

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**SOL-JEL YÖNTEMİ İLE MEZOGÖZENEKLİ NANO-
ALÜMİNA VE CoMo/Al₂O₃ KATALİZÖRLERİNİN
HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU**

ORHAN ÖZCAN

KOCAELİ 2014

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**SOL-JEL YÖNTEMİ İLE MEZOGÖZENEKLİ NANO-ALÜMİNA
VE CoMo/Al₂O₃ KATALİZÖRLERİNİN HAZIRLANMASI VE
KARAKTERİZASYONU**

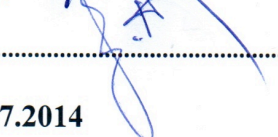
ORHAN ÖZCAN

Prof.Dr. Ayşe Nilgün AKIN
Danışman, Kocaeli Üniv.

Yrd.Doç.Dr. Meltem KARAMAN
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniv.

Prof.Dr. Ahmet Erhan AKSOYLU
Jüri Üyesi, Boğaziçi Üniv.


.....

.....

.....

Tezin Savunulduğu Tarih: 11.07.2014

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Büyük molekülü reaktantların tepkimelerinde kullanılmak üzere mezogözenekli yapıya sahip katalizör destek malzemeleri ve aktif metalleri içeren katalizörler son yıllarda hem mühendislik hem de akademik anlamda oldukça çalışılmaktadır. Genellikle petrol rafinasyonunda istenmeyen bileşiklerin (kükürtlü, azotlu vb.) giderimi için kullanılan katalizörlerin (CoMo/Al₂O₃) sentezlenebilmesi tepkime veriminin yükseltilmesi ve son ürünün kalitesi açısından önemlidir. Bu katalizörlerin sentezlenmesinde geleneksel katalizör hazırlama yöntemleri ağırlıklı olarak kullanılsa da son zamanlarda nanoteknolojinin önem kazanmasıyla nano malzemelerin sentezlenebildiği sol-jel prosesi yaygın bir şekilde çalışılmaktadır. Bu çalışmaya beni yönlendiren ve çalışmalarım süresince destek ve yardımlarını esirgmeden bilgi birikimi ve tecrübeleriyle her konuda ve her zaman yardımcı olan, huzurlu çalışma ortamı ve imkanlar sağlayarak bu çalışmayı yapmamda büyük emeği olan değerli Tez Danışmanı Hocam Sayın Prof. Dr. A. Nilgün AKIN'a içtenlikle teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca her zaman desteğini ve yardımlarını esirgemeyen, aynı laboratuvarı paylaştığım ve bundan dolayı çok mutlu olduğum Arş. Gör. M. Efgan KİBAR'a teşekkür ederim.

Çalışmalarımı inceleyerek görüşlerini ve desteklerini esirgemeyen saygıdeğer jüri üyelerime teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamı destekleyen Kocaeli Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne (Proje No: 2013/29);

Gerek analizleriyle gerek bilgi birikimleriyle destek olan bölümümüzün değerli hocalarına, sevgili çalışma arkadaşlarıma;

Ticari katalizörleri temin etmemde ve XRF analizlerinde yardımcı olan TÜPRAŞ ArGe departmanı çalışanları Sayın Meriç Kartal BERKER, Dr. Esra GÜMRÜK ve Burcu YÜZÜAK'a;

Her konuda bana sürekli yardımcı olan çalışma arkadaşlarım Arş. Gör. Derya ÜNLÜ'ye Arş. Gör. Emel ÇAKIRCA'ya ve sevgili sınıf arkadaşım Öykü PARLAR'a, katalizör sentezleme esnasında her zaman bana yardımcı olan lisans öğrencileri sevgili Aynur HACIOĞLU ve Seren KIZILLAR'a teşekkürlerimi sunarım.

Haklarını teşekkürle asla ödeyemeyeceğim, bugünlere gelmemi sağlayan, her türlü destekleriyle beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan, emek ve tecrübelerini esirgemeyen aileme, annem Ayşe ÖZCAN, babam Bekir ÖZCAN'a ve sevgili kardeşlerime sonsuz teşekkürler.

Haziran - 2014

Orhan ÖZCAN

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	iv
TABLOLAR DİZİNİ	vi
SİMGELER DİZİNİ VE KISALTMALAR	vii
ÖZET.....	ix
ABSTRACT.....	x
GİRİŞ	1
1. GENEL BİLGİLER	4
1.1. Petrol Rafinasyonunda Hidrojenleme ve Kükürt Giderme Prosesi.....	4
1.2. Sol-jel Prosesi	9
1.2.1. Sol-jel prosesi ile katalizör hazırlanması	14
1.3. Katalizör Karakterizasyon Yöntemleri	17
1.3.1. X-ışını kırınım yöntemi (XRD).....	17
1.3.2. X-ışını floresans spektroskopisi (XRF).....	23
1.3.3. BET yüzey alanı ve gözenekliliğin belirlenmesi	25
1.3.3.1. Adsorpsiyon izoterm çeşitleri	25
1.3.3.2. BET yüzey alanı	27
1.3.3.3. Histerezis döngü çeşitleri	28
1.3.4. Elektron mikroskopi.....	30
1.3.4.1. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)	32
1.3.4.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	34
1.3.5. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)	35
1.4. Alümina ve CoMo/Al ₂ O ₃ Katalizörleri.....	36
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMALARI.....	38
2.1. Sol-jel Yöntemi ile Alümina Hazırlanması.....	38
2.2. İki Basamaklı Sol-jel Yöntemi ile CoMo/Al ₂ O ₃ Katalizörünün Hazırlanması	43
2.3. Tek Basamaklı Sol-jel Yöntemi ile CoMo/Al ₂ O ₃ Katalizörünün Hazırlanması	47
3. MALZEME VE YÖNTEM.....	49
3.1. Malzeme	49
3.1.1. Deneylerde ve analizlerde kullanılan cihazlar	49
3.1.2. Deneylerde kullanılan kimyasallar	52
3.2. Yöntem.....	53
3.2.1. İnorganik yöntem ile alümina hazırlanması	53
3.2.2. Organik yöntem ile alümina hazırlanması	54
3.2.3. CoMo/Al ₂ O ₃ katalizörlerinin tek basamaklı yöntemle hazırlanması	55
3.3. Katalizör Özelliklerinin Belirlenmesi	55
3.3.1. Toplam yüzey alanı ölçümü	55
3.3.2. X-ışını kırınım analizi	55
3.3.3. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopi analizi	56

4. BULGULAR VE TARTIŞMA	57
4.1. İnorganik Yöntem ile Hazırlanan Al ₂ O ₃ Destek Malzemeleri	60
4.1.1. Hidroliz oranının BET yüzey alanı ve gözenekliliğe etkisi	61
4.1.2. Hidroliz oranının kristal yapı üzerine etkisi	63
4.2. Organik Yöntem ile Hazırlanan Al ₂ O ₃ Destek Malzemeleri	66
4.2.2. Hidroliz oranının BET yüzey alanı ve gözenekliliğe etkisi	68
4.2.3. Hidroliz oranının kristal yapı üzerine etkisi	74
4.2.4. Alümina destek malzemeleri FTIR sonuçları	76
4.3. Hazırlanan CoMo/Al ₂ O ₃ Katalizörlerinin Karakterizasyonu	77
4.3.1. Hidroliz oranının BET yüzey alanı ve gözenekliliğe etkisi	78
4.3.2. Hidroliz oranının kristal yapı üzerine etkisi	80
4.3.3. Aktif metal dağılımı	82
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	86
KAYNAKLAR	88
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER	92
ÖZGEÇMİŞ	93

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Hidrojenlemenin (HJ) rafinerideki rolü	4
Şekil 1.2.	Metal alkoksit ile başlayan temel sol-jel proses basamakları	10
Şekil 1.3.	Sol-jel prosesi ile katı malzemelerin hazırlanmasını gösteren genel şema	12
Şekil 1.4.	Silika jel yapısı.....	13
Şekil 1.5.	Elektromanyetik spektrum.....	18
Şekil 1.6.	X-ışını tüpü şematik diyagramı.....	18
Şekil 1.7.	İki dalganın girişimi.....	19
Şekil 1.8.	Tek yarıktan ışınların kırınımı	20
Şekil 1.9.	Kırınım geometrisi ve Bragg yasası ile ilişkisi.....	21
Şekil 1.10.	Yansıma indisleri ve ters kafes yapısı.....	21
Şekil 1.11.	Tek kristalli kırınım ölçer sistemi	23
Şekil 1.12.	Molibden atomu için K ve L serileri x-ışını floresansları.....	24
Şekil 1.13.	Adsorpsiyon izotermlerinin sınıflandırılması	26
Şekil 1.14.	Histeresis döngüleri	29
Şekil 1.15.	Farklı gözenek çeşitleri	29
Şekil 1.16.	Adsorpsiyon sırasında gözeneklerin dolması ve boşalması basamakları	30
Şekil 1.17.	JEOL JEM-2010 TEM cihazı	31
Şekil 1.18.	Hitachi S-4500 SEM cihazı	32
Şekil 1.19.	TEM cihazı ışın kırınım diyagramı.....	33
Şekil 1.20.	Farklı dedektör çeşitleri	34
Şekil 1.21.	FTIR girişim ölçer ve optik düzeni.....	36
Şekil 1.22.	Farklı alümina fazlarının hazırlanması	37
Şekil 3.1.	İnorganik yöntem ile katalizör hazırlama düzeneği.....	49
Şekil 3.2.	Organik yöntem ile katalizör hazırlama düzeneği	49
Şekil 3.3.	Hassas terazi.....	50
Şekil 3.4.	Etüv	50
Şekil 3.5.	Kül fırını	51
Şekil 3.6.	BET yüzey alanı ve gözeneklilik cihazı.....	51
Şekil 3.7.	XRD cihazı.....	51
Şekil 3.8.	FTIR cihazı	52
Şekil 3.9.	İnorganik yöntem alümina örnekleri.....	53
Şekil 4.1.	BET yüzey alanı grafiği	62
Şekil 4.2.	Gözenek hacmi dağılım grafiği.....	62
Şekil 4.3.	Alüminaların adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.....	63
Şekil 4.4.	refAl, Al-21 ve Al-31 alüminaları x-ışını kırınım desenleri	64
Şekil 4.5.	Al-21 TEM görüntüleri	65
Şekil 4.6.	Al-31 TEM görüntüleri	65
Şekil 4.7.	Gözenek hacmi dağılımı	69
Şekil 4.8.	Adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.....	70
Şekil 4.9.	Konsantrasyonun BET yüzey alanına etkisi	72
Şekil 4.10.	Hidroliz oranının BET yüzey alanına etkisi.....	72

Şekil 4.11. HNO_3/AIP oranının BET yüzey alanına etkisi	73
Şekil 4.12. Al-R21 ve Al-R31 alüminaları x-ışını kırınım desenleri	75
Şekil 4.13. Al-R21 desteği TEM görüntüsü.....	76
Şekil 4.14. Al-R31 desteği TEM görüntüsü.....	76
Şekil 4.15. Al-R21 ve Al-21 alüminaları FTIR görüntüsü	77
Şekil 4.16. Katalizörlerin gözenek hacmi dağılımı.....	79
Şekil 4.17. Katalizör adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi	80
Şekil 4.18. Aktif metalleri içeren katalizörlerin x-ışını kırınım desenleri	81
Şekil 4.19. CMAI-31 katalizörünün ticari katalizör ve destek malzemesiyle karşılaştırılması	81
Şekil 4.20. a) Alümina (Al-31), b) CoMo/Al ₂ O ₃ (CMAI-31) TEM görüntüleri.....	82
Şekil 4.21. CMAI-31 katalizörü TEM-EDX grafiği	82
Şekil 4.22. CMAI-21 katalizörü XRF grafiği	84
Şekil 4.23. CMAI-31 katalizörü XRF grafiği	84
Şekil 4.24. CMAI-41 katalizörü XRF grafiği	85

TABLÖLER DİZİNİ

Tablo 1.1. Hidrojenleme tepkime çeşitleri	5
Tablo 1.2. Hidrojenleme katalizörlerinin aktiviteleri.....	6
Tablo 3.1. Kullanılan kimyasallar	52
Tablo 4.1. İnorganik yöntem ile hazırlanan alüminalar ve CoMo/Al ₂ O ₃ katalizörleri.....	58
Tablo 4.2. Organik yöntem ile hazırlanan alüminalar ve deneysel parametreler.....	59
Tablo 4.3. NH ₄ OH miktarları ve hidroliz oranları	60
Tablo 4.4. İnorganik yöntem BET yüzey alanı ve gözeneklilik sonuçları	61
Tablo 4.5. Alümina kristal büyüklükleri	64
Tablo 4.6. Organik yöntem ile hazırlanan alüminalar.....	66
Tablo 4.7. Parametrik çalışma yapılan alümina isimleri ve parametre değerleri.....	67
Tablo 4.8. Kullanılan alkol ve hidroliz sıcaklığının etkisinin incelendiği alüminalar	68
Tablo 4.9. Organik yöntem BET yüzey alanı ve gözeneklilik sonuçları	68
Tablo 4.10. Organik yöntem ve inorganik yöntemin karşılaştırılması	69
Tablo 4.11. Parametrik çalışma yapılarak hazırlanan alüminanın yapısal özellikleri.....	71
Tablo 4.12. Kullanılan alkol ve hidroliz sıcaklığının yapısal özelliklere etkisi	73
Tablo 4.13. Organik yöntem alümina kristal büyüklükleri	75
Tablo 4.14. CoMo/Al ₂ O ₃ katalizörleri ve hidroliz oranları	78
Tablo 4.15. Tek basamakta sentezlenen CoMo/Al ₂ O ₃ katalizörlerinin BET yüzey alanı ve gözeneklilik sonuçları.....	79
Tablo 4.16. TEM-EDX sonuçları.....	83
Tablo 4.17. Katalizörlerin aktif metal içerikleri dağılımı	85

SİMGELER DİZİNİ VE KISALTMALAR

Å	: Angstrom
C	: BET eşitliği sabiti
C _s	: Küresel sapma katsayısı
E	: X-ışını enerjisi, (keV)
e	: Elektron yükü, (C)
E ₁	: İlk tabaka adsorpsiyon enerjisi
G	: Genlik
h	: Plank sabiti
HJ	: Hidrojenleme
K	: Spektral emisyon hattı sabiti 1
K _a	: K-alpha
M	: Başlangıç konsantrasyonu
m	: Elektron kütlesi, (kg)
m _s	: Katının birim kütlesi, (kg)
n	: Relatif basınçta adsorplanan gaz miktarı, (cm ³)
n _a	: Adsorplanan gaz miktarı, (cm ³)
n _m	: Tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi, (cm ³)
P	: Kapiler basınç, (atm)
P _c	: Kritik basınç, (atm)
p ^o	: Doygunluk basıncı, (atm)
p/p ^o	: Relatif basınç, (atm)
R	: Hidroliz oranı, (mol H ₂ O / mol AIP)
r	: Gözenek yarıçapı, (nm)
S _{BET}	: BET grafiği eğimi
s	: Spektral emisyon hattı sabiti 2
T	: Sıcaklık, (°C)
T _c	: Kritik sıcaklık, (°C)
V	: Hareketli ayna hızı, (m/s)
V _{acc}	: Elektron hızlanma voltajı, (V)
γ	: Yüzey gerilimi, (dyne/cm)
x	: Metal değeri
Z	: Element atom numarası
z	: Işın demeti ayırıcısına olan uzaklık, (cm)
θ	: Sıvı-katı arası temas açısı, (°)
λ	: Dalga boyu, (nm)
σ	: Molekülün kesit alanı, (nm ²)
δ	: TEM görüntü çözünürlüğü

Kısaltmalar

AC	: Alternating Current (Alternatif Akım)
BET	: Brauner Emmett Teller (Yüzey Alanı Metodu)
BJH	: Barrett Joyner Halenda (Gözenek Boyutu ve Hacmi)
CuK _a	: Copper K-alpha (Bakır K-alpha)
EDX	: Energy Dispersive X-ray Analysis (Enerji Dağılımlı X-ışını Analizi)
FTIR	: Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi)
HDS	: Hydrodesulphurization (Kükürt Giderimi)
HDN	: Hydrodenitrogenation (Azot Giderimi)
IUPAC	: International Union of Pure and Applied Chemistry (Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği)
keV	: Kilo Elektrovolt
MoK _a	: Molybdenum K-alpha (Molibden K-alpha)
SEM	: Scanning Electron Microscopy (Taramalı Elektron Mikroskopi)
TEM	: Transmission Electron Microscopy (Geçirimli Elektron Mikroskopi)
XRD	: X-ray Diffraction (X-ışını Kırınımı)
XRF	: X-ray Fluorescence (X-ışını Floresansı)

SOL-JEL YÖNTEMİ İLE MEZOGÖZENEKLİ NANO-ALÜMİNA VE CoMo/Al₂O₃ KATALİZÖRLERİNİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Son yıllarda, petrol rafinasyonunda kükürt giderme (HDS) tepkimelerinde kullanılan mezogözenekli alümina ve CoMo/Al₂O₃ katalizörlerinin sentezlenmesi ve geliştirilmesi için araştırmalar yapılmaktadır. Mezogözenekli alümina yüksek yüzey alanı sağlayarak aktif metallerin üzerine yüklenmesiyle birçok ticari katalitik uygulamalarda kullanılmaktadır. Geleneksel HDS katalizörlerinden CoMo/Al₂O₃ katalizörlerinin aktiviteleri ise farklı katalizör hazırlama yöntemleriyle iyileştirilebilir. Bu çalışmada, mezogözenekli alümina sol-jel prosesi ile iki farklı yöntemle, organik ve inorganik yöntem, sentezlenmiştir. Ayrıca CoMo/Al₂O₃ katalizörü tek basamaklı inorganik sol-jel yöntemi ile hazırlanmıştır. İnorganik yöntemde alüminyum klorür, organik yöntemde ise alüminyum izopropoksit alüminyum öncülü olarak kullanılmıştır. Aktif metalleri içeren katalizörlerin sentezlenmesi aşamasında ise kobalt kaynağı olarak kobalt klorür heksahidrat, CoCl₂.6H₂O, molibden kaynağı olarak ise amonyum heptamolibdat tetrahidrat, (NH₄)₆Mo₇O₂₄.4H₂O, öncülleri kullanılmıştır. İnorganik yöntemde etanol kullanılarak hazırlanan çözeltiler farklı amonyum hidroksit, NH₄OH (%25), miktarları ile (5 ml, 10 ml, 15 ml, 20 ml, 25 ml, 30 ml) farklı hidroliz oranlarına (10, 21, 31, 41, 52, 62) sahip olarak oda sıcaklığında hidroliz edilmiştir. Organik yöntemde ise 1-propanol kullanılarak hazırlanan çözeltiler farklı hidroliz oranlarında (9, 11, 13, 15, 21, 31, 100, 150, 200) 85 °C'de hidroliz edilmişlerdir. Farklı hidroliz oranları ve hazırlama koşullarında inorganik yöntemle hazırlanan mezogözenekli alüminaların yüzey alanları yaklaşık 290 - 300 m²/g, organik yöntemle hazırlanan mezogözenekli alüminaların ise yaklaşık 360 - 380 m²/g dır. Ağırlıkça %5 kobalt ve %15 molibden içeren CoMo/Al₂O₃ katalizörlerinin BET yüzey alanı verileri ise 313 - 329 m²/g aralığındadır.

Anahtar Kelimeler: CoMo/Al₂O₃, Kükürt Giderme (HDS), Mezogözenekli Alümina, Sol-jel Prosesi.

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF MESOPOROUS NANO-ALUMINA AND CoMo/Al₂O₃ CATALYSTS BY THE SOL-GEL METHOD

ABSTRACT

In recent years, the development of preparation methods for alumina and CoMo/Al₂O₃ catalysts for traditional hydrodesulphurization reactions is being researched. Mesoporous alumina is widely used in many industrial catalytic applications as metal catalyst carrier with high surface area. The activity of novel HDS catalyst CoMo/Al₂O₃ can be improved with different kind of catalyst preparation technics. In this study, mesoporous aluminas were synthesised with two different, organic and inorganic, methods of sol-gel process. CoMo/Al₂O₃ catalysts were also prepared by using inorganic one-pot sol-gel process. Aluminium chloride and aluminium isopropoxide were used as aluminium precursors in inorganic and organic methods, respectively. Cobalt chloride hexahydrate (CoCl₂.6H₂O) and ammonium heptamolybdate tetrahydrate ((NH₄)₆Mo₇O₂₄.4H₂O) were used as precursors for Co and Mo. In inorganic route the ethanolic solutions of aluminium chloride were hydrolysed with different amounts (5 ml, 10 ml, 15 ml, 20 ml, 25 ml, 30 ml) of ammonium hydroxide, NH₄OH (%25), corresponding to different hydrolysis ratios (10, 21, 31, 41, 52, 62) in the solution. In organic route 1-propanol was used to prepare solutions which were then hydrolysed at 85 °C with different hydrolysis ratios (9, 11, 13, 15, 21, 31, 100, 150, 200). Mesoporous aluminas prepared by inorganic method have spesific surface areas between 290 - 300 m²/g, while the ones prepared by organic method have 360 - 380 m²/g. The spesific surface area of 5wt% Co - 15wt% Mo /Al₂O₃ catalysts prepared by using inorganic one-pot sol-gel method is in the range of 313 - 329 m²/g.

Key Words: CoMo/Al₂O₃, Hydrodesulphurization, Mesoporous Alumina, Sol-gel Process.

GİRİŞ

Enerji üretimi modern zamanların en önemli meselelerinden birisidir. Fosil yakıtlar ise dünyada en yaygın kullanılan enerji kaynaklarıdır. Son zamanlarda fosil yakıtlardan elde edilen enerji oranı her ne kadar azalmış olsa da fosil yakıtlar dünya enerji oranının % 82 sini oluşturmaktadır ve bu oranın yarısı petrolden sağlanmaktadır. Ham petrol, organik sıvıların kompleks karışımlarından oluşur ve en büyük enerji kaynağıdır (Srivastava, 2012).

Ham petrolün değerini ve özelliğini etkileyen en önemli özelliklerden birisi de sahip olduğu kükürt içeriğidir. Kükürtlü bileşikler farklı formlara sahip olarak yer alırlar ve ağırlıkça oranlarla ifade edilirler. Ham petroldeki kükürt içeriği ağı. % 0,1 ile ağı. % 5 arasında değişmektedir. Kükürtlü bileşikler, rafinasyon proseslerinde katalizörü deaktif etmesinden ve korozyona sebep olmasından dolayı istenmeyen bileşiklerdir. Kükürt giderimi (HDS) için kullanılan en yaygın katalizörler kobalt veya nikel eklenmiş molibden disülfür katalizörleridir (Srivastava, 2012).

Günümüzde, petrol rafinasyonunda düşük kükürt içerikli daha temiz yakıtların üretilmesi için kullanılan katalizörlerin sürekli geliştirilmesi gerekir. Sülfürlü formda bulunan alümina destekli Co(Ni)MoS₂ katalizörleri son 60 yıldır en çok kullanılan hidrojenleme katalizörleridir (Costa ve diğ., 2013).

Mezogözenekli malzemeler mühendislik ve malzeme bilimi gibi birçok alanda geniş bir şekilde kullanılmaktadır. Mezogözenekli malzemelerin sahip olduğu yüksek yüzey alanı, büyük gözenek hacmi ve dar gözenek boyutu dağılımı özellikleri bu malzemelerin katalizör desteği olarak kullanılabilmesini sağlamaktadır. Kontrollü gözenekliliğe sahip olmaları ile difüzyon kısıtlamalarına engel olarak birçok endüstriyel proseste oldukça verimli katalizör desteği olarak kullanılırlar. Mezogözenekli malzemeler arasından mezogözenekli alüminalar sahip oldukları birbiri ile bağlantılı üç boyutlu gözenek sistemi ile petrol rafinasyonunda kullanılmak üzere en çok çalışılan destek malzemeleridir (Kim ve diğ., 2005).

Çoğu katalitik tepkimede, reaktantların katalizör içerisine difüzenmesi katalizörlerin yapısal özelliklerinden doğrudan etkilenir. Yapısal özelliklerden olan gözenek boyutunun ve hacminin büyük olması reaktantların destek malzemesi içerisinde aktif bölgelere ulaşmasını sağlayarak tepkime verimini artırır (Kim ve diğ., 2005). Bu yüzden kükürt giderimi tepkimesinde (HDS) kullanılan aktif metalleri, kobalt ve molibden, içeren katalizör destek malzemesi alüminanın farklı katalizör hazırlama yöntemleri kullanılarak istenilen yapısal özelliklerde sentezlenebilmesi ve mezogözenekli yapıya sahip olması önemlidir.

Sol-jel yöntemi farklı birçok katalizörün sentezlenmesinde uygulanan bir yöntemdir. İyi kontrol edilmiş gözenek boyutu dağılımı, yüksek saflık ve homojenlik, yüksek gözeneklilik ve yüzey alanı sol-jel yönteminin önemli avantajlarındandır. Sol-jel yöntemi ile aktif metalleri içeren katalizörlerin sentezinde düzgün metal dağılımı ve ısı dayanıklılık sağlanır. Bu şekilde, katalizör desteği ve aktif metal öncüllerinin etkileşimi sonucu yüzey alanı artmakta ve gözenek yapısı güçlenmektedir (Abu-Jdayil ve diğ., 2012).

Bu çalışmanın amacı, yüksek yüzey alanı ve gözenekliliğe sahip alüminaların farklı başlangıç öncülleri, organik ve inorganik, kullanılarak sentezlenmesi ve deneysel parametrelerin katalizör destek malzemesinin yapısal özelliklerine etkisinin incelenmesidir. Aynı zamanda Co ve Mo aktif metallerini içeren alümina destekli katalizörlerin sol-jel yöntemi ile tek basamakta hazırlanarak sol-jel parametrelerinin katalizör özelliklerine etkisi incelenmiştir. Sentezlenen katalizörlerin, yüzey alanı analizi (BET yöntemi), x-ışını kırınımı (XRD), x-ışını floresansı (XRF), geçirimli elektrokron mikroskobu (TEM), Enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi (EDX), Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) gibi karakterizasyon yöntemleri ile fiziksel ve kimyasal özellikleri hakkında bilgi edinilmiştir.

Bölüm 1’de, sentezlenen CoMo/Al₂O₃ katalizörlerinden, kullanıldığı endüstriyel uygulamalar ve tepkimelerden, sol-jel katalizör hazırlama prosesi ve hazırlanan katalizörlerin karakterizasyon yöntemlerinden bahsedilmiştir.

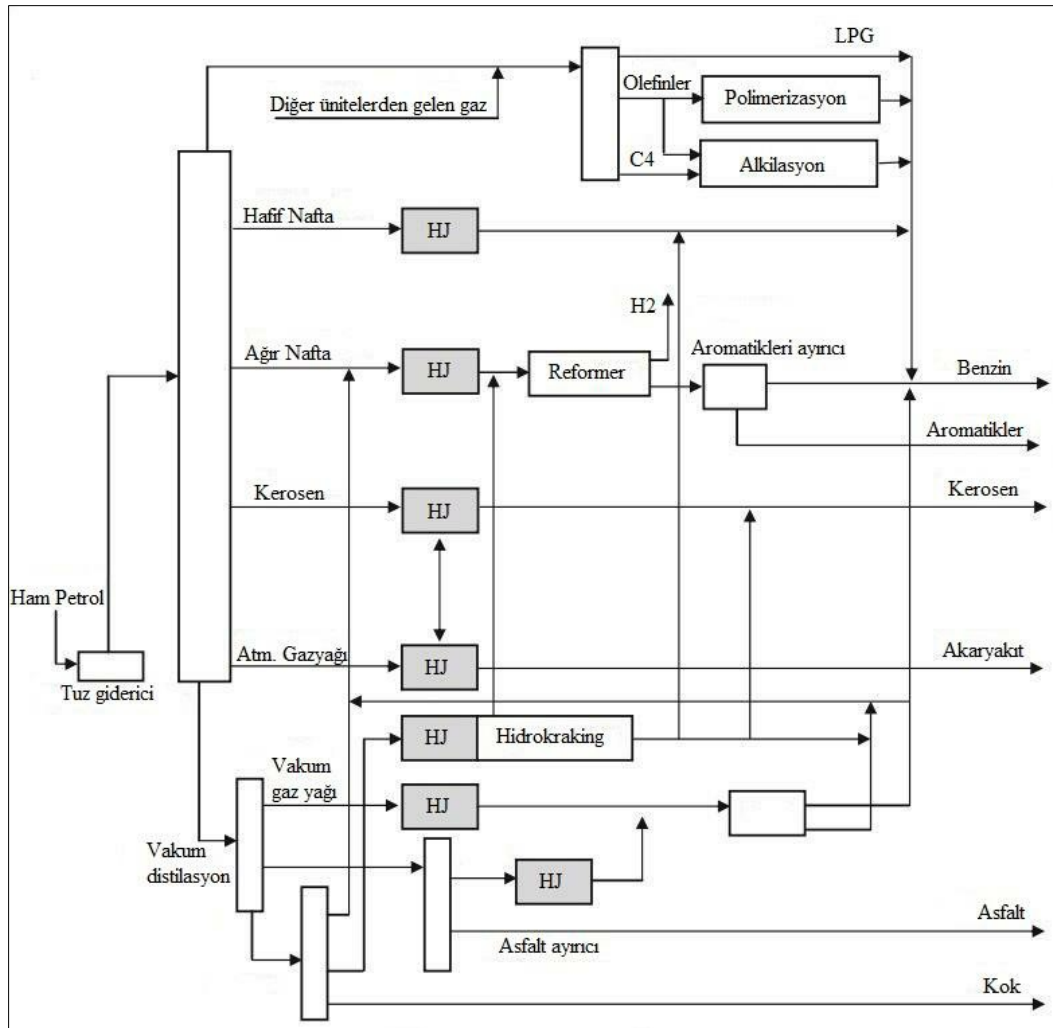
Bölüm 2’de, alümina destek malzemesi ve CoMo/Al₂O₃ katalizörlerinin farklı yöntemlerle ve sol-jel yöntemiyle sentezlenmesi ile ilgili yapılan literatür araştırması derlenmiştir.

Yapılan deneysel çalışmada kullanılan cihazlara ve kimyasallara, katalizör hazırlama reçetelerine ve katalizör özelliklerinin belirlenmesine üçüncü bölümde değinilmiştir. Deneysel alışma sonucu elde edilen bulgulardan ve bulunan bulguların yorumlanması dördüncü bölümde verilmiştir. Beřinci bölümde ise son olarak tez çalışmasına ait genel sonuçlardan ve önerilerden bahsedilmiştir.

1.GENEL BİLGİLER

1.1. Petrol Rafinasyonunda Hidrojenleme ve Kükürt Giderme Prosesi

Hidrojenleme prosesi nafta, gazolin, dizel yakıt, kerozen gibi petrol ürünlerinden kükürt, azot ve oksijen gibi safsızlıkları veya katalizör için zararlı metalleri gidermek için kullanılır. Bu yüzden, Şekil 1.1’de gösterildiği gibi reformer ve hidrokraking ünitelerinden önce yer alır. Aynı zamanda son ürünün kalitesini belirlemede de etkin rol oynar. Petrol fraksiyonları, kükürt (S), azot (N), oksijen (O), klor (Cl) gibi yabancı elementler içerir ve bu elementler hidrojenleme ile giderilir. Hidrojenleme, doymamış hidrokarbonların doymuş hidrokarbonlara dönüşmesini de sağlar.



Şekil 1.1. Hidrojenlemenin (HJ) rafinerideki rolü (Fahim ve diğ., 2010)

Hidrojenleme tepkimeleri Tablo 1.1’de görüldüğü şekilde sınıflandırılabilir.

Tablo 1.1. Hidrojenleme tepkime çeşitleri (Fahim ve diğ., 2010)

Kükürt giderme	
Merkaptanlar	$\text{RSH} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{RH} + \text{H}_2\text{S}$
Sülfitler	$\text{R}_2\text{S} + 2\text{H}_2 \longrightarrow 2\text{RH} + \text{H}_2\text{S}$
	$(\text{RS})_2 + 3\text{H}_2 \longrightarrow 2\text{RH} + 2\text{H}_2\text{S}$
Tiyofenler	$\text{C}_4\text{H}_4\text{S} + 4\text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_4\text{H}_{10} + \text{H}_2\text{S}$
Azot giderme	
Pirol	$\text{C}_4\text{H}_4\text{NH} + 4\text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_4\text{H}_{10} + \text{NH}_3$
Piridin	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N} + 5\text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_5\text{H}_{12} + \text{NH}_3$
Oksijen giderme	
Fenol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$
Peroksitler	$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{OOH} + 3\text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_7\text{H}_{16} + 2\text{H}_2\text{O}$
Klorürlerin hidrojenlenmesi	
	$\text{RCl} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{RH} + \text{HCl}$
Olefinlerin hidrojenlenmesi	
	$\text{C}_5\text{H}_{10} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_5\text{H}_{12}$
Aromatiklerin hidrojenlenmesi	
	$\text{C}_6\text{H}_6 + 3\text{H}_2 \longrightarrow \text{Sikloheksan}$
	$\text{Naftalin} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{Tetralin}$

Düşük kaliteli hammaddelerin sıvı ürünlere dönüştürülmesi esnasında ara ürünlerdeki kükürt miktarı giderek artar. Bu yüzden rafineriler, son ürünün gerekli özelliklere sahip olması açısından içerdiği kükürtü gidermelidir.

Hidrojenleme işlemi beslemenin uygun katalizör eşliğinde hidrojenle birlikte reaktöre gönderilmesiyle gerçekleşir. Tungsten-nikel, kobalt-molibden-alümina, nikel-silika-alümina genel olarak kullanılan katalizörlerdir ancak bunlar içerisinde en yaygın olarak kullanılan katalizör kobalt-molibden-alümina ($\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$) katalizörüdür (Speight, 2013).

Hidrojenleme katalizörleri gözenekli alümina üzerine emdirilen kobalt (Co), nikel (Ni), molibden (Mo) veya tungsten (W) metallerini içeren katalizörlerdir. Bu katalizörler genellikle gözenekli yapıya sahip olup $200 - 300 \text{ m}^2/\text{g}$ aralığında yüzey alanına sahiptir. Petrol ürünlerinden kükürt giderimi için en yaygın kullanılan katalizörler Co - Mo metallerini içeren katalizörlerdir. Ni - Mo katalizörleri genellikle azotlu bileşiklerin giderimi için kullanılırken Ni - W katalizörleri aromatiklerin doyunlaştırılmasında kullanılır (Fahim ve diğ., 2010). Bu katalizörlerin farklı tepkimelerdeki aktiviteleri Tablo 1.2’de gösterilmiştir.

Tablo 1.2. Hidrojenleme katalizörlerinin aktiviteleri (Fahim ve diğ., 2010)

Katalizör	Kükürt giderimi (HDS)	Azot giderimi (HDN)	Aromatiklerin doyunlaştırılması
Co-Mo/Alümina	mükemmel	iyi	orta
Ni-Mo/Alümina	Çok iyi	Çok iyi	iyi
Ni-W/Alümina	iyi	iyi	mükemmel

Bu katalizörler farklı kompozisyonlarda bulunabilmektedir. Co - Mo katalizörleri ile Ni - Mo katalizörleri zehirlenmeye karşı dayanıklı oldukları için kükürt giderimi tepkimelerinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu katalizörler genellikle metallerin oksitli formdaki halleriyle üretilirler.

Aktif forma geçebilmeleri için kullanımdan önce veya kullanım esnasında katalizörler kükürtleme işlemi ile kükürtlü forma dönüştürülürler (Fahim ve diğ., 2010).

Hidrojenleme katalizörlerine reaktöre yerleştirildikten sonra besleme akımının hidrojenleme tepkimesi başlamadan önce kükürtleme işlemi yapılır. Katalizörlerin yenilenmesinden sonra da katalizörler kükürtlenmelidir. Çünkü yenilenme esnasında çoğu metal sülfürler oksitli forma geri dönerler. Bu uygulama katalizör sağlayıcıları tarafından belirlenen prosedürlerle yapılmalı ve çok yüksek sıcaklıklara çıkılmasından kaçınılmalıdır. Genellikle 260 °C'ye basamaklı bir şekilde yükseltilen sıcaklık daha sonra yaklaşık 280 °C ve 310 °C sıcaklıklarına getirilir (Rase, 2000).

Kükürtleme tepkimeleri oldukça ekzotermik tepkimelerdir, bu yüzden katalizör yatağı sıcaklığının iyi kontrol edilmesi gerekir. Çoğu uygulamalarda kükürt bileşenleri içeren sıvı besleme akımı direk gönderilirken, besleme akımı içerisine kükürtlü bileşikler (karbon disülfür, etil merkaptan, dimetil sülfat vb.) katılarak kükürtleme süresi düşürülür. Bazı durumlarda hidrojen sülfür (H_2S) direk kullanılarak kükürtleme işlemi kısaltılır ancak gaz fazı uygulaması sıcaklık kontrolünü zorlaştırır (Rase, 2000).

Petrolde, temiz yanan ürünlerin elde edilebilmesi için gerekli olan kükürt giderimi (HDS) ve azot giderimi (HDN) tepkimelerinin öneminin artması mühendislik ve kimya alanında önemli araştırmalara konu olmaktadır, ve ilgili katalizörlerin geliştirilmesi çalışılmaktadır (Speight, 2013).

Hidrojenleme işlemi beslemenin uygun katalizör eşliğinde (çoğunlukla $CoMo/Al_2O_3$) ve hidrojenle (H_2) birlikte reaktöre beslenmesiyle gerçekleştirilir. Kullanılan sıcaklık aralığı genellikle 290 - 445 °C ve basınç aralığı ise 150 - 3000 psi dir.

Endüstriyel olarak kullanılan hidrojenleme reaktör çeşitleri farklı tasarımlara sahip olsa da tek bir çalışma prensibine sahiptirler ve hidrokarbon bileşimine sahip besleme akımının hidrojen ile reaksiyonu sonucu hidrojen sülfür (H_2S) ve dolayısıyla kükürtü giderilmiş hidrokarbonlar oluştururlar. Farklı reaktör tiplerinden oluşan proseslerde giriş akımı ısıtılarak hidrojen akımı ile karıştırılır ve reaktöre beslenir. Oluşan bu gaz karışımı farklı metal destek malzemeleri üzerindeki metal oksitleri

içeren katalizör yatağına gönderilir. Katalizörler, hidrojenin kükürt ve azot ile tepkimeye girmesini sağlayarak H_2S veya amonyak oluşumunu sağlar. Reaktör çıkışı soğutulularak farklı proses ünitelerine alınır veya bir kısmı reaktöre geri beslenir.

Kükürt giderme tepkimesinde (HDS) kullanılan reaktör tasarımları genellikle sabit yataklı reaktör tipi olup beslemenin yukarıdan beslendiği ve ürünlerin aşağıdan alındığı tasarıma sahiptir. Katalizör, reaktör içerisinde sabit konumda olup hidrojen ve besleme akımının katalizör içerisinden geçmesiyle tepkime gerçekleşir. HDS tepkimesi ekzotermik bir tepkime çeşidi olduğu için reaktör sıcaklığı soğuk gaz akımı ile kontrol edilir. Katalizör yenilenmesi esnasında reaktör açılarak kontrol edilir ve aktivitesini yitiren katalizörler çıkartılarak taze katalizör yatakları ile değiştirilir. Tepkime süresi boyunca sürekli yenilenen katalizörler belli bir süre sonra tamamen katalitik aktivite kaybına uğrarlar, bu durumda katalizör yatakları tamamen değiştirilir (Speight, 2013).

Sabit yataklı HDS reaktörleri ile çalışılırken bazı önlemler alınmalıdır. Bunlar; besleme akımının katalizör gözeneklerini tıkamaması için bir tuz gidericiden geçirilmesi ve beslemenin vanadyum ve nikel gibi metaller bakımından düşük seviyede olmasını sağlamaktır. Yüksek metal içeriğine sahip besleme akımlardan metallerin giderimi için koruyucu katalizörler kullanılır. Bu katalizörler esas tepkime katalizörlerinden çok daha ucuz oldukları için ayrı bir reaktörde veya aynı reaktör içerisinde HDS katalizörlerinden önce konularak metallerin bu katalizörler üzerine birikmesi sağlanır.

Bazı durumlarda, reaktöre beslenen akımın içerdiği safsızlıklar katalizörler arası boşlukları tıkayarak kanallaşmalara sebep olur ve HDS tepkime verimini düşürür. Bundan dolayı reaktör basıncı sürekli kontrol altında tutulmalı ve kanallaşmalardan kaynaklı basınç düşüşleri yüksek seviyelere çıktığı an reaktöre zarar vermemesi adına bütün reaktör katalizör yatağı değiştirilmelidir.

HDS verimi yüksek sıcaklıkla birlikte artmaktadır, ancak bu sıcaklık artışı katalizör aktivitesinin kaybolmayacağı kapasitede yapılmalıdır. Yüksek sıcaklıklarda tepkime verimi artsa da fazla miktarda karbon oluşum tepkimeleri gerçekleşir ve katalizörlerin ömrü kısalmır. Reaksiyon sıcaklığı genellikle $415\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de tutularak karbon oluşumu azaltılır ve katalizörlerin zehirlenmesinin önüne geçilir (Speight, 2013).

1.2. Sol-jel Prosesi

Sol-jel prosesi organometal bileşiklerin, genellikle alkoksitlerin, sulu bir ortamda son katı ürünü oluşturma prosesisidir. Bu ürün yoğun cam monolit, yüksek yüzey alanına sahip bir aerogel veya nanopartikül olabilir. Sol-jel yönteminin bir avantajı prosesin oda koşullarında gerçekleştirilebilmesi ve bu sayede farklı fonksiyonel özelliklere sahip malzemelerin sentezlenebilmesine olanak sağlamasıdır. Bu teknik birçok alanda uygulanmaktadır ve özellikle çözeltiden itibaren son katı ürün oluşana dek proses parametreleri üzerinde kontrolün çok iyi yapılabilmesinden dolayı nanoteknoloji alanında önemli bir yere sahiptir.

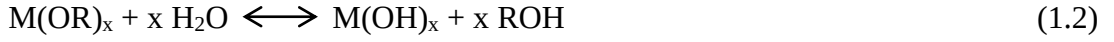
Alkoksit öncülünün bir seri hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları geçirerek jel oluşturma sol-jel prosesinin kimyasının temelini oluşturmaktadır, daha sonra ise olgunlaştırma, çözeltiyi uzaklaştırma ve kurutma işlemleri uygulanır. Bu proses, asit veya baz katalizörler ile katalizlenebilir bu sayede hidroliz kinetiği değiştirilerek farklı fiziksel özelliklerde ürünler elde edilir. Başlangıç öncülünün ve katalizörün seçimi en son oluşacak ürünün istenilen özelliklerine göre değişiklik gösterir. Genellikle optik uygulamalarda kullanılan sert monolitlerin ve filmlerin sentezlenmesinde kullanılabilen yoğun ağ yapısına sahip metal oksitler, hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonlarının asidik koşullarda gerçekleşmesi ile üretilir. Bazı koşullarda ise daha az yoğunlukta ağ yapısına sahip oksit formlar üretilerek katalizör olarak kullanılabilir (Collins, 2012).

Teorik olarak, SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 gibi heterojen katalizde kullanılan gözenekli metal oksitlerin neredeyse tamamına yakını sol-jel prosesi ile hazırlanabilir. Metal oksitlerin sol-jel yöntemi ile hazırlanmasında genel olarak kullanılan öncül tuzları metal alkoksit olarak bilinen metalorganik bileşiklerdir. Bütün metal alkoksit bileşiklerinin genel formülü M(OR)_x şeklindedir.

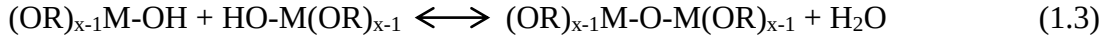
Burada M; metal (Si, Zr, Al, Ti, ...), R; alkil grup (genellikle $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{C}_3\text{H}_7$ veya C_4H_9) ve x ise metalin değerliğidir (Si, Zr ve Ti için $x = 4$, Al için $x = 3$). Metal alkoksitler alkolde çözünürler ve ilgili hidroksit yapısını oluşturmak üzere kolayca hidroliz olurlar. Hidroliz reaksiyonu Eşitlik (1.1)'de görüldüğü üzere bir hidroksil grubunun metal atomuna bağlanmasıyla gerçekleşir.



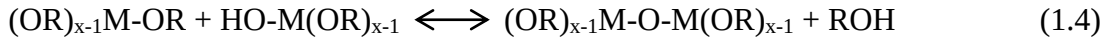
R; alkil grup olduğundan dolayı ROH alkol yapısı oluşur. Kullanılan katalizöre ve su miktarına bağlı olarak tam hidroliz veya kısmi hidroliz gerçekleşir. Tam hidrolizde Eşitlik (1.2)'de gösterildiği gibi bütün OR grupları OH grupları ile yer değiştirir.



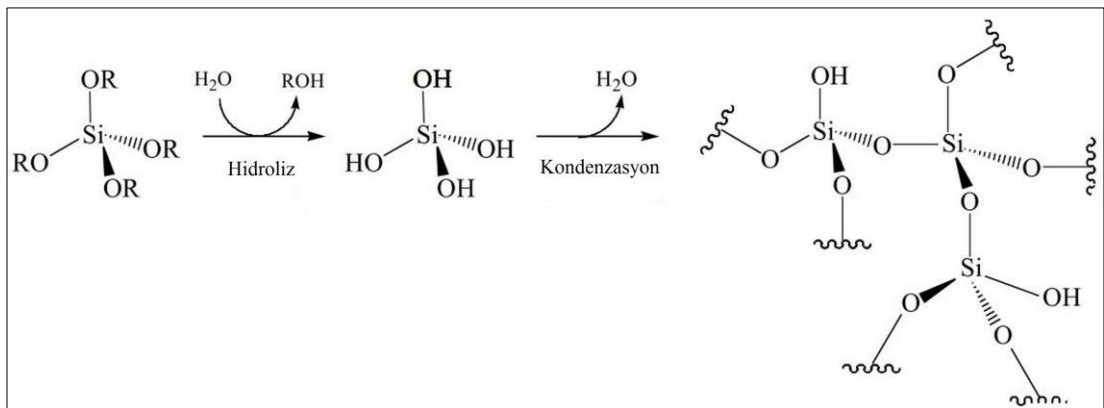
Kısmi hidrolizde ise $M(OR)_{x-n}(OH)_n$ formunda yapılar oluşur. Tamamen hidroliz olan veya kısmi hidroliz sonucu oluşan moleküller kondenzasyon reaksiyonu ile birleşerek çözelti içerisinde Eşitlik (1.3) ve Eşitlik (1.4)'te gösterilen ağ yapısını oluştururlar.



veya



Kondenzasyon reaksiyonu ile su veya alkol açığa çıkar. Bu reaksiyonlar ile alkolik bir ortamda daha büyük silikon, alüminyum, titanyum veya zirkonyum içeren moleküller polimerizasyon prosesiyle oluşur. Bu prosenin temel kimyası sol-jel prosesi ile oluşmuş silika jel yapısı ile Şekil 1.2'de özetlenmektedir.



Şekil 1.2. Metal alkoksit ile başlayan temel sol-jel proses basamakları (Regalbuto, 2007)

Kondenzasyon reaksiyonunun ilerlemesiyle hidroksil gruplarının oluşması, metal klorürlerin alkollerle reaksiyonu ile hidrolitik olmayan yolla da gerçekleşebilir.

Sol-jel ile hazırlanmış metal oksitlerin çoğu metal alkoksitlerin hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonlarıyla oluşmaktadır, ancak 1990'ların başlarında çözelti içerisindeki M-O-M köprü yapısının oluşumu aynı zamanda metal halojenürlerin, genellikle metal klorürlerin, metal alkoksitler veya alkoller ile reaksiyonu sonucu oluştuğu gözlemlenmiştir.

SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂, SnO₂ ve Nb₂O₅ gibi metal oksitler ve SiO₂ - TiO₂, SiO₂ - Al₂O₃, TiO₂ - Al₂O₃, TiO₂ - ZrO₂, SnO₂ - Al₂O₃ gibi ikili karışık metal oksitler hidrolitik olmayan sol-jel prosesi ile hazırlanabilmektedir (Sakka, 2013).

Hidrolitik sol-jel prosesi kullanılarak organik yolla metal oksitlerin hazırlanması temel olarak metal alkoksit yapısındaki metal öncüllerinin su ile hidroliz reaksiyonuna dayanır. Hidroliz tepkimesini ise çeşitli polimerizasyon tepkimeleri takip eder.

Hidroliz esnasında alkoksit yapısındaki -OR grubu sudaki -OH grupları ile yer değiştirerek metal hidroksiller elde edilir. Polimerizasyon tepkimeleri ise M-O-M ağ yapısını oluşturur (Niederberger ve Pinna, 2009).

Hidrolitik olmayan inorganik sol-jel prosesi ise genellikle metal klorürlerin sudan farklı oksijen sağlayıcıları ile (alkoksitler, eterler, alkoller vb.) reaksiyonuna dayanır. Metal klorürlerin metal alkoksitlerle tepkimesi ile alkil klorürlerin giderilmesi sonucu oluşan M-O-M yapısı Eşitlik (1.5)'te gösterilmiştir.



Metal klorürlerin eterler ile tepkimesi ise Eşitlik (1.6)'da gösterilmiştir. Genellikle di-izopropil eter kullanılan bu tepkimede ilk önce metal alkoksit yapısı oluşur daha sonra Eşitlik (1.5)'e göre ikinci basamak tepkimesi gerçekleşerek M-O-M yapısı meydana gelir.

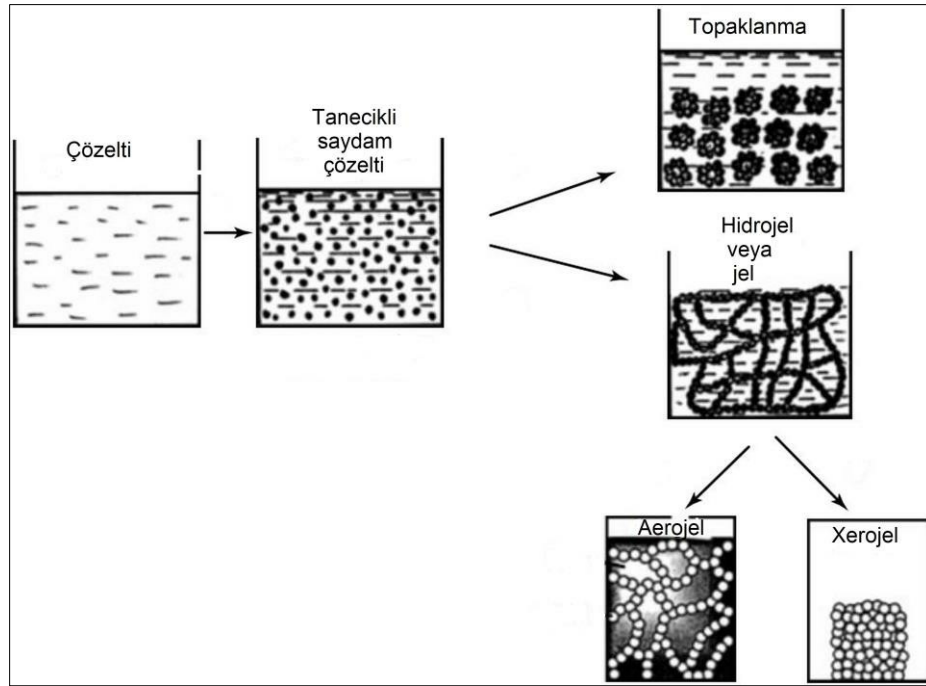


Metal klorürlerin alkoller ile tepkimesi sonucu ise hidroklorik asit (HCl) açığa çıkarak metal alkoksit yapısı oluşur, bu tepkime Eşitlik (1.7)'de görüldüğü gibidir.



Oluşan alkoksit yapısı tekrar metal klorürlerle Eşitlik (1.5)'e göre tekrar tepkimeye girerek çözelti içerisinde M-O-M ağ yapısını oluştururlar (Debecker ve Mutin, 2012).

Sol-jel prosesinin en karakteristik özelliği katalitik malzemelerin hazırlanmasında farklı stratejilerin uygulanmasına izin vererek birbirinden farklı özelliklerde malzemelerin sentezlenebilmesini sağlamasıdır. Koloidal çözeltinin jelleşmesi ve elde edilen jelin tekrar çözelti içerisinde dağılması Şekil 1.3'te şematik olarak gösterilmiştir. Sol-jel prosesinde öncül tuzların çözeltilerinden gözenekli katalitik katı malzemelerin sentezlenmesi esnasında birbirini takip eden çeşitli kimyasal reaksiyonlar ve fiziksel prosesler gerçekleşir (faz ayrımı, çözünme, buharlaşma, faz değişimi, vb.).

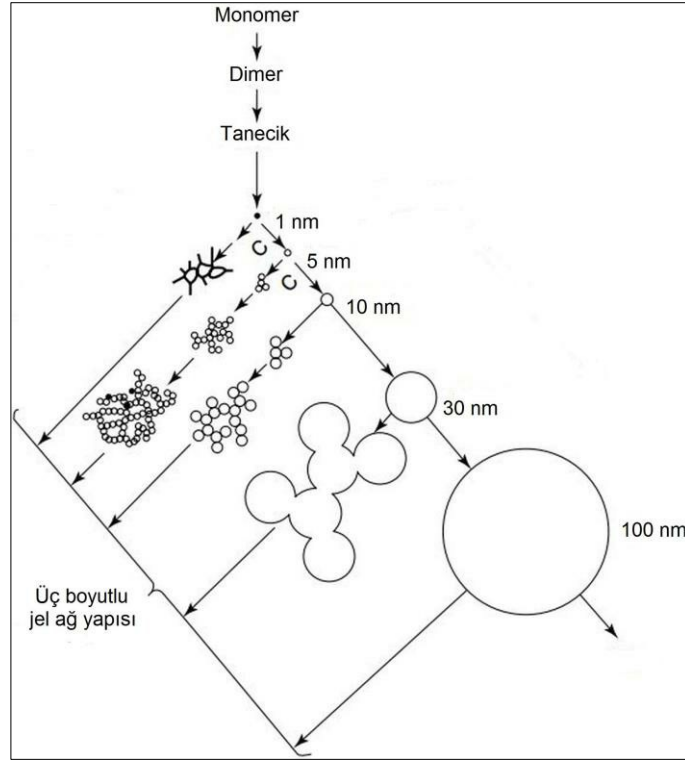


Şekil 1.3. Sol-jel prosesi ile katı malzemelerin hazırlanmasını gösteren genel şema (Landau, 2008)

Sol-jel prosesinde hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonlarının gerçekleşmesiyle çözelti içerisinde oluşan ağ yapısının son ürüne dönüşmesi dört basamakta gerçekleşir. Bu basamaklar; jelleşme, olgunlaştırma, kurutma ve kalsinasyondur.

Jelleşme işlemi: Başlangıç çözeltisi belirli bir zamandan sonra çözelti içerisindeki koloidal yapıların yoğunlaşması ile çözeltiyi içerisine hapsederek bir ağ yapısı oluşturur.

Bu özellik sol-jel prosesinin diğer katalizör hazırlama yöntemlerinden farklı olmasını sağlayan en karakteristik özelliğidir. Alkoksit çözeltisi içerisinde kullanılan su ve katalizör miktarının değiştirilmesiyle ve farklı pH ve sıcaklık değerlerinde jelleşme gerçekleştirilebilir. Örnek olarak, kondenzasyon reaksiyonları ile silika jel yapısının oluşması şekil 1.4'te gösterilmiştir.



Şekil 1.4. Silika jel yapısı (Landau, 2008)

Olgunlaştırma işlemi: Sol-jel prosesinde jelleşme gerçekleştikten sonra olgunlaştırma prosesi başlar. Bu aşamada, oluşan ağ formunun yapısı ve özellikleri değişmeye devam eder, ağ yapısı içerisinde sıvı çözeltinin yavaşça uzaklaşması ile faz değişimi gerçekleşmeye başlar. Olgunlaştırma basamağında kondenzasyon reaksiyonları ile oluşmuş ağ yapısının birbiri ile daha çok etkileşerek içerisindeki sıvı çözeltinin uzaklaşmasıyla bölge bölge çökelmeler gerçekleşir böylece gözenekli bir yapı oluşmaya başlar.

Kurutma işlemi: Kurutma işleminde, elde edilen jel içerisindeki çözelti tamamen uzaklaştırılarak gözenekli katı madde elde edilir ve bu işlem genellikle normal koşullarda veya süperkritik koşullarda gerçekleştirilen kurutma işlemi ile yapılır.

Kurutma süperkritik koşullarda yapılırsa aerogel, normal koşullarda yapılırsa kserojel olarak isimlendirilir. Kurutma ile kserojel yapısının oluşması esnasında kapiler kuvvetler ağ yapısında çökelmeler meydana getirerek farklı gözenek yapılarının oluşmasını sağlar. Kapiler kuvvetlerin minimuma indirilmesiyle ise son ürün aerogel yapısında elde edilir.

Kalsinasyon işlemi: Sol-jel prosesi ile hazırlanmış katalitik malzemelerin daha aktif ve daha kararlı bir yapıya geçebilmeleri için ısıtma işlemi uygulanması gerekir. Kurutma sonrası uygulanan bu işlemde malzeme yüzeyinde kristal yapılar oluşur ve değişime uğrarlar, bu esnada gözenek geometrisi de yeniden şekillenir. Malzeme içerisindeki organik kalıntıların ve suyun uzaklaşması yüzey alanının ve gözenekliliğin değişmesine yol açar. Kalsinasyon süresi ve sıcaklığının yanı sıra kalsinasyon işleminin yapıldığı ortamın, hava veya azot ortamı, son ürünün fiziksel özelliklerine etkisi büyüktür (Landau, 2008).

1.2.1 Sol-jel prosesi ile katalizör hazırlanması

Katalizör destek malzemelerinin ve aktif metal destekli katalizörlerin hazırlanmasında kullanılan yöntemler genellikle birden fazla basamaktan oluşurlar, bu basamaklar;

- a) destek malzemesinin hazırlanması
- b) aktif metallerin öncül tuzlarının destek malzemesi üzerine dağıtılması
- c) kurutma, kalsinasyon gibi işlemlerle gözenekli destek malzemesi üzerine dağıtılan metal öncül tuzlarının kararlı ve aktif hale getirilmesi.

Sol-jel prosesinin diğer geleneksel katalizör hazırlama yöntemlerine göre en önemli avantajı, sadece destek malzemesini değil aynı zamanda aktif metal öncül tuzlarını da içeren homojen bir çözeltiden tek basamakta katalizör hazırlanmasına olanak sağlamasıdır. Böylelikle tek basamaklı sol-jel prosesi (one-pot sol-gel process) olarak isimlendirilen bu proseste ilk önce destek malzemesinin hazırlanması ve daha sonra aktif metallerin eklenmesi basamakları birleştirilmiş olmaktadır. Ayrıca sadece destek malzemesi sol-jel yöntemiyle hazırlanmış ancak farklı yöntemlerle aktif metalleri içeren katalizörlerin de sentezlenebildiği iki basamaklı sol-jel prosesi de mümkündür.

İki basamaklı sol-jel prosesinde genellikle, sol-jel yöntemi ile aktif metalleri ve destek malzemesini içeren katalizörler tek basamakta hazırlansa da sol-jel yöntemi ile hazırlanan gözenekli yapıda kserojel veya arojel destek malzemeleri üzerine farklı yöntemlerle de aktif metaller yüklenirler. Sol-jel yöntemi ile yüksek gözenekli destek malzemeleri hazırlanabildiğinden dolayı farklı yöntemler ile bu destek malzemeleri üzerine aktif metallerin yüklenmesi bazı durumlarda veya tepkimelerde tek basamakta sentezlenen katalizörlere göre daha etkin özelliklere sahip olabilirler.

Tek basamaklı sol-jel prosesinin iki basamaklı sol-jel prosesine göre avantajı, metal öncül tuzlarının destek malzemesi sentezlendikten sonra değil de destek malzemesinin sentezlenmesi esnasında çözeltiye eklenmesidir. Bu şekilde, katalizör hazırlama prosedüründe iki basamağın birleştirilmesinin yanı sıra, tek basamakta sentezlenen katalizörlerdeki aktif metal dağılımı da genellikle iki basamakta hazırlanan katalizörlere göre daha homojen ve iyi dağılım göstermektedir. Sentez esnasında aktif metallerin gözenek içerisinde daha sabit ve gömülü şekilde bulunması yüksek sıcaklıklarda da katalizör dayanıklılığını arttırmaktadır. Buna ek olarak bu yöntem ile farklı yapısal özelliklere sahip bimetalik katalizörler de hazırlanabilmektedir.

Sol-jel yönteminde destek malzemesinin hazırlanması homojen bir çözeltinin oluşturulmasıyla gerçekleştiği için doğal olarak aktif metallerin bu esnada çözeltiye eklenmesiyle katalizörler hazırlanabilir. Bu şekilde, Pd/SiO₂, Co/SiO₂, Pd/Al₂O₃, Ni/Al₂O₃, Ni/SiO₂-Al₂O₃, CoMo/SiO₂ gibi kserojel veya arojel katalizörler hazırlanabilmektedir. Bu yöntemde amaç çözelti içerisinde destek malzemesinin ağ yapısının oluşarak büyümesi esnasında aktif metallerin de çözeltiye eklenmesidir. Burada en önemli nokta en son sentezlenen katalizörün tepkimede aktif olabilmesi için aktif metallerin ulaşılamaz durumda olmamalarını sağlamaktır.

Elde edilen jel üzerine metal dağılımını gerçekleştirebilmek için genellikle alkollü çözelti içerisinde çözünebilir ilgili metallerin öncüllerini bulabilmek mümkündür ancak bazı durumlarda farklı bir çözeltide çözünebilir metal öncülleri olabilir. Bu şekilde hazırlanan farklı metal çözeltileri sol-jel çözeltisi içerisine eklenerek sol-jel prosesine devam edilir (Regalbuto, 2007).

Kurutma işlemi, sol-jel prosesi ile katalizör hazırlanmasında önemli basamaklardan biridir. Organik veya inorganik yollarla elde edilen ıslak jel genellikle gözeneklerinin çoğunun başlangıç çözeltisi ile dolu olduğu çok gözenekli bir yapıdır. Gözenekli yapının katalitik özelliklere etkisi önemli olduğundan dolayı kuru jel içerisindeki gözenekliliğin olabildiğince yüksek olmasını sağlamak kurutma işleminin en önemli noktasıdır.

Jel ağ yapısı içerisindeki gözeneklerden sıvının uzaklaşmasıyla, gözenek içerisindeki sıvı-buhar arayüzünde kapiler basınç artar ve dolayısıyla gözenek çökmesine ve jel yapının küçülmesine sebep olur.

Gözenek içerisinde sıvı-buhar arayüzünde meydana gelen kapiler basınç (P) kabaca Eşitlik (1.8)'de gösterildiği gibi ifade edilir.

$$P = - \frac{2\gamma \cos \theta}{r} \quad (1.8)$$

Eşitlik (1.8)'de gösterilen, γ yüzey gerilimini, θ sıvı katı arasındaki temas açısını, r ise gözenek yarıçapını ifade etmektedir. Görüldüğü gibi çözücünün yüzey geriliminin düşük olması kapiler basıncı düşürecek ve dolayısıyla gözenek yapısının çökmesini de azaltacaktır. Bu nedenle farklı yüzey gerilimine sahip çözücüler kullanılarak elde edilen en son ürünün farklı yapısal özelliklerde olması da sağlanabilir.

Bir başka kurutma prosesi de süperkritik koşullarda kurutmadır. Bu yöntem Jel içerisindeki genellikle alkollü çözücülerini uzaklaştırmak için oldukça yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

Kritik koşullara ulaşmak için (etanol için, $T_c = 514K$ ve $P_c = 6,1$ MPa) ıslak jel bir otoklava yerleştirilir. Otoklavın basıncı ve sıcaklığı ise kullanılan çözücüye ait kritik basınç ve sıcaklık değerlerine getirilir. Sistem ısı dengeye geldikten sonra basıncı düşürülür ve oda sıcaklığına getirilerek çok yüksek gözenekliliğe sahip aerojel yapısında katalizörler elde edilir. Burada dikkat edilmesi gereken bir nokta aerojel yapısındaki katalizörlerde çok büyük gözenekler elde edilirken mikro gözeneklerin kapatılmasına engel olmaktır çünkü bu durum aktif metal partiküllerine ulaşılmasını engelleyerek tamamen inaktif katalizörlerin sentezlenmesine yol açabilir.

Kurutma işleminde jel tamamen kurummasına rağmen jel içerisindeki gözenekleri tıkayan organik kalıntılar hala mevcuttur. Bu organik kalıntıları yakmak için ve aktif metallerin metal oksit formunda oluşabilmesi için genellikle yüksek sıcaklıklarda numuneler kalsine edilir. Kalsinasyon sıcaklığı bütün organik kalıntıları uzaklaştırabilmek için yeteri kadar yüksek olmalıdır. Kalsinasyon işleminden sonra bütün gözeneklerin oluşması yüzey alanını da etkilemektedir, bu sayede kalsinasyon sonucu son ürün elde edilir (Regalbuto, 2007).

1.3. Katalizör Karakterizasyon Yöntemleri

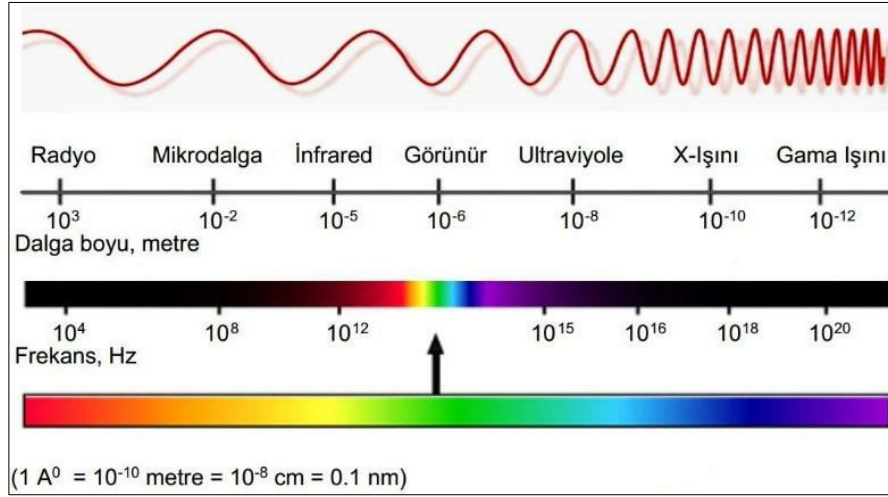
Katalizörlerin yapısal ve fiziksel özelliklerini belirlemek için farklı karakterizasyon yöntemleri kullanılmaktadır. Bu çalışmada katalizör karakterizasyonunda kullanılan temel spektroskopik yöntemler ve özellikleri hakkındaki genel bilgiler aşağıdaki alt bölümlerde özetlenmiştir.

1.3.1. X-Işını kırınım yöntemi (XRD)

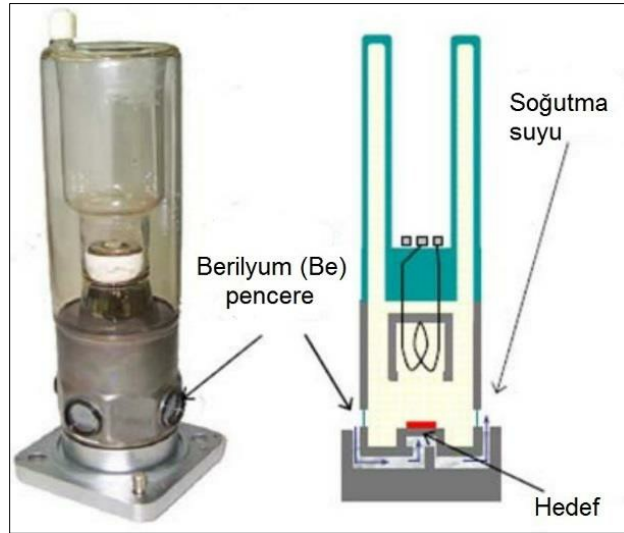
X-ışınları elektromanyetik ışınının bir çeşidi olup görünür ışıktan daha küçük dalga boyuna, λ , sahiptirler. Görünür ışık spektrumunun merkezi (Şekil 1.5) yaklaşık olarak $0,56 \times 10^{-6}$ m dalga boyuna sahiptir. X-ışını kullanılan uygulamalardaki dalga boyu aralığı ise yaklaşık $0,01 \times 10^{-9}$ ve $7,0 \times 10^{-9}$ aralığındadır. Bir x-ışını fotonunun sahip olduğu kiloelektron volt (keV) enerjisinin dalga boyu (nm) ile ilişkisi Eşitlik (1.9)'da görülmektedir.

$$E(\text{keV}) \approx 1,24/\lambda \quad (1.9)$$

X-ışınlarını üretebilmek için kaynak olarak genellikle x-ışını tüpleri (Şekil 1.6) kullanılır. Bu tüplerde elektronlar 20 - 120 kilovolt arası yüksek elektrik potansiyeli altında hızlandırılarak hedefe (anot) çarptırılırlar. Hedefe çarpan elektronların hızı düşer ve bu çarpışma sonucu farklı enerjilere sahip x-ışınları elde edilir.



Şekil 1.5. Elektromanyetik spektrum (Shapley, 2012)

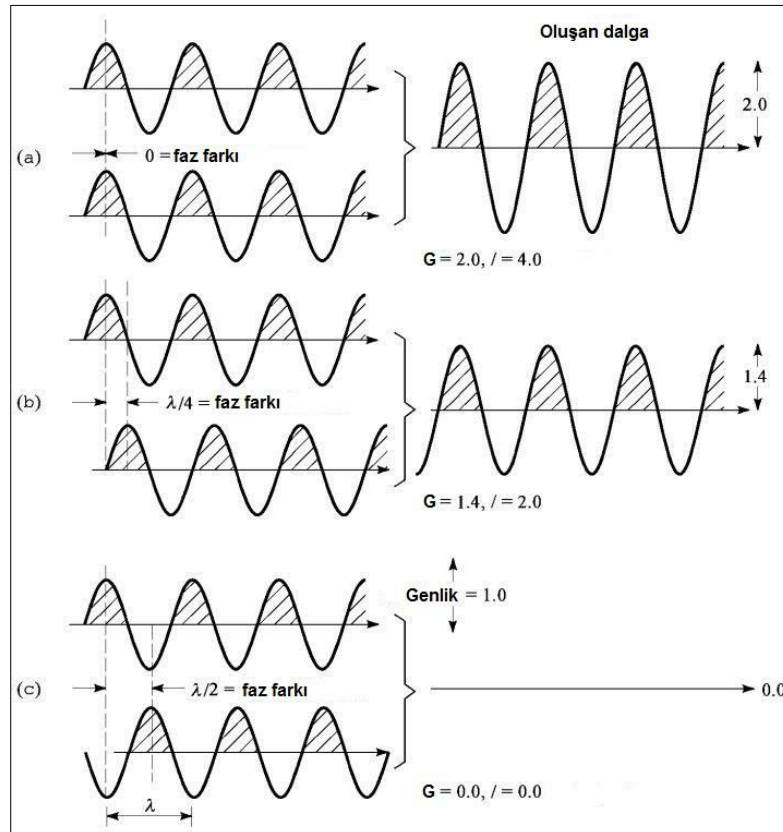


Şekil 1.6. X-ışını tüpü şematik diyagramı (Harada, 2011)

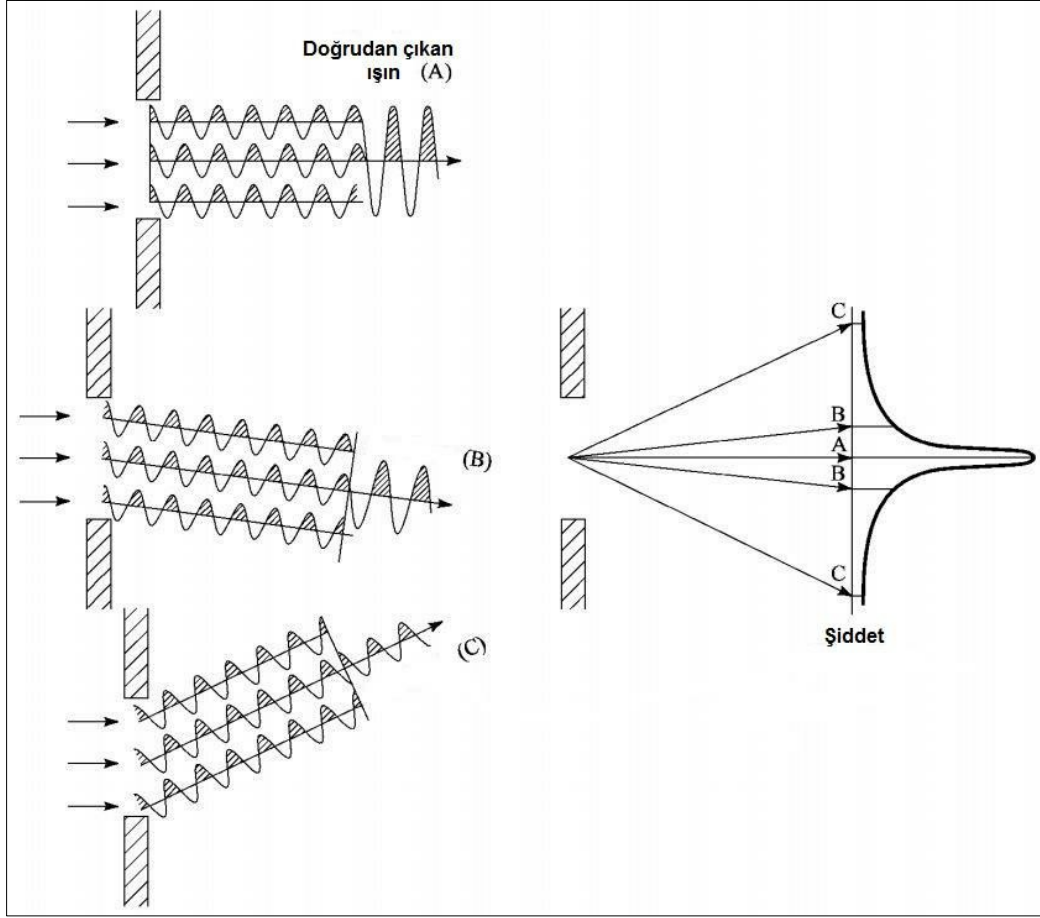
X-ışını tüpünden elde edilecek olan x-ışınlarının şiddeti, hedef metalinin erimesini engellemek için ısının ne kadar hızlı uzaklaştırıldığına bağlıdır. Genellikle tüp içerisindeki hedef (anot) sabit ve küçük olduğundan soğutma suyu ile sürekli soğutulması gerekir. Bazı tüplerin hedefleri ise sürekli dönmesiyle ısıyı yüzeye dağıtarak soğurlar bu şekilde uzaklaştırılan ısı diğer sabit hedef içeren tüplere göre fazla olacağından elde edilen x-ışınının şiddeti de fazla olacaktır. Kullanılan x-ışını tüpü uygulamaya göre farklılık göstermektedir.

X-ışını kırınımı uygulamalarında, x-ışınının uyumlu saçılma özelliği kullanılmaktadır. Aynı yönde eş dalga boyu ve genliğiyle seyahat eden iki dalga birbirine girişim yaparak iki kat daha büyük genliğe sahip dalga oluşturabilirler.

Bu prensip Şekil 1.7’de gösterilmiştir. Oluşan yeni genlik başlangıçtaki iki dalganın faz farkının bir fonksiyonu olarak oluşur. Işının bir yarıktan geçerek kırılma şekli ise Şekil 1.8’de verilmiştir. Bu şekilde x-ışınlarının kırınımına uğramasıyla analiz edilen örneğe ait piklerden ve çukurlardan oluşan iki boyutlu bir kırınım deseni oluşmaya başlar. Kristal olmayan (Amorf) ve kristal yapıları gösteren bu desende amorf bir katının aksine tek bir kristal yapısı birbirine eş atomların bir araya gelerek üç boyutlu düzenlenmesiyle oluşur. Bu temel birleşmeye birim hücre adı verilir ve bu birim hücrenin parametrelerini ise kenar uzunlukları ile açıları oluşturur. Genellikle kenar uzunlukları angstrom ($\text{\AA}$) cinsinden ifade edilirken açılar derece cinsinden ifade edilir.



Şekil 1.7. İki dalganın girişimi (Othmer, 2001b)



Şekil 1.8. Tek yarıktan ışınların kırınımı (Othmer, 2001b)

1913 yılında W. L. Bragg, kırınım desenindeki farklı x-ışını noktalarının konumlarının, kırınımaya uğrayan x-ışını fotonlarının paralel kristal kafes düzlemlerinden geçerken sanki yansıyormuş gibi davranmalarından kaynaklandığını belirtmiştir. Bragg yasası esasları Şekil 1.9’da gösterilmiştir.

Bragg yasası, x-ışınlarının paralel kafes düzlemlerinden geçerken kırınımaya uğramasını sanki yansıyormuş gibi davranmalarıyla açıklayarak her bir yansımayı Şekil 1.10’da gösterilen üç farklı yansıma indisi h , k ve l olarak isimlendirir.

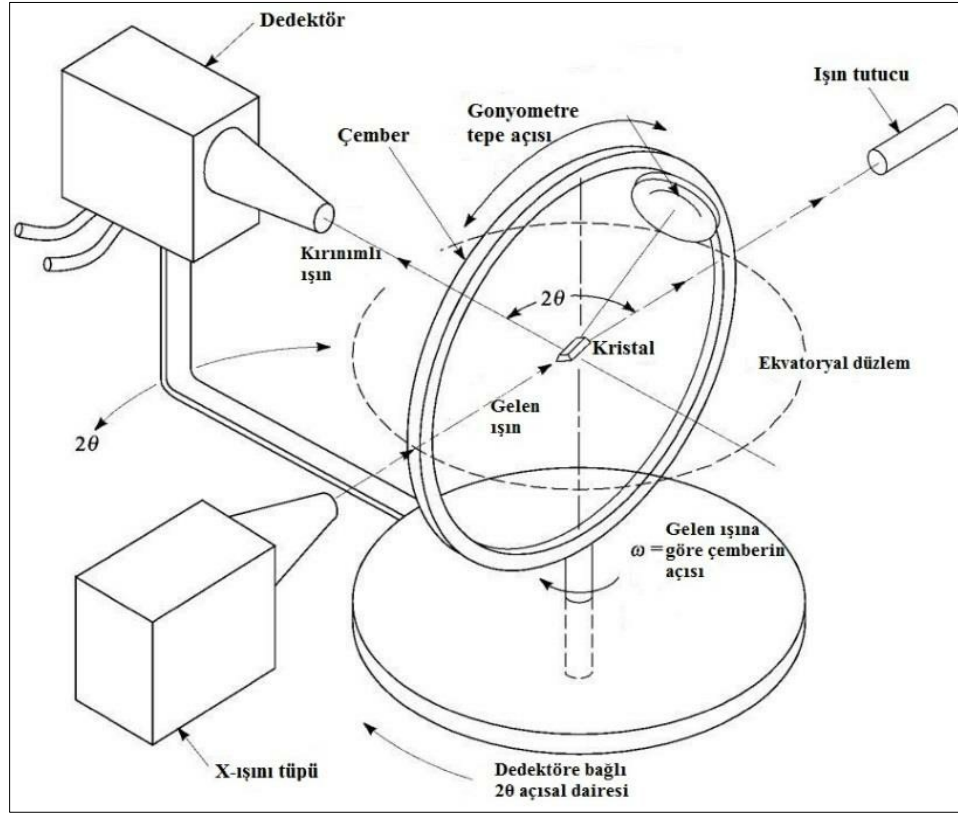
X-ışını kırınım cihazının en önemli parçaları Şekil 1.11’de gösterilen x-ışını kaynağı, x-ışını monokromatörü, gonyometre ve x-ışını dedektörüdür.

X-ışını kaynağı olarak elektron hızlandırıcı ışıını veya x-ışını tüpü kullanılabilir. X-ışını tüplerinde hedef malzemesi olarak genellikle bakır (Cu) veya molibden (Mo) kullanılır, oluşan dalga boyları ise sırasıyla 0,1541 nm (CuK_a) ve 0,0710 nm (MoK_a) dir.

X-ışını monokromatörü ise genellikle grafit olan büyük bir kristaldir ve analizi yapılacak örneğe doğru çok yoğun bir yansımanın oluşmasını sağlar. Küçük dalga boyları hariç tüm dalga boyları monokromatör tarafından absorplanır. X-ışını kaynağı olarak x-ışını tüpü kullanılıyor ise genellikle K_a karakteristik ışıını kullanılır. X-ışını tüpü tarafından üretilen x-ışını fotonları hedefe çarptıktan sonra saçılarak tüp içerisinde farklı yönler doğru dağılır. Sadece monokromatöre gelen ışıınlar kırınım uğrayarak örneğe doğru gelir ve örnekten yansıyarak dedektöre ulaşır. Son zamanlarda ise tek kristal monokromatör kullanmak yerine kalınlığı 1,5 - 10 nm arasında değişen kavisli, kademeli ve çok tabakalı monokromatörler kullanılarak gelen x-ışıınları birbirine paralel x-ışıınları olarak yansıtılır. Bu monokromatörlerden elde edilen x-ışıının şiddeti diğer yaygın kullanılan monokromatörlere göre çok daha büyük olup ışıınların paralel yansıtılması ile büyük birim hücre boyutlarına sahip kristallerin oluşturduğu kırınımın şiddetini elde etmeye yardımcı olur.

X-ışını kırınım cihazında kullanılan gonyometrenin merkezinde ise bilgisayar kontrollü ve farklı yönlerde üç boyutlu dönebilen bir kristal bulunur.

X-ışını dedektörü olarak tek yansımayı ölçen dedektörler ve x-ışını alan dedektörleri kullanılmaktadır. Tek yansımali dedektörler aynı zamanda tek bir yansımanın şiddetini ölçer bu dedektörler genellikle talyum (TI) ile aktifleştirilmiş sodyum iyodür (NaI) kristali içerir. Bu kristal, ışıın çoğaltıcı tüpe bağlıdır ve sonrasında voltaj diskriminatör bulunur. X-ışını fotonu NaI kristaline çarptıktan sonra birçok görünür ışıın fotonlarına dönüşür ve ışıın çoğaltıcı tüp ile çoğaltılır ve bu sayede bilgisayar tarafından okunan bir voltaj sinyali oluşturulur.



Şekil 1.11. Tek kristalli kırınım ölçer sistemi (Othmer, 2001b)

X-ışını alan dedektörleri ise aynı zamanda birden fazla yansımanın şiddetini ölçebilir. Kristal, gelen ışığa göre farklı açılarda durması gerekirken x-ışını alan dedektörünün verileri toplayabilmek için bir kaç pozisyon değiştirmesi yeterlidir (Othmer, 2001b).

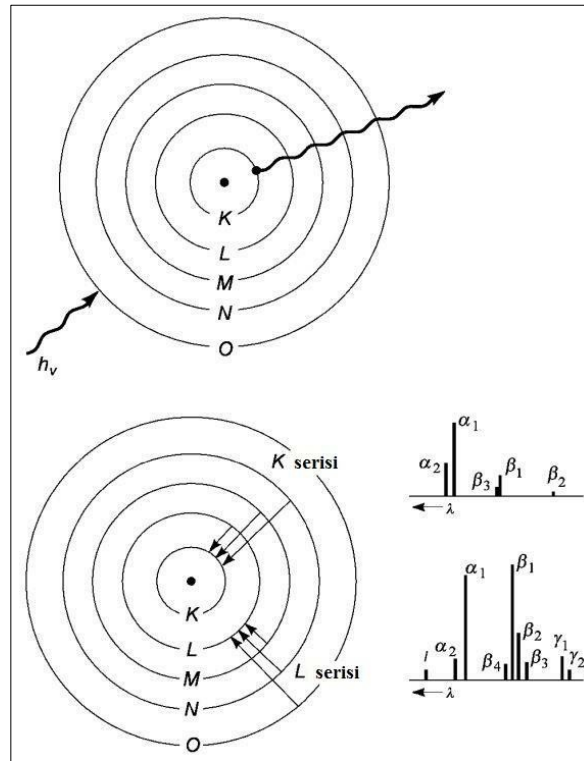
1.3.2. X-ışını floresans spektroskopisi (XRF)

X-ışını floresans spektroskopisi numunelerin elementel kompozisyonlarını belirlemek için kullanılan bir tekniktir. Bu tekniğin temel prensibi, gelişigüzel saçılan x-ışını fotonlarının dalga boylarının veya enerjilerinin elementlerin atom numaraları ile olan ilişkisidir ve bu ilişki Eşitlik (1.10)'da gösterildiği gibidir.

$$E/1,24 = 1/\lambda = K(Z-s)^2 \quad (1.10)$$

Bu eşitlikteki, E enerjiyi (keV), λ dalgaboyunu (nm), Z elementin atom numarasını K ve s ise spektral emisyon hatlarına bağlı olan sabitleri ifade etmektedir. Bir atom x-ışını fotonlarına maruz kaldığı zaman iç orbitallerindeki elektronlar uyarılmış duruma geçerek yer değiştirirler.

Şekil 1.12’de gösterilen molibden atomuna x-ışınları gönderilerek en iç orbitaldeki (K orbitali) elektronun uyarılmasıyla bu orbitalde bir boşluk oluşturulabilir. Molibden atomunda K orbitalinden bir elektron koparmak için gerekli olan enerji yaklaşık 20 keV tur. K orbitalinde oluşan boşluğa diğer orbitallerden bir elektronun yerleşmesiyle atom tekrar kararlı hale gelir. Bu şekilde K orbitalinden ayrılan elektronun enerjisiyle diğer orbitalden gelen elektronun enerjisi arasındaki fark x-ışını fotonları olarak yayımlanır. Molibden için L orbitalinden bir atomun K orbitaline geçmesiyle oluşan x-ışını fotonlarının enerjisi 17,6 keV tur. L orbitalinden K orbitaline elektron geçmesiyle oluşan bu x-ışını fotonuna K_α fotonu denir. L serisi x-ışını fotonları L orbitalindeki boşlukların daha yüksek orbitallerdeki elektronlarla doldurulmasıyla oluşur. Floresans verimi, yüksek atom numaralı elementler için yaklaşık olarak 1, düşük atom numaralı elementler için ise (Be, Na, Mg, Al) yaklaşık olarak 0,01 dir. Çoğu ticari x-ışını spektrometreleri 0,02 - 8,0 nm arasındaki dalga boyuna sahip x-ışını fotonlarını ölçebilmektedir. Dolayısıyla K serisi için atom numaraları 4 (Be) ile 71 (Lu) arasında olan elementler, L serisi için atom numarası 25 (Mn) ve 92 (U) olan elementlerin ölçülmesi mümkündür. Her element kendisine özgü floresans spektrum karakteristiğine sahiptir (Othmer, 2001b).



Şekil 1.12. Molibden atomu için K ve L serileri x-ışını floresansları (Othmer, 2001b)

1.3.3 BET yüzey alanı ve gözenekliliğin belirlenmesi

Adsorpsiyon, katı ile akışkan fazdaki moleküller arasında gerçekleşen bir etkileşimdir. İki çeşit kuvvet rol oynar bunlardan birisi fiziksel adsorpsiyon (fizisorpsiyon) diğeri ise kimyasal adsorpsiyon (kemisorpsiyon) dur. Fizisorpsiyon buhar fazının yoğunlaşması ve ideal gaz davranışından uzaklaşmasını içerirken kemisorpsiyon ise kimyasal bağların oluşmasını içerir.

1.3.3.1 Adsorpsiyon izoterm çeşitleri

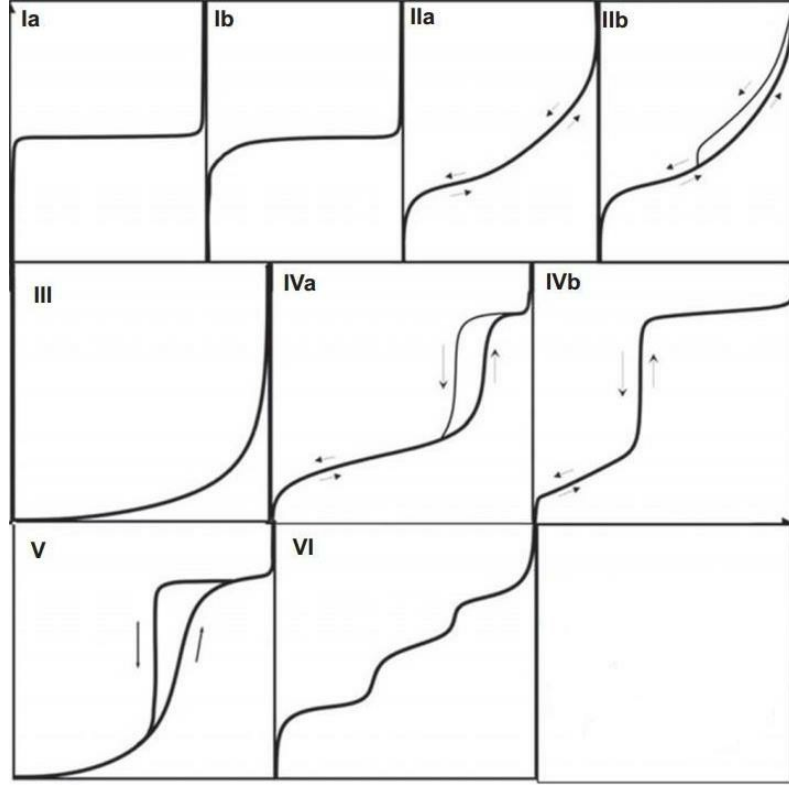
Katının birim kütlesi, m_s , tarafından adsorplanan gaz miktarı, n_a , denge basıncı, p , ve sıcaklığa, T , bağlıdır. Sabit sıcaklıkta belirli bir katı üzerine adsorplanan gaz miktarı Eşitlik (1.11) ile ifade edilir.

$$n_a/m_s = f(p)T \quad (1.11)$$

Eğer gaz kritik sıcaklığın altında ise Eşitlik (1.11) düzenlenerek T sıcaklığındaki doygunluk basıncı, p^0 , ifadeye eklenerek Eşitlik (1.12) elde edilir.

$$n_a/m_s = f(p/p^0)T \quad (1.12)$$

Eşitlik (1.11) ve Eşitlik (1.12) sabit sıcaklıktaki denge basıncı ile katı malzeme üzerinde adsorplanan gaz miktarı arasındaki ilişkiyi gösteren adsorpsiyon izotermelerini ifade eder. Deneysel olarak elde edilen adsorpsiyon izotermeleri grafik olarak gösterilir. Literatürde belirtilen çeşitli gaz-katı sistemleri için deneysel olarak elde edilen adsorpsiyon izotermeleri farklı karakteristik şekillere sahiptir. Bu şekiller adsorbentin gözenek yapısı hakkında ön bilgi vermesi açısından oldukça yararlıdır. Çoğunlukla, literatürdeki adsorpsiyon izotermeleri IUPAC sınıflandırmasına ek olarak Şekil 1.13'te gösterilen 9 farklı gruba ayrılır. Bunların dışındaki farklı şekillerdeki izotermeler ise genellikle iki veya daha fazla izotermin birleşmesiyle açıklanır ve bu şekilde elde edilen izotermelere ise kompozit izotermeler denir.



Şekil 1.13. Adsorpsiyon izotermlerinin sınıflandırılması (Rouquerol ve diğ., 2014)

I(a) ve I(b) tür izoterm çeşitleri tersinir olup relatif basınç (p/p^0) eksenine göre içbükeydir. Düşük relatif basınçlarda dik bir şekilde yükselerek bir düzlüğe ulaşır. Katı malzemenin birim kütlesi başına adsorplanan gaz miktarı, n_a/m_s , relatif basınç değeri, p/p^0 , 1'e yaklaştıkça limit değerine ulaşır ve bu tür izoterm türleri genellikle mikrogözenekli adsorbentler için elde edilir. Adsorban-adsorbent etkileşimi moleküler seviyede mikrogözenekler içerisinde gerçekleşir. Mikrogözenek genişliğinin düşmesi adsorpsiyon enerjisinde artmaya ve o noktadaki relatif basınçta ise azalmaya sebep olur. İzotermde gösterilen düzlüğe dar relatif basınç aralığında ulaşılması gözenek boyutunun kısıtlı aralıkta olduğunu, neredeyse düz ilerleyen izoterm kısmı ise katı malzemenin çok düşük yüzey alanına sahip olduğunu gösterir. I(a) tür izotermi dar mikrogözeneklerin olduğunu gösterirken, I(b) tür izotermi ise daha geniş mikrogözenek yapılarının olduğunu gösterir.

II. tür izoterm çeşitleri relatif basınç eksenine göre içbükeydir, daha sonra neredeyse doğrusal şekilde ilerler ve relatif basınç eksenine göre dışbükey olarak sonlanır. Bu izoterm şekli gözenekli olmayan veya makrogözenekli malzemeler için elde edilir.

Bazı malzemeler için de II(b) tür izoterm elde edilir ve bu izoterm partiküller arası kılcal yoğunlaşma olduğu zaman gerçekleşir.

III. tür izoterm çeşidi tamamen relatif basınç eksenine göre içbükeydir. Gözenekli olmayan veya makrogözenekli malzemelerdeki zayıf adsorban-adsorbent etkileşimini gösterir. Gerçek anlamda bu tür izotermeler çok yaygın değildir.

IV(a) ve IV(b) izoterm türlerinin başlangıç kısımları II. tür izotermelere benzer ancak daha sonra karakteristik bir yoğunlaşma düzlüğüne sahiptir. Mezogözenekli adsorbentler için elde edilir. IV(a) izoterm çeşidi IV(b) izoterm çeşidine göre daha yaygındır. İzoterm üzerindeki dallanma kılcal yoğunlaşma ile mezogözeneklerin dolması ve boşalmasını gösterir, bu dallanmanın şekli mezogözeneklerin yapısına göre farklılık gösterir.

V. tür izotermeler ise başlangıçta relatif basınç eksenine içbükey başlayarak III. tür izoterm gibi devam eder. Mikrogözenekli ve mezogözenekli katılar üzerindeki zayıf adsorban-adsorbent etkileşimini gösterir. Gözeneklerin dolmasını ve boşalmasını gösteren dallanmaya sahiptir, ancak bu tür izotermeler çok yaygın değildir.

VI. tür izotermeler de çok yaygın değildir ve oldukça düzgün yüzeyler üzerinde tabaka tabaka adsorpsiyon gerçekleştiğini gösterirler (Rouquerol ve diğ., 2014).

1.3.3.2. BET yüzey alanı

BET yöntemi kullanılarak fizisorpsiyon izoterm verilerinden yüzey alanının belirlenmesi iki basamakta gerçekleşir. İlk önce BET grafiğinin elde edilmesi ve buradan tek tabaka adsorpsiyon kapasitesinin (n_m) türetilmesi gereklidir. İkinci basamakta, yüzey alanı, BET, tek tabaka adsorpsiyon kapasitesinden (n_m) yararlanılarak hesaplanır. Bunun için, tabakadaki her bir molekülün kapladığı ortalama alana, (σ), ihtiyaç duyulur. BET eşitliği doğrusal olarak Eşitlik (1.13)'te ifade edilmiştir. Bu eşitlikte n , p/p^0 relatif basıncında adsorplanan miktarı, n_m ise tek tabaka kapasitesini gösterir.

$$\frac{p/p^0}{n(1-p/p^0)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C-1}{n_m C} \left(\frac{p}{p^0} \right) \quad (1.13)$$

BET teorisinde, C sabiti ilk tabakanın adsorpsiyon enerjisi (E_1) ile üssel olarak ilişkilidir. Eşitlik (1.13)'e göre $(p/p^0)/n(1-p/p^0)$ ile p/p^0 arasında BET grafiği çizilir, bu grafiğin eğimi, $s_{BET} = (C-1)/n_m C$, kayımı ise $i = 1/n_m C$ dir. Bu iki eşitlik aynı anda çözüldüğünde ise Eşitlik (1.14) ve Eşitlik (1.15) elde edilir.

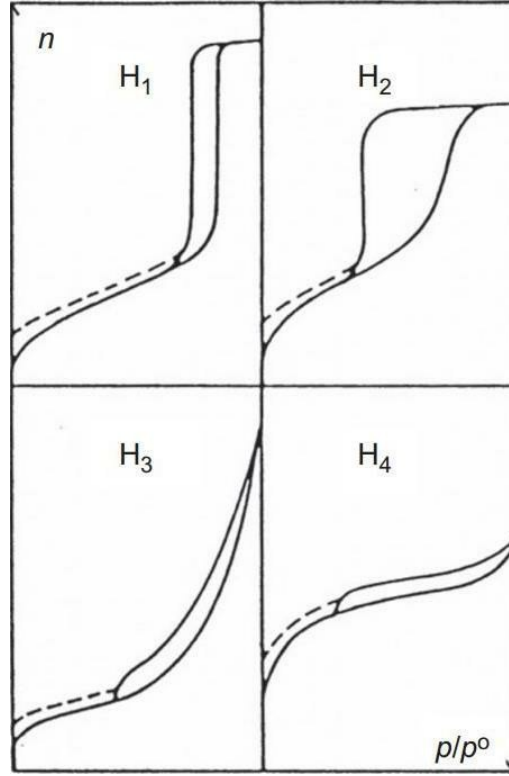
$$n_m = \frac{1}{s+1} \quad (1.14)$$

$$C = (s+i)+1 \quad (1.15)$$

BET yönteminde, kesit alanı, σ , 0,162 nm² olan azot gazının 77K de tek tabaka halinde adsorplandığı kabul edilir. Mezogözeneklilik belirlenirken kendi karakteristik izotermi olan IV. tür izoterm çeşidi, relatif basınç eksenine yaklaşık 90° olan kendisine özgü bir düzlüğe sahipse genellikle toplam mezogözenek hacminin, V_p , varlığı kabul edilir. Bu düzlükte adsorplanan gaz miktarı, n_{sat} , toplam adsorpsiyon kapasitesinin bir ölçüsüdür. Toplam mezogözenek hacminin, V_p , hesaplanabilmesi için adsorbanın aynı sıcaklıktaki sıvı ile aynı mol hacmine, V_m , sahip olduğu kabul edilir. Gözenek hacminin hesaplanması için kullanılan bu basit yöntem Gurvich yasası olarak bilinir (Sing ve diğ., 2014).

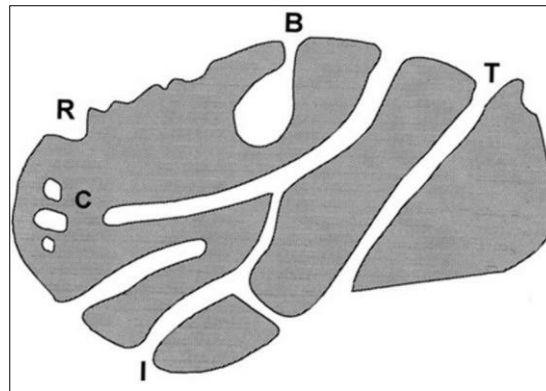
1.3.3.3. Histerezis döngü çeşitleri

Fizisorpsiyon izotermelerinde görülen histerezis döngüleri genellikle kılcal yoğunlaşma ile ilgilidir. Çoğu mezogözenekli adsorbentler kendisine özgü histerezis döngüleri oluştururlar. Literatürde farklı döngü çeşitleri tanımlanmıştır, IUPAC tarafından tanımlanan başlıca histerezis döngüleri Şekil 1.14'te gösterilmiştir. H1, H2 ve H3 döngüleri 1958 yılında de Boer tarafından konulan ilk döngü çeşitleridir (Sing ve diğ., 2014). H1 döngüsü adsorpsiyon-desorpsiyon eğrilerinin birbirine paralel, dik ve oldukça dar olduğu bir döngüdür. H2 döngüsü ise neredeyse düz ve dik desorpsiyon eğrisine sahiptir, H1 döngüsüne göre biraz daha geniştir. H3 ve H4 histerezis döngülerinde ise adsorpsiyon-desorpsiyon eğrilerinde bir düzlük söz konusu değildir.



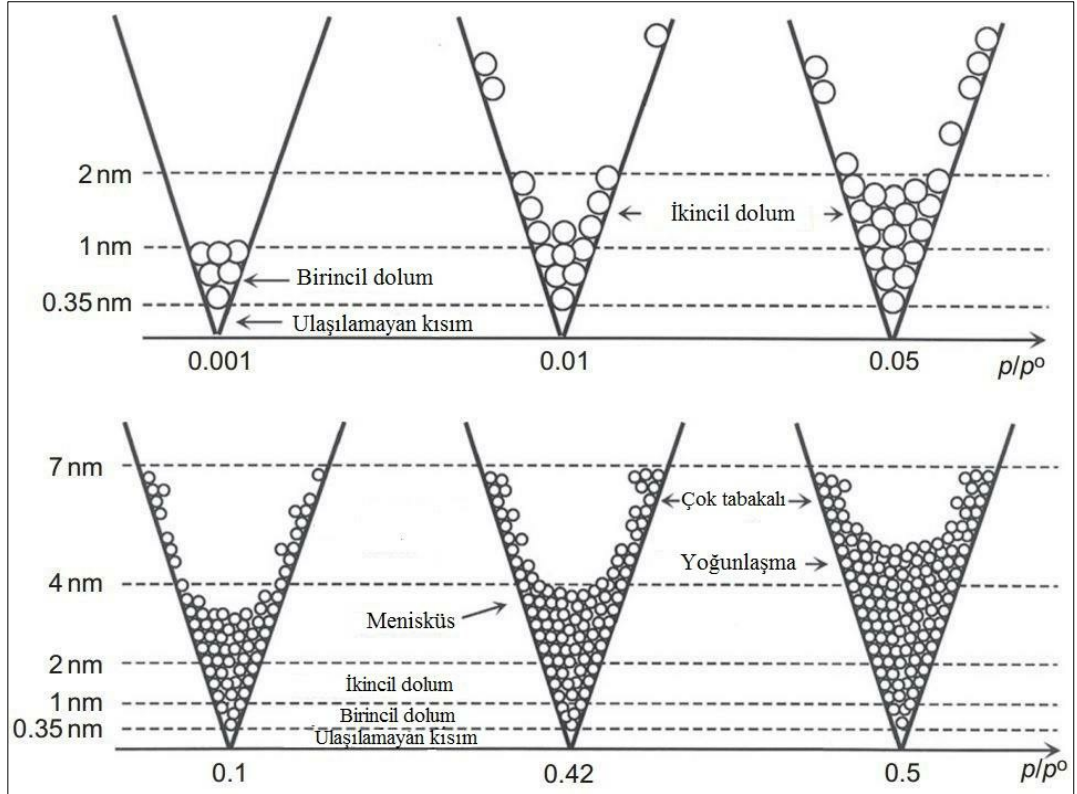
Şekil 1.14. Histerezis döngüleri (Sing ve diğ., 2014)

Farklı döngü çeşitlerinin karakteristik özellikleri gözenek yapısıyla ilişkilidir. H1 döngü çeşidi adsorbentin dar gözenek dağılımına sahip olduğunu gösterir. Birçok inorganik oksit jellerin gözenek yapıları ise daha karmaşıktır ve H2 döngü çeşidini verirler. Bu malzemelerin gözenek yapıları, farklı boyut ve şekillerdeki gözeneklerin birbiri ile bağlı olduğu ağ örgüsü (Şekil 1.15) şeklindedir. H3 döngüsü partiküllerin katmanlı topaklanmalarını ifade ederken H4 histerezi ise aktif karbon ve diğer mikrogözenekli adsorbentler için elde edilir.



Şekil 1.15. Farklı gözenek çeşitleri (Rouquerol ve diğ., 2014)

Teoride, kılcal yoğunlaşma ve buharlaşma giderek küçülen kapalı bir gözenek içerisinde tersinir olarak gerçekleşir. Şekil 1.16'da gösterilen gözenek içerisinde düşük relatif basınçlarda gözenekğin daralan kısmına doğru adsorplanan moleküllerin konsantrasyonunda artma olur, relatif basınç, p/p^0 , yükseldikçe gözenek içerisinde bir menisküs oluşarak yukarı doğru yükselir ve ters yönde tekrar buharlaşma gerçekleşir. Bu şekilde bütün izoterm eğrileri tersinir olarak gerçekleşir.



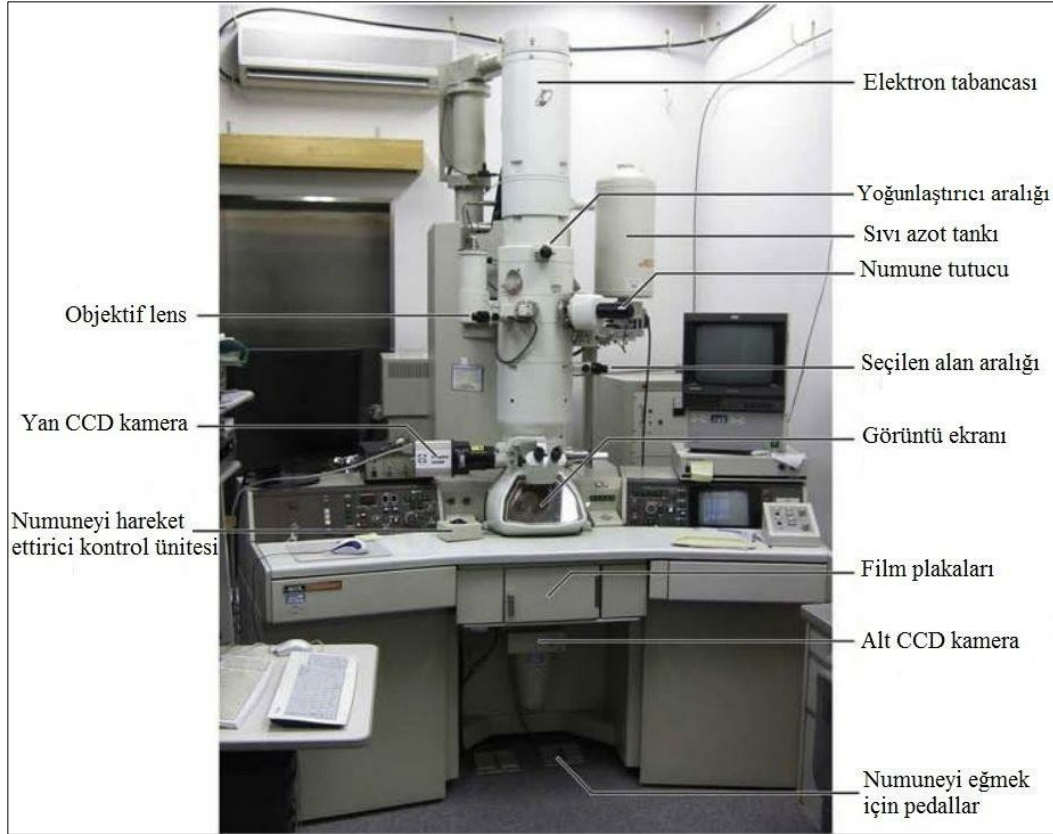
Şekil 1.16. Adsorpsiyon sırasında gözeneklerin dolması ve boşalması basamakları (Sing ve diğ., 2014)

1.3.4. Elektron mikroskopi

Elektron mikroskopi, malzemeleri mikrometre veya nanometre ölçeğinde inceleyebilmek için oldukça önemli bir tekniktir. Elektron mikroskopinin iki ana çeşidi vardır bunlardan bir tanesi geçirimli elektron mikroskopi (TEM) (Şekil 1.17) diğeri ise taramalı elektron mikroskobudur (SEM) (Şekil 1.18). Optik mikroskopinin çözünürlüğü görünür ışığın dalga boyu ile sınırlıdır, bunun üzerinden gelebilmek için 1930 yıllarında Ruska ve arkadaşları tarafından TEM geliştirilmiştir. Hareket eden elektronların dalgaboyu (λ) Eşitlik (1.16)'da ifade edilmiştir.

$$\lambda = h/\sqrt{2meV_{acc}} \quad (1.16)$$

Bu eşitlikte, h , Plank sabitini, m ve e ise sırasıyla elektronun kütlesini ve yükünü, V_{acc} ise elektronun hızlanma voltajını ifade eder. Bu eşitlik ile, 100 V ile hızlandırılan elektronların dalga boyları (λ) 1 angstroma ($\text{\AA}$) kadar ulaşır. Bir diğer elektron mikroskobu çeşidi ise 1950 yıllarında geliştirilip ticarileştirilen taramalı elektron mikroskobudur (SEM) (Kogure, 2014).



Şekil 1.17. JEOL JEM-2010 TEM cihazı (Kogure, 2014)

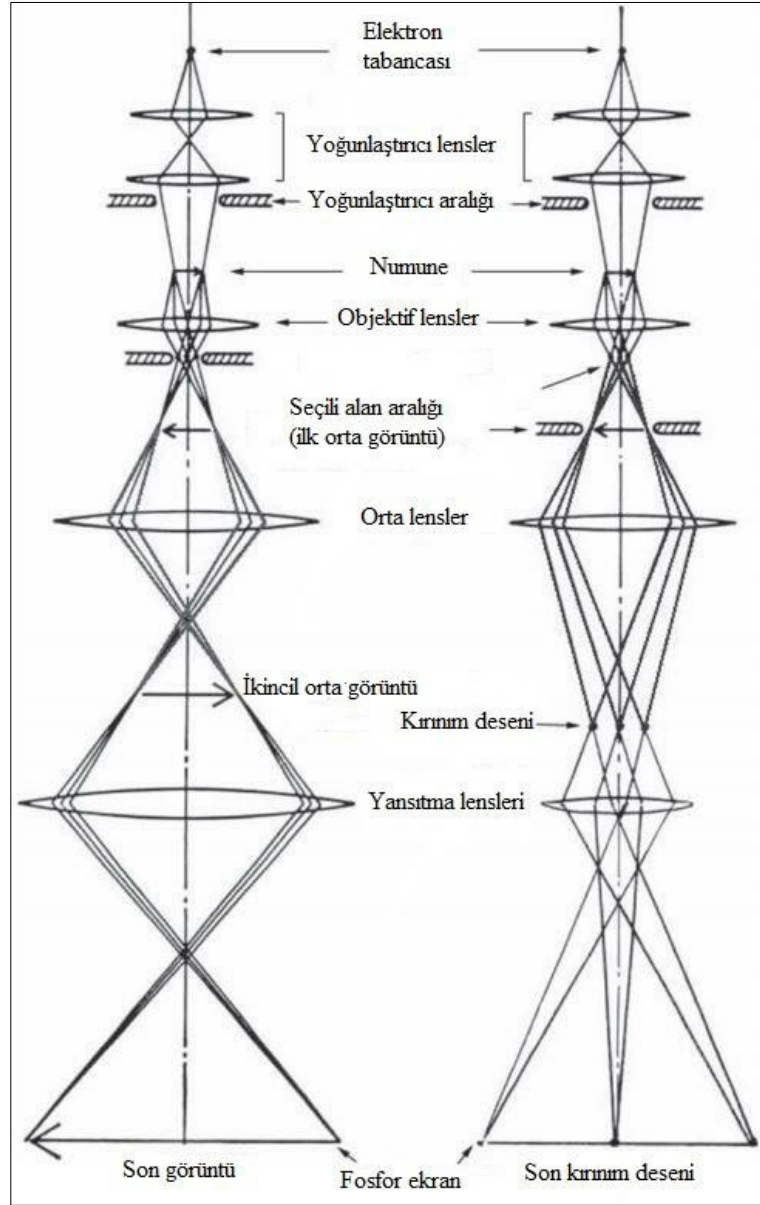


Şekil 1.18. Hitachi S-4500 SEM cihazı (Kogure, 2014)

1.3.4.1. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)

TEM cihazlarının genel yapısı optik mikroskoplara benzer, optik mikroskoplardaki elektrik lambası yerine elektron tabancası, cam lensler yerine ise manyetik lensler yer alır. Optik mikroskoplara göre diğer bir özgün özelliği ise sahip olduğu lens sistemidir. Objektif lens, orta lens ve yansıtma lensinden oluşan bu sistem Şekil 1.19’da gösterilmiştir ve numune üzerinde milyon kez büyütme yapabilme özelliğine sahiptir.

Orta lenslerin odak uzaklıkları değiştirilerek büyütme veya küçültme yapılır. Elde edilen görüntü yansıtma lensleri sayesinde fosfor ekranda görüntülenir. Elektronların mikroskop kolonunun merkezinde hareket edebilmesi için bir vakum sistemi gereklidir (Kogure, 2014).



Şekil 1.19. TEM cihazı ışın kırınım diyagramı (Kogure, 2014)

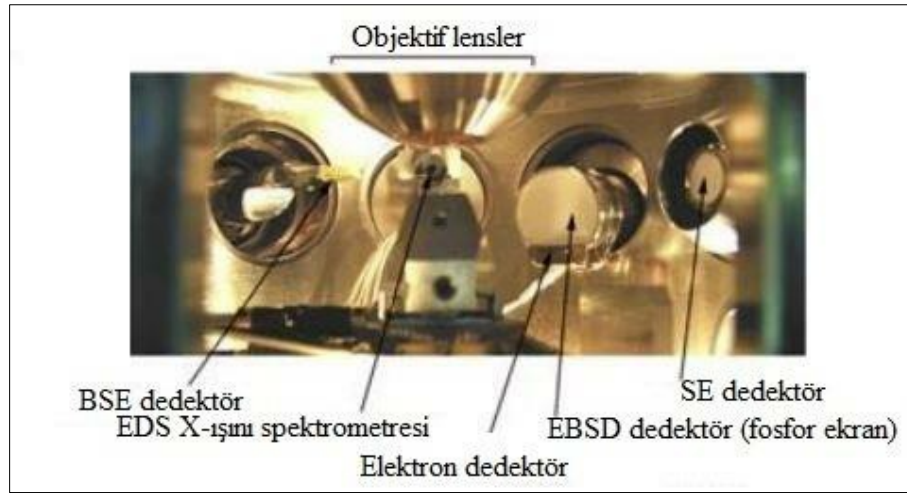
TEM görüntüsünün çözünürlüğü (δ) Eşitlik (1.17)'ye göre kabaca hesaplanır.

$$\delta = 1,2\sqrt[4]{C_s\lambda^3} \quad (1.17)$$

Bu eşitlikte, C_s , küresel sapma katsayısı olup 1 mm alındığında ve 200 kV voltaj altındaki elektronların dalga boyu ($\lambda = 0,00251$ nm) kullanılırsa çözünürlük değeri (δ) 0,42 nm olur. Bu değer kullanılan dalga boyundan yaklaşık 160 kat daha büyüktür ve optik mikroskoplarla elde edilen görüntüden ise çok daha küçük çözünürlüktedir (Kogure, 2014).

1.3.4.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

SEM cihazı, numunenin yüzeyini tarama bobinlerini kullanarak elektron ışınları ile tarayarak numunenin görüntüsünü oluşturur. Elektronların numune üzerine enjeksiyonu ile numuneden birçok farklı sinyal elde edilir ve Şekil 1.20’de gösterilen farklı dedektörlerle bu sinyaller okunur. Elde edilen sinyaller ile elektron bobinlerinin taraması birleştirilerek görüntünün parlaklığı ayarlanır.



Şekil 1.20. Farklı dedektör çeşitleri (Kogure, 2014)

Sonuç olarak taranan alandan elde edilen sinyallerin şiddetlerinin dağılımı görüntü olarak elde edilir. Elde edilen görüntünün büyütülmesi lens sistemi ile değil sapıtırma bobinlerinden geçen akım ile kontrol edilir. Düşük akım tarama alanını daraltırken görüntünün daha büyük elde edilmesini sağlar. Numune üzerindeki elektron probu SEM görüntüsünün çözünürlüğünü sağlar ve gelişmiş SEM cihazlarında 1 nm ye kadar elektron probu bulunur (Kogure, 2014).

Günümüzde, elektron mikroskopi teknolojisinde kullanılan x-ışınlarının enerji dağılımlı analizi (EDX) ile maddelerin mikron altı seviyede kompozisyonlarının belirlenmesi mümkündür. Bir atom x ışınlarına maruz bırakıldığında farklı x-ışınları yapar. Bunlar karakteristik x-ışını yayınımlı ve Bremsstrahlung yayınımlıdır. Atomun bir orbitalinden elektron koparılmasıyla yayımlanan ışınlar karakteristik x-ışınlarını, elektronun gönderilen atom çekirdeğinin pozitif yükünden dolayı yönünü değiştirmesi sonucu yayımlanan x-ışınları ise Bremsstrahlung ışınmasını oluşturmaktadır.

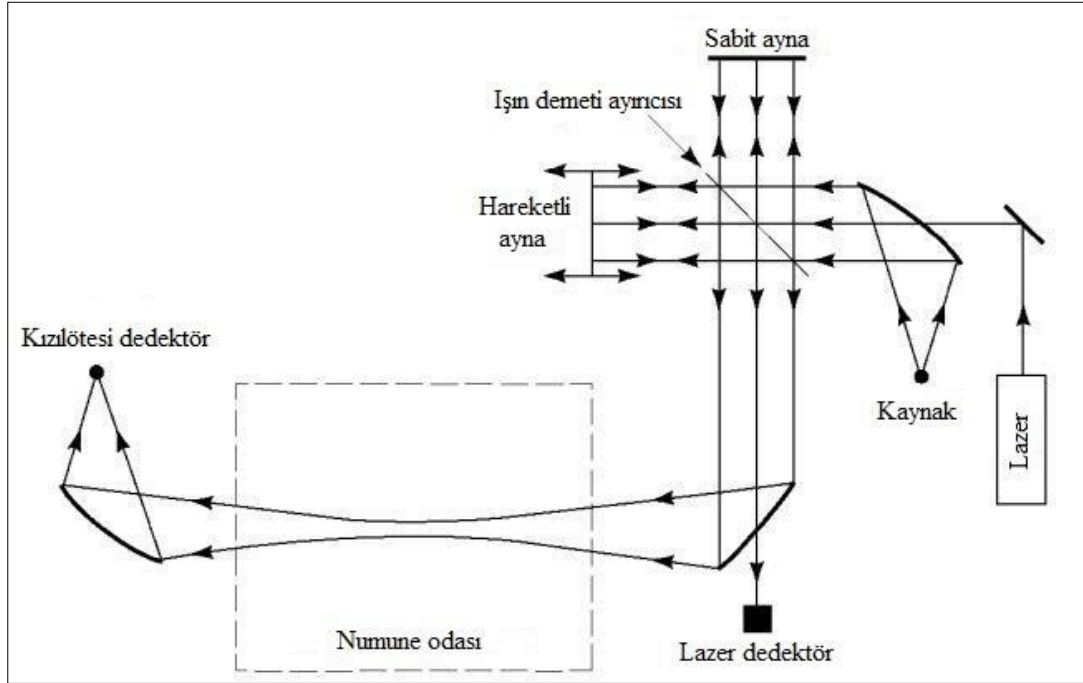
X-ışını floresansı atomun iç orbitalindeki bir elektronun koparılıp diğer dış orbitalden bir elektronun transferi ile gerçekleşir ve sahip olduğu enerji iki orbital elektronunun arasındaki enerji farkı kadardır. Her bir atom için karakteristik bir özellik olan bu ışınım EDX uygulamasının temelini oluşturmaktadır. SEM analizinde istenilen bölgeye elektronlar gönderilerek bu bölgeye ait metal kompozisyonu 5 – 10 nm aralığında belirlenebilir.

Enerji dağılımlı x-ışını dedektörü analizi yapılan numuneye göre sabit bir konumda bulundurulur. Bu dedektör sıvı azot ile soğutulan katı fazda lityum yüklenmiş silikon içerir. Katalizöre ait kompozisyon verileri ise örnekten gelen x-ışınlarının standartlardan elde edilen x-ışınları ile karşılaştırılması ile elde edilir (Niemantsverdriet, 2007).

1.3.5. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)

Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometresinin temeli, Michelson'un 1891 yılında tasarladığı ve Şekil 1.21'de gösterilen girişim ölçerlerdir. Kızılötesi ışın, ışın demeti ayırıcısı, sabit ayna ve hareketli ayna içeren girişim ölçere gönderilir. Çoğu spektrometrede hareketli ayna ışın demeti ayırıcısına doğru ileri ve geri yönde sabit hızda hareket eder. Işın demeti ayırıcısı kendisine gelen ışının bir kısmını yansıtarak sabit aynaya, bir kısmını ise doğrudan geçirerek hareketli aynaya yansıtır. Aynalar gelen ışını tekrar yansıtırlar, yansıyan ışınların bir kısmı ışın demeti ayırıcısı tarafından tekrar yansıtılır veya doğrudan geçirilir, bu sayede ışınlar birleşerek girişime uğrarlar. Yeniden birleşen bu ışınlar örnek odasına doğru odaklanırlar. Sabit ayna ve hareketli aynadan yansıyan ışın demetlerinin izlediği yol uzunluklarının farkı gecikme, z , olarak adlandırılır ve hareketli aynanın ileri ve geri yöndeki hareketiyle artar veya azalır. Girişim ölçerin çalışma mekanizmasında sabit ve hareketli aynaların ışın demeti ayırıcısına olan uzaklığı (z) eşit olduğunda aynaların gecikmeleri sıfır olacağından dalga boyu λ olan bir ışınım girişim yaparken üst üste binerek dalga boyunu iki katına çıkarır ve dedektör aydınlığı maksimum olur. Aynalar arası gecikme arttıkça ve ışının dalga boyu ortasında olduğu an ışınlar ters girişim yaparak birbirlerini söndürürler ve dedektörün aydınlığı ise bu sefer minimum olur. Gecikme, ışın dalga boyuna eşit olduğunda ışınlar tekrar üst üste binerek döngüyü devam ettirir. Hareketli ayna V sabit hızında hareket ederken

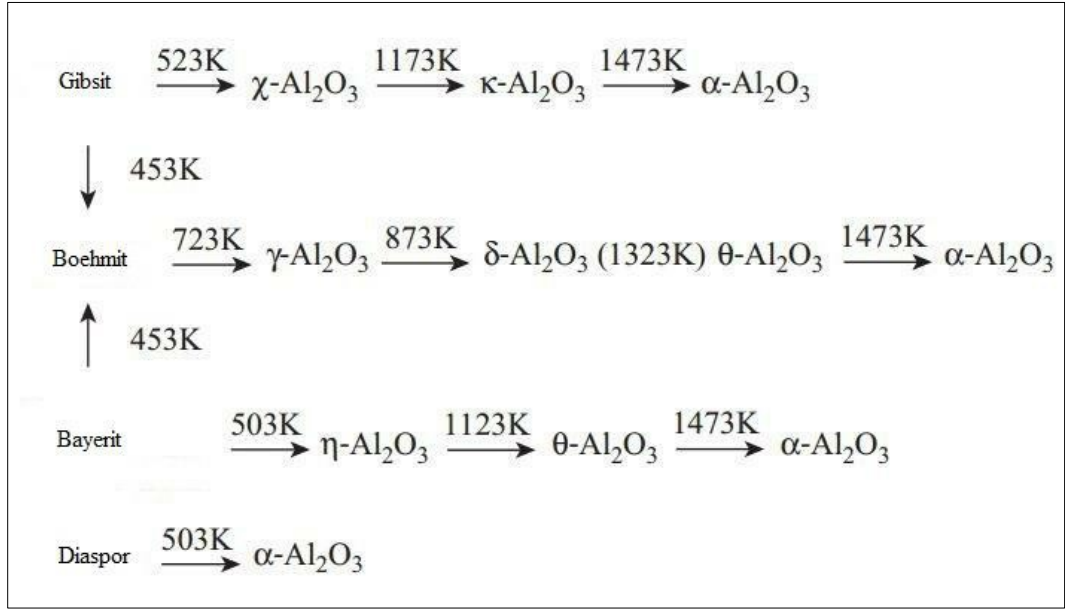
gecikme $2V$ hızıyla değişir ve girişim yapan ışınlar $2V/\lambda$ frekansına sahip sinüsoydal dalga oluşturarak AC dedektöre sinyal gönderir. Bu sinyaller fourier dönüşümü ile bir spektrum verir (Othmer, 2001a).



Şekil 1.21. FTIR girişim ölçer ve optik düzeni (Othmer, 2001a)

1.4. Alümina ve CoMo/Al₂O₃ Katalizörleri

Alümina destek malzemesi heterojen katalizörlerin sentezlenmesinde en çok kullanılan katalizör desteğidir. Bunun sebebi diğerlerine göre biraz daha ucuz olması ve aynı zamanda gözenekli ve yüksek yüzey alanına sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Alüminanın diğer önemli özellikleri ise diğer destek malzemelerine göre daha inert olması ve üzerine eklenen metallerle kolay bileşik yapmaması ve sahip olduğu asitlik özelliğidir. Alümina hazırlayabilmek için genellikle ham maddeler boksit formundadır, daha sonra uygun kimyasal işlemler yapılarak elde edilen alüminyum hidroksit kalsinasyon işlemi sonunda alümina (Al₂O₃) yapısında elde edilir. Alüminyum hidroksit yapısı son ürünün yapısal özelliklerini etkileyen gibsit ve bayerit formunda veya oksohidroksit olarak boehmit veya diaspor formunda bulunabilir. Bu farklı yapılar Şekil 1.22’de gösterilmiştir. Hidroksit veya oksohidroksit yapıları kalsinasyon işlemi sonucunda su giderildikten sonra elde edilen alüminanın yapısal özelliklerine etki eder (Ross, 2012).



Şekil 1.22. Farklı alümina fazlarının hazırlanması (Ross, 2012)

Hidrojenleme prosesinde genellikle alümina desteği üzerine yüklenmiş oksitli formda CoMo, NiMo ve NiW metallerini içeren katalizörler kullanılır. Bu katalizörler daha sonra sülfürlü forma dönüştürülürler. Bu katalizör çeşitleri bütün hidrojenleme tepkime çeşitlerinde kullanılabiliyor olsalar da son ürünün istenilen özelliklerde olması ve tepkimenin yüksek dönüşümde gerçekleşebilmesi için katalizörler özellikle belirli hidrojenleme tepkimelerinde kullanılmaktadır. Genellikle CoMo/Al₂O₃ katalizörü kükürt gideriminde, NiMo/Al₂O₃ katalizörü azot gideriminde NiW/Al₂O₃ katalizörü ise aromatiklerin hidrojenlenmesinde kullanılır.

Kükürt giderimi için endüstriyel uygulamalarda en çok çalışılan katalizör olan CoMo/Al₂O₃ katalizörünün geliştirilmesi ve katalitik özelliklerinin optimize edilmesi bu katalizörü kullanan ve özellikle üreten firmalar tarafından çalışılmaktadır. Katalizör üretimi yapan büyük firmalar şu şekilde sıralanabilir; Acreon, Akzo Nobel, BASF, Catalysts & Chemicals, Chevron Res. & Tech., Criterion, Grace Davison, Haldor Topsoe, Inst. Mexicano Petro., Katalenna, Orient, Procatalyse, United Catalysts (Rase, 2000).

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMALARI

Literatürde sol-jel prosesi ile hazırlanan katalizörlerle ilgili farklı çalışmalar bulunmaktadır. Bazı çalışmalar sadece katalizör destek malzemesi alüminanın sol-jel yöntemi ile sentezlenip karakterizasyonunu içerirken bazı çalışmalar alümina üzerine farklı yöntemlerle aktif metallerin yüklenmesini içerir. Çok az sayıda literatür ise sol-jel prosesi ile tek basamakta aktif metalleri ve desteği içeren katalizörlerin sentezlenmesinden bahsetmektedir. Alümina destek malzemesini ve ayrıca kobalt, molibden aktif metallerini içeren katalizörlerin hazırlanmasına ve karakterizasyonuna dair literatür bilgisi aşağıdaki alt bölümlerde derlenmiştir.

2.1. Sol-jel Yöntemi ile Alümina Hazırlanması

Sadece Al_2O_3 destek malzemesinin hazırlanması ve karakterizasyonu ile ilgili literatürde farklı çalışmalar bulunmaktadır.

Bu çalışmalarda, genel olarak organik (hidrolitik) yöntem veya inorganik (hidrolitik olmayan) yöntem sol-jel katalizör hazırlama yöntemi kullanılarak her iki yönteme ait farklı sol-jel katalizör hazırlama parametreleri çalışılmıştır.

Organik yöntem ile hazırlanan katalizörlerde parametrik çalışma olarak genellikle; farklı alkoksit yapısına sahip organik alüminyum başlangıç öncülleri, kullanılan alkoksit yapısına uygun farklı çözücü çeşitleri, hidroliz sıcaklığı ve hidroliz oranları, olgunlaştırma süresi, farklı kurutma prosesleri ve farklı kalsinasyon sıcaklıkları çalışılmıştır. Organik başlangıç öncülleri kullanılarak belirtilen organik yöntem parametrelerinin son ürünün yapısal özelliklerine etkisinin araştırıldığı ilgili literatür bilgisi aşağıda verilmiştir.

Pierre ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada (1998), kserojel alümina örnekleri alüminyum sek-bütoksit öncül tuzu kullanılarak organik sol-jel yöntemi ile hazırlanmıştır. Farklı hazırlama parametrelerinin alüminanın yapısal özelliklerine etkisi incelenmiştir.

İki farklı şekilde hazırlanan örneklerin ilkinde organik çözücü olarak 2-bütanol diğerinde ise fazla miktarda su kullanılmıştır. Oda sıcaklığında ve 85 °C’de yapılan farklı deneyler ile hidroliz sıcaklığının yapısal özelliklere etkisi incelenmiştir. Oda sıcaklığında hazırlanan katalizörlerin 85 °C’de hazırlanan katalizörlere göre daha amorf yapıda olduğu belirtilmiştir. İlgili çalışmada farklı oranlarda amonyum hidroksit (NH₄OH) ve nitrik asit (HNO₃) jelleştirici ajan olarak kullanılmış ve numuneler 900 °C’de kalsine edilmişlerdir. Elde edilen mezogözenekli alüminaların BET yüzey alanları yaklaşık olarak 106 - 173 m²/g aralığındadır (Pierre ve diğ., 1998).

Khaleel ve Klabunde’nin yapmış oldukları çalışmada (2002), alüminyum öncül tuzları olarak alüminyum izopropoksit ve alüminyum sek-bütoksit öncül tuzları kullanılmıştır. Alüminyum izopropoksit öncülü için uygun çözücü 2-propanol alüminyum sek-bütoksit için uygun çözücü ise bütanol olarak seçilip su ile hidroliz gerçekleştirildikten sonra Pajonk ve arkadaşlarının çalışmalarından farklı olarak numuneler uygun şartlar altında aerogel formunda elde edilmiştir. Mezogözenekli yapıda elde edilen aerogel alüminaların ortalama gözenek çapı 7 - 10 nm ve BET yüzey alanı ise 530 - 685 m²/g aralığındadır. Kserojel formunda hazırlanan alüminalara göre kurutma prosesi değiştirilerek alüminaların aerogel yapısında elde edilmesi BET yüzey alanı verilerinin yükselmesini sağlamıştır (Khaleel ve Klabunde, 2002).

Dumeignil ve arkadaşları (2003), sol-jel yöntemi ile kserojel alümina partikülleri hazırlamışlardır. Alüminyum sek-bütoksit organik öncül tuzunun 2-bütanolde çözünmesiyle elde edilen çözeltilerde hidroliz oranı değiştirilerek hazırlanan alüminanın yapısal özelliklerindeki değişimler gözlemlenmiştir. Hidroliz oranı 3 - 13 arasında değiştirilmiş ve olgunlaştırma basamağı hem 85 °C’de hem de oda sıcaklığında yapılmıştır. 100 °C’de gece boyu kurutulan numuneler 500 °C’de hava ortamında 3 saat boyunca kalsine edilmişlerdir. BET yüzey alanları yaklaşık olarak 400 m²/g olan örneklerde hidroliz oranı 9 olana dek gözenek çapının büyüdüğü daha sonraki oranlarda ise gözenek çapının küçülmeye başladığı bildirilmiştir. Hidroliz oranının alümina katalizörünün gözenekliliğini ve asitliğini önemli ölçüde etkilediği ve hidroliz oranının 8 - 11 aralığında olması ile asitlik özelliği en iyi katalizörlerin sentezlenebildiği sonuç olarak verilmiştir (Dumeignil ve diğ., 2003).

Park ve arkadaşlarının çalışmasında (2005), nano boyutta kserojel alümina partikülleri alüminyum izopropoksit başlangıç tuzunun fazla miktarda su ile 85 °C’de 2 saat boyunca hidroliz edilmesiyle hazırlanmıştır. Katalizör destek malzemesi hazırlama sürecinin farklı basamaklarında yüzey düzenleyici ajanlar kullanılarak son ürünün partikül boyutuna ve şekline etkisi çalışılmıştır. Yüzey düzenleyici ajanların sol-jel prosedüründe ağ yapısının oluşması esnasında sürece katılması ile oluşan ağ yapısı üzerine adsorplanarak yüzey özelliklerini iyileştirdiği bildirilmiştir. Sol-jel prosesinde peptitleştirici ajan olarak hidroklorik asit kullanılmış ve elde edilen jel 24 saat boyunca 85 °C’de olgunlaştırılmıştır. 110 °C’de kurutulan numuneler farklı kalsinasyon sıcaklıklarında (600 °C, 1000 °C, 1200 °C) kalsine edilmiştir. Kalsinasyon sıcaklığı 600 °C olan katalizörlerin düzensiz yüzey şekillerine sahip oldukları belirtilirken daha yüksek sıcaklıklarda elde edilen alüminaların küresel yapıya sahip ortalama partikül boyutları 80 nm olan partiküller oldukları belirtilmiştir (Park ve diğ., 2005).

Akia ve arkadaşları (2009), alüminyum kaynağı olarak alüminyum izopropoksit ve peptitleştirici ajan olarak ise nitrik asit kullanarak çözeltinin pH değeri ve hidroliz oranı gibi önemli sol-jel proses parametreleri üzerinde çalışmışlardır. Hidroliz aşaması 80 °C’de 2 saat boyunca gerçekleştirilip olgunlaştırma aşaması 5 saat süresince oda koşullarında yapılmıştır. Çözücünün uzaklaştırılması 110 °C’de yapılan 15 saatlik kurutma ile gerçekleştirilerek son kalsinasyon işlemi 650 °C’de 5 saat boyunca yapılmıştır. Hidroliz oranı ve pH parametreleri sırasıyla 80 - 100 arasında ve 4,5 - 6,5 arasında değiştirilmiştir. En yüksek yüzey alanına pH değeri 6,5 ve hidroliz oranı 100 olan değerlerde ulaşılmıştır. Yüzey alanı değeri 396,5 m²/g olup aynı numunenin gözenek hacmi ise 1,71 cm³/g olarak bildirilmiştir. Aynı çalışmada, hazırlanan bütün katalizör örneklerinin mezogözenekli yapıya sahip olduğu adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi ile gösterilmiştir. Tannenbaum ve arkadaşlarının yaptığı çalışma ile karşılaştırıldığında bu çalışmada farklı bir alüminyum öncülü alüminyum izopropoksit kullanılmıştır. Katalizör hazırlama parametrelerinin değiştirilmesiyle yapısal özellikleri optimize edilen katalizörlerin BET yüzey alanları yaklaşık olarak aynıdır (Akia ve diğ., 2009).

Bejenaru ve arkadaşlarının çalışmalarında (2009), sol-jel ile hazırlanan alümina partikülleri alüminyum organik öncülü alüminyum sek-bütoksitin 150 ml 2-bütanol ile oluşturduğu çözeltisinin 85 °C’de hidroliziyle elde edilmiştir. Hidroliz sonucu elde edilen jel bir saat boyunca 85 °C’de daha sonra ise oda koşullarında olgunlaştırılmıştır. Kurutma işlemi ve kalsinasyon süreci sırasıyla 100 °C’de ve 550 °C’de gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada yüzey alanı 349 m²/g gözenek boyutu 10,7 nm, gözenek hami ise 0,81 cm³/g olarak bildirilmiştir (Bejenaru ve diğ., 2009).

Rashidi ve diğerlerinin yaptığı çalışmada (2010), alüminyum kaynağı olarak alüminyum izopropoksit, hidroliz katalizörü olarak sülfürik asit veya hidroklorik asit, çözücü olarak ise etanol, 2-propanol veya 2-bütanol kullanılmıştır. Uygun miktarlarda belirlenen alüminyum öncül tuzu ile hazırlanan çözeltiler geri soğutucu altında hidroliz edilmiş ve 1 saat sonunda hidroliz katalizörleri eklenerek 3 saat boyunca daha karıştırmaya devam etmişlerdir. Elde edilen jel 30 gün boyunca olgunlaştırılmış ve gece boyu 100 °C’de kurutulmuştur. Kalsinasyon sıcaklığı 550 °C süresi ise 6 saat olarak seçilmiştir. Bu çalışmada, alümina partikülleri ortalama boyutları 2,5 nm ve uzunluğu 50 nm olan nano çubuk şeklinde hazırlanmıştır. Yüzey alanı 469 m²/g, gözenek hacmi 1,65 cm³/g olarak belirlenmiştir (Rashidi ve diğ., 2010).

Renuka ve diğerlerinin yaptığı çalışmada (2012), mezogözenekli yapıya sahip alümina örnekleri alüminyum izopropoksit organik öncülünün su ile 75 °C’de hidroliz edilmesiyle hazırlanmıştır. Olgunlaştırma süresi 5 gün olarak belirlenip kurutma işlemi gece boyunca 110 °C’de yapılmıştır. Kalsinasyon sıcaklığı 550 °C ve süresi ise 6 saattir. Karakterizasyon sonucunda x-ışını kırınım deseni ile elde edilen sonuçlarda alümina ortalama kristal büyüklüğünün yaklaşık olarak 39 nm olduğu hesaplanmıştır. Yüzey alanı 328,9 m²/g ve gözenek hacmi 0,819 cm³/g olarak verilmiştir (Renuka ve diğ., 2012).

Perez ve arkadaşlarının çalışmasında (2012), mezogözenekli alümina partikülleri asidik ortamda etanol, sek-bütanol ve tert-bütanol kullanılarak 313K, 333K ve 353K gibi farklı sıcaklıklarda hazırlanmışlardır. Hazırlanan jel örnekleri 3 gün boyunca azot akışı altında olgunlaşmaya bırakılmıştır.

Kalsinasyon işlemi sonrası elde edilen alüminaların karakterizasyonları sonucu yüzey alanlarının 156 - 432 m²/g aralığında değiştiği ve gözenek hacminin yaklaşık olarak 0,3 - 0,8 cm³/g olduğu verilmiştir (Perez ve diğ., 2013).

Huang ve diğerlerinin çalışmasında (2014), alüminyum sek-bütoksit öncül tuzu farklı oranlarda (H₂O/Al = 2, 3, 5, 5, 7, 10, 15) su miktarı ile hidroliz edilerek, hidroliz oranının son ürünün yapısal özelliklerine etkisi incelenmiştir. Kalsinasyon sıcaklığı 700 °C olup süresi 2 saattir. Hazırlanan numunelerin yüzey alanları 240 - 320 m²/g aralığında, gözenek hacmi ise 0,43 - 1,63 m³/g aralığında değişmektedir. Alümina partikülleri gözenek genişliklerinin ise 4 - 18 nm aralığında olduğu bildirilmiştir (Huang ve diğ., 2014).

İnorganik yöntem ile hazırlanan alüminalarda ise parametrik çalışma olarak genellikle; farklı inorganik alüminyum başlangıç öncülleri, kalsinasyon sıcaklığı ve katalizör kurutma yöntemleri çalışılmıştır. Alüminyum klorür ve alüminyum nitrat en sık kullanılan inorganik alüminyum öncülleridir. Literatürde çalışılan kalsinasyon sıcaklıkları ise elde edilmek istenilen alümina fazına göre farklılık göstermektedir. Kurutma işleminde ise genellikle normal koşulların ve süperkritik koşulların katalizör yapısına etkisi incelenmiştir. Literatürdeki araştırmalar ağırlıklı olarak başlangıç öncülünün organik olduğu çalışmaları içermektedir, inorganik başlangıç öncülleri ile yapılan çalışmalar ise daha azdır. İnorganik yöntem ile hazırlanan alüminaların literatür bilgisi aşağıda derlenmiştir.

Yao ve arkadaşları (2001), alüminyum nitrat inorganik öncülünden başlayarak pH değerini 9,2 ye getirmek için amonyum hidroksit eklemişlerdir. Yıkama safhalarından sonra nitrik asit ekleyerek elde ettikleri süspansiyonu 10 dakika boyunca ultrasonik banyoda tutmuşlar ve daha sonra 10 saat boyunca karıştırmışlardır. Kurutma işlemi vakum altında olup kalsinasyon sıcaklıkları 350 °C, 450 °C, 550 °C'dir. Asit konsantrasyonu arttıkça gözenek çapının arttığını, 350 °C ve 450 °C'de yapılan kalsinasyon sonucu hem mikrogözeneklerin hem de mezogözeneklerin destek malzemesi üzerinde mevcut olduğunu ancak 550 °C'de yapılan kalsinasyon sonucu ise sadece mezogözenekli yapıların oluştuğunu gözlemlemişlerdir.

350 °C, 450 °C ve 550 °C’de kalsine edilen alüminaların BET yüzey alanları sırasıyla 178 m²/g, 265 m²/g ve 158 m²/g olarak verilmiştir (Yao ve diğ., 2001).

Rogojan ve diğerlerinin çalışmasında (2011), organik ve inorganik öncül tuzları olarak alüminyum izopropoksit ve alüminyum klorür kullanılmıştır. Alüminyum klorür ve alüminyum izopropoksitin etanol ile oluşturduğu çözeltiye amonyum hidroksit ilave edilerek jel elde edilmiş ve elde edilen jeller oda koşullarında sırasıyla 30 saat ve 24 saat boyunca olgunlaşmaya bırakılmıştır. Bütün numuneler için kurutma prosesi 24 saat boyunca 100 °C’de gerçekleştirilmiştir. X ışını kırınım difraktometrisi ile elde edilen sonuçlar, sentezlenen alüminaların ortalama kristal boyutlarının 2 - 12 nm arasında değiştiğini göstermiştir (Rogojan, 2011).

Baumann ve arkadaşları (2005), alümina nano partikülleri hazırlarken hidratlı alüminyum klorür (AlCl₃.6H₂O) ve alüminyum nitrat (Al(NO₃)₃.9H₂O) inorganik öncül tuzlarını kullanmışlardır. Uygun miktarlarda su ve etanol karışımı içerisinde çözülen inorganik başlangıç tuzları ile elde edilen jeller oda sıcaklığında 24 saat boyunca olgunlaştırma aşamasından geçerek aerogel formunda elde edilir. 800 °C’de 2 saat boyunca kalsine edilerek hazırlanan alümina destek malzemeleri düşük yoğunluğa (60 - 130 kg/m³) ve yüksek yüzey alanına (600 - 700 m²/g) sahip olarak sentezlenmiştir (Baumann ve diğ., 2005).

2.2. İki Basamaklı Sol-jel Yöntemi ile CoMo/Al₂O₃ Katalizörünün Hazırlanması

Kobalt-molibden-alümina (CoMo/Al₂O₃) katalizörlerinin sol-jel yöntemi ile hazırlanmasına ilişkin literatür bilgisi genellikle sol-jel ile hazırlanmış alümina destek malzemesi üzerine en çok emdirme yöntemi kullanılarak aktif metallerin yüklenmesi yöntemini içermektedir. Literatürde, CoMo/Al₂O₃ katalizörleri genellikle tiyofenin kükürt giderme reaksiyonunda (HDS) kullanılarak katalizör verimi ve aktivitesi incelenmiştir. Çalışmalar ağırlıklı olarak farklı metal yüzdeleri denenerek katalizör üzerine yüklenen farklı aktif metallerin metalik, oksitli veya kükürtlü formlara dönüştürülmesi üzerinedir. Aynı zamanda kalsinasyon sıcaklığının aktif metallere etkisi de incelenmiştir. Kobalt (Co) ve molibden (Mo) aktif metallerini içeren katalizörlere ait literatür bilgisi aşağıda derlenmiştir.

Kaluza ve diğerlerinin yaptığı çalışmada (2002), sol-jel yöntemi ile hazırlanmış alümina üzerine amonyum heptamolibdat ((NH₄)₆Mo₇O₂₄) öncül tuzu emdirilerek MoO₃ içeriği ağırlıkça %30 lara ulaşan MoO₃/Al₂O₃ katalizörleri hazırlanmıştır. Mezogözenekli alümina destek malzemesi alüminyum sek-bütoksit öncülünün 1-propanol içerisinde çözünmesi ve daha sonra hidroliz katalizörü olarak stearik asit eklenmesiyle sentezlenmiştir. Kalsinasyon aşaması ise iki basamakta olup ilk basamakta azot akışı altında 410 °C’de 2 saat boyunca kalsinasyon ardından ise sıcaklık 420 - 450 °C aralığına getirilerek hava ortamında 10 saat kalsinasyon yapılmıştır. Yüzey alanı 400 - 600 m²/g, gözenek çapı ise 3 - 4,5 nm aralığında olan katalizör destek malzemeleri hazırlandıktan sonra geleneksel katalizör hazırlama yöntemlerinden birisi olan emdirme yöntemi kullanılarak molibden öncül tuzu ((NH₄)₆Mo₇O₂₄) yaklaşık 5 gram suda çözünerek 1 gram alümina üzerine oda koşullarında emdirilmesiyle katalizörler hazırlanmıştır. Kurutma işlemi 50 °C’de yapılmış ve daha sonra kalsinasyon işlemi yapılmamıştır. Hazırlanan MoO₃/Al katalizörlerinin aktivitesi tiyofenin kükürt giderme (HDS) tepkimesinde incelenmiştir ve sonuçlar referans ticari katalizör ile karşılaştırılmıştır. Sol-jel ile hazırlanmış alümina üzerine emdirme yöntemi kullanarak hazırlanan katalizörün ticari katalizöre göre reaksiyonda iki kat daha aktif olduğu ve bu sonucun mezogözenekli alümina üzerine iyi dağılmış aktif metallere kaynaklandığı bildirilmiştir (Kaluza ve diğ., 2002).

Cecilio ve arkadaşları (2004), sol-jel yöntemini kullanarak karışık ikili oksit TiO₂-Al₂O₃ destek malzemesini sentezlemişler ve daha sonra emdirme yöntemi ile molibden öncül tuzunu, amonyum heptamolibdat, emdirmişlerdir. Hazırlanan bu katalizörlerin aktiviteleri tiyofenin HDS tepkimesinde incelenmiş ve destek malzemesine TiO₂ eklenmesinin etkisine bakılmıştır. Farklı yüzdelerde TiO₂ içeren destek malzemesi, alüminyum sek-bütoksit ve titanyum izopropoksitin aynı anda hidroliz edilmesiyle hazırlanarak daha sonra molibden öncülünün emdirilmesi yapılmıştır. Katalizörler 110 °C’de 30 dakika boyunca kurutulmuş ve 500 °C’de 4 saat boyunca kalsine edilmişlerdir. Molibden emdirilmesi yapılan katalizörlerin yüzey alanları yaklaşık 113 - 218 m²/g aralığındadır. Farklı oranlarda destek malzemesine katılan TiO₂ katalizör aktivitesini ticari katalizöre göre arttırmıştır (Cecilio ve diğ., 2004).

Al-Zeghayer ve diğerlerinin çalışmasında (2005), yüzey alanı 200 - 240 m²/g aralığında olan ticari destek malzemesi alümina üzerine amonyum heptamolibdat tetrahidrat ((NH₄)₆Mo₇O₂₄.4H₂O) ve kobalt nitrat hekzahidrat (Co(NO₃)₂.6H₂O) öncül tuzları kullanılarak farklı oranlarda kobalt ve molibden emdirmesi yapılmıştır. MoO₃ içeriği sabit olup ağırlıkça %15,4 olarak seçilmiş ve kobalt oranı farklı miktarlarda değiştirilmiştir. Farklı kurutma sıcaklıklarında kurutulan numunelerin hepsi 600 °C’de 24 saat boyunca kalsine edilmişlerdir. Katalizörlerin aktivitesine dibenzotiyofenin HDS tepkimesinde bakılmıştır ve kobalt - molibden oranı (Co/Mo) yaklaşık 0,2 - 0,4 aralığında tepkimede yüksek dönüşüm elde edilmiştir (Al-Zeghayer ve diğ., 2005).

Dumeignil ve diğerlerinin çalışmasında (2005), tiyofenin ve dibenzotiyofenin HDS tepkimesinde katalitik aktivitesine bakılmak üzere bir seri kobalt-molibden-alümina katalizörleri, sol-jel yöntemi ile farklı hidroliz oranlarında hazırlanmış mezogözenekli alüminalar üzerine emdirme tekniği kullanılarak hazırlanmıştır. Hazırlanan destek malzemelerinin yüzey alanı 358 - 492 m²/g aralığında olup katalizör içerisindeki kobalt ve molibden ağırlıkça metalik yüzdeleri sırasıyla %4,1 ve %10 olarak seçilmiştir. Aktif metallerin destek üzerine yüklenmesiyle katalizörlerin yüzey alanı 271 - 395 m²/g aralığına gerilemiştir. Yapılan çalışmada katalizör destek malzemesinin mezogözenekli yapıda olması difüzyon kısıtlamalarını azalttığından HDS aktivitelerinin referans katalizöre göre yüksek olduğu belirtilmiştir (Dumeignil, 2005). Dumeignil ve arkadaşlarının yaptığı bir diğer çalışmada ise (2006), mezogözenekli alümina destek malzemesi üzerine bor katılarak aynı tepkime üzerinde aktivitesi incelenmiştir. Kobalt ve molibden aktif metalleri içeren katalizörler emdirme yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır. Katalizörler 100 °C’de gece boyu kurutulduktan sonra 500 °C’de 3 saat boyunca kalsine edilmişlerdir. Bor miktarının belli oranlarda katalizör destek malzemesinde bulunmasının destek malzemesinin asitliğini arttırdığını ve böylece HDS tepkimelerinde daha aktif olduğunu belirtmişlerdir (Dumeignil, 2006).

Vakros ve diğerleri (2007), çalışmalarında CoMo/Al₂O₃ katalizörlerini yaş emdirme katalizör hazırlama yöntemini kullanarak hazırlamışlardır. Yaş emdirme yapılırken uygun miktarlardaki molibden öncül tuzu saf su içerisinde çözülerek alümina desteği üzerine ağırlıkça oranı %8,3 olacak şekilde yüklenmiştir.

Oda sıcaklığında 4 saat boyunca karışan çözelti 120 °C’de 2 saat boyunca kurutularak 500 °C’de 5 saat kalsine edilmiştir. Kobalt aktif metali ise katalizör içerisindeki oranı ağırlıkça %2,08 olacak şekilde kalsine edilen katalizör üzerine aynı şekilde yüklenmiştir (Vakros ve diğ., 2007).

Saih ve Segawa yaptıkları çalışmada (2009), Alümina üzerine borik asit emdirmesi yaparak katalizör destek malzemesini hazırlamışlar ve destek üzerine molibden ve kobalt metallerini tekrar emdirme yöntemini kullanarak yüklemişlerdir. Alümina desteği içerisindeki bor oksit (B_2O_3) oranı ağırlıkça %1 - 10 arasında değişirken, molibden oksit (MoO_3) ve kobalt ağırlıkça yüzde oranları sırasıyla 13 ve 2,3 olarak belirlenmiştir. Katalizördeki bor oksit miktarı arttıkça yüzey alanının ve gözenek hacminin düştüğü buna rağmen dibenzotiyofenin HDS tepkimesindeki aktivitesinin arttığı ilgili çalışmada belirtilmiştir (Saih ve Segawa, 2009).

Hoj ve diğerleri (2011), $CoMo/Al_2O_3$ katalizörlerinin farklı hazırlama yöntemleriyle hazırlanmasına örnek olarak çalışmalarında alev sprej piroliz yöntemini kullanmışlardır. Katalizörlerin yüzey alanı 90 - 205 m²/g aralığında olup molibden ağırlıkça yüzdeleri %8 - 32 arasında değiştirilerek HDS tepkimelerindeki etkinlikleri incelenmiş ve molibden yüzdesi %16 olan katalizörün HDS aktivitesinin yaklaşık %75 olduğu verilmiştir (Hoj ve diğ., 2011).

Han ve diğerlerinin çalışmasında (2012), sol-jel yöntemi ile hazırlanmış mezogözenekli ve makrogözenekli yapıya sahip alümina üzerine geleneksel emdirme yöntemi kullanılarak ağırlıkça oranları % 15 MoO_3 ve % 4 CoO olan aktif metaller yüklenmiştir. Kurutma işlemi gece boyu 100 °C’de, kalsinasyon işlemi ise 550 °C’de 2 saat boyunca yapılmıştır. Katalizörlerin aktivitesi dibenzotiyofenin HDS tepkimesinde incelenmiş ve sol-jel yöntemi ile hazırlanan destek malzemesinin hem mezogözeneklere hem de makrogözeneklere sahip olması referans ticari katalizöre göre aktiviteyi arttırmıştır (Han ve diğ., 2012).

2.3. Tek Basamaklı Sol-jel Yöntemi ile CoMo/Al₂O₃ Katalizörünün Hazırlanması

Sol-jel yöntemi ile tek basamakta destek malzemesi üzerine aktif metallerin yüklenmesi ile ilgili literatür bilgisi az sayıdadır. Kullanılan alüminyum öncülleri organik başlangıç öncülleri olup inorganik yöntemle tek basamakta katalizör hazırlama yöntemi yoktur. Tek basamakta aktif metalleri içeren katalizörlerin sol-jel yöntemi ile hazırlanmasına ilişkin literatür bilgisi aşağıda derlenmiştir.

Lebihan ve diğerlerinin çalışmalarında (1994), molibden oksit - alümina (MoO₃/Al₂O₃) katalizörleri iki farklı hazırlama prosedürü ile hazırlanmıştır. İlk yöntemde alüminyum sek-bütoksit organik öncülünün uygun miktarlarda su ile hidroliz edilmesiyle elde edilen alümina üzerine molibden öncülü emdirme yöntemiyle hazırlanmış, ikinci yöntemde ise molibden öncülü bütanol içerisinde çözünerek alüminyum sek-bütoksit öncülü hidroliz edilmeden önce sol-jel prosedürüne dahil edilerek çözelti hidroliz edilmiştir. Sol-jel prosesi ile tek basamakta hazırlanan katalizörlerin yüzey alanları 423 - 555 m²/g aralığındadır. Metalik molibden yüzdeleri %1 - 25 arasında değiştirilerek tiyofenin HDS tepkimesindeki aktiviteleri incelenmiştir. İlgili çalışmada destek malzemesi sentezlenirken aktif metalin sol-jel prosesi ile dahil edilmesinin homojen metal dağılımını sağladığı bildirilmiştir (Lebihan ve diğ., 1994). Başka bir çalışmada Dumeignil ve Grimblot (1999), CoMo/Al₂O₃ katalizörleri sol-jel ile hazırlanmış alümina üzerine ve sol-jel prosedürü içerisine katılarak iki farklı teknikle hazırlanmıştır. Tiyofenin HDS tepkimesinde aktiviteleri incelenen katalizörlerden emdirme ile hazırlanan katalizörlerin, tek basamakta sol-jel tekniği ile hazırlanan katalizörlere göre daha aktif olduğu belirtilmiştir. Buna sebep olarak, hazırlama esnasında oksitli yapıların çökmesinden ve katalizör kafes yapısının bozularak yüzey alanının düşmesinden kaynaklandığı ifade edilmiştir (Dumeignil ve Grimblot, 1999).

Nguyen ve diğerleri (2012), sol-jel prosesi ile kobalt molibden aktif metallerini titanyum oksit üzerine tek basamakta yükleyerek tiyofenin HDS tepkimesinde kullanmışlardır.

Titanyum kaynağı olarak organik titanyum izopropoksit öncülü kullanılarak hazırlanan katalizörlerin yüzey alanı 18 - 126 m²/g ve gözenek hacmi ise 0,06 - 0,22 cm³/g dır. Katalizördeki MoO₃ yüzdesi ağırlıkça %5 - 40 arasında olan ve kobalt - molibden oranı 0,3 olan katalizörler bu yöntem ile sentezlenmiştir. Katalitik aktiviteleri incelendiğinde MoO₃ yüzdesi %20 yi geçtikten sonra katalizörlerin aktivitesinin artmaya başladığı gözlemlenmiştir. Aktif metallerin ağırlıkça yüzde oranları arttığı zaman katalizörün daha aktif olması aktif metallerin titanyum oksit yüzeyine daha yakın olmasından ve dolayısıyla daha kolay ulaşılabilir konumda olmasından kaynaklandığı sonuç olarak verilmiştir (Nguyen ve diğ., 2012).

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. Malzeme

3.1.1. Deneylerde ve analizlerde kullanılan cihazlar

Katalizör hazırlama düzenekleri Şekil 3.1 ve Şekil 3.2’de gösterilmiştir. Şekil 3.1’de gösterilen düzenek, destek malzemesinin inorganik başlangıç öncülünden sentezlenmesi esnasında kullanılan düzendir ve katalizörün hazırlanması oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.2’deki düzenek ise destek malzemesi başlangıç öncülünün organik olduğu ve sentezin 85 °C’de gerçekleştirildiği düzendir. Her iki sistemde de sabit karıştırma hızında çözeltiyi karıştırabilmek ve sıcaklık kontrolü yapabilmek için ısıtıcı manyetik karıştırıcı kullanılmıştır.



Şekil 3.1. İnorganik yöntem ile katalizör hazırlama düzeni



Şekil 3.2. Organik yöntem ile katalizör hazırlama düzeni

İnorganik öncülü ile hazırlanan deney düzeneğinde amonyum hidroksit (NH_4OH) yaklaşık 1 ml/dk akış hızında Şekil 3.1’de gösterilen peristaltik pompa yardımıyla çözelti içerisine eklenmiştir.

Yapılan deneysel çalışmalarda Şekil 3.3’te gösterilen A&D marka hassas terazi kullanılmıştır.



Şekil 3.3. Hassas terazi

Olgunlaştırma sürecinden sonra katalizörlerin kurutma işlemi Şekil 3.4’te gösterilen nüve marka etüvde, kurutma sonrası kalsinasyon işlemi ise Şekil 3.5’deki Protherm marka kül fırını kullanılarak yapılmıştır.



Şekil 3.4. Etüv

Hazırlanan katalizörlerin BET yüzey alanları Micromeritics ASAP 2020 yüzey alanı ve gözeneklilik cihazı (Şekil 3.6) ile hesaplanmıştır. X-ışını kırınım deseni Rigaku Miniflex II (Şekil 3.7) cihazı kullanılarak elde edilmiştir.

Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopi analizi ise Şekil 3.8’de gösterilen Perkin Elmer Spectrum 100 kullanılarak elde edilmiştir.



Şekil 3.5. Kül fırını



Şekil 3.6. BET yüzey alanı ve gözeneklilik cihazı



Şekil 3.7. XRD cihazı



Şekil 3.8. FTIR cihazı

TEM analizleri 200 kV JEOL JEM 2100 LaB6 model mikroskop ile TUBİTAK-MAM’da yaptırılmıştır. X-ışını floresans (XRF) analizleri ise BRUKER s8 tiger model spektrometre kullanılarak Koç Üniversitesinde yaptırılmıştır.

3.1.2. Deneylerde kullanılan kimyasallar

Katalizörlerin hazırlanmasında kullanılan kimyasallar Tablo 3.1’de listelenmiştir.

Tablo 3.1. Kullanılan kimyasallar

Kimyasallar	Formülü	Kalitesi	Kaynak	Molekül ağırlığı (g/mol)
Alüminyum izopropoksit	$C_9H_{21}AlO_3$	sentez	Aldrich	204,24
Alüminyum klorür	$AlCl_3$	sentez	Merck	133,34
Kobalt klorür	$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	analiz	Carlo Erba	237,93
Amonyum heptamolibdat tetrahidrat	$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$	ekstra saf	Merck	1.235,86
Etanol	C_2H_5OH	analiz	Merck	46,07
1-propanol	$CH_3CH_2CH_2OH$	analiz	Merck	60,10
Amonyum hidroksit (25%)	NH_4OH	analiz	Merck	35,01
Nitrik asit (65%)	HNO_3	analiz	Merck	63,01

3.2. Yöntem

Katalizörlerin hazırlanması sol-jel prosesi ile gerçekleştirilerek, katalizör destek malzemesi ve aktif metalleri içeren katalizörler farklı başlangıç öncülleriyle ve farklı koşullarda sentezlenmiştir.

3.2.1. İnorganik yöntem ile alümina hazırlanması

Alüminyum başlangıç öncülü olarak alüminyum klorür (AlCl_3) kullanıldı. Etanol içerisinde (200 ml) 0,02 mol AlCl_3 çözülerek 1 saat boyunca oda sıcaklığında 500 rpm karıştırma hızında çözeltiler hazırlandı. Bir saat sonunda farklı miktarlarda, dolayısıyla farklı hidroliz oranlarında, hacimce %25'lik amonyum hidroksit (NH_4OH) peristaltik pompa yardımıyla yaklaşık 1 ml/dk hızında çözeltiliye beslendi. Amonyum hidroksit beslenmeye başladıktan sonra 6 saat daha karıştırma yapılarak çözeltili oda sıcaklığında olgunlaştırma aşamasına alındı. 48 saat boyunca olgunlaştırma işlemi gerçekleştirildikten sonra çözeltili içerisindeki jelin üzerinde kalan bir miktar etanol alınarak çözeltili daha önceden 100 °C'ye ayarlanmış etüv içerisinde 24 saat boyunca kurutmada kaldı. Son aşama olarak hazırlanan alümina destek malzemeleri 500 °C'de kül fırınında 3 saat boyunca kalsine edilerek numune kaplarına alındılar. Şekil 3.9'da hazırlanan alümina örnekleri görünmektedir.



Şekil 3.9. İnorganik yöntem alümina örnekleri

Hazırlama reçetesi oluşturulan inorganik yöntemde, kullanılan alkolün ve hidroliz sıcaklığının alüminanın yapısal özelliklerine etkisi çalışıldı. Hidroliz aşamasındaki çözeltiler oda sıcaklığında (25 °C) ve 85 °C'de hidroliz edildi.

Alüminyum klorürün farklı alkol çeşitlerinden etanol ve propanol ile tepkimesi de aynı zamanda çalışılarak organik yöntemle sentezlenen aynı hidroliz oranına sahip alüminalar ile karşılaştırıldı.

3.2.2. Organik yöntem ile alümina hazırlanması

İnorganik yöntemle hazırlanan alüminalar ile karşılaştırmak için organik yöntem ile hazırlanan alüminalarda alüminyum öncülü olarak alüminyum izopropoksit (AIP) kullanıldı. Çözücü olarak kullanılan 80 ml 1-propanol içerisine 0,02 mol AIP eklenerek 1 saat boyunca 500 rpm karıştırma hızında manyetik karıştırma yapıldı. Bir saat sonunda çözelti 85 °C'ye getirilerek farklı hidroliz oranlarında bir pipet yardımıyla saf su çözelti içerisine eklendi ve 30 dakika boyunca hidroliz yapıldı. Hidroliz biter bitmez peptitleştirici ajan olarak sabit bir oranda nitrik asit çözeltiye eklendikten sonra ısıtma kapatıldı ve çözelti yavaşça oda sıcaklığına inerek hidroliz başlangıç anından itibaren 6 saat boyunca karıştırıldı. Karıştırma işlemini 48 saat süren oda sıcaklığında olgunlaştırma işlemi takip etti. Kurutma prosesi 100 °C'de 24 saat boyunca, kalsinasyon işlemi ise 3 saat boyunca 500 °C'de yapıldı.

Sol-jel proses parametrelerinin oluşturulması için sentezlenen alümina örnekleri ise geri soğutucu altında hidroliz edildi. Dört boyunlu balonda farklı konsantrasyonlarda (0,1M, 0,3M, 0,5M) hazırlanan 150 ml lik çözeltiler farklı hidroliz oranlarında ($H_2O/AIP = 100, 150, 200$) hidroliz edilerek peptitleştirici ajan olarak kullanılan nitrik asit farklı oranlarda (0,1 – 0,3 – 0,5) çözeltiye eklendi. Uygun miktarlarda alüminyum izopropoksitin 150 ml 1-propanol içerisinde çözünmesiyle hazırlanan çözeltiler bir saat boyunca 500 rpm de manyetik karıştırma yapıldıktan sonra peristaltik pompa yardımıyla hidroliz edildi. Hidroliz işlemi 30 dakika sonunda sonlandırıldıktan sonra hesaplanan miktarlardaki nitrik asit çözeltiye eklenerek hidroliz işlemi sonlandırıldı ve çözelti hidroliz başlangıç anından itibaren 6 saat daha manyetik karıştırmada tutuldu. Olgunlaştırma işlemi 2 gün boyunca oda koşullarında, kurutma işlemi 24 saat 100 °C'de etüvde, kalsinasyon işlemi ise 3 saat boyunca 500 °C'de kül fırınında yapıldı.

3.2.3. CoMo/Al₂O₃ katalizörlerinin tek basamaklı yöntemle hazırlanması

Alüminyum kaynağı olarak inorganik başlangıç öncülü alüminyum klorür (AlCl₃), molibden kaynağı olarak amonyum heptamolibdat tetrahidrat ((NH₄)₆Mo₇O₂₄.4H₂O), kobalt kaynağı olarak ise kobalt klorür heksahidrat (CoCl₂.6H₂O) öncül tuzları kullanılmıştır. Destek malzemesi alümina üzerindeki ağırlıkça aktif metal yüzdeleri molibden ve kobalt için sabit ve sırasıyla %15 ve %5 olarak belirlenmiştir. 2,66 gram AlCl₃, 0,349 gram ((NH₄)₆Mo₇O₂₄.4H₂O), 0,424 gram CoCl₂.6H₂O sırasıyla hassas terazide tartıldı ve aynı beher içerisine konulduktan sonra 200 ml etanol ile çözelti hazırlandı. Çözelti 1 saat boyunca 500 rpm karıştırma hızında karıştırıldıktan sonra farklı miktarlarda (10 ml, 15 ml, 20 ml, 25 ml, 30 ml) amonyum hidroksit eklenerek 6 saat daha karıştırma yapıldı. İnorganik yöntem ile hazırlanan alumina ile aynı işlemlere tabi tutularak 48 saat olgunlaştırma işleminden sonra 24 saat 100 °C’de kurutma yapıldı. Kalsinasyon işlemi kül fırınında 500 °C’de 3 saat boyunca yapıldı.

3.3. Katalizör Özelliklerinin Belirlenmesi

3.3.1. Toplam yüzey alanı ölçümü

Hazırlanan katalizörlerin BET yüzey alanlarını belirlemek için Micromeritics ASAP 2020 model yüzey alanı ve gözeneklilik analiz cihazı kullanılmıştır. BET yüzey alanı için 5 noktada, adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi için ise toplam 20 noktada veri alınarak analizler gerçekleştirildi. Yüzey alanı ölçümleri yapılmadan önce numuneler kademeli olarak vakum altında ısıtılarak degaz işlemi uygulandı. İlk önce 120 °C’ye ısıtılan numuneler belli bir süre sonra 200 °C’ye ısıtıldı. Daha sonra analiz kısmına alınan numuneler -196 °C sıvı azot içerisinde analiz edildi.

3.3.2. X-ışını kırınım analizi (XRD)

X-ışını kırınım desenleri Rigaku miniflexII XRD cihazı kullanılarak elde edildi. Katalizörler numune tutucusuna üzeri pürüzsüz ve taşmayacak şekilde iyice yerleştirildi. Cihaz numune yerleştirme kısmına yerleştirilen numune tutucusu 10° - 80° açıları arasında tarama hızı 2 °/sn olacak şekilde tarandı.

3.3.3. Fourier dönüştümlü kızılötesi spektroskopi analizi

Kızılötesi spektrumları, Perkin Elmer Spectrum 100 kullanılarak elde edilmiştir. Bunun için zayıflatılmış toplam yansıma (ATR) aparatı kullanılarak $4000 - 650 \text{ cm}^{-1}$ spektral aralıkta 4 cm^{-1} çözünürlükte, geçirgenlik modunda çalışılmıştır. Yöntem için, elmas kristal üzerine katalizör numunesi yerleştirilmiş ve ATR üzerinde katalizör sıkıştırılarak pellet haline getirilmiştir. Elde edilen spektrum, taranan spektral aralıkta yapılan dört tekrarın ortalamasıdır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada yüksek yüzey alanına sahip mezogözenekli nano-alümina destek malzemelerinin ve CoMo/Al₂O₃ katalizörlerinin hazırlanması amacıyla sol-jel yöntemi kullanılmıştır. Bu amaçla literatürde karşılaşılmayan inorganik (hidrolitik olmayan) sol-jel yöntemi ile ağ. %5 Co - %15 Mo içeren alümina destekli katalizörlerin ve alümina destek malzemesinin hazırlanması için reçete geliştirilmiştir.

Ayrıca, karşılaştırma amacıyla literatürde en çok karşılaşılan organik (hidrolitik) sol-jel yöntemi de modifiye edilerek alümina destek malzemesi hazırlama koşulları incelenmiştir. Bu çalışmada hazırlanan tüm Al₂O₃ destek malzemeleri ve CoMo/Al₂O₃ katalizörlerinin hazırlama koşulları ve incelenen parametreler Tablo 4.1 ve Tablo 4.2’de verilmiştir. Hazırlanan tüm destek ve katalizörlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri hazırlama koşulları göz önüne alınarak tartışılmıştır.

Tablo 4.1. İnorganik yöntem ile hazırlanan alüminalar ve CoMo/Al₂O₃ katalizörleri

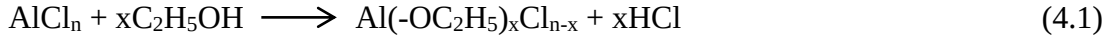
Katalizör ismi	NH ₄ OH miktarı (ml)	Hidroliz oranı (R)	Hidroliz sıcaklığı (°C)	Kullanılan alkol	Aktif metal yüzdeleri
Al-10	5	10	25	Etanol	-
Al-21	10	21	25	Etanol	-
Al-31	15	31	25	Etanol	-
Al-41	20	41	25	Etanol	-
Al-52	25	52	25	Etanol	-
Al-62	30	62	25	Etanol	-
Al-21P	10	21	25	1-propanol	-
Al-21P85	10	21	85	1-propanol	-
CMAI-21	10	21	25	Etanol	ağ. %5 Co ağ. %15 Mo
CMAI-31	15	31	25	Etanol	ağ. %5 Co ağ. %15 Mo
CMAI-41	20	41	25	Etanol	ağ. %5 Co ağ. %15 Mo
CMAI-52	25	52	25	Etanol	ağ. %5 Co ağ. %15 Mo
CMAI-62	30	62	25	Etanol	ağ. %5 Co ağ. %15 Mo

Tablo 4.2. Organik yöntem ile hazırlanan alüminalar ve deneysel parametreler

Katalizör ismi	Başlangıç konsantrasyonu (M)	Hidroliz oranı (R)	Hidroliz sıcaklığı (°C)	HNO₃/AIP mol oranı	Kullanılan alkol
Al-R9	0,25	9	85	0,1	1-propanol
Al-R11	0,25	11	85	0,1	1-propanol
Al-R13	0,25	13	85	0,1	1-propanol
Al-R15	0,25	15	85	0,1	1-propanol
Al-R21	0,25	21	85	0,1	1-propanol
Al-R31	0,25	31	85	0,1	1-propanol
Al_0.1M	0,1	100	85	0,1	1-propanol
Al_0,3M	0,3	100	85	0,1	1-propanol
Al_0,5M	0,5	100	85	0,1	1-propanol
Al_R150	0,1	150	85	0,1	1-propanol
Al_R200	0,1	200	85	0,1	1-propanol
Al_0,3N	0,1	150	85	0,3	1-propanol
Al_0,5N	0,1	150	85	0,5	1-propanol

4.1. İnorganik Yöntem ile Hazırlanan Al₂O₃ Destek Malzemeleri

İnorganik yöntemle sentezlenen alümina destek malzemesi için başlangıç öncülü olarak alüminyum klorür kullanılmıştır. Alüminyum klorür ile etanol arasındaki tepkime Eşitlik (4.1)'de gösterilmiştir.



Tepkime sonucu açığa çıkan ürünler kloro-alkoksit bileşiği ve hidroklorik asittir. Klorlü yapıdan tamamen kurtulmak için 0,02 mol AlCl₃ stokiyometrik olarak fazla etanol içerisinde (200 ml) çözünmüştür. Tepkime sonucu açığa çıkan alkoksit yapısı, Tablo 4.3'te gösterilen farklı miktarlarda (5 ml, 10 ml, 15 ml, 20 ml, 25 ml, 30 ml) amonyum hidroksit (NH₄OH) ile farklı oranlarda hidroliz edilmiştir. Bütün katalizörlerin hesaplanmasında hidroliz oranı, kullanılan suyun mol miktarının kullanılan alkoksit mol miktarına oranı olarak tanımlanmıştır.

Tablo 4.3. NH₄OH miktarları ve hidroliz oranları

Katalizör ismi	NH ₄ OH miktarı (ml)	Hidroliz oranı (R)
Al-10	5	10
Al-21	10	21
Al-31	15	31
Al-41	20	41
Al-52	25	52
Al-62	30	62

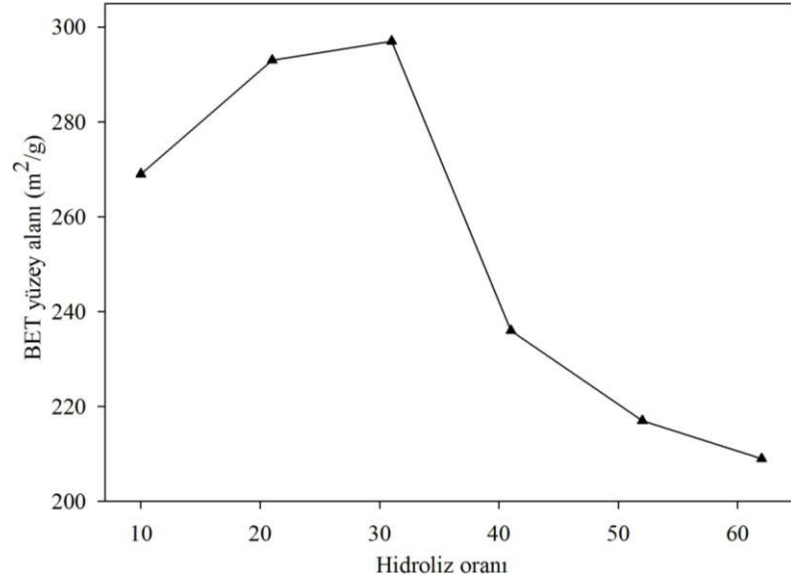
4.1.1. Hidroliz oranının BET yüzey alanı ve gözenekliliğe etkisi

Hazırlanan alüminaların BET yüzey alanı ve gözeneklilik sonuçları Tablo 4.4'te gösterilmiştir. Sol-jel inorganik yöntemle hazırlanan bütün alüminalar SASOL firmasından temin edilen ve referans olarak kullanılan ticari alümina (refAl) ile karşılaştırılmıştır.

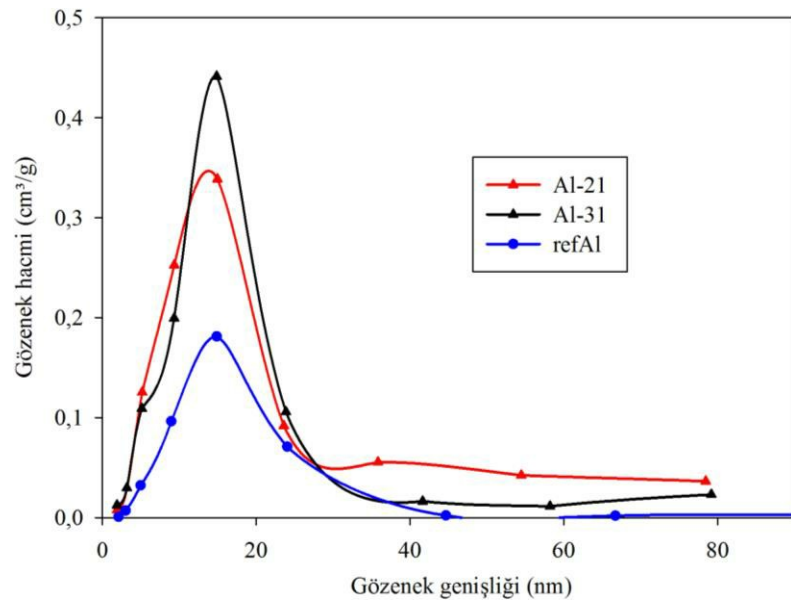
Tablo 4.4. İnorganik yöntem BET yüzey alanı ve gözeneklilik sonuçları

	Referans Alümina (refAl)	Al-10	Al-21	Al-31	Al-41	Al-52	Al-62
BET yüzey alanı (m ² /g)	108	269	293	297	236	217	209
BJH desorpsiyon gözenek hacmi (cm ³ /g)	0,39	0,78	0,78	0,94	0,39	0,38	0,34
BJH desorpsiyon ortalama gözenek genişliği (nm)	9,6	8,6	7,7	8,7	4,6	4,6	4,3

Hazırlanan alümina destek malzemelerinin yüzey alanları hidroliz oranı, R, 31 olana dek artmış daha sonra ise azalmıştır. Hidroliz oranı ile BET yüzey alanı arasındaki değişimi gösteren grafik Şekil 4.1'de verilmiştir. Şekil 4.1'den de anlaşılabacağı üzere belli bir hidroliz oranında BET yüzey alanı bir maksimumdan geçmektedir. Hidroliz oranı 21 olan alümina (Al-21) ve hidroliz oranı 31 olan alüminaların (Al-31) yüzey alanlarının 290 - 300 m²/g aralığında olduğu görülmüştür. En yüksek yüzey alanına bu iki hidroliz oranında ulaşıldığından dolayı bu desteklerin yapısal özellikleri ile referans alümina (refAl) desteğinin yapısal özellikleri karşılaştırılmıştır. Mezogözeneklilik destek malzemelerinin gözenek genişliklerinin 2 - 50 nm arasında olmasıdır (Sobhani ve diğ., 2013). İnorganik yöntemle hazırlanan alüminaların desorpsiyon ortalama gözenek genişlikleri ise yaklaşık 4 - 9 nm aralığındadır. Al-21, Al-31 ve refAl alüminalarının gözenek hacmi dağılımları Şekil 4.2'de gösterildiği gibidir.



Şekil 4.1. BET yüzey alanı grafiği

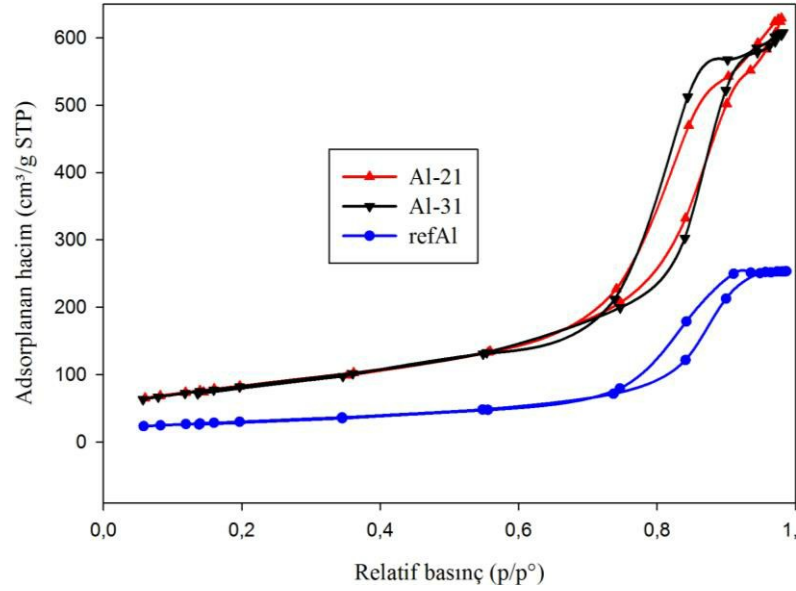


Şekil 4.2. Gözenek hacmi dağılım grafiği

Gözenek hacmi dağılımı grafiğinde görüldüğü üzere sentezlenen alüminalar, refAl ile kıyaslandığında daha yüksek gözenek hacmine sahiptir. Alüminaların daha yüksek gözenek hacmine sahip olması aynı zamanda adsorpsiyon kapasitesini de arttırmaktadır. Şekil 4.3'te gösterilen adsorpsiyon-desorpsiyon izotermlerine bakıldığında bu açıkça görünmektedir.

Daha yüksek gözenek hacmine sahip olan Al-21 ve Al-31 katalizörlerinin aynı relatif basınçta adsorpladığı gaz miktarı, refAl'den daha yüksektir.

Elde edilen adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi aynı zamanda IV. tür izoterm çeşidine uyarak katalizörlerin mezogözenekli yapıya sahip olduğunu da göstermektedir.



Şekil 4.3. Alüminaların adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

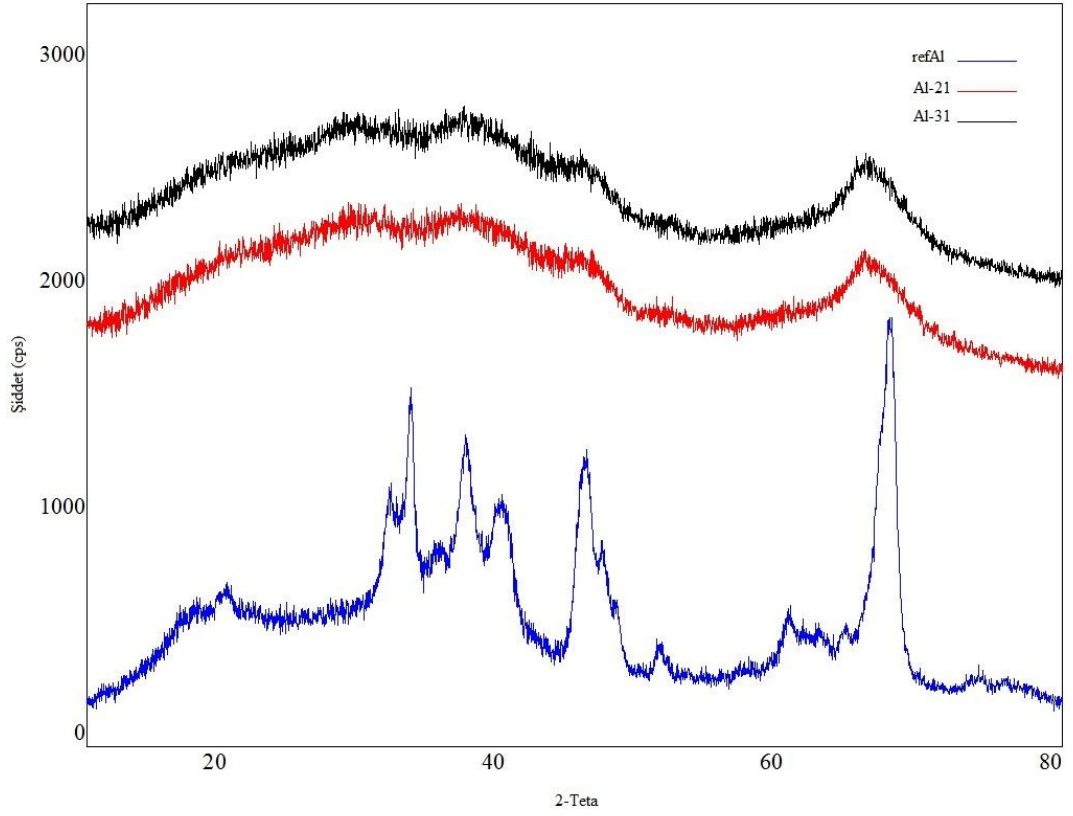
4.1.2. Hidroliz oranının kristal yapı üzerine etkisi

Hazırlanan alüminaların x-ışını kırınım desenleri Şekil 4.4'te gösterilmiştir. Referans alümina ile kıyaslandığında Al-21 ve Al-31 alüminalarının kristal yapıdan daha çok amorf yapı gösterdiği gözlemlenmiştir. Alümina yapısına özgü pikler 37°, 47° ve 67° deki karakteristik piklerdir (JCPDS 29-0063). Şekil 4.4'te gösterilen bu piklerin şiddeti referans alüminaya göre oldukça düşüktür. Hazırlanan alüminaların Scherrer denklemi ile hesaplanan kristal boyutları ise Tablo 4.5'te gösterilmiştir. Elde edilen kristal boyutu değerleri ve alüminaların gözeneklerinin dağılım yoğunluğu, Al-21 ve Al-31 katalizörlerine ait olan sırasıyla Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'da gösterilen TEM görüntüleri ile yorumlanmıştır.

Al-21 ve Al-31 alüminalarına ait 100 nm de çekilmiş TEM görüntülerinde, katalizör partikülleri arasında topaklanmalar olduğu gözlemlenmiştir.

Topaklanmaların oluşturduğu yükselti farkı etrafındaki partiküllerin net görünebilmesini engellemektedir. Bu yüzden, oluşan topaklanmalar haricinde kalan bölgeye yoğunlaşarak çekilen aynı örneğe ait diğer bir TEM görüntüsünde ise açıkça

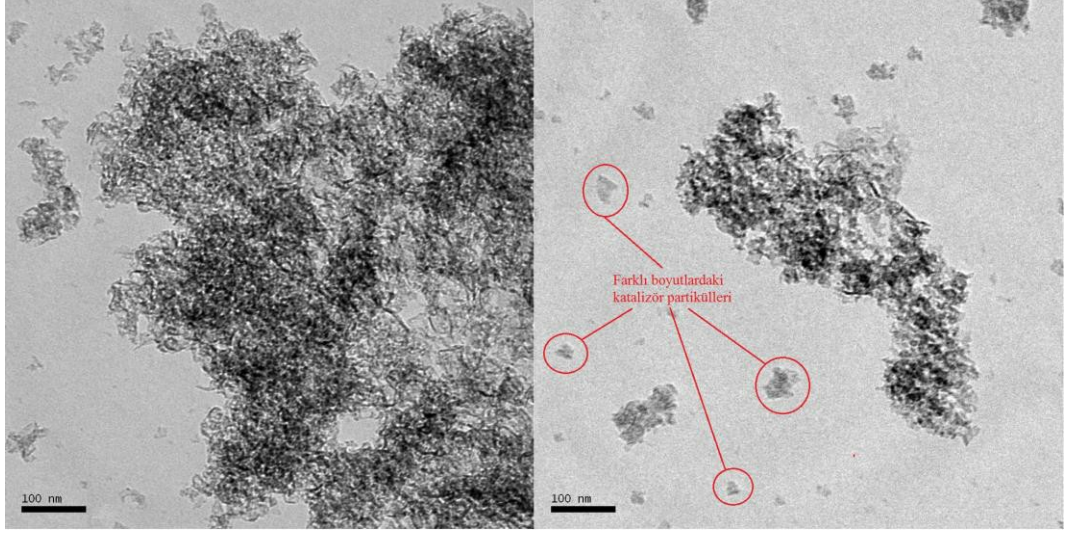
görünen alümina partiküllerinin farklı nano boyutlarda mevcut olduğu gözlemlenmiştir. Scherrer denklemi kullanılarak hesaplanan alümina partiküllerine ait kristal boyutları Tablo 4.5’te gösterilmiştir.



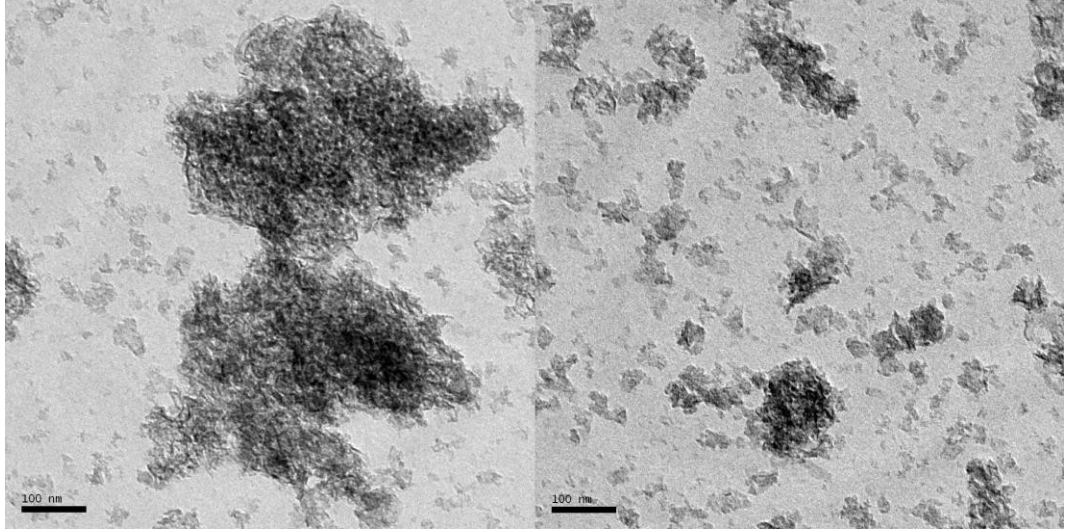
Şekil 4.4. refAl, Al-21 ve Al-31 alüminaları x-ışını kırınım desenleri

Tablo 4.5. Alümina kristal büyüklükleri

Katalizör ismi	Kristal büyüklüğü (nm)
refAl	6,51
Al-21	1,08
Al-31	1,62



Şekil 4.5. Al-21 TEM görüntüleri



Şekil 4.6. Al-31 TEM görüntüleri

TEM görüntüleri ve hesaplanan kristal büyüklükleri x-ışını kırınım deseninden elde edilen alüminaların amorf olduğu sonucu ile uyumaktadır. Referans katalizörün x-ışını kırınım deseninde daha yüksek şiddetli pikler vermesi sahip olduğu yüksek kristal boyutundan kaynaklanmaktadır. Sentezlenen diğer alüminalarla kıyaslandığında refAl alüminanın kristal büyüklüğü diğer alüminaların kristal büyüklüklerinden yaklaşık 5 kat daha büyüktür.

4.2. Organik Yöntem ile Hazırlanan Al₂O₃ Destek Malzemeleri

Organik yöntem ile hazırlanan alüminaların temeli başlangıç öncülünün alkoksit yapısında olması ve bu yapının kolayca hidrolize uğramasına dayanır. Genel alkoksit yapısına sahip metal öncüllerinin su ile hidroliz reaksiyonu Eşitlik (4.2)'de gösterildiği gibidir.



Genellikle, kullanılan alkoksit yapısında hangi radikal grup varsa çözelti ilgili alkol ile hazırlanır. Bu yüzden alüminyum izopropoksit öncülü 1-propanolde çözülerek çözeltiler hazırlanmıştır.

Hidroliz oranı (R), kullanılan suyun mol miktarının alkoksit mol miktarına oranı olarak seçilmiştir. Alüminyum izopropoksit ile hazırlanan çözeltiler inorganik yöntem ile hazırlanan alüminaların özellikleri ile karşılaştırabilmek için, AIP kullanılarak hazırlanan 0,25 M çözeltilere 0,1 oranında (HNO₃/AIP) HNO₃ eklenerek 85 °C'de farklı hidroliz oranlarında (9, 11, 13, 15, 21, 31) hidroliz edilmiştir. Tablo 4.6'da hazırlanan alüminalar ve hidroliz oranları belirtilmiştir.

Tablo 4.6. Organik yöntem ile hazırlanan alüminalar

Katalizör ismi	Hidroliz oranı (R)
Al-R9	9
Al-R11	11
Al-R13	13
Al-R15	15
Al-R21	21
Al-R31	31

Ayrıca, sol-jel prosesi kullanılarak organik yöntem ile alümina hazırlanmasında önemli parametrelerden olan metal öncülünün başlangıç konsantrasyonu, hidroliz oranı ve katalizör olarak kullanılan nitrik asitin (HNO_3) kullanılan alkoksit oranı parametrik çalışma olarak incelenmiştir. Hazırlanan alümina isimleri ve çalışılan parametreler Tablo 4.7’de özetlenmiştir.

Tablo 4.7. Parametrik çalışma yapılan alümina isimleri ve parametre değerleri

Alümina ismi	Başlangıç konsantrasyonu	Hidroliz oranı	HNO_3/AIP oranı
Al_0,1M	0,1	100	0,1
Al_0,3M	0,3	100	0,1
Al_0,5M	0,5	100	0,1
Al_R150	0,1	150	0,1
Al_R200	0,1	200	0,1
Al_0,3N	0,1	150	0,3
Al_0,5N	0,1	150	0,5

Organik yöntem ve inorganik yöntem ile hazırlanan ve hidroliz oranı sadece 21 olan katalizörlerden Al-21 ve Al-R21 katalizörleri üzerinde hidroliz sıcaklığı ve kullanılan alkolün yapısal özelliklere etkisi çalışılmıştır ve hazırlanan alüminalar Tablo 4.8’de gösterilmiştir.

Tablo 4.8. Kullanılan alkol ve hidroliz sıcaklığının etkisinin incelendiği alüminalar

Alümina ismi	Alüminyum öncülü	Kullanılan alkol	Hidroliz sıcaklığı (°C)
Al-21	AlCl ₃	Etanol	25
Al-21P	AlCl ₃	1-propanol	25
Al-21P85	AlCl ₃	1-propanol	85
Al-R21	AIP	1-propanol	85

4.2.2. Hidroliz oranının BET yüzey alanı ve gözenekliliğe etkisi

Hazırlanan alüminaların BET yüzey alanı ve gözeneklilik sonuçları referans ticari alümina, refAl, ile karşılaştırılmıştır. Aynı zamanda hidroliz oranlarının aynı olması açısından inorganik yöntemle hazırlanan Al-21 ve Al-31 destekleri de organik yöntemle hazırlanan Al-R21 ve Al-R31 destekleri ile karşılaştırılmıştır.

Organik yöntem ile hazırlanan alüminaların yapısal özellikleri Tablo 4.9’da verilmiştir.

Tablo 4.9. Organik yöntem BET yüzey alanı ve gözeneklilik sonuçları

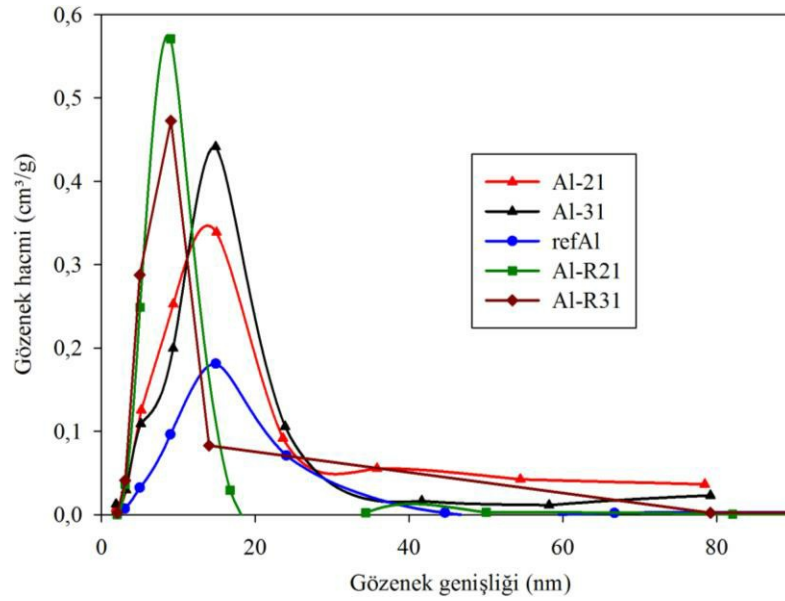
	refAl	Al-R9	Al-R11	Al-R13	Al-R15	Al-R21	Al-R31
BET yüzey alanı (m ² /g)	108	372	378	376	369	362	369
BJH desorpsiyon gözenek hacmi (cm ³ /g)	0,39	0,84	0,95	0,87	0,92	0,90	0,89
BJH desorpsiyon ortalama gözenek genişliği (nm)	9,6	4,9	4,9	4,9	5,3	4,8	4,9

Organik yöntemle hazırlanan alüminaların yüzey alanları yaklaşık 360 - 380 m²/g aralığında değişmektedir ve ortalama gözenek genişliği ise 4,9 - 5,3 nm aralığındadır. Hazırlanan alüminaların, inorganik yöntem ile hazırlanan alüminalarla ve referans ticari destekle karşılaştırılması ise Tablo 4.10'da yapılmıştır.

Tablo 4.10. Organik yöntem ve inorganik yöntemin karşılaştırılması

	refAl	Al-R21	Al-21	Al-R31	Al-31
BET yüzey alanı (m ² /g)	108	362	293	369	297
BJH desorpsiyon gözenek hacmi (cm ³ /g)	0,39	0,90	0,78	0,89	0,94
BJH desorpsiyon ortalama gözenek genişliği (nm)	9,6	4,8	7,7	4,9	8,7

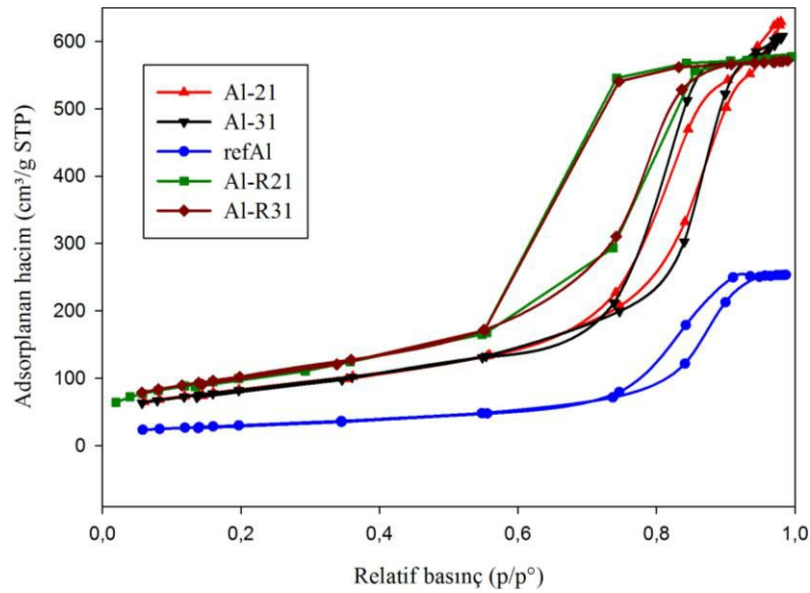
Hazırlanan destek malzemelerinin karşılaştırmalı olarak gözenek hacmi dağılımı ve adsorpsiyon-desorpsiyon grafikleri ise sırasıyla Şekil 4.7 ve Şekil 4.8'de gösterilmiştir.



Şekil 4.7. Gözenek hacmi dağılımı

Gözenek hacmi dağılımı grafiği açıkça göstermektedir ki organik yöntemle hazırlanan desteklerin gözenek genişliği inorganik yöntemle hazırlanan desteklerin gözenek genişliği gibi mezogözenek aralığındadır, ancak mikrogözenekliliğe daha yakındır.

Bu sonuç Tablo 4.10'da gösterilen BJH desorpsiyon ortalama gözenek genişliklerinin, organik yöntemle hazırlandığında yaklaşık 4 nm, inorganik yöntemle hazırlandığında ise yaklaşık iki katı, 8 nm, olduğu sonucunu doğrulamaktadır. İnorganik yöntemle hazırlanan alüminaların BET yüzey alanları organik yöntemle hazırlanan alüminalardan düşük olsa da daha yüksek gözenek genişliğine sahiptir. Gözenek hacmi dağılımları ise organik yöntemle hazırlanan desteklere göre ağırlıklı olarak daha geniş gözeneklerin bulunduğu aralıktadır.



Şekil 4.8. Adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

İki farklı yöntemle hazırlanan alüminaların adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ise farklı histerezis döngülerine sahiptir. Sentezlenen bütün destek malzemeleri IV. tür izoterm çeşidine uyarak destekteki mezogözenekli yapıyı ifade etmektedir. İnorganik yöntemle hazırlanan Al-21 ve Al-31 alüminalarının izotermi, homojen gözenek hacmi dağılımını ve düzgün partikül boyutu dağılımını ifade eden H1 histerezis döngüsünü göstermişlerdir (Rashidi ve diğ., 2012). Al-R21 ve Al-R31 alüminalarının izotermi ise birbiriyle aynı olup H3 histerezis döngü çeşidine uymaktadır. Bu

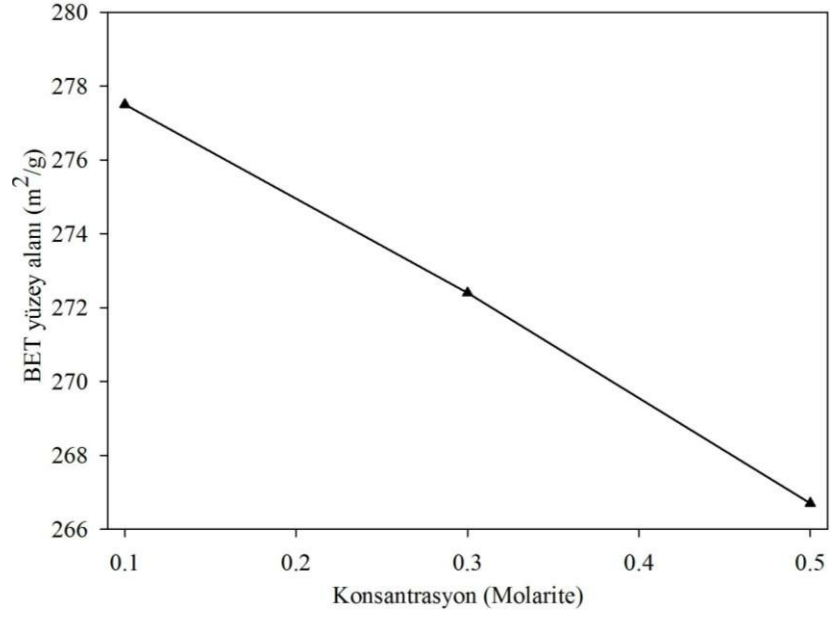
döngü çeşidi ise destek malzemesindeki ink-bottle gözenek tiplerinin varlığını gösterir (Tokudome ve diğ., 2007).

Sol-jel proses parametrelerinin çalışıldığı alümina örneklerine (Tablo 4.5) ait BET yüzey alanı ve gözeneklilik sonuçları ise Tablo 4.11’de gösterildiği gibidir.

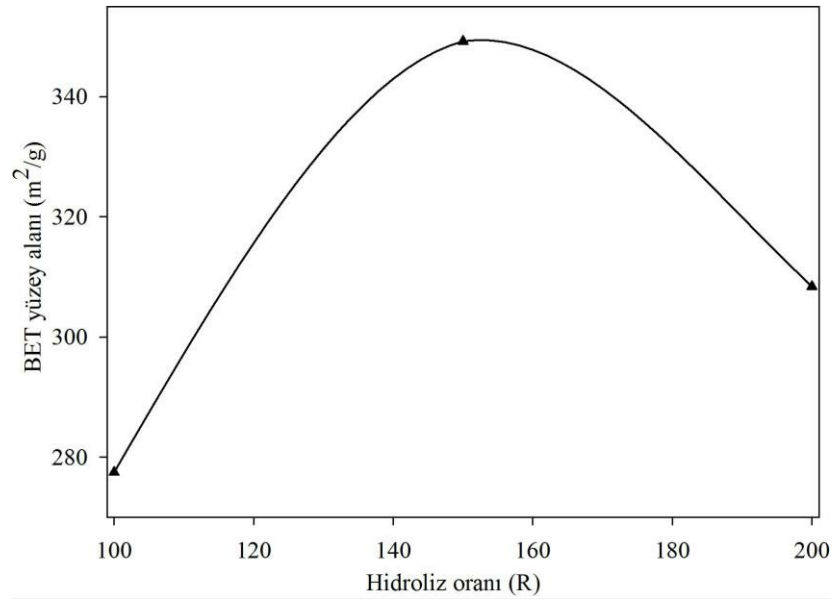
Tablo 4.11. Parametrik çalışma yapılarak hazırlanan alüminanın yapısal özellikleri

Katalizör ismi	BET yüzey alanı (m ² /g)	BJH desorpsiyon gözenek hacmi (cm ³ /g)	BJH desorpsiyon ortalama gözenek genişliği (nm)
Al_0,1M	277,5	0,29	2,9
Al_0,3M	272,4	0,26	2,8
Al_0,5M	266,7	0,27	2,8
Al_R150	349,2	0,80	5,2
Al_R200	308,4	0,51	4,3
Al_0,3N	369,5	0,76	4,9
Al_0,5N	343,5	0,82	6,6

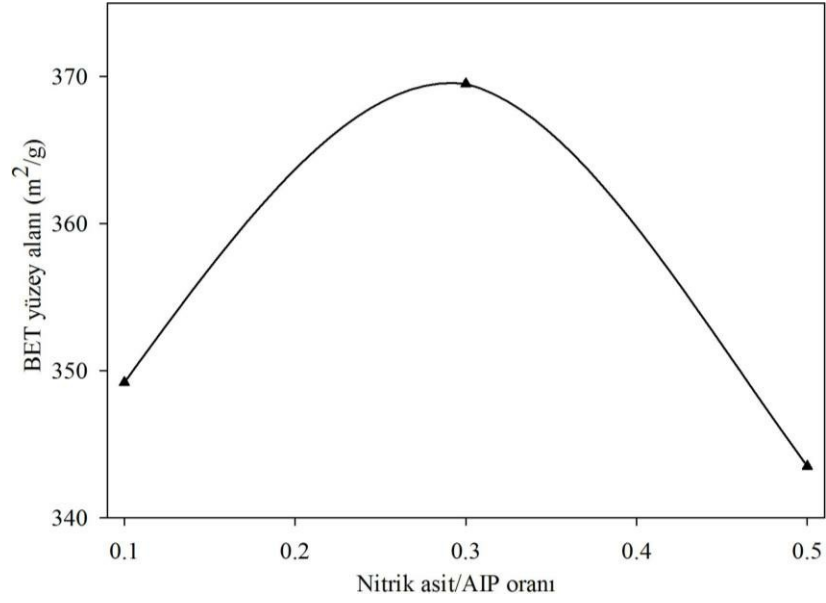
Çalışılan sol-jel proses parametrelerinden konsantrasyonun, hidroliz oranının ve nitrik asit/AIP oranının BET yüzey alanı ile ilişkisi sırasıyla Şekil 4.9, Şekil 4.10, ve Şekil 4.11’de gösterilmiştir.



Şekil 4.9. Konsantrasyonun BET yüzey alanına etkisi



Şekil 4.10. Hidroliz oranının BET yüzey alanına etkisi



Şekil 4.11. HNO₃/AIP oranının BET yüzey alanına etkisi

Şekil 4.9, Şekil 4.10 ve Şekil 4.11’de görüldüğü gibi optimum sol-jel proses parametreleri olarak konsantrasyon 0,1 molar, hidroliz oranı 150 ve nitrik asit/AIP oranı ise 0,3 olarak saptanmıştır. Bu hazırlama koşullarında hazırlanan alümina Al_0,3N isimli destek malzemesidir.

Organik yöntem ve inorganik yöntem ile aynı hidroliz oranında (R = 21) ancak farklı hidroliz sıcaklığı ve alkolün kullanıldığı durumlardaki sonuçlar ise Tablo 4.12’de verilmiştir.

Tablo 4.12. Kullanılan alkol ve hidroliz sıcaklığının yapısal özelliklere etkisi

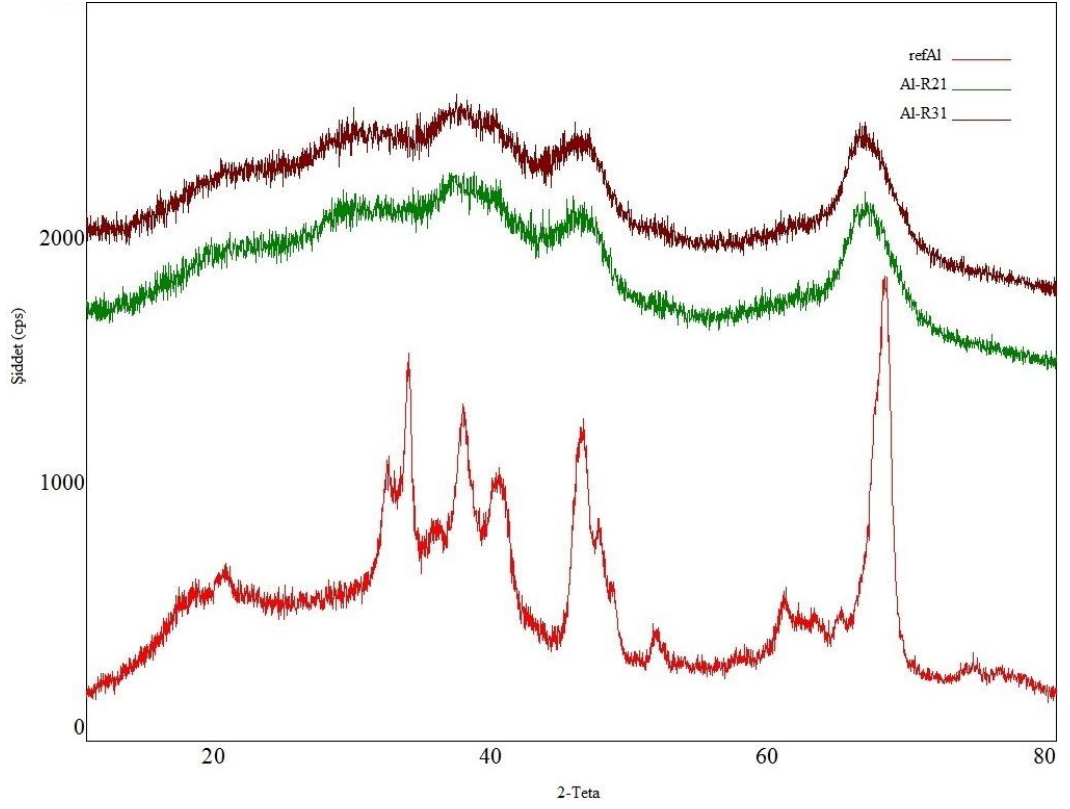
Katalizör ismi	BET yüzey alanı (m²/g)	BJH desorpsiyon gözenek hacmi (cm³/g)	BJH desorpsiyon ortalama gözenek genişliği (nm)
Al-21	299,3	0,97	9,1
Al-21P	276,8	1,18	12,5
Al-21P85	269,1	0,95	10,3
Al-R21	362,3	0,90	4,8

Eşitlik (4.1)'de gösterilen alüminyum klorürün alkoller ile tepkimesinde alkol olarak etanol kullanılması diğer alkol çeşitlerine göre yan tepkime oluşumlarını azaltarak tepkime verimini arttırmaktadır (Sobhani ve diğ., 2013).

Tablo 4.12'den anlaşılacağı gibi çözücü alkol olarak etanol yerine (Al-21) 1-propanol kullanılması BET yüzey alanında azalmaya sebep olmuştur. Al-21P desteğinde elde edilen büyük gözenek hacmi ve gözenek genişliği ise kullanılan alkolün etanole göre daha büyük radikal gruba sahip olmasından kaynaklanıyor olabilir.

4.2.3. Hidroliz oranının kristal yapı üzerine etkisi

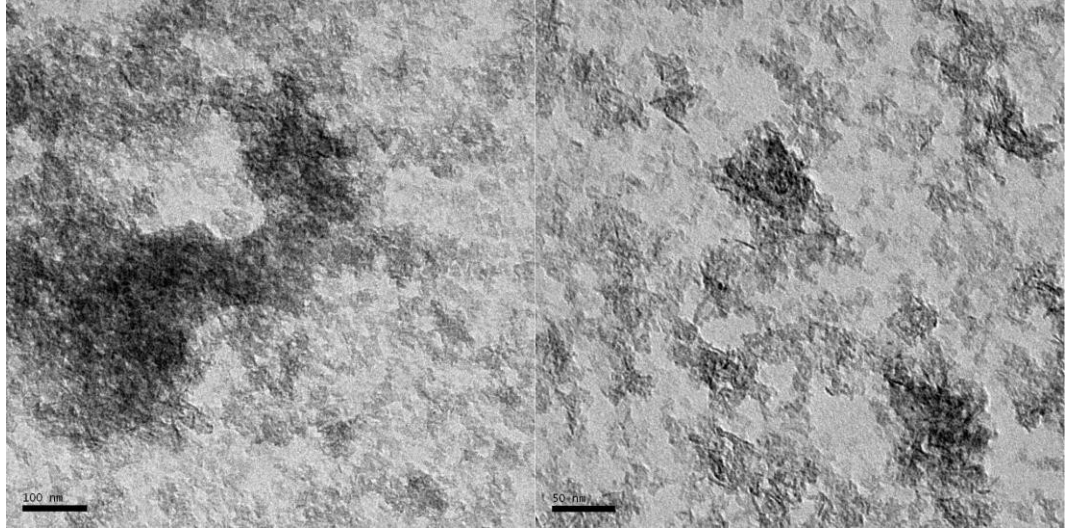
Organik yöntem ile hazırlanan alüminaların x-ışını kırınım desenleri Şekil 4.12'de verilmiştir. Scherrer denklemi kullanılarak hesaplanan kristal büyüklükleri ise inorganik yöntemle hazırlanan alümina sonuçlarıyla birlikte Tablo 4.13'te verilmiştir. Hesaplanan kristal büyüklükleri sentezlenen alüminaların referans alüminaya göre amorf yapıda olduğunu göstermiştir. Elde edilen x-ışını kırınım desenleri de bu sonucu destekleyerek malzemelerin amorfliğini göstermektedir. Al-R21 desteğine ait TEM görüntüsü Şekil 4.13'te, Al-R31 desteğine ait TEM görüntüsü ise Şekil 4.14'de verilmiştir. Alüminalara ait 50 nm'de çekilen TEM görüntülerinde partiküller ve bu partiküllerin birleşerek oluşturdukları topaklanmalar açıkça görünmektedir. Al-R31 destek malzemesine ait TEM görüntüsünde alümina partiküllerinin nano boyutta olduğu gözlemlenmiştir.



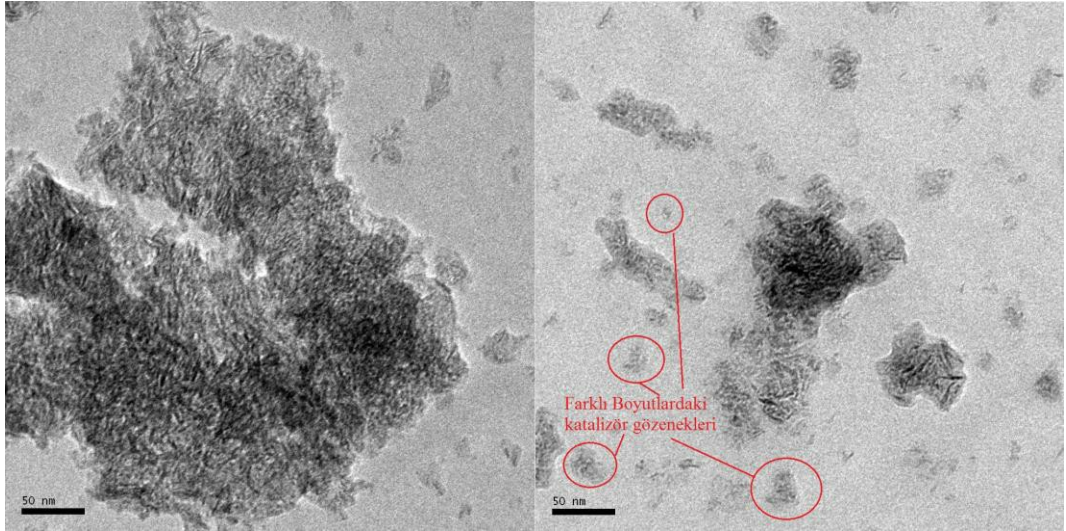
Şekil 4.12. Al-R21 ve Al-R31 alüminaları x-ışını kırınım desenleri

Tablo 4.13. Organik yöntem alümina kristal büyüklükleri

Alümina ismi	Kristal büyüklüğü (nm)
refAl	6,51
Al-R21	1,75
Al-21	1,08
Al-R31	1,78
Al-31	1,62



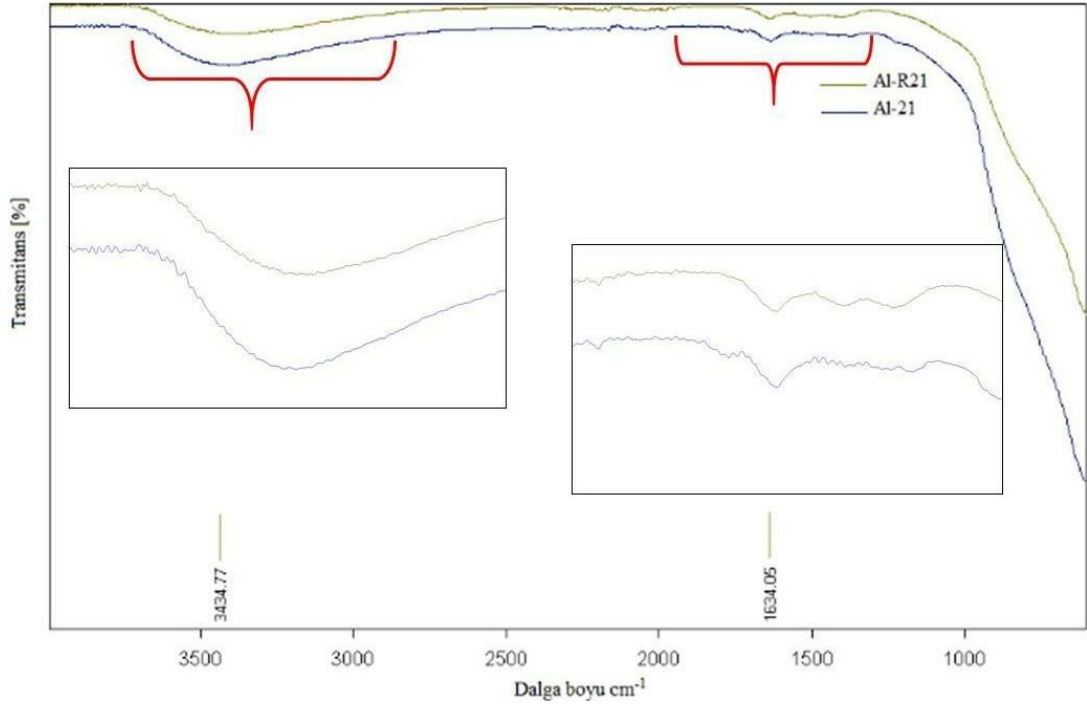
Şekil 4.13. Al-R21 desteği TEM görüntüsü



Şekil 4.14. Al-R31 desteği TEM görüntüsü

4.2.4. Alümina destek malzemeleri FTIR sonuçları

Organik yöntem ve inorganik yöntemle hazırlanan sırasıyla Al-R21 ve Al-21 alüminalarına ait FTIR görüntüsü Şekil 4.15’te gösterildiği gibidir. 3200 – 3700 cm^{-1} dalga boyları arasındaki karakteristik geniş bant Al^{+3} iyonuna bağlı –OH bağlarının gerilmesinden kaynaklanmaktadır. 1638 cm^{-1} dalga boyunda oluşan bant ise alümina üzerinde fiziksel olarak adsorplanmış su molekülünü göstermektedir (Renuka ve diğ., 2012).



Şekil 4.15. Al-R21 ve Al-21 alüminaları FTIR görüntüsü

4.3. Hazırlanan CoMo/Al₂O₃ Katalizörlerinin Karakterizasyonu

Kobalt ve molibden aktif metallerini içeren katalizörler inorganik yöntem kullanılarak tek basamaklı sol-jel yöntemiyle sentezlenmiştir. Aktif metal yüzdeleri kobalt için ağırlıkça %5 ve molibden için ağırlıkça %15 olarak seçilen katalizörlerin isimleri ve hidroliz oranları Tablo 4.14'te verilmiştir. Hazırlanan katalizörlerin yapısal özellikleri Pingxiang Petrochemical Packing Co., Ltd. (Çin)'den temin edilen ticari CoMo/Al₂O₃ katalizörü (ref-CMAI) ile karşılaştırılmıştır. İnorganik yöntemle hazırlanan katalizör destek malzemeleri alüminalar da aktif metalleri içeren katalizörlerle karşılaştırmak amacıyla kullanılmıştır.

Tablo 4.14. CoMo/Al₂O₃ katalizörleri ve hidroliz oranları

Katalizör ismi	Hidroliz oranı (R)
CMAI-21	21
CMAI-31	31
CMAI-41	41
CMAI-52	52
CMAI-62	62

4.3.1. Hidroliz oranının BET yüzey alanı ve gözenekliliğe etkisi

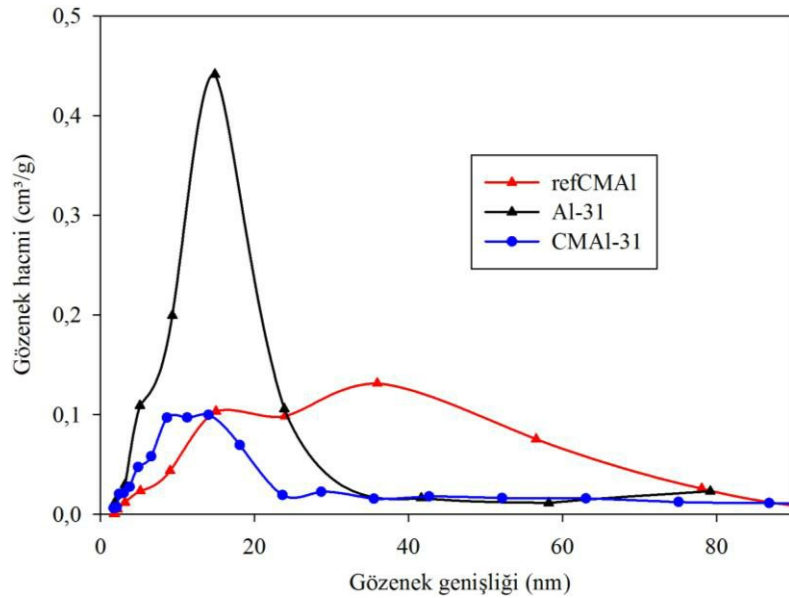
Hazırlanan CoMo/Al₂O₃ katalizörlerine ve referans katalizöre (ref-CMAI) ait BET yüzey alanı ve gözeneklilik sonuçları Tablo 4.15’te verilmiştir.

Aktif metallerin sol-jel katalizör hazırlama prosedürüne destek malzemesinin oluşumu esnasında dahil edilmesiyle, aynı inorganik yöntemle hazırlanan destek malzemelerine göre BET yüzey alanı verilerinde artmalar gözlemlenmiştir. Buna rağmen aktif metallerin gözeneklere dağılmasıyla gözenek hacimlerinde azalma olmuştur. CMAI-31 ve CMAI-41 katalizörleri diğer katalizörler ile kıyaslandığında daha yüksek yüzey alanına sahiptir ve yüzey alanı değerleri 313 - 330 m²/g aralığındadır. Referans olarak kullanılan ticari CoMo/Al₂O₃ katalizörü ve hidroliz oranları aynı olması açısından Al-31 destek malzemesi ile aktif metalleri içeren CMAI-31 katalizörünün karşılaştırılması yapılmıştır. Katalizör gözenek hacmi dağılımı ve adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi sırasıyla Şekil 4.16 ve Şekil 4.17’de verilmiştir.

Tablo 4.15. Tek basamakta sentezlenen CoMo/Al₂O₃ katalizörlerinin BET yüzey alanı ve gözeneklilik sonuçları

	Referans katalizör (ref-CMAI)	CMAI-21	CMAI-31	CMAI-41	CMAI-52	CMAI-62
BET yüzey alanı (m ² /g)	111	305	313	329	302	300
BJH desorpsiyon gözenek hacmi (cm ³ /g)	0,52	0,76	0,73	0,62	0,42	0,34
BJH desorpsiyon ortalama gözenek genişliği (nm)	14,9	8,9	8,1	5,6	4,3	3,4

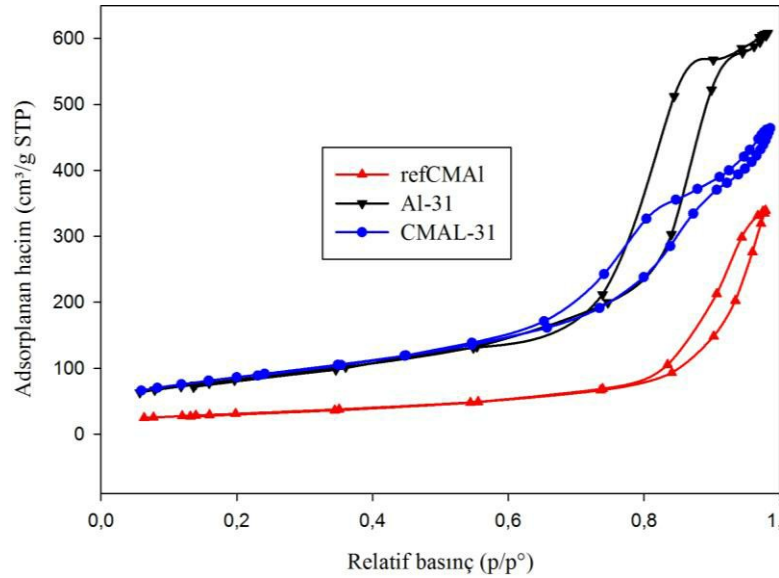
Gözenek hacmi dağılımı grafiğinde CMAI-31 katalizörünün gözenek hacminin aynı koşullarda hazırlanan destek malzemesinin gözenek hacmine göre doğal olarak düştüğü görülmektedir. Referans ticari CoMo/Al₂O₃ ile kıyaslandığında ise aynı gözenek hacmi dağılımını sadece daha dar gözenek genişliği aralığında göstermiştir.



Şekil 4.16. Katalizörlerin gözenek hacmi dağılımı

Adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi, Al-31 destek malzemesinin aktif metaller yüklendikten sonra gözenek şeklinin değiştiğini göstermektedir.

CMAI-31 katalizörünün adsorpsiyon-desorpsiyon izotermindeki histerezis döngüsü, Al-31 desteğine göre daha az düzlüğe sahip olup gözenek hacminin küçülmesinden dolayı daha düşük adsorplama kapasitesine sahip olduğunu göstermiştir.



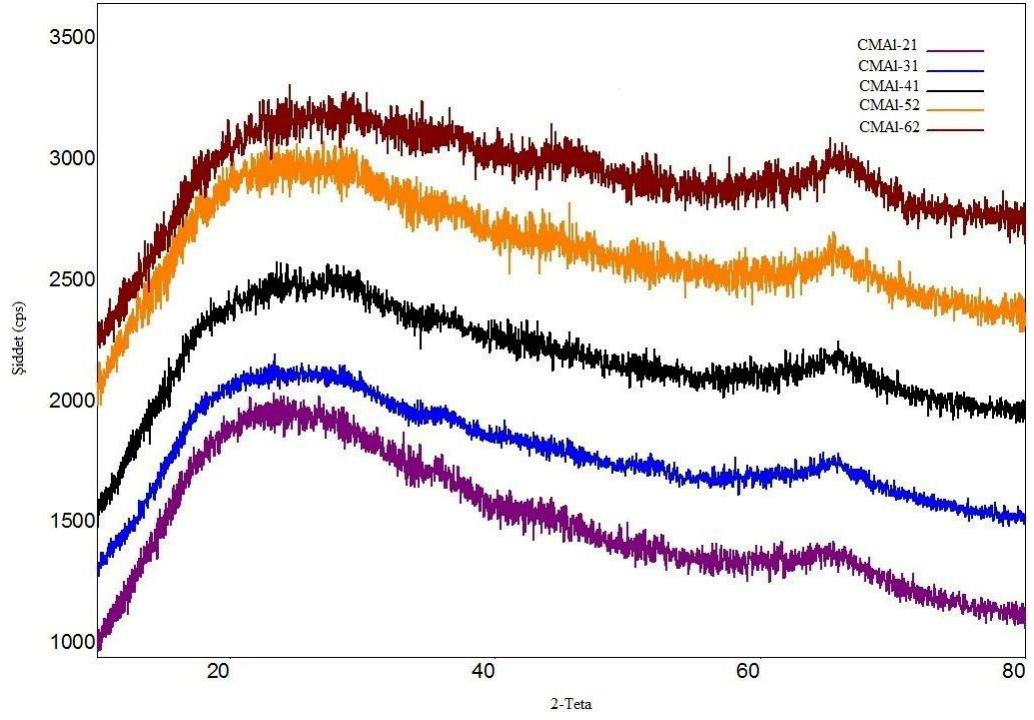
Şekil 4.17. Katalizör adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

4.3.2. Hidroliz oranının kristal yapı üzerine etkisi

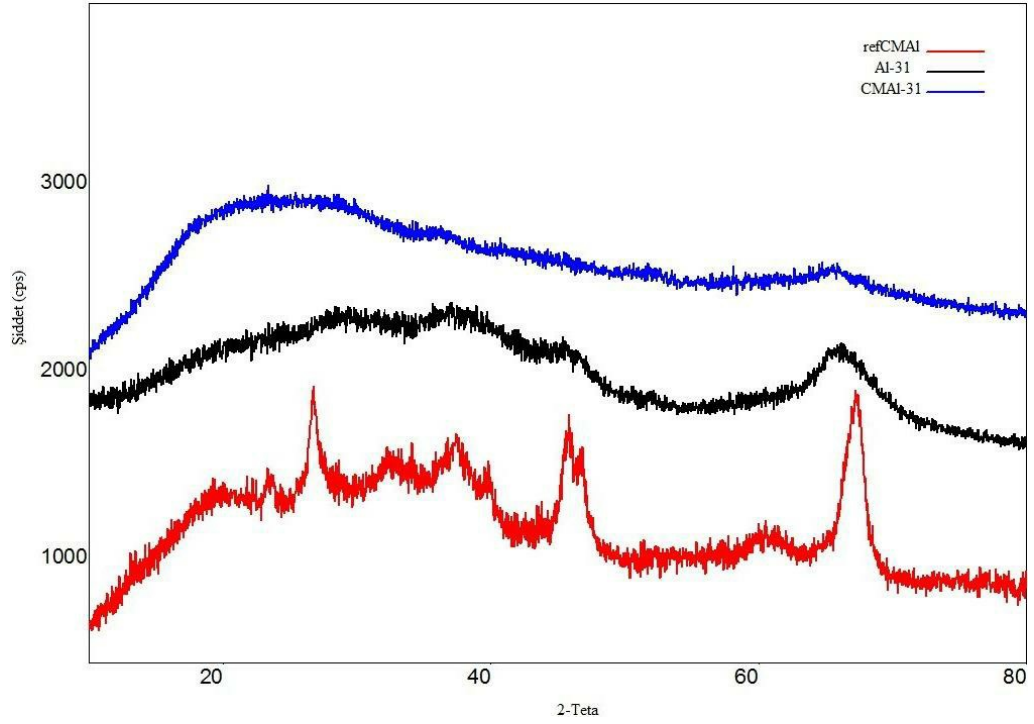
Aktif metallerin kristal yapılarını gözlemlemek için hazırlanan katalizörlerin x-ışını kırınım desenleri Şekil 4.18’de verilmiştir.

CMAI-31 katalizörünün kristal yapısının referans ticari katalizör, refCMAI, ve sadece destek malzemesi alümina, Al-31, ile karşılaştırılması ise Şekil 4.19’da gösterilmiştir. Sol-jel yöntemiyle tek seferde hazırlanan, kobalt ve molibden aktif metallerini içeren katalizörün kristal büyüklüğü destek malzemesi ile kıyaslandığında azalmıştır. Kristal molibden oksit (MoO_3) pikleri yaklaşık 23° - 27° aralığında, kobalt molibdat pikleri ise 32° - 33° aralığındadır (Saih ve Segawa, 2009). Referans katalizörde görünen bu pikler, tek seferde hazırlanan CMAI-31 katalizöründe elde edilememiştir. Şekil 4.20’de verilen TEM görüntüleri ise katalizördeki metal dağılımını göstermektedir.

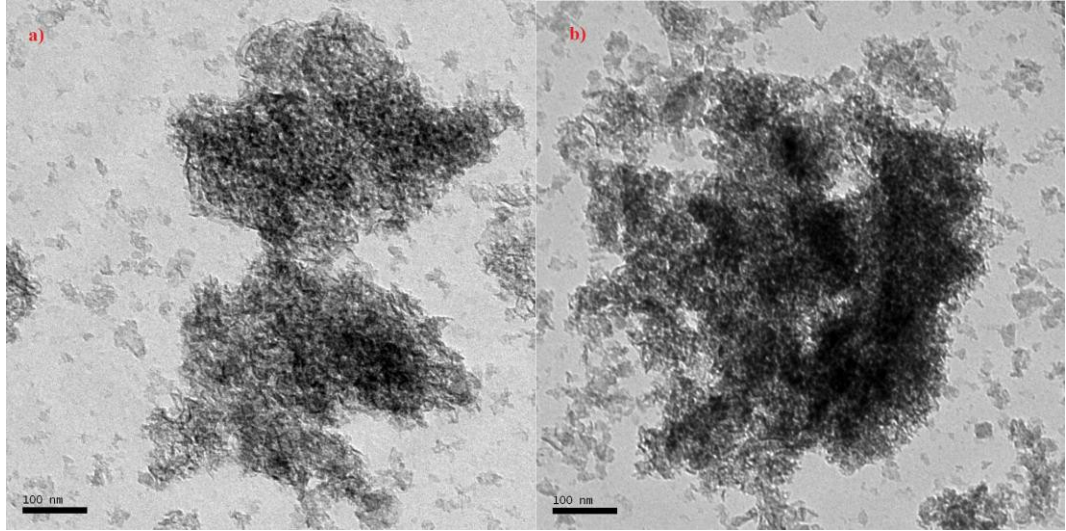
TEM görüntülerinde elde edilen aktif metallerin dağılımı ile x-ışını kırınım deseninden elde edilen sonuçlar birleştirildiğinde aktif metal dağılımının mezogözenekli katalizörün gözenekleri içerisinde gerçekleştiği sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.18. Aktif metalleri içeren katalizörlerin x-ışını kırınım desenleri



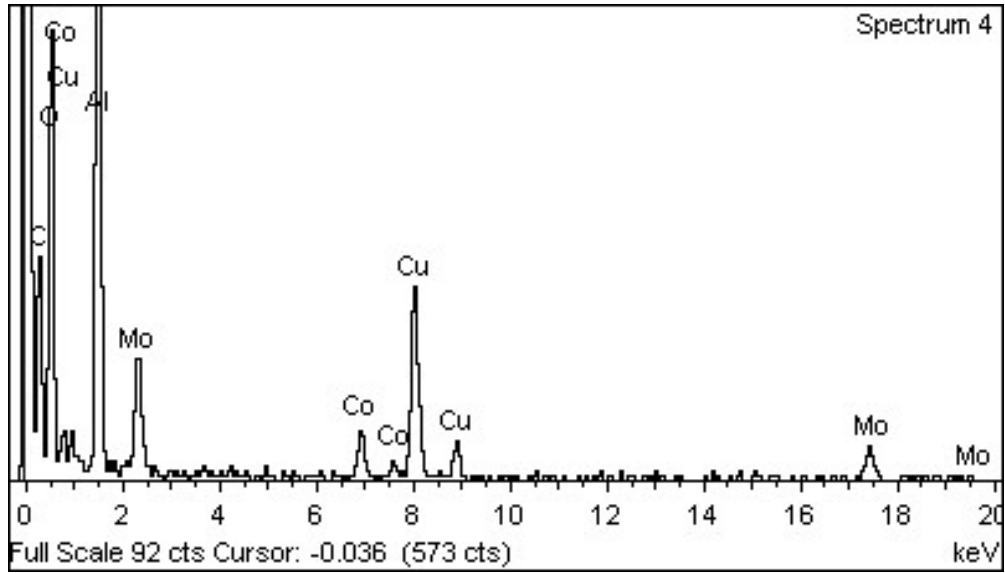
Şekil 4.19. CMAI-31 katalizörünün ticari katalizör ve destek malzemesiyle karşılaştırılması



Şekil 4.20. a) Alümina (Al-31), b) CoMo/Al₂O₃ (CMAI-31) TEM görüntüleri

4.3.3. Aktif metal dağılımı

İnorganik yöntem ile tek basamakta oda koşullarında hazırlanan ve hidroliz oranı, R, 31 olan CoMo/Al₂O₃ katalizörü TEM görüntüsüne ait enerji dağılımlı x-ışını analizinden (EDX) elde edilen ağırlıkça metal yüzdeleri sonuçları Şekil 4.21’de gösterilmiştir ve sonuçlar Tablo 4.16’da özetlenmiştir.



Şekil 4.21. CMAI-31 katalizörü TEM-EDX grafiği

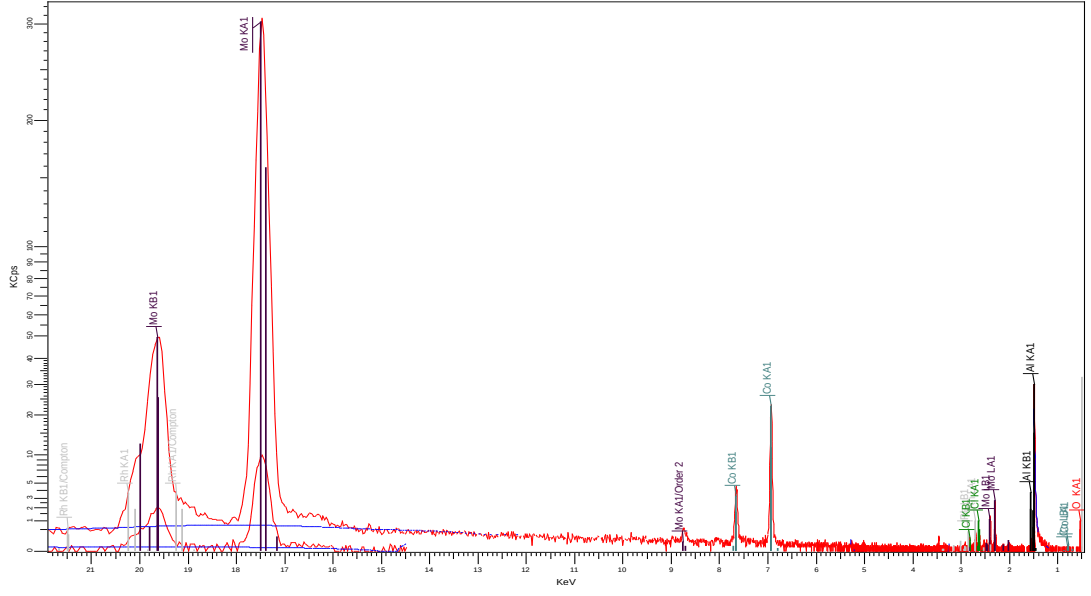
Tablo 4.16. TEM-EDX sonuçları

Element	Ağırlıkça yüzdesi (%)
O	39,13
Al	43,74
Co	4,42
Mo	12,70

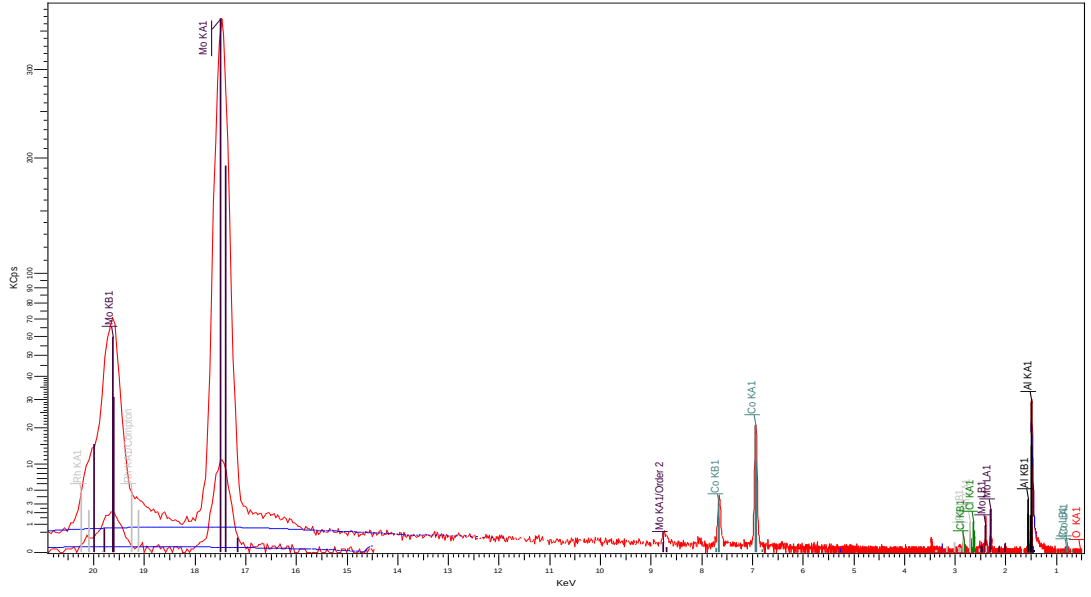
X-ışını kırınım deseni sentezlenen katalizörlerin amorf yapıda olduğunu göstermiştir. TEM-EDX sonuçları ise bu amorf yapı içerisindeki metallerin varlığını ve katalizör üzerindeki dağılımını göstermiştir.

Sentezlenen katalizörlerdeki aktif metallerin hedeflenen ağırlıkça %5 kobalt oksit ve %15 molibden oksit miktarları x-ışını floresans spektroskopisi (XRF) kullanılarak da incelenmiştir.

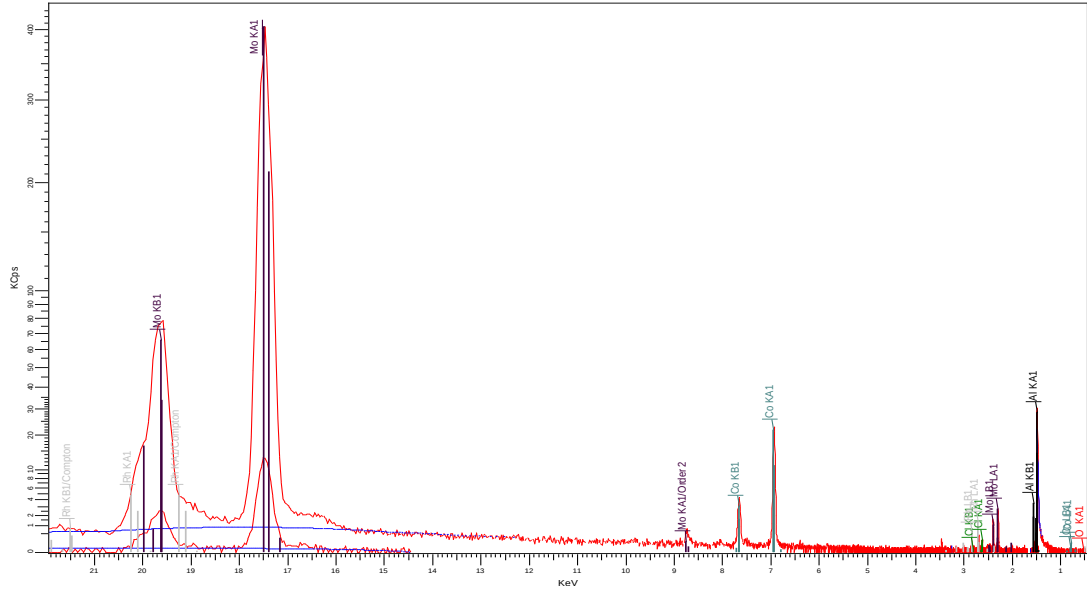
CMAI-21, CMAI,31 ve CMAI-41 katalizörlerinin XRF grafikleri sırasıyla Şekil 4.22, Şekil 4.23 ve Şekil 4.24’te verilmiştir.



Şekil 4.22. CMAI-21 katalizörü XRF grafiği



Şekil 4.23. CMAI-31 katalizörü XRF grafiği



Şekil 4.24. CMAI-41 katalizörü XRF grafiği

Katalizörlerin ağırlıkça metal içerikleri ise Tablo 4.17’de verilmiştir. Aktif metalleri içeren katalizörlerin TEM-EDX, XRF ve XRD gibi yöntemlerle karakterizasyonu, metallerin katalizör amorf yapısı içerisinde olduğunu göstermiştir.

Tablo 4.17. Katalizörlerin aktif metal içerikleri dağılımı

	CMAI-21 Ağırlıkça yüzde (%)	CMAI-31 Ağırlıkça yüzde (%)	CMAI-41 Ağırlıkça yüzde (%)
Al ₂ O ₃	78,1	80,4	79,1
MoO ₃	15,8	14,3	14,8
CoO	4,7	4,3	4,5

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Yapılan bu çalışmada sol-jel yöntemiyle farklı başlangıç öncülleri ve farklı katalizör hazırlama parametreleri kullanılarak katalizör destek malzemesi, Al_2O_3 ve $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörleri nano boyutta sentezlenmiş ve farklı karakterizasyon yöntemleriyle karakterize edilmiştir.

Katalizör destek malzemesinin farklı yapısal özelliklerde sentezlenmesi esnasında iki farklı, organik ve inorganik, başlangıç öncülleri kullanılmıştır. Tek basamakta katalizör sentezlenmesi ise inorganik başlangıç öncülü ile oda koşullarında gerçekleştirilmiştir. İnorganik başlangıç öncülü ile gerçekleşen katalizör hazırlama yönteminde hem prosesin oda sıcaklığında gerçekleşmesi hem de metallerin ucuz inorganik öncülleri ve alkol olarak etanol kullanılmasından dolayı aktif metalleri içeren katalizörlerin tek seferde sentezlenmesi bu yöntem ile gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan tüm katalizörlerde farklı hidroliz oranları denenerek en yüksek yüzey alanına ulaşılan hidroliz oranları ve ilgili katalizörlerin yapısal özellikleri referans ticari katalizörlerle karşılaştırılmıştır.

Hazırlanan katalizör destek malzemelerinin BET yüzey alanları literatür ile karşılaştırıldığında oldukça yüksektir. Mezogözenekli yapıya sahip inorganik yöntemle hazırlanan nano boyuttaki alüminaların yüzey alanları $290 - 300 \text{ m}^2/\text{g}$ aralığındadır. Mezogözenekli yapıya sahip diğer organik yöntemle sentezlenen nano boyuttaki alüminaların yüzey alanları ise $360 - 380 \text{ m}^2/\text{g}$ aralığındadır. Aktif metallerin tek basamaklı sol-jel yöntemi ile katalizör hazırlama prosedürüne dahil edilmesi destek malzemesi alümina ile karşılaştırıldığında yüzey alanını arttırmıştır. Bu yüzey alanı artışı çok fazla olmasa da, destek malzemesi alüminanın metallerle etkileşimi sonucu gerçekleştiği söylenebilir.

Aynı zamanda bu etkileşimin bir sonucu olarak alümina desteği hazırlanırken en yüksek BET yüzey alanına hidroliz oranı 21 ve 31 olduğunda ulaşılmışken tek basamakta aktif metaller dahil edildiğinde ise en yüksek BET yüzey alanına hidroliz oranları 31 ve 41 de ulaşılmıştır.

Hazırlanan alüminaların, x-ışını kırınım desenlerinden büyük ölçüde amorf yapıda oldukları ve 1 – 2 nm kristal büyüklüklerine sahip oldukları sonucuna varılmıştır. TEM görüntüleri de katalizör partikülleri arasında topaklanmalar olduğunu ancak farklı nano boyutlarda alümina partiküllerinin varlığını göstermiştir.

Organik yöntemle hazırlanan desteklerin gözenek genişliği inorganik yöntemle hazırlanan desteklerin gözenek genişliği gibi mezogözenek aralığındadır ancak mikrogözenekliliğe daha yakındır.

İnorganik yöntemle hazırlanan alüminaların gözenek genişlikleri (8 nm), organik yöntemle hazırlananlara göre (4 nm) iki kat daha fazladır.

Hazırlanan katalizörler, Al_2O_3 ve $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, x-ışını kırınım desenlerinden anlaşılacağı gibi amorf yapıdadır. Bu katalizörlerin kristal yapılara ulaşabilmesi için hidroliz sıcaklığı, olgunlaştırma koşulları ve kalsinasyon sıcaklıkları parametre olarak denenebilir.

KAYNAKLAR

Abu-Jdayil B., Al-Nakoua M. A., El-Naas M. H., Khaleel A., Rheological characteristics of nickel-alumina sol-gel catalyst, *Fuel Processing Technology*, 2012, **102**, 85-89.

Akia M., Alavi S. M., Rezaei M., Yan Z., Optimizing the sol-gel parameters on the synthesis of mesostructure nanocrystalline γ -Al₂O₃, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2009, **122**, 72-78.

Al-Zeghayer Y. S., Sunderland P., Al-Masry W., Al-Mubaddel F., Ibrahim A. A., Bhartiya B. K., Jibril B. Y., Activity of CoMo/ γ -Al₂O₃ as a catalyst carrier in hydrodesulfurization: effects of Co/Mo ratio and drying condition, *Applied Catalysis A: General*, 2005, **282**, 163-171.

Baumann T. F., Gash A. E., Chinn S. C., Sawvel A. M., Maxwell R. S., Satcher J. H., Synthesis of High-Surface-Area Alumina Aerogels without the Use of Alkoxide Precursors, *Chem. Mater.*, 2005, **17**, 395-401.

Bejenaru N., Lancelot C., Blanchard P., Lamonier C., Rouleau L., Payen E., Dumeignil F., Royer S., Synthesis, Characterization, and Catalytic Performances of Novel CoMo Hydrodesulfurization Catalysts Supported on Mesoporous Aluminas, *Chemistry of Materials*, 2009, **21**, 522-533.

Cecilio A. A., Pulcinelli S. H., Santilli C. V., Maniette Y., Improvement of the Mo/TiO₂-Al₂O₃ Catalyst by the Control of the Sol-Gel Synthesis, *Journal of Sol-gel Science and Technology*, 2004, **31**, 87-93.

Collins A. M., *Nanotechnology Cookbook*, 1st ed., Elsevier, London, 2012.

Costa V., Guichard B., Digne M., Legens C., Lecour P., Marchand K., Raybaud P., Krebs E., Geantet C., A rational interpretation of improved catalytic performances of additive-impregnated dried CoMo hydrotreating catalysts: a combined theoretical and experimental study, *Catal. Sci. Technol.*, 2013, **3**, 140-151.

Debecker D. P., Mutin P. H., Non-hydrolytic sol-gel routes to heterogeneous catalysts, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**, 3624-3650.

Dumeignil F., Sato K., Imamura M., Matsubayashi N., Payen E., Shimada H., Modification of structural and acidic properties of sol-gel prepared alumina powders by changing the hydrolysis ratio, *Applied Catalysis A: General*, 2003, **241**, 319-329

Dumeignil F., Sato K., Imamura M., Matsubayashi N., Payen E., Shimada H., Characterization and hydrodesulfurization activity of CoMo catalysts supported on sol-gel prepared Al₂O₃, *Applied Catalysis A: General*, 2005, **287**, 135-145.

Dumeignil F., Grimblot J., Synthesis, characterization and HDS activity of CoMo/Al₂O₃ catalysts prepared by two ways (impregnation of a sol-gel alumina and complete sol-gel synthesis), *Hydrotreatment and Hydrocracking of Oil Fractions*, 1999, **2**, 357-360.

Dumeignil F., Sato K., Imamura M., Matsubayashi N., Payen E. Shimada H., Characterization and hydrodesulfurization activity of CoMo catalysts supported on boron-doped sol-gel alumina, *Applied Catalysis A: General*, 2006, **315**, 18-28.

Fahim M. A., Alsahhaf T. A., Elkilani A., *Fundamentals of Petroleum Refining*, 1st ed., Elsevier, London, 2010.

Han D., Li X., Zhang L., Wang Y., Yan Z., Liu S., Hierarchically ordered meso/macroporous γ -alumina for enhanced hydrodesulfurization performance, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2012, **158**, 1-6.

Harada J., *Introduction to Powder X-ray Diffraction*, 1st ed., Rigaku Corporation Press, Tokyo, 2011.

Hoj M., Linde K., Hansen T. K., Brorson M., Jensen A. D., Grunwaldt J. D., Flame spray synthesis of CoMo/Al₂O₃ hydrotreating catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 2011, **397**, 201-208.

Huang B., Bartholomew C. H., Woodfield B. F., Facile synthesis of mesoporous γ -alumina with tunable pore size: The effects of water to aluminum molar ratio in hydrolysis of aluminum alkoxides, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2014, **183**, 37-47.

Kaluza L., Zdrazil M., Zilkova N. Cejka J., High activity of highly loaded MoS₂ hydrodesulphurization catalysts supported on organised mesoporous alumina, *Catalysis Communications*, 2002, **3**, 151-157.

Khaleel A. A. Klabunde K. J., Characterization of Aerogel Prepared High-Surface-Area Alumina: In Situ FTIR Study of Dehydroxylation and Pyridine Adsorption, *Chem. Eur. J.*, 2002, **8**, 3991-3998.

Kim P., Joo J. B., Kim H., Kim W., Kim Y., Song I. K., Yi J., Preparation of mesoporous Ni-alumina catalyst by one-step sol-gel method: control of textural properties and catalytic application to the hydrodechlorination of o-dichlorobenzene, *Catalysis Letters*, 2005, **104**, 181-189.

Kogure T., Electron Microscopy, Editors: Bergaya F., Gerhard L., *Developments in Clay Science*, 1st ed., Elsevier, London, 2014.

Landau M. V., Sol-Gel Process, Editors: Ertl G., Knözinger H., Schüth F., Weitkamp J., *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, 2nd ed., Wiley, Weinheim, 2001.

Lebihan L., Mauchausse C., Duhamel L., Grimblot J., Payen E., Genesis and Activity of Mo-Based Hydrotreating Catalysts Prepared by a Sol-Gel Method, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 1994, **2**, 837-842.

Nguyen D. L., Gillot S., Souza D. O., Blanchard P., Lamonier C., Berrier E., Kotbagi T. V., Dongare M. K., Umbarkar S. B., Cristol S., Payen E., Lancelot C., One-Pot Sol-Gel Preparation for Efficient Cobalt-Molybdenum-Titania Hydrotreating Catalysts, *ChemCatChem*, 2012, **4**, 2112-2120.

Niederberger M., Pinna N., *Metal Oxide Nanoparticles in Organic Solvents Synthesis, Formation, Assembly and Application*, 1st ed., Springer, London, 2009.

Niemantsverdriet J. W., *Spectroscopy in Catalysis An Introduction*, 3rd ed., Wiley, Weinheim, 2007.

Othmer K., *Encyclopedia of Chemical Technology Vol. 14*, 4th ed., Wiley, Weinheim, 2001a.

Othmer K., *Encyclopedia of Chemical Technology Vol. 25*, 4th ed., Wiley, Weinheim, 2001b.

Park Y. K., Tadd E. H., Zubris M., Tannenbaum R., Size controlled synthesis of alumina nanoparticles from aluminium alkoxides, *Materials Research Bulletin*, 2005, **40**, 1506-1512.

Perez L. L., Perdriau S., Brink G., Kooi B. J., Heeres H. J., Cabrera I. M., Stabilization of Self-Assembled Alumina Mesophases, *Chemistry of Materials*, 2013, **25**, 848-855.

Pierre A. C., Elaloui E., Pajonk G. M., Comparison of the Structure and Porous texture of Alumina Gels Synthesized by different Methods, *Langmuir*, 1998, **14**, 66-73.

Rase H. F., *Handbook of Commercial Catalysts Heterogeneous Catalysts*, 1st ed., CRC Press, New York, 2000.

Rashidi F., Kharat A. N., Rashidi A. M., Lima E., Lara V., Valente J. S., Fractal Geometry Approach to Describe Mesostructured Boehmite and Gamma-Alumina Nanorods, *European journal of Inorganic Chemistry*, 2010, **2010**, 1544-1551.

Rashidi F., Lima E., Rashidi H., Rashidi A., Guzman A., Cooperative effect of gold nanoparticles with CUS aluminium from nanoalumina support in the catalysis of an electron transfer reaction, *Applied Catalysis A: General*, 2012, **417-418**, 129-136.

Renuka N. K., Shijina A. V., Praveen A. K., Mesoporous γ -alumina nanoparticles: Synthesis, characterization and dye removal efficiency, *Materials Letters*, 2012, **82**, 42-42.

Regalbuto J., *Catalyst Preparation Science and Engineering*, 1st ed., CRC Press, New York, 2007.

Rogojan R., Andronescu E., Ghitulica C., Vasile B. Ş., Synthesis and Characterization of Alumina Nano-Powder Obtained by Sol-Gel Method, *UPB Sci. Bull. Series B*, 2011, **73**, 67-76.

Ross J. R. H., *Heterogeneous Catalysis Fundamentals and Applications*, 1st ed., Elsevier, London, 2012.

Rouquerol F., Rouquerol J., Sing K. S. W., Mourin G., Llewellyn P. Introduction, Editors: Rouquerol F., Rouquerol J., Sing K. S. W., Mourin G., Llewellyn P., *Adsorption by Powders and Porous Solids*, 2nd ed., Elsevier, London, 2014.

Saih Y., Segawa K., Catalytic activity of CoMo catalysts supported on boron-modified alumina for the hydrodesulphurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene, *Applied Catalysis A: General*, 2009, **353**, 258-265.

Sakka S., *Sol-Gel Process and Applications*, Editors: Somiya S., Handbook of Advanced Ceramics, 2nd ed., Elsevier, London, 883-910, 2013.

Shapley P., Light and the Electromagnetic Spectrum, University of Illinois, <http://butane.chem.uiuc.edu/pshapley/GenChem2/A3/3.html>, (Ziyaret tarihi: 23 Mayıs 2014).

Sing K. S. W., *Assesment of Surface Area by Gas Adsorption*, Editors: Rouquerol F., Rouquerol J., Sing K. S. W., Mourin G., Llewellyn P., *Adsorption by Powders and Porous Solids*, 2nd ed., Elsevier, London, 2014.

Sobhani M., Sedaghat A., Ebadzadeh T., Ebrahimi M., Preparation of nano-sized $\text{Mg}_{0.6}\text{Al}_{0.8}\text{Ti}_{1.6}\text{O}_5$ powders using the inorganic salts route, *Ceramics International*, 2013, **39**, 6899-6905.

Speight j. G., *Heavy and Extra-heavy Oil Upgrading Technologies*, 1st ed., Elsevier, London, 2013.

Srivastava V. C., An evaluation of desulfurization technologies for sulfur removal from liquid fuels, *RSC Advances*, 2012, **2**, 759-783.

Tokudome Y., Fujita K., Nakanishi K., Miura K., Hirao K., Synthesis of Monolithic Al_2O_3 with Well-Defined Macropores and Mesoporous Skeletons via the Sol-Gel Process Accompanied by Phase Separation, *Chem. Mater.*, 2007, **19**, 3393-3398.

Vakros J., Papadopoulou C., Voyiatzis G. A., Lycourghiotis A., Kordulis C., Modification of the preparation procedure for increasing the hydrodesulfurization activity of the CoMo/ γ -alumina catalysts, *Catalysis Today*, 2007, **127**, 85-91.

Yao N., Xiong G., Zhang Y., He M., Yang W., Preparation of novel uniform mesoporous alumina catalysts by the sol-gel method, *Catalysis Today*, 2001, **68**, 97-109.

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

Gumruk E. Y., Berker A. M. K., **Özcan O.**, Kibar M. E., Akın A. N., Development of a hydroprocessing catalyst containing Boron and Nano-boron compounds, *Nanotech Advanced Materials & Applications*, Washington DC., USA, 15-18 June 2014.

Kibar M. E., **Özcan O.**, Akın A. N., Üçüncü nesil biyoyakıt üretiminde kullanılacak nanokatalizörlerin sol-jel yöntemi ile sentezi, *3. İleri Teknolojiler Çalıştayı*, İstanbul, Türkiye, 4-6 Ekim 2012.

Özcan O., Çakmak M., Akın A. N., Hidrojen sülfürden hidrojen üretim süreçleri, *1. Ulusal Kimya Mühendisliği Öğrenci Kongresi*, Çorum, Türkiye, 12-14 Mayıs 2011.

Özcan O., Akay R. G., Akın A. N., Hidrojen sülfürden elektroliz yöntemi ile hidrojen üretim teknolojisinin incelenmesi, *2. İleri Teknolojiler Çalıştayı*, İstanbul, Türkiye, 9 Aralık 2011.

Özcan O., Kibar M. E., Akın A. N., Alglerden yakıt üretim teknolojileri, *3. İleri Teknolojiler Çalıştayı*, İstanbul, Türkiye, 4-6 Ekim 2012.

Özcan O., Kibar M. E., Akın A. N., Preparation and characterization of Co-Mo/Al₂O₃ catalysts prepared by sol-gel method for catalytic hydrotreatment reaction of algae-oil, *Recent Advances and New Trends in Catalysis*, Pallanza VB, Italy, 11-15 September 2012.

Özcan O., Akın A. N., Preparation of mesoporous γ -alumina by sol-gel method, *11th European Congress on Catalysis*, Lyon, France, 1-6 September 2013.

Özcan O., Akın A. N., One-pot sol-gel synthesis of cobalt-molybdenum-alumina catalysts, *5th National Catalysis Congress*, Adana, Turkey, 23-26 April 2014.

Teke Y., **Özcan O.**, Kibar M. E., Seçkin C., Gumruk E. Y., Akın A. N., Sol-jel yöntemiyle bor-alümina destek malzemesinin hazırlanması, *11. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi*, Eskişehir, Türkiye, 2-5 Eylül 2014.

ÖZGEÇMİŞ

Orhan Özcan 1989 yılında İstanbul’da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini İstanbul’da tamamladı. 2007 yılında girdiği Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü’nden 2011 yılında mezun oldu. 2011-2012 öğretim yılı başında, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans öğrenimine başladı. 2012 yılı Şubat ayından beri Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü’nde Araştırma Görevlisi olarak görev yapmaktadır.