celzard, A., Mareche.(2002). J. F. Application of the Sol-Gel Process Using Well-TestedRecipes. J. Chem. Educ. Vol.79, 854.

Chandler, K., Deng, F., Dillow, A.K., Liotta, C.L., Eckert, C.A. (1997) Supercritical Fluid Technology for Energy and Environmental Applications Ind. Eng. Chem. Res. Vol. 36, 5175.
Chandler, K., Liotta, C.L., Eckert, C.A., Schiraldi, D. (1998)Science of Synthesis: Water in Organic Synthesis AIChE J. Vol.44, 2080.
Corma, A. (1997). Chem. Rev. Studies in Surface Science and Catalysis Vol.97,2373–2419.

Cueto L.F., Sánchez E., Torres-Martínez L.M., Hirata G.A., (2005) On the optical, structural, and morphological properties of ZrO_2 and TiO_2 dip-coated thin films supported on glass substrates, Materials Characterization Vol.55, 263–271.
Davis, B., Keoghand, R., Srinivasan, R. (1994). Sulfated zirconia as a hydrocarbon conversion catalyst , Catal. Today Vol.20, 219.

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.

Ehrhart G., Capoen B., Robbe O., Boy P., Turrell S., Bouazaoui M., (2006) Structural and optical properties of n-propoxide sol–gel derived ZrO_2 thin films, Thin Solid Films Vol. 496, 227–233.
Feng, Z., Postula, W.S., Akgerman, A., Anthony, R.G. (1995). Characterization of zirconia based catalysts prepared by precipitation, calcination, and modified sol–gel methods, Ind. Eng. Chem. Res. Vol.34 ,78–82.

Finnisand, M., Paxton, T. (1998).Crystal Structures of Zirconia from First Principles and Self-Consistent Tight Binding ,Phys. Rev. Lett., Vol.81(23), 5149.
Funazukuri, T., Serikawa, R.M., Yamaura, K. (1997) Solvent Effect on the Extraction of Beypazari Oil Shale Fuel Vol.76, 865.

Ganguli D., Kundu D., (1984) Preparation of amorphous ZrO2 coatings from metal-organic solutions, Journal of Materials Science Letters Vol.3, 503–504.
Garvie, R.,Phys, J.(1985).Materials Synthesis and Characteriztion Chem.,Vol.82, 218.
Garvie, R.,Phys, J.(1965). The Occurrence of Metastable Tetragonal Zirconia as a Crystallite Size Effect Chem. Vol.69, 1238.

Goldschmidt, H.(1962). Assessments of molar volume and thermal expansion for selected bcc, fcc and hcp metallic elements.,Adv. X-ray Anal., Vol.5, 191.

Gorban O., Synyakina S., Volkova G., Gorban S., Konstantiova T., Lyubchik S., (2015) J. Solid State Chem. Vol.232, 249–255.

Halland, M. , Nesten, R. (1952). Reading fields of magnifying loupes,Journal of the Optical Society of America A. Vol.4,1820-1830

He D., Ding Y., Luo H., Li C., (2004) Journal of Molecular Catalysis A: Chemical Mol J., Catal. A: Chem. Vol.208, 267–271.

Hong, J., De La Torre, D., Gao, L., Miyamotoand, K. , Miyamoto, H., Mater, J.(1998).Phase transitions in zirconium dioxide and related materials for high performance engineering ceramic , Sci. Lett., Vol.17, 1313.

Huppert, G.L., Wu, B.C., Townsend, S.H., Klein, M.T., Paspek, S.C. (1989) Proceedings of the 49th Industrial Waste Conference Purdue University, May 1994 Ind. Eng. Chem. Res.Vol.28, 161.

Ikushima, Y.,Hatakeda K., Sato O., Yokoyama T., Arai, M. (2000) Supercritical Fluid Technology for Energy and Environmental Applications J. Am. Chem. Soc. Vol.122,1908.

Ikushima, Y.,Hatakeda K., Sato O., Yokoyama T., Arai, M. (2001) (Japan Science and Technology Corporation) Angew. Chem. Int. Ed. Vol.40, 210.

Ivanova T., Harizanova A., Koutzarova T., Krins N., Vertruyen B., (2009) Electrochromic TiO_2, ZrO_2 and TiO_2-ZrO_2 thin films by dip-coating method, Materials Science and Engineering: B Vol.165, 212–216.

Jaman, N., (2015) Md. Sazedul Hoque, Subhash Chandra Chakraborty, Md. Enamul Hoq, Hari Pada Seal, Determination of formaldehyde content by spectrophotometric method in some fresh water and marine fishes of Bangladesh, International Journal of FisheriesandAquaticStudies; Vol.2(6): 94-98

Ji, Z., Haynes, J.A., Ferber, M.K., Rigsbee, J.M. (2001). Image processing. Application to the characterization of thin films , Surf. Coat. Technol. Vol.135 ,109–117.

Joy K., Berlin I.J., Nair P.B., Lakshmi J.S., Daniel G.P., Thomas P.V., (2011) Effects of annealing temperature on the structural and photoluminescence properties of nanocrystalline ZrO2 thin films prepared by sol–gel route, Journal of Physics and Chemistry of Solids Vol.72, 673–677

Klein, M.T., Torry, L.A., Wu, B.C., Townsend, S.H., Supercrit, J. (1990) Proceedings of the 49th Industrial Waste Conference Purdue University, May 1994 Fluids Vol.3, 222.

Kogler M., Kö M. , Bielz T., Pfaller K., Klötzer B., Schmidmair D., Perfler L., Penner S., (2014) Hydrogen Surface Reactions and Adsorption Studied on Y2O3, YSZ, and ZrO2, J. Phys. Chem. C, Vol. 118, 8435−8444

Komarneni, S.,Breval, E.,Roy, R., in: Sutton, W.H., Brooks, M.H., Chabinsky, I.J. (Eds.). (1988). Microwave Processing of Materials, 124, Materials Research Society, Pittsburgh, PA, pp. Vol.235–238.

Krammer, P.,Vogel, H., Supercrit, J. (2000) https://doi.org/10.1016/S0896-8446(99)00032-7 Fluids Vol.16, 189.

Landry,C.C.,Barron,A.R. (1993).Synthesis of polycrystalline chalcopyrite semiconductors by microwave irradiation Science Vol.260 ,1653–1655.

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.

Lin, C., Zhang, C., Lin, J.(2007). Phase Transformation and Photoluminescence Properties of Nanocrystalline ZrO_2 Powders Prepared via the Pechini-type Sol−Gel Process, J. Phys. Chem. C, vol. 111 (8), 3300–3307

Livage J., Doiand K. , Mazieres C. (1968).Crystallization and Phase Transformation Process in Zirconia: An in situ High-Temperature X-ray Diffraction , StudyJ. Am. Ceram. Soc. Vol.51(6), 349.

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.

Mc Culloughand, J. , Trueblood, K. (1959). Crystal Structure of Metastable Tetragonal Zirconia by Neutron Powder Diffraction Study ,Acta. Cryst., Vol.12, 507.

Mehner A., Klümper-Westkamp H., Hoffmann F., Mayr P., (1997) Crystallization and residual stress formation of sol–gel-derived zirconia films, Thin Solid Films Vol.308, 363–368

Mondal A., Zachariah A., Nayak P., Nayak B.B., (2010) Synthesis and room temperature photoluminescence of mesoporous zirconia with a tetragonal nanocrystalline framework. J. Am. Ceram. Soc. Vol.93, 387– _392.

Morgan, P. (1984).Factors influencing the stability of the tetragonal form of zirconia.,J. Am. Ceram. Soc. Vol.67, 204.

Mueller, R., Madler, L., Pratsinis, S.E. (2003). Chemical Aerosol Engineering as a Novel Tool for Material Science: From Oxides to Salt and Metal Nanoparticles , Chem. Eng. Sci. Vol.58 ,1976–1989.

Murajeand, Y. , Kato, E. (1983). J. Am. Ceram. Soc., Vol.(3), 196.

Narayan, R., Antal M.J., (1990) Science of Synthesis: Water in Organic Synthesis J. Am. Chem. Soc. Vol.112, 1927.

Navias, L. (1950). Producing asteriated corundum crystals,U.S. Patent Vol.2,515,790

Nawale A.B., Kanhe N.S., Bhoraskar S.V.,Mathe V.L, Das A.K., (2012) Influence of crystalline phase and defects in the ZrO2 nanoparticles synthesized by thermal plasma route on its photocatalytic properties Mater. Res. Bull. Vol.47, 3432–3439.

Nitsche, R., Rodewald, M., Skandan, G., Fuess, H., Hahn, H. (1996). HRTEM study of nano crystall in e zirconia powders, Nanostruct. Mater. B Vol.7 ,535–546.

Norman, C., Gouldingand, P., McAlpine, I. (1994).The Effect of sulfating on the Crystalline Structure of Sol-Gel Zirconia Nanophases. Catal. Today Vol.20, 313.

Norman, C., Gouldingand, P., Moles, P. (1994).Catalysis is a phenomenon by which chemical reactions Stud. Surf. Sci. Catal., Vol.90, 269.

Oka, H., Yamago, S., Yoshida, J., Kajimoto, O. (2002) Science of Synthesis: Water in Organic Synthesis Angew. Chem. Int. Ed. Vol.41, 623.

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.

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.

Penninger, J.M.L., Kersten, R.J.A., Baur, H.C.L., Supercrit, J. (2000) Science of Synthesis: Water in Organic Synthesis Fluids Vol.17, 215.

Penninger, J.M.L., Kersten, R.J.A.,. Baur, H.C.L,Supercrit, J. (1999) Sustainable Bioenergy Production Fluids Vol.16, 119.

Pope, E.J.A. (1991). Microwave assisted sol–gel synthesis of tetragonal zirconia nanoparticles Am. Ceram. Soc. Bull. Vol 70 ,1777–1778.

Popovici M., Graaf J., Verschuuren M.A., Graat P.C.J., Verheijen M.A., (2010) Zirconia thin film preparation by wet chemical methods at low temperature, Thin Solid Films Vol.519, 630–634.

Purohit, R.D., Saha, S., Tyagi, A.K. (2006). Combustion synthesis of nano crystalline ZrO2 powder: XRD, Raman spectroscopy and TEM studies, Mater. Sci. Eng. B Vol.130 ,57-60

Ramesh, P.D., Rao, K.J. (1995).Use of microwaves for the synthesis and processing of materials Bull. Mater. Sci. Vol.18 ,447–465.

Salavati, M., Niasari, Dadkhah, M., Davar F. (2009). Synthesis and characterization of pure cubic zirconium oxide nano crystals by decomposition of bis-aqua, tris-acetyl acetonato zirconium(IV) nitrate as new precursor complex, Inorg. Chim. Acta Vol.362 3969–3974.

Sanchez, C., Livage, J., Henry, M., Babonneau, F. (1988). Chemical modification of alkoxide precursors J. Non-Cryst. Solids Vol.100 ,65-76

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

Sato, T., Sekiguchi, G., Adschiri, T., Arai K. (2002)Science of Synthesis: Water in Organic SynthesisInd. Eng. Chem. Res. Vol.41, 3064.

Shimizu, K. (1978).Interaction between Poly(glyceryl-N-(2-methacryloyloxyethyl)-urethane) and ZrO_2 Nanoparticles: Formation of Hybrid Hydrogel.

Shukla S., Seal S., (2004) Thermodynamic Tetragonal Phase Stability in Sol−Gel Derived Nanodomains of Pure Zirconia J. Phys. Chem. B Vol.108, 3395–3399.

Shukla, S., Seal, S. (2003). Solıd State Electochemistry I.,Rev. Adv. Mater. Sci. Vol.5 ,117–120.

Smith, D. and Newkirk, H. (1965).Materials Science and Technology, Structure and Properties of Ceramics Acta. Cryst. Vol.18, 983.

Srinivasan, R., De Angelisand, R., Davis, B.(1986). Identification of tetragonal and cubic structures of zirconia using synchrotron x-radiation source J. Mater. Res.Vol.1, 583.

Srinivasan, R., Davis, B.,Cavin, H., And Hubbard, O. B.(1987).Surface characterization of yttria-stabilized tetragonal ZrO_2. Part 2.Adsorption of CO , Journal of the chemical society,Faraday Transactions Vol. 91,113-123

Srinivasan, R., Harris, M., Simpson, S., De Angelisand, R.,Davis, B. (1988). Identification of tetragonal and cubic structures of zirconia using synchrotron x-radiation source , J. Mater. Res.,Vol.3, 787.

Srinivasan, R., Davis, B. (1997). Synthesis, Characterization, And applıcatıon of zırconıa and sulfated zırconıa derıved from sıngle source precursors , Proceed. Am. Chem. Soc. Symp., Mat. Synth. Charact. Vol.147.

Stark, W.J., Pratsinis, S.E. (2002). Method for Production of Nanopowders 126 , Vol.103–108.

Stefanc, I.I., Music, S., Stefani,c G., Gajovic, A. (1999). A study of the ZrO2-Fe2O3 systemby XRD, 57 Fe Moss bauer and vibrational spectroscopies, J. Mol. Struct. Vol.480 ,621–625.

Stocker, C., Baiker, A. (1998). Zirconia aerogels: effect of acid-to-alkoxideratio, alcoholic solvent and supercritical drying method on structural properties, J. Non-Cryst. Solid Vol.223 ,165–178.

Sutton, N.H. (1989). Densification behaviour of nanocrystalline hydroxyapatite bioceramics, Am. Ceram. Soc. Bull. Vol.68 ,376–386.

Taguchi, A., Schuth, F. (2005). Micropor. Mesopor. Mater.https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2004.06.030 Vol.77 ,1–45.

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

Taylor, J.D., Pacheco, F.A., Steinfeld, J.I. Tester, J.W. (2001) Proceedings of the Estonian Academy of Sciences, Chemistry Ind. Eng. Chem. Res. Vol.41, 1.

Taylor, J.D., Steinfeld, J.I., Tester, J.W. (2001) Hydrothermal Reactions and Techniques: The Proceedings of the Seventh . Ind. Eng. Chem. Res. Vol.40, 67.

Teufer, G. (1962). Verification of existence of cubic zirconia at high temperature. Journal of the American Ceramic Society Vol.45.5 249-250.

Tohge N., Matsuda A., Minami T., (1987) Preparation of transparent ZrO2 films from zirconium alkoxide, Chemistry Express Vol.2, 141–144

Tohge N., Shinmou K., Minami T., (1994) Effects of UV-irradiation on the formation of oxide thin films from chemically modified metal-alkoxides, Journal of Sol-Gel Science and Technology Vol.2, 581–585

Torralvo, M., Alarioand, M., Mazieres, C. (1984). Materials Synthesis and Characteriztion ,J. Catal. Vol.86, 473.

Townsend, S.H., Abraham, M.A., Huppert, G.L., Klein, M.T. (1988) Supercritical Fluids: Fundamentals for Application S.C. Paspek, Ind. Eng. Chem. Res. Vol.27, 143.

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

Tyagi, B., Sidhpuria, K., Shaik, B., Jasra, R.V. (2006). Synthesis of nano crystall in e zirconia using sol–gel and precipitation techniques.,Ind. Eng. Chem. Res. Vol.45 8643–8650

Ward, D. A. and KO, E. I. (1993).Applied Polymer Science: 21st Century , Chem. Mater. Vol.1,956.

Ward, D. A.(1995).; Ko, E. I. PreparingCatalyticMaterialsbythe Sol-Gel Method. Ind. Eng. Chem. Res. Vol.34, 421.

Ward, D.A. (1993).'Synthesis and Structural Transformation of Zirconia Aerogels', Chem. Mater. Vol.5, 956-969

Ward, D.A., Ko, E.I. (1995) Preparing catalytic materials by the sol–gel method, Ind. Eng. Chem. Vol. 34 ,421–433.

Ward, D.A., Ko, E.I. (1995).Catalysis by Ceria and Related Materials **,** Ind. Eng. Chem. Res. Vol.34 ,421–433.

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., Inomata, H., Smith, R.L. (2001) Application of Hydrothermal Reactions to Biomass Conversion Jr., K. Arai, Appl. Catal. A Vol.219, 149.

Watanabe, M., Inomata, H.,Arai, K. (2002) Application of Hydrothermal Reactions to Biomass Conversion Biomass Bioenergy Vol.22, 405.

Wolten, G. (1963).Diffusionless Phase Transformations in Zirconia and HafniaJ., Am. Chem. Soc.,Vol.46(9), 418.

Wu N.-L., Wu T.-F., (2000) Structural and dielectric properties of CTAB modified ZrO_2 nanoparticles J. Am. Ceram. Soc. Vol.83, 3225–3227.

Wu T., Shao Q., Ge S., Zhao W., Liu Q., (2016) Recent Advances in the Synthesis of

Metal Oxide Nanofibers and Their Environmental Remediation Applications Mater. Res. Bull. Vol.83, 657–663.

Xu, X., Almeida, C.D., Antal, M.J. (1990) The supplied document identifier does not match any document in our repository. Jr., Supercrit. Fluids Vol.3, 228

Xu, X., Almeida, C.P.D., Antal, M.J. (1991) Hydrolysis of Vegetable Oils in Sub- and Supercritical Water ,Jr., Ind. Eng. Chem. Res. Vol.30, 1478.

Xu, X., Antal, M.J. (1994) Organic Reactions in Water: Principles, Strategies and Applications Jr., AIChE J. Vol.40, 1524.

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

Zevin M., Reisfeld R., (1997) Preparation and properties of active waveguides based on zirconia glasses, Optical Materials Vol.8, 37–41.

Zhao Y., Chen, J., Zhang, J. (2007) Effects of ZrO2 on the Performance of CuO-ZnO-Al2O3/HZSM-5 Catalyst for Dimethyl Ether Synthesis from CO2 Hydrogenation, Journal of Natural Gas Chemistry Vol.16, 389–392



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel bilgiler

Adı Soyadı	Osman Mert
Doğum Yeri ve Tarihi	Sivas, 01.01.1991
Medeni Hali	Bekar
Yabancı Dil	İngilizce
İletişim Adresi	Karşıyaka Mah. 22. Sok. No:15 Sivas
E-posta Adresi	omert5858@hotmail.com

Eğitim ve Akademik Durumu

Lise	Hacı Mehmet Sabancı Lisesi,2009
Lisans	Cumhuriyet Üniversitesi,2015
Yüksek Lisans	Cumhuriyet Üniversitesi, 2017

Sertifika ve Belgeler

ICP-MS

GC-MS

LPG Sorumlu Müdür Yetki Belgesi