

**BİYOKÜTLENİN SÜPERKRİTİK SU ORTAMINDA
GAZLAŞTIRILMASINDA KULLANILACAK OLAN
Ni/ZrO₂ VE Sn/ZrO₂ KATALİZÖRLERİNİN SENTEZİ
VE KARAKTERİZASYONU**

Semih Yurtdaş

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Ocak 2014

**Bu tez çalışması Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri
Komisyonu Başkanlığı tarafından desteklenmiştir. Proje No: 1201F015**

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Semih Yurtdaş'ın “Biyokütlenin Süperkritik Su Ortamında Gazlaştırılmasında Kullanılacak Olan Ni/ZrO₂ ve Sn/ZrO₂ Katalizörlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu” başlıklı **Kimya Mühendisliği** Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi 06.01.2014 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	<u>Adı Soyadı</u>	<u>İmza</u>
Üye (Tez Danışmanı) :	Doç Dr. NEZİHE AYAS
Üye :	Prof. Dr. MEHMET RIZA ALTIOKKA
Üye :	Prof. Dr. MİNE ÖZDEMİR

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BİYOKÜTLENİN SÜPERKRİTİK SU ORTAMINDA GAZLAŞTIRILMASINDA KULLANILACAK OLAN Ni/ZrO₂ ve Sn/ZrO₂ KATALİZÖRLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Semih YURTDAŞ

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Nezihe AYAS

2014, 70 Sayfa

Bu çalışmada, hidrojen üretmek amacıyla biyokütlenin süperkritik su ortamında gazlaştırılmasında kullanılan Ni/ZrO₂ ve Sn/ZrO₂ katalizörleri birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenmiştir. En yüksek yüzey alanını veren sentez koşulunu belirlemek amacıyla Ni/ZrO₂ sentezinde parametrik çalışma yapılmıştır. Uygun sentez koşulu; NH₄OH ekleme hızı 10 mL/dk, pH 10, 60 °C, 1 saat yaşlandırma süresi, etanol ile yıkama, 700 rpm karıştırma hızı, mikrodalga sisteminde kurutma, 1 (°C/dk)/600 °C/2 saat kalsinasyon ve 600 °C/1 saat indirgeme koşulu, %20 Ni/ZrO₂ yükleme oranı olarak belirlenmiştir. Aynı sentez koşullarında SnO₂/ZrO₂ sentezlenirken farklı kalsinasyon sıcaklığı ve yükleme oranları denenmiştir. En uygun kalsinasyon sıcaklığının 600 °C ve yükleme oranının %15 SnO₂/ZrO₂ olduğu tespit edilmiştir. Katalizörleri karakterize etmek için XRD, XRF, BET, TGA ve SEM teknikleri kullanılmıştır. Glukozun süperkritik su ortamında gazlaştırılması çalışmalarında sentezlenen her iki katalizörün aktiviteleri belirlenmiştir. En yüksek aktiviteye %20 Ni/ZrO₂ katalizörü ile ulaşılarak %41,22 hidrojen içeren gaz karışımı elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Heterojen Katalizör, Ni/ZrO₂, SnO₂/ZrO₂, Gazlaştırma, Hidrojen, Glukoz

ABSTRACT

Master of Science Thesis

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF Ni/ZrO₂ AND Sn/ZrO₂ CATALYSTS FOR BIOMASS GASIFICATION IN SUPERCRITICAL WATER MEDIA

Semih YURTDAS

**Anadolu University
Graduate School of Sciences
Chemical Engineering Program**

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Nezihe AYAS

2014, 70 pages

In this study, Ni/ZrO₂ and Sn/ZrO₂ catalysts were synthesized by co-precipitation method in order to be used for hydrogen production from glucose by supercritical water gasification. The effect of co-precipitation method steps were investigated on the Ni/ZrO₂ catalysts surface area to obtain highest surface area. Suitable parameters were determined as NH₄OH at a rate of 10 mL/min, pH of 10, 60 °C, 1 hour aging time, ethanol as a washing agent, stirring rate of 700 rpm, drying under microwave irradiation, calcination conditions of 1 (°C/min)/600 °C/2 hours, 600 °C/1 hour for reduction. Sn/ZrO₂ was synthesised at the same conditions applying different calcination temperature and loading amount of SnO₂. Suitable calcination temperature and loading ratio were determined as 600 °C and 15% of Sn/ZrO₂, respectively. Catalysts were characterized by XRD, XRF, BET, TGA and SEM techniques. Activity of catalysts were tested in the gasification of glucose in supercritical water. The highest activity was achieved by using 20% NiZrO₂ catalyst with 41.22% hydrogen content of gas product.

Keywords: Heterogenous Catalyst, Ni/ZrO₂, SnO₂/ZrO₂, Gasification, Hydrogen, Glucose.

Anneme,

TEŞEKKÜR

Öncelikle bu tez çalışmasının planlanması ve yürütülmesi esnasında ilgi ve anlayış gösteren, değerli bilgi ve yardımlarıyla bana yön veren değerli hocam Doç. Dr. Nezihe AYAS'a,

Laboratuvar çalışmalarım boyunca desteklerinden dolayı Araş. Gör. Elif DEMİREL'e, Kimya Yüksek Mühendisi Özlem YILMAZ, Pelin MISIROĞLU KARTAL ve İbrahim ÇALIŞ'a, Kimya Mühendisi Merve YURDAKUL ve Tuğçe ESEN'e,

Katalizörlerin XRF ve TGA ile karakterizasyonu kısmında bana yardımcı olan Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü öğretim üyelerinden Yrd. Doç. Dr. Erhan AYAS'a ve Seramik Araştırma Merkezi (SAM) çalışanlarından Orhan ÇETİN'e ve Mustafa ÇOBANCI'ya,

Benden desteğini hiçbir zaman esirgemeyen sevgili Çisem KIRBIYIK'a ve

Benim bugünlere gelmemde en büyük rol oynayan Aileme çok teşekkür ederim.

Semih Yurtdaş

Ocak 2014

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR	iv
İÇİNDEKİLER	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	x
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xii

1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK TARAMASI	3
2.1. Katalizör	3
2.1.1. Homojen katalizörler.....	4
2.1.2. Heterojen katalizörler.....	4
2.1.3. Katalizörlerin özellikleri	8
2.2. Biyokütlenin Süperkritik Su Ortamında Gazlaştırılması ile Hidrojen Üretimi .	10
2.3. Glukoz	12
2.4. Katalizör Sentez Yöntemleri	13
2.4.1. Birlikte çöktürme	13
2.4.2. Ardışık çöktürme.....	14
2.4.3. Kuru emdirme	14
2.4.4. Islak emdirme.....	15
2.4.5. Sol-Jel.....	15
2.5. Katalizör Karakterizasyon Yöntemleri	16
2.5.1. X-Işınlari difraktometresi (XRD).....	16
2.5.2. X-Işınlari floresans spektroskopisi (XRF)	17
2.5.3. Yüzey alanı tayin yöntemi (BET)	17
2.5.4. Termogravimetrik analiz (TGA)	18
2.5.5. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	19

2.6. Konu ile İlgili Yapılmış Çalışmalar.....	19
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	22
3.1. Kullanılan Kimyasallar ve Ekipmanlar	22
3.2. Yöntem	23
3.2.1. Katalizör sentezi.....	23
3.2.2. Katalizör karakterizasyonu.....	31
3.2.3. Katalizör aktivitesi	33
4. SONUÇLAR	34
4.1. Ni/ZrO ₂ Katalizörüne Etki Eden Parametreler	34
4.1.1. Çöktürme ajanı	34
4.1.2. Çöktürme ajanı ekleme hızı	35
4.1.3. Sentez pH'ı.....	37
4.1.4. Sentez sıcaklığı.....	38
4.1.5. Yaşlandırma süresi	40
4.1.6. Yıkama ajanı	41
4.1.7. Karıştırma hızı.....	43
4.1.8. Kurutma.....	44
4.1.9. Kalsinasyon sıcaklığı ve süresi	46
4.1.10. Kalsinasyon ısıtma hızı	51
4.1.11. İndirgeme şartları	53
4.1.12. Yükleme miktarları	54
4.1.13. Aktivite deneyleri.....	56
4.2. SnO ₂ /ZrO ₂ Katalizörüne Etki Eden Parametreler.....	57
4.2.1. Kalsinasyon Şartları	57
4.2.2. Yükleme miktarları	60
4.2.3. Aktivite deneyleri.....	61
5. SONUÇ VE TARTIŞMA	63

KAYNAKÇA.....	65
---------------	----

ŞEKİLLER DİZİNİ

2.1 Katalizlenmiş ve katalizlenmemiş bir tepkime için enerji-tepkime koordinatı grafiği	3
2.2 Heterojen katalizdeki yedi basamağın şematik olarak gösterilişi	6
2.3 Paralel ve ardışık reaksiyonlar	8
2.4 Sentez gazı reaksiyonları.....	9
2.5 Suyun faz diyagramı.....	10
2.6 D-Glukozun kimyasal formülü.....	12
3.1 Ni/ZrO ₂ katalizörünün birlikte çöktürme yöntemi ile sentezinin akış diyagramı	26
3.2 SnO ₂ /ZrO ₂ katalizörünün birlikte çöktürme yöntemi ile sentezinin akış diyagramı	31
3.3 Reaktörün şematik olarak gösterimi.....	33
4.1 Farklı çöktürme ajanları kullanılarak sentezlenen katalizörlerin NiO/ZrO ₂ XRD kırınım desenleri.....	34
4.2 Farklı çöktürme ajanı ekleme hızlarında sentezlenen NiO/ZrO ₂ katalizörlerinin XRD kırınım desenleri	36
4.3 Farklı pH değerlerinde sentezlenen NiO/ZrO ₂ katalizörlerinin XRD kırınım desenleri	37
4.4 Farklı sıcaklıklarda sentezlenen NiO/ZrO ₂ katalizörlerinin XRD kırınım desenleri	39
4.5 Farklı sürelerde yaşlandırılarak sentezlenen NiO/ZrO ₂ katalizörlerinin XRD kırınım desenleri	40
4.6 Farklı yıkama ajanı kullanılarak sentezlenen NiO/ZrO ₂ katalizörlerinin XRD kırınım desenleri.....	42
4.7 Farklı karıştırma hızlarında sentezlenen NiO/ZrO ₂ katalizörlerinin XRD kırınım desenleri	43
4.8 Farklı kurutucular kullanılarak sentezlenen Ni/ZrO ₂ katalizörlerinin XRD kırınım desenleri	45
4.9 500 °C sıcaklıkta farklı sürelerde kalsine edilerek sentezlenen NiO/ZrO ₂ katalizörlerinin XRD kırınım desenleri.....	46

4.10	700 °C sıcaklıkta farklı sürelerde kalsine edilerek sentezlenen NiO/ZrO ₂ katalizörlerinin XRD kırınım desenleri.....	47
4.11	600 °C sıcaklıkta farklı sürelerde kalsine edilerek sentezlenen NiO/ZrO ₂ katalizörlerinin XRD kırınım desenleri.....	48
4.12	Ni/ZrO ₂ katalizörünün TGA analiz sonucu.....	49
4.13	Ni/ZrO ₂ katalizörünün SEM fotoğrafı.....	51
4.14	Farklı ısıtma hızlarında kalsine edilerek sentezlenen NiO/ZrO ₂ katalizörlerinin XRD kırınım desenleri	52
4.15	7 saat süre ile farklı sıcaklıklarda indirgenen Ni/ZrO ₂ katalizörlerinin XRD kırınım desenleri	53
4.16	600 °C sıcaklıkta farklı sürelerde indirgenen Ni/ZrO ₂ katalizörlerinin XRD kırınım desenleri	54
4.17	Farklı yükleme miktarlarında sentezlenen Ni/ZrO ₂ katalizörlerinin XRD kırınım desenleri	55
4.18	Farklı sıcaklıklarda 1 saat süre ile kalsine edilen SnO ₂ /ZrO ₂ katalizörlerinin XRD kırınım desenleri.....	58
4.19	SnO ₂ /ZrO ₂ katalizörünün TGA sonucu.....	58
4.20	SnO ₂ /ZrO ₂ katalizörünün SEM fotoğrafı	59
4.21	Farklı yükleme miktarlarında sentezlenen SnO ₂ /ZrO ₂ katalizörlerinin XRD kırınım desenleri	60

ÇİZELGELER DİZİNİ

2.1	Homojen ve heterojen katalizörlerin karşılaştırılması	7
3.1	Ni/ZrO ₂ katalizörünün birlikte çöktürme yöntemi ile sentezinde uygulanan parametreler.....	25
4.1	Farklı çöktürme ajanları kullanılarak sentezlenen katalizörlerin NiO/ZrO ₂ XRF sonuçları	35
4.2	Farklı çöktürme ajanı ekleme hızlarında sentezlenen NiO/ZrO ₂ katalizörlerinin XRF sonuçları	36
4.3	Farklı çöktürme ajanı ekleme hızlarında sentezlenen NiO/ZrO ₂ katalizörlerinin BET sonuçları	37
4.4	Farklı pH değerlerinde sentezlenen NiO/ZrO ₂ katalizörlerinin XRF sonuçları	38
4.5	Farklı pH değerlerinde sentezlenen NiO/ZrO ₂ katalizörlerinin BET sonuçları	38
4.6	Farklı sıcaklıklarda sentezlenen NiO/ZrO ₂ katalizörlerinin XRF sonuçları	39
4.7	Farklı sıcaklıklarda sentezlenen NiO/ZrO ₂ katalizörlerinin BET sonuçları.....	40
4.8	Farklı sürelerde yaşlandırılarak sentezlenen NiO/ZrO ₂ katalizörlerinin XRF sonuçları	41
4.9	Farklı sürelerde yaşlandırılarak sentezlenen NiO/ZrO ₂ katalizörlerinin BET sonuçları	41
4.10	Farklı yıkama ajanı kullanılarak sentezlenen NiO/ZrO ₂ katalizörlerinin XRF sonuçları	42
4.11	Farklı yıkama ajanı kullanılarak sentezlenen NiO/ZrO ₂ katalizörlerinin BET sonuçları	43
4.12	Farklı karıştırma hızlarında sentezlenen NiO/ZrO ₂ katalizörlerinin XRF sonuçları	44
4.13	Farklı karıştırma hızlarında sentezlenen NiO/ZrO ₂ katalizörlerinin BET sonuçları	44
4.14	Farklı kurutucular kullanılarak sentezlenen Ni/ZrO ₂ katalizörlerinin BET sonuçları ..	45
4.15	700 °C sıcaklıkta farklı sürelerde kalsine edilerek sentezlenen NiO/ZrO ₂ katalizörlerinin XRF sonuçları	47

4.16 700 °C sıcaklıkta farklı sürelerde kalsine edilerek sentezlenen NiO/ZrO ₂ katalizörlerinin BET sonuçları	48
4.17 600 °C sıcaklıkta farklı sürelerde kalsine edilerek sentezlenen NiO/ZrO ₂ katalizörlerinin XRF sonuçları	49
4.18 600 °C sıcaklıkta farklı sürelerde kalsine edilerek sentezlenen NiO/ZrO ₂ katalizörlerinin BET sonuçları	50
4.19 Farklı ısıtma hızlarında kalsine edilerek sentezlenen NiO/ZrO ₂ katalizörlerinin XRF sonuçları	52
4.20 Farklı ısıtma hızlarında kalsine edilerek sentezlenen NiO/ZrO ₂ katalizörlerinin BET sonuçları	53
4.21 Farklı yükleme miktarlarında sentezlenen Ni/ZrO ₂ katalizörlerinin XRF sonuçları	55
4.22 Farklı yükleme miktarlarında sentezlenen Ni/ZrO ₂ katalizörlerinin BET sonuçları	56
4.23 Katalizörsüz ve farklı yükleme miktarlarında sentezlenen Ni/ZrO ₂ katalizörlerinin aktivite sonuçları	57
4.24 Farklı yükleme miktarlarında sentezlenen SnO ₂ /ZrO ₂ katalizörlerinin XRF sonuçları	61
4.25 Farklı yükleme miktarlarında sentezlenen SnO ₂ /ZrO ₂ katalizörlerinin BET sonuçları	61
4.26 Farklı yükleme miktarlarında sentezlenen SnO ₂ /ZrO ₂ katalizörlerinin aktivite sonuçları	62

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

- E_a' : Katalizörsüz reaksiyonun aktivasyon enerjisi
 E_a : Katalizörlü reaksiyonun aktivasyon enerjisi
 r : Reaksiyon hızı
 n_A : Reaktant A'nın madde miktarı
 S_p : Bir reaksiyonun seçiciliği
 v_i : Reaktantların stokiometrik katsayısı
SKS : Süperkritik su
SKSG : Süperkritik su ortamında gazlaştırma
XRD : X-Işınları difraktometresi
 θ : Yansıma açısı
 d : Kristal örgü düzlemleri arasındaki mesafe
 B : Pikin genişliği
 λ : X-ışınının dalga boyunu
XRF : X-Işınları floresans spektroskopisi
BET : Brunauer, Emmett ve Teller
 V : Adsorplanmış gaz hacmi
 V_m : 1 g adsorbanın yüzeyini tek tabaka halinde örtmeye yetecek gaz hacmi
 P^* : Gazın doymuş buhar basıncı
 c : Sabit
 R : Gözenek çapı
TGA : Termogravimetrik analiz
SEM : Taramalı elektron mikroskobu
 μ GC : Mikro gaz kromatografisi
IUPAC: The International Union of Pure and Applied Chemistry

1. GİRİŞ

Enerji tüketiminin hızla arttığı günümüzde, fosil kaynaklarının yakın gelecekte tükeneyeceği bir gerçektir. Artan nüfus ve enerji talebine bağlı olarak dünyanın CO₂ emisyon değerlerinin de günümüzdeki sınırlar içinde tutulması pek mümkün görünmemektedir. Son 25 yılda atmosferik CO₂ konsantrasyonu %27 artarak, dünya sıcaklığının 0,5 °C artmasına neden olmuştur. Bu kirliliğin devam etmesi durumunda 21. yüzyılda dünyanın sıcaklığının 4-5 °C artacağı tahmin edilmektedir. Bunun için iklim değişikliği potansiyelini azaltıcı ve uyum sağlayıcı önlemlerin alınması gerekmektedir. Özellikle 1973 enerji krizinden sonra, ulusal ve uluslararası enerji problemleri günlük yaşamın bir parçası haline gelmiş, alternatif (yenilenebilir) enerji kaynakları üzerine çok yoğun bir şekilde araştırmalara başlanmıştır (Acaroğlu, 2003).

Dünyanın giderek artan enerji gereksinimini çevreyi kirletmeden ve sürdürülebilir olarak sağlayabilecek en ileri teknolojinin hidrojen enerji sistemi olduğu bugün bütün bilim adamlarınca kabul edilmektedir. Hidrojen enerjisinin insan ve çevre sağlığını tehdit edecek bir etkisi bulunmamaktadır. Kömür ve doğalgaz gibi fosil kaynakların yanı sıra sudan ve biyokütleden de elde edilebilen hidrojen, enerji kaynağından çok bir enerji taşıyıcısı olarak düşünülmektedir. Elektriğe 20. yüzyılın, hidrojene ise 21. yüzyılın enerji taşıyıcısı diyen çevreler de bulunmaktadır (Bozkurt, 2005).

Biyokütlenin gazlaştırılması, yüksek sıcaklıklarda çeşitli oksitleyiciler ortamında bozundurulması sürecidir. Biyokütlenin gazlaştırılması ile elde edilen ürünler, gazlaştırma koşullarına bağlı olarak CO, CO₂, CH₄ ve H₂ başta olmak üzere farklı gazlardan oluşmaktadır.

Gazlaştırma işleminde gaz ürün verimini etkileyen birçok faktör bulunmaktadır. Bunlardan biri de katran oluşumudur. Son yıllarda H₂ verimini arttırmak ve katranı azaltmak amacıyla çeşitli çalışmalar yapılmaktadır. Bu amaçla uygulanan en yaygın yöntem katalizör kullanımıdır. Katalizörler kullanılarak katranın azaltılması ve gaz ürün veriminin artması da sağlanmaktadır.

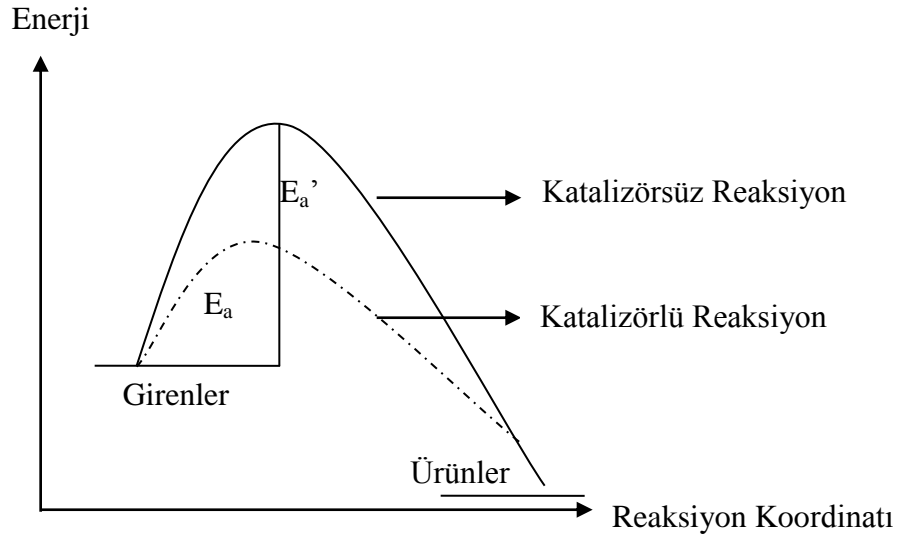
Katalizör kullanımı, hidrojen gazı üretiminde gerekli olan sıcaklık ve basıncın düşürülmesinde önemli bir etkidir. İyi bir katalizör C-C bağlarının koparılmasına ve özellikle aromatik halkaların açılmasına yardımcı olmalıdır. Özellikle çar ve polimerik materyal oluşumunu engellemek için gazlaştırma yeterince hızlı olmalıdır (Peterson, 2008).

Bu çalışmada biyokütlenin süperkritik su ortamında gazlaştırılmasında kullanılacak olan Ni/ZrO₂ ve Sn/ZrO₂ katalizörlerinin birlikte çöktürme yöntemi ile gerçekleştirilen sentez basamaklarının katalizörün yüzey alanı üzerine etkisi araştırılıp yükleme miktarlarının aktivite üzerindeki etkisi incelenmiştir. Aktivite deneyleri biyokütle için bir model bileşen olan glukoz ile gerçekleştirilmiştir.

2. KAYNAK TARAMASI

2.1. Katalizör

Yunancada tümüyle anlamındaki kata sözcüğü ile çözmek anlamındaki lyein sözcüğü birleştirilerek kataliz sözcüğü türetilmiştir. Buna göre, kataliz bir olayı tümüyle çözmek, kolaylaştırmak ya da gevşetmek anlamına gelmektedir (Sarıkaya, 2000). Bir kimyasal reaksiyonun hızının değiştirilmesi olayına kataliz, bu işlemden kullanılan maddelere ise katalizör denir. Eğer katalizör, reaksiyon hızını arttırıyorsa pozitif katalizör, azaltıyor ise negatif katalizör ya da inhibitör adını alır. Reaksiyon sistemi ile katalizör aynı fazda yer alıyorsa homojen katalizör, farklı fazlarda olması durumunda heterojen katalizör denir. Ayrıca bir tepkimenin kendi ürünü tarafından katalizlenmesine otokataliz denilmektedir. Otokatalizde katalizörsüz olarak başlayan tepkime oluşan ürün tarafından katalizlendiğinden ürünün molaritesi yükseldikçe tepkimenin hızı da yükselmektedir. Eğer, tepkime sonunda oluşacak olan üründen başlangıçta az bir miktarda reaksiyon ortamına eklenirse tepkime daha hızlı başlar.



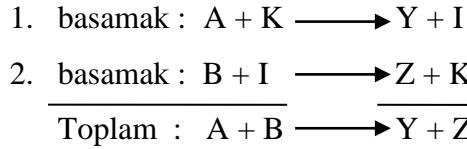
Şekil 2.1 Katalizlenmiş ve katalizlenmemiş bir tepkime için enerji-tepkime koordinatı grafiği

Katalizörler, kimyasal tepkimelerin aktivasyon enerjisi daha düşük olan bir başka mekanizma üzerinden yürütmesine yol açarak tepkime hızının yükselmesine

neden olurlar. Her katalizör her reaksiyonu katalizleyemez. Bir tepkime için en uygun katalizör deneysel yoldan bulunur. Çoğu katalizör, aynı maddelerden yola çıkıldığında termodinamik olarak yürümesi olası iki tepkimeden yalnızca birini katalizleyebilmektedir. Katalizörlerin olası tepkimelerden yalnızca birini katalizlemesi olgusuna katalizör seçiciliği, bir tepkimeyi hızlandırma ölçüsüne ise katalizör aktifliği denir (Sarıkaya, 2000).

2.1.1. Homojen katalizörler

Gaz fazında ve çözültide yürüyen çoğu tepkimelerde homojen katalizör kullanılmaktadır. Ara basamaklarda yer alan homojen katalizör toplam tepkimede yer almaz. Tepkimeye giren maddeler yanındaki miktarı oldukça az olan bir homojen katalizör K, bu katalizörün de yer aldığı bir ara ürün ise I ile gösterildiğinde iki basamaklı bir tepkime için basamak tepkimeleri ve toplam tepkime sırayla;



şeklinde yazılabilir. Açıkça görüldüğü üzere, birinci basamakta harcanan homojen katalizör ikinci basamakta yeniden ortaya çıkmaktadır. Homojen katalizlenen tepkimeler iki ya da daha çok basamaklı da olabilmektedir (Sarıkaya, 2000).

2.1.2. Heterojen katalizörler

Heterojen katalizörlerin çoğu metaller, metal oksitler ve asitlerdir. Metal katalizör olarak genellikle Fe, Co, Ni, Pd, Pt, Cr, Mn, Ag, W ve Cu kullanılmaktadır. Metalik katalizörlerin çoğu d orbitalleri kısmen boş olduğundan tepkimeye giren maddeleri kolaylıkla kimyasal olarak adsorplayabilen geçiş metalleridir. Temas yüzeyini artırmak için çoğu katalizörler gözenekli bir katı içinde dağıtılır. Katalizör desteği ya da katalizör taşıyıcısı adı verilen bu gözenekli yapıların başında killer,

silikajel (SiO_2), alümina (Al_2O_3), aktif karbon ve zeolitler gelmektedir. Katalizöre belirli bir miktarda katıldığında katalitik etkinliğin yükselmesine ve katalizör ömrünün uzamasına yol açan MgO , KCl , TiO_2 ve ZrO_2 gibi katılara promoter adı verilir. Buna göre, doğrudan katalizör ya da katalizör desteği olarak kullanılan katılardan bazıları diğer katalizörler için promoter olarak da kullanılmaktadır (Sarıkaya, 2000).

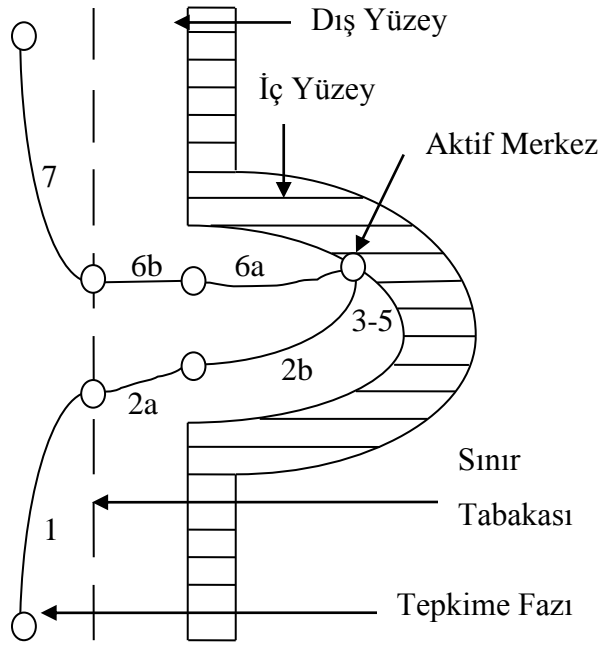
Heterojen katalizörlere çok güçlü bir şekilde bağlanarak küçük miktarları bile katalitik etkinliğin azalmasına yol açan bazı maddelere katalizör zehri denir. Katalizör zehirleri ya tepkimeye giren ürünlerin içinde safsızlık olarak bulunmakta ya da tepkime sırasında yan ürün olarak ortaya çıkmaktadır. Bir katalizörün aktifliğini ortadan kaldırmak için gerekli zehrin miktarı katalizörün tüm yüzeyinin kaplanması için gerekli olan miktarın yanında çok az kalmaktadır. Bu durum, katalitik etkinliğin katalizörün sahip olduğu yüzeyin tümünden değil de bu yüzeyde yer alan ve aktif merkez adı verilen bazı noktalardan kaynaklandığını göstermektedir (Sarıkaya, 2000).

Heterojen katalizörler bir tepkimeyi aktivasyon enerjisi daha düşük olan bir yoldan yürüterek hızının yükselmesine neden olurlar. Başka bir deyişle tepkime mekanizması değişir ve katalizli mekanizma katalizsiz mekanizmaya göre çok daha hızlıdır.

Heterojen kataliz daha çok katının gözenekleri içerisinde yer alan aktif merkezler üzerinden yürütülmektedir. Heterojen katalizöre ve katalizörden gerçekleşen taşınım olayları ile katalizör üzerindeki reaksiyon aşamaları yedi basamakta gösterilmektedir (Şekil 2.2).

1. Tepkimeye giren maddelerin gaz ya da sıvı fazdan katalizör yüzeyinde oluşan hidrodinamik sınır tabakasına taşınımı,
2. a) Tepkimeye giren maddelerin sınır tabakasından katının dış yüzeyinde yer alan gözenegin girişine difüzyonu,
b) Tepkimeye giren maddelerin gözenegin girişinden içindeki bir aktif merkeze difüzyonu,
3. Tepkimeye giren maddelerin aktif merkezde kimyasal adsorpsiyonu,

4. Kimyasal tepkime,
5. Oluşan ürünlerin desorpsiyonu,
6. a) Ürünlerin aktif merkezden katının dış yüzeyindeki gözeneğin ağzına difüzyonu,
b) Ürünlerin katının dış yüzeyinden hidrodinamik sınır tabakasının dış yüzeyine difüzyonu,
7. Ürünlerin tepkime karışımının bulunduğu gaz ya da sıvı faza taşınımı (Sarıkaya, 2000).



Şekil 2.2 Heterojen katalizdeki yedi basamağın şematik olarak gösterilişi (Sarıkaya, 2000)

Çizelge 2.1’de homojen ve heterojen katalizörler arasındaki farklar belirtilmektedir.

Çizelge 2.1 Homojen ve heterojen katalizörlerin karşılaştırılması (Hagen, 2006)

	Homojen Katalizör	Heterojen Katalizör
Aktif merkez	Bütün metal atomları	Sadece yüzey atomlarında
Konsantrasyon	Düşük	Yüksek
Seçicilik	Yüksek	Düşük
Difüzyon Problemi	Pratikte yoktur	Bazen
Reaksiyon Koşulu	50-200°C	Birçok reaksiyonda 250°C'den yükek
Uygulanabilirlikleri	Sınırlı	Geniş
Aktivite Kaybı	Zehirlenme	Zehirlenme, metal kristallerin sinterlenmesi
Yapı/Stokiometri	Tanımlanabilir	Tanımsız
Modifikasyon Olanakları	Yüksek	Düşük
Sıcaklık Dayanımları	Düşük	Yüksek
Katalizör Ayırımı	Zor (Distilasyon, ekstraksiyon)	Kolay
Katalizör Geri Kazanımı	Mümkün	Kolay

2.1.3. Katalizörlerin özellikleri

Bir katalizörün en önemli özellikleri aktivitesi, seçiciliği ve kararlılığıdır.

Aktivite

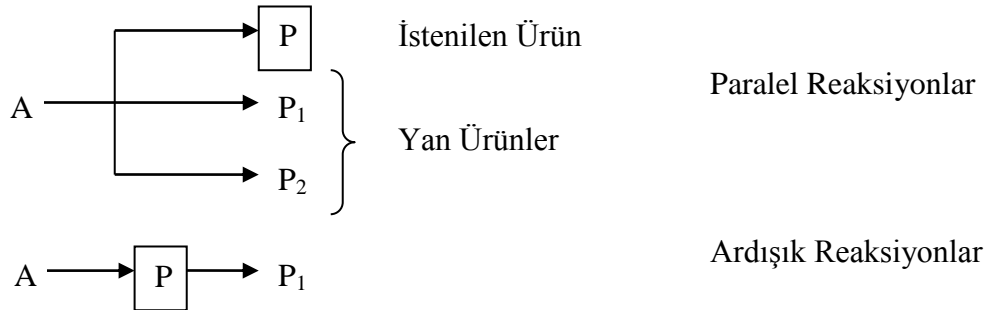
Aktivite, bir ya da daha fazla reaksiyonun katalizör varlığında ne kadar hızlı gerçekleştiğinin bir ölçüsü olup kinetik açıdan tanımlanabilir. Kinetik bir işlemde, reaktör içerisinde mevcut olacak sıcaklık ve konsantrasyon aralıklarında reaksiyon hızını ölçmek mümkündür.

Reaksiyon hızı (r), reaksiyon hacmi ya da katalizör kütlesine göre zamanla reaktant A'nın madde miktarının (n_A) değişim hızı olarak hesaplanır (Hagen, 2006).

$$r(\text{mol L}^{-1}\text{sa}^{-1} \text{ veya mol kg}^{-1}\text{sa}^{-1}) = \frac{\text{Reaktantın Dönüştürülmüş Miktarı}}{\text{Hacim veya Katalizör Kütlesi x Zaman}} \quad (2.1)$$

Seçicilik

Bir reaksiyonun seçiciliği (S_p), başlangıç malzemesinin istenilen ürüne dönüşüm oranıdır. Seçicilik A maddesinin reaksiyona giren miktarına karşılık istenilen ürüne dönüşüm oranı olarak ifade edilir. Bu nedenle reaksiyonun seyri hakkında bilgi verir. İstenilen reaksiyona ek olarak paralel ve ardışık reaksiyonlar da meydana gelebilir (Şekil 2.3).

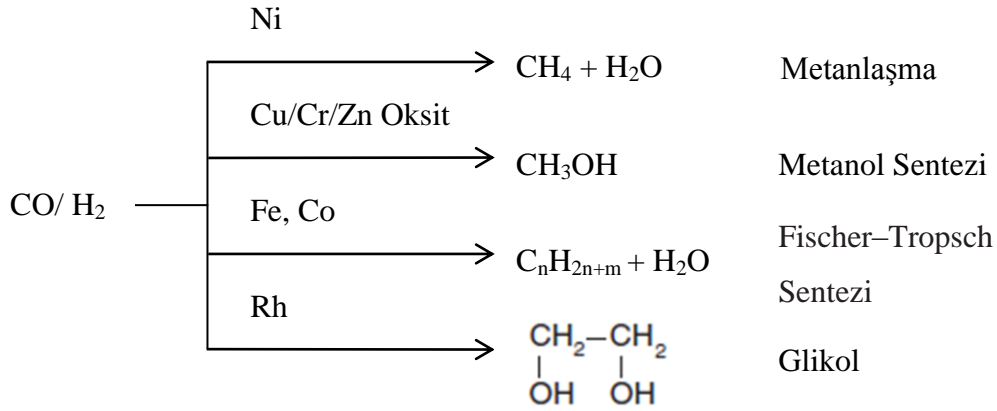


Şekil 2.3 Paralel ve ardışık reaksiyonlar

Başlangıç maddesi ve ürünler karşılaştırıldığında ve reaktantların stokiometrik katsayısı (v_i) hesaba katıldığında seçicilik (S_p) aşağıdaki formülle ifade edilir.

$$S_p \text{ (mol / mol veya \%)} = \frac{n_P / v_P}{(n_{A,0} - n_A) / |v_A|} = \frac{n_P / |v_A|}{(n_{A,0} - n_A) / v_P} \quad (2.2)$$

Bir reaksiyonda kullanılan katalizöre bağlı olarak elde edilen ürünler farklılık gösterir. Dolayısıyla bir reaksiyon için seçicilik büyük önem taşır. Aşağıda sentez gazının farklı katalizörlerle kullanıldığında elde edilen ürünler gösterilmiştir.



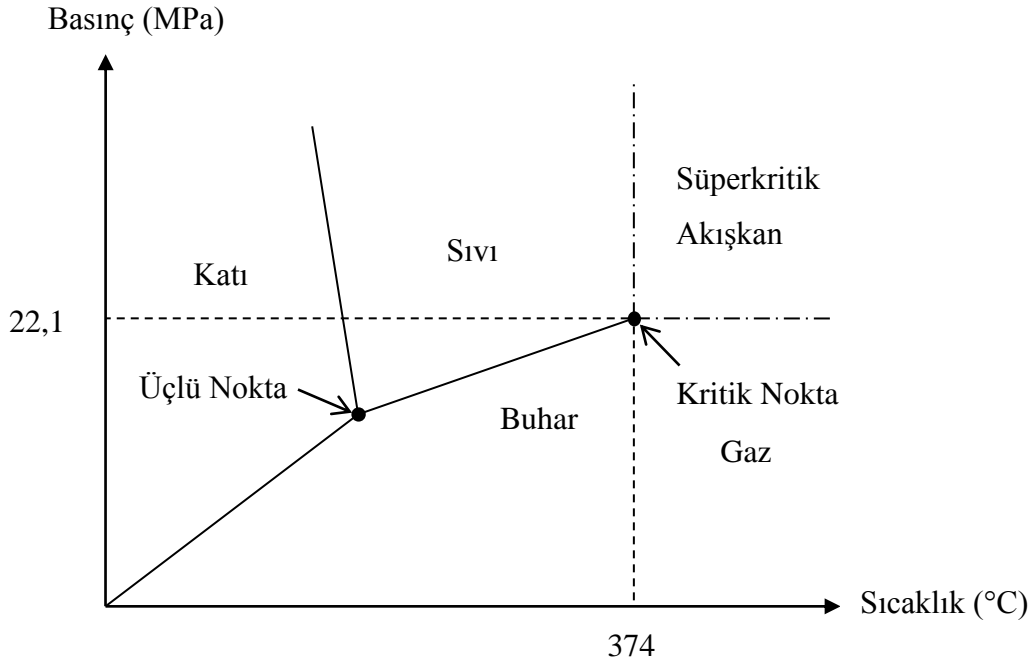
Şekil 2.4 Sentez gazı reaksiyonları (Hagen, 2006)

Kararlılık

Bir katalizörün kimyasal, ısıl ve mekanik kararlılığı reaktördeki ömrünü belirler. Katalizör kararlılığı bozunma, koklaşma ve zehirlenmeyi de içeren pek çok faktörden etkilenir. Katalizörün deaktivasyonu zamanın bir fonksiyonu olarak aktivitesinin ve seçiciliğinin ölçümü ile takip edilebilir. Proses sırasında aktivitesini kaybeden katalizörler değiştirilmeden önce rejenere edilebilirler. Katalizörün toplam ömrü prosesin maliyeti için büyük öneme sahiptir. Günümüzde hammaddelerin ve enerjinin verimli bir şekilde kullanılması oldukça önemlidir ve yeni prosesleri geliştirmek yerine var olan sistemlerin optimize edilmesi tercih edilmektedir. Katalizörün özellikleri önem sırasına göre seçicilik, kararlılık ve aktivite olarak sıralanır (Hagen, 2006).

2.2. Biyokütlenin Süperkritik Su Ortamında Gazlaştırılması ile Hidrojen Üretimi

Kritik nokta, maddenin gaz ve sıvı halinin dengede olabildiği en yüksek sıcaklık ve basıncı temsil eder. Sıcaklık ve basıncın kritik noktanın üzerinde olduğu durumlarda madde süperkritik olarak adlandırılır (Su için 374°C ve 22,1 MPa) (Fang ve ark., 2004). Süperkritik su (SKS) organik atıkların termal bozunmasında oldukça etkilidir ve organik reaksiyonlarda çözücü olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Suyun faz diyagramı Şekil 2.5’de verilmiştir.



Şekil 2.5 Suyun faz diyagramı

Süperkritik bölgede, yüksek sıcaklık ile beraber difüzyon hızı artar ve viskozite gazların viskozitesine yaklaşır. Su, süperkritik koşullara geldiğinde hidrojen bağları zayıflar, dielektrik sabiti azalır ve organik çözücülere benzer davranış gösterir (Savage, 1999). Bu sebeplerden dolayı SKS çoğu organik bileşeni tamamen çözebildiğinden tek bir homojen fazda reaksiyonun hızlı gerçekleşmesini sağlar ve çoğu reaksiyon için iyi bir çözücü olarak etkin özelliğe sahip olur. Yaygın olarak kullanılan organik çözücülere göre süperkritik suyun avantajı, çözücü olarak

kullanımının çevresel olarak tehlikesiz olmasıdır (Arita ve ark., 2003). Süperkritik koşullarda suyun yoğunluğu ve dielektrik sabiti basınca bağlı olarak değişir (Kruse ve Gawlik, 2003).

Biyokütle yenilenebilir bir enerji kaynağıdır ve kullanım sürecinde CO₂ emisyonu sıfırdır. Fosil enerjinin gün geçtikçe tükenmesi ve enerji kullanımı sırasında ekolojik çevrenin bozulması nedeniyle biyokütle büyük ilgi çekmektedir (Jin, 2010).

Biyokütle iki grupta incelenir; ıslak biyokütle (melas, nişastalılar, gübre, meyve sanayi atıkları) ve kuru biyokütle (odun, zirai atıklar gibi). Biyokütle gazlaştırılması hem yaş hem de kuru biyokütle için uygulanan termokimyasal bir işlemdir.

Gazlaştırma işlemi sonunda genellikle hacimce %20 hidrojen içeren bir gaz elde edilir. Ancak biyokütle atıklarının büyük bir kısmı %95'e yakın su içeren ıslak biyokütledir. Eğer klasik gazlaştırma prosesi uygulanacaksa ıslak biyoküteller yüksek kurutma maliyetine sahiptirler. Süperkritik suda biyokütellerin gazlaştırılması ile hidrojen üretimi yüksek nem içeren biyokütellerin değerlendirilmesi için uygulanabilir bir teknolojidir (Guo ve ark., 2007).

SKS'de biyokütellerin gazlaştırılması, diğer biyokütle dönüşüm yöntemleriyle karşılaştırıldığında yüksek gazlaştırma verimi, hidrojenin yüksek molar fraksiyonu ve ıslak biyokütellerin kurutulmasına ihtiyaç duyulmaması gibi pek çok avantaja sahiptir (Guo ve ark., 2007).

Biyokütlenin süperkritik su ortamında gazlaştırılmasında reaksiyon ortamına katalizör eklenmesi hidrojen üretimine pozitif etki yapar. Diğer bir deyişle katalizör eklenmesi, katran ve çar oluşumunu azaltır, organik madde gazlaştırma verimi %98'e kadar ulaşabilir. Bu yüzden ucuz, etkin ve kararlı bir katalizör seçmek oldukça önemlidir (Xu ve ark., 2009).

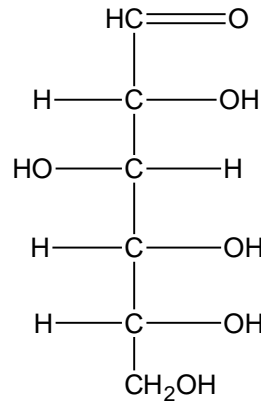
Gazlaştırma sıcaklığına bağlı olarak süperkritik su ortamında gazlaştırma (SKSG) iki grupta sınıflandırılabilir. Bunlardan birincisi düşük sıcaklıkta (350-500 °C) gazlaştırma, diğeri ise yüksek sıcaklıkta (500-800 °C) gazlaştırmadır. Düşük sıcaklıkta gazlaştırmada ana ürün metan iken, yüksek sıcaklıkta gazlaştırmada ana ürün hidrojendir. Katalizörlerin SKSG da kullanımı, istenilen gazlaştırma verimine

daha düşük sıcaklıklarda ulaşılmasını sağlar, gaz verimini ve ürün seçiciliğini artırır ve çar/katran oluşumunu azaltır. Bunun nedeni, katalizörlerin reaktif ara ürünlerin polimerizasyonunu inhibe etmesi ve gaz ürünlere dönüşümünü arttırmasıdır (Susanti ve ark., 2012).

2.3. Glukoz

Glukoz biyokütle için mükemmel bir modeldir. Çünkü nişasta ve selüloz glikozun polimerize türleridir. Bu nedenle, glukozun SKS ortamında gazlaştırılması yeni katalizörlerin testi veya yeni termokimyasal proseslerin karşılaştırılmasında sıkça çalışılmaktadır (Susanti ve ark., 2012).

D-Glukoz (Dekstroz) biyokimyasal olaylardaki rolü de göz önüne alındığında, doğada en yaygın olarak bulunan önemli bir monosakkarittir. Üzüm şekeri de denilen glukoz serbest halde olgun meyvelerde, balda ve birçok hayvanın kanında bulunur. Bileşik halde ise, birçok polisakkaritin tamamını ya da bir bölümünü oluşturur. D-glukoz, ticari olarak nişastanın hidrolizi ile elde edilmektedir (Saldamlı ve ark., 2005). D-Glukozun kimyasal formülü Şekil 2.6'da verilmektedir.



Şekil 2.6 D-Glukozun kimyasal formülü

2.4. Katalizör Sentez Yöntemleri

Literatürde pek çok katalizör sentez yönteminden bahsedilmektedir. Bunlardan en sık kullanılanları çöktürme, emdirme ve sol-jel yöntemleridir.

2.4.1. Birlikte çöktürme

Birlikte çöktürme yöntemiyle elde edilen katalizörlerin hazırlanması çöktürme, filtrasyon, yıkama, şekillendirme, kurutma, kalsinasyon ve gerekiyse indirgeme gibi basamakları kapsamaktadır. Katalizörün temel özellikleri çöktürme sırasında oluştuğu için en önemli basamak çöktürmedir (Lok, 2009).

Birlikte çöktürme yöntemi diğer yöntemlerden önemli ölçüde farklılık gösterir. Bu yöntem katı desteği ve yüzey oksitleri içeren çözeltinin çöktürülmesi ile elde edilir. Katı fazın çekirdeklenmesi çöktürme ajanı ile çözeltinin karıştırılması ile başlar. Bu çözelti pH'ını değiştirmekle beraber oksit veya hidroksitlerin oluşumu için başlangıç maddesinin yoğunlaşmasına öncülük eder, ayrıca belirli bir çökelti için sisteme çözebileceğinden daha fazla ek iyonlar getirir (Knowles ve ark., 2007).

Kalsinasyon, kurutma ve yıkamadan önce katalizör öncü maddesinin yaşlandırma süresi katalizör hazırlamada önemli bir basamaktır. Yaşlandırma süresi; katalizörün yüzey alanı, gözenekliliği ve kompozisyonu gibi final özellikleri üzerine etki eder (Jain ve ark., 2005).

Yaşlandırma basamağından sonra çözeltiden iyonlar uzaklaşmaya kadar yıkama ve süzme işlemleri uygulanır.

Katalizör sentezinde önemli basamaklarından biri de kurutmadır. Katalizörün içermiş olduğu çözücü ortamdaki uzaklaştırmak için 80-200 °C arasında değişen ısı işlem uygulanır. Bu işlemde ısıtma hızı, son sıcaklık, işlem süresi, atmosfer gibi çeşitli değişkenler katalizörün aktif merkezlerinin dağılımında etkili olur (Pinna, 1998).

Katalizör üretiminin kurutma basamağı sırasında, klasik ısıtma işlemi uygulandığında katalizör içerisinde nem oluşur. Bu nem katalizör içerisinde metal

tuzlarının homojen bir şekilde dağılımına engel olur. Mikrodalga ısıtma sisteminin kullanımı ise nem miktarını azaltır (Kuşlu ve Çavuş, 2008).

Kalsinasyon işlemi, reaksiyon sıcaklığından biraz daha yüksek bir sıcaklıkta, oksitleyici bir ortam altında yapılır. Kalsinasyonun amacı; genellikle su ve CO₂ gibi gaz ürünlerin, anyon ve katyonların ortamdaki uzaklaştırılarak bir oksit oluşumu ile metal öncü maddesinin (prekürsör) ayrışmasıdır (Pinna, 1998).

İndirgeme işlemi, metal oksitlerin veya bazen metal öncü maddesinin hidrojen veya seyreltilmiş hidrojen akışında ısı işlem uygulanarak metale dönüştürülmesidir. Bazı katalizörlerde indirgeme işlemi formaldehit veya hidrazin gibi kimyasal reaktif çözeltilerinde gerçekleştirilir. Isıtma hızı, son sıcaklık, indirgeme süresi, hidrojen konsantrasyonu; yapılacak olan reaksiyona, katalitik sisteme ve metal türüne bağlı olarak dikkatli bir şekilde seçilmelidir. İndirgeme gazının veya gaz karışımının kalitesi çok önemlidir. Metalin yüksek dağılımı için indirgeme gazında bulunan su buharının mümkün olduğunca düşük olması gerekir. Aynı nedenden dolayı hidrojen akış hızı, indirgeme işlemi sırasında oluşan suyun destekten uzaklaşabilmesi için yeterince yüksek olmalıdır (Pinna, 1998).

2.4.2. Ardışık çöktürme

Bu yöntem temel olarak birlikte çöktürme yöntemine benzer. Fakat birlikte çöktürme yönteminde metal tuzları karıştırılıp çözelti haline getirildikten sonra baz çözeltisi eklenirken, ardışık çöktürmede metal tuzları ayrı ayrı çözelti haline getirilir. Çözeltilerden birine baz çözeltisi eklenerek istenilen pH değerine ayarlandıktan sonra üzerine diğer metal çözeltisi ile baz çözeltisi eklenerek çöktürme işlemi tamamlanır. Belirli bir süre yaşlandırıldıktan sonra yıkama, kurutma ve kalsinasyon işlemlerine tabi tutulur (Seo ve ark., 2009).

2.4.3. Kuru emdirme

Bu yöntemde başlangıç maddesini içeren çözeltinin hacmi destek materyalinin hacminden daha azdır. En basit şekilde, emdirme çözeltisi karıştırma koşulları altında

destek üzerine püskürtülür. Gözeneklerin içerisindeki havanın uzaklaştırılmasıyla çözelti daha derine nüfus eder ve sonuç olarak metal başlangıç maddesinin daha düzgün bir dağılımı elde edilir. Prensip bu yöntem kolaydır, ekonomiktir ve metal başlangıç maddesinin çözünürlüğüne bağlı olarak yeniden metal yüklenmesine olanak verir (Pinna, 1998).

2.4.4. Islak emdirme

Bu yöntem destek materyalinin gözenek hacmine oranla daha fazla çözelti kullanımını gerektirir. Sistem karıştırma altında belirli bir süre yaşlandırılır, filtre edilir ve kurutulur. Bu yöntem özellikle başlangıç maddesi-destek etkileşimi tahmin edilebildiğinde uygulanır. Bu yüzden, destek üzerindeki metal başlangıç maddesinin konsantrasyonu sadece çözelti konsantrasyonuna ve desteğin gözenek hacmine değil aynı zamanda yüzeyde bulunan adsorplama bölgelerinin konsantrasyonuna da bağlıdır (Pinna, 1998).

2.4.5. Sol-Jel

Sol-jel prosesinde homojen bir çözelti elde etmek için metal organik prekürsör ile metal prekürsör karıştırılır. Dikkatli bir şekilde reaksiyon sıcaklığı ve pH kontrol edilirken suyun eklenmesi ile metal organik prekürsör hidrolize edilir. Hidroliz ve polimerizasyon meydana gelirken koloidal parçacıklar veya miseller yaklaşık 10 nm çapında oluşurlar. Bu parçacıkların boyutu metal oksit jel oluşuncaya kadar artmaya devam eder. Çözücü, xerojel oluşturmak üzere hava içinde muamele yoluyla veya aerojel oluşturmak üzere bir otoklav içerisinde süperkritik koşullarda uzaklaştırılabilir.

Xerojel ve arojellerin oluşumu iki farklı aşamadan meydana gelir. İlk aşama “pregelation” olarak adlandırılır ve reaktantlar (alkoksitler ve metal prekürsörleri) bir jel oluşturmak için yoğunlaşabilir veya hidrolize olabilir. Genellikle alkol ya da diğer uygun çözücülerde çözünebilir alkoksit su eklendiği zaman hidroliz meydana gelir. Bu reaksiyon sonucu elde edilen ara ürünler; kullanılan alkoksiye bağlı olan asidin

oligomerleri ile sonunda jele dönüştürülen ve yapılarında bol miktarda su bulunduran oligomerleri içerir. Bu oligomerlere ek olarak başlangıç amorf katı içerisine kapsüllenmiş homojen olmayan kristal bir mikroyapı jel haline getirilir. Kondensasyon ya da polimerizasyon reaksiyonlarında alkoksi grupları (M-OR), metaloksanların (M-O-M) oluşumu için hidroliz sırasında oluşan hidroksil grupları (M-OH) ile reaksiyona girerler. Bu aşama boyunca jelin başlangıç yapısı ve özellikleri belirlenir.

Sol-jel sentezinde ikinci basamak “postgelation” olarak adlandırılır. Jelin kurutulmasında ve kalsinasyonu sırasında suyun desorpsiyonu, çözücünün buharlaşması, organik atıkların uzaklaşması, dehidroksilasyon reaksiyonları ve yapısal değişiklikler meydana gelir (Gonzalez ve ark., 1997).

2.5. Katalizör Karakterizasyon Yöntemleri

2.5.1. X-Işınlari difraktometresi (XRD)

Katı cisimler doğada iki şekilde bulunurlar: Amorf ve kristal. Atom, molekül veya atom ve molekül gruplarının uzayda üç boyutta periyodik olarak düzenlenerek birikmiş hallerine kristal denir. Eğer katı madde içinde böyle periyodik bir dizilme yoksa ona amorf denir (Kabak, 2004).

Kristal katıların yığın yapılarının belirlenmesinde XRD tekniği kullanılır. Bu yöntemde X-ışınlarının minarelin kristal örgülerindeki kırınımından yararlanılır. Numunenin üzerine X-ışını gönderilir. Örnek bir eksen etrafında dönerek X-ışınlarının çeşitli kristal örgü düzlemlerinde yansması sağlanır. Gelen X-ışınları örgü düzlemi ile θ açısını yapar ve aynı açıyı meydana getirerek yansır. Yansıma açısı (θ) ile örgü düzlemleri arasındaki uzaklıklar arasında Bragg yasası ile ifade edilen bir bağıntı vardır.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (2.3)$$

Bu eşitlikten yararlanılarak, her kristal örgü için karakteristik değerler olan ve d değeri olarak isimlendirilen kristal örgü düzlemleri arasındaki mesafeler (katmanlar arası uzaklık) bulunur. Bir kristaldeki her d değeri 2θ açısı ile bağlantılı olarak pik

verir ve çok sayıda d uzaklığı için, bir kristal örgü “d değeri serisi” ile karakterize edilir.

Katılarda partikül büyüklüğü ile ilgili sınırlı bilgi vardır. Çünkü katalizörün kristalleri çok küçük olduğunda kırınım çizgileri sınırlı bir aralıkta genişler. Aslında parçacıklar çok küçükse çizgiler ölçmek için fazla karışıktır.

Ortalama parçacık boyutu Debye-Scherrer eşitliği ile hesaplanır.

$$B = \frac{0.893\lambda}{d \cos\theta} \quad (2.4)$$

Burada B pikin genişliğini, λ X-ışınının dalga boyunu (Cu-K $_{\alpha}$ için 0,154nm), θ pikin yansıma açısını, d ise kristalin büyüklüğünü göstermektedir.

2.5.2. X-Işınları floresans spektroskopisi (XRF)

XRF ile analiz yöntemi, x ışınının analiz edilen malzeme ile etkileşimiyle oluşan ikincil X-ışınlarının karakteristik dalga boyu ve şiddetinin ölçülmesiyle kalitatif ve kantitatif element analizinin yapıldığı bir yöntemdir. Kalitatif ve kantitatif analiz, XRF cihazında yer alan özel bir kristalde ışınların kırınımına uğraması sonucu dalga boylarına ayrılması ve şiddetlerinin ölçülmesi ile yapılır (Yılmaz, 2005). X-ışını floresans spektroskopisinin başlıca avantajları; numunenin kolay hazırlanması, tahribatsız olması, geniş bir konsantrasyon aralığına sahip olması ve ölçüm sonuçlarının doğru olmasıdır.

2.5.3. Yüzey alanı tayin yöntemi (BET)

Brunauer, Emmett ve Teller tarafından 1938 yılında geliştirilen BET izotermi adsorplanan maddenin yüzeyde birden fazla tabaka oluşturduğunu varsaymaktadır. Bu izoterme göre, bir tabakanın adsorplanmaya başlaması için bir öncekinin tamamen dolması gerekmez. Adsorplanan moleküllerin yüzeyde hareket etmedikleri, belli bir tabakada tüm moleküllerin adsorpsiyon entalpisinin aynı olduğu ve birinci tabakadan sonra bütün moleküllerin adsorpsiyon enerjilerinin eşit olduğu düşünülmektedir. Gaz adsorpsiyonu için doğrusallaştırılmış BET izoterm denklemi;

$$\frac{P / P_0}{V (1 - P / P_0)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{(c - 1) P / P^*}{V_m c} \quad (2.5)$$

şeklinde ifade edilir. Burada V, adsorplanmış olan gazın hacmini; V_m, 1 g adsorbanın yüzeyini tek tabaka halinde örtmeye yetecek miktardaki gazın hacmini; P*, deney koşullarında gazın doygun buhar basıncını; c ise karakteristik bir sabiti göstermektedir. Bu durumda P / P*’a karşı eşitliğin sol tarafındaki ifade grafiğe geçirilirse, çizilen doğrunun eğimi (c – 1) / V_m c’yi, ordinatı kesen nokta ise 1/V_m c’yi verir. Böylece V_m aşağıdaki eşitlikten hesaplanır.

$$V_m = 1 / (\text{eğim} + \text{kesim}) \quad (2.6)$$

V_m’den adsorbanın özgül yüzey alanı hesaplanır ki bu da BET denkleminin esas uygulamasını oluşturur (Özcan, 2010).

IUPAC’a (The International Union of Pure and Applied Chemistry) göre gözenekler çaplarına (R) göre üçe ayrılır. Bunlar:

- Makro gözenekler (R > 50 nm)
- Mezo gözenekler (2 < R < 50 nm)
- Mikro gözenekler (R < 2 nm)

2.5.4. Termogravimetrik analiz (TGA)

Termogravimetrik analiz metotlarında programlı olarak arttırılan bir sıcaklık işlemiyle maddenin kütlelerinde meydana gelen kayıp sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak incelenir. Zamanın fonksiyonu olarak maddenin kütlelerinde meydana gelen azalmayı gösteren grafiğe termogram veya termal bozunma eğrisi denir. Termogravimetrik analiz cihazı başlıca 5 kısımdan oluşur. Bunlar:

1. Hassas terazi,
2. Fırın,
3. Mikro işlemci,
4. İnert gazlı bir temizleme sistemi,
5. Analiz esnasında gaz kesme veya değiştirme sistemidir (Gündüz, 2005).

2.5.5. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Elektron ışınını katı bir cisme gönderen ve katı cisimden yansıyan elektronlarla cismin içyapısını gösteren cihaza taramalı elektron mikroskobu denir. Elektronlar katı cisme çarptığında, bu elektronlar yansır veya yutulur. Yansıyan elektronlar çeşitli sinyaller üretmektedir. Yansıyan elektronların sinyalleri; ikincil, geri yansıyan, Auger ve diğer yansıyan elektron sinyalleri olarak adlandırılır (Kırgız, 2011). Taramalı elektron mikroskobu ile yüzeyin morfolojisi, yüzeyin kimyasal kompozisyonu, faz geçişleri ve yabancı maddelerin tortulaşması incelenir.

2.6. Konu ile İlgili Yapılmış Çalışmalar

Yan ve arkadaşları (2009) polietilen glikolün atık suyunu süperkritik su ortamında gazlaştırmışlardır. Bu çalışmada ZrO_2 destekli Ni, Co ve W katalizörleri karşılaştırılmış olup en yüksek H_2 verimini %15 Ni/ ZrO_2 katalizörü ile sağlamıştır.

Rezai ve arkadaşları (2008) metanın CO_2 reforming reaksiyonunda %5 Ni/ ZrO_2 katalizörünün yüksek aktivite ve kararlılık gösterdiğini belirlemişlerdir.

Pompeo ve arkadaşları (2005) sentez gazı elde etmek için farklı desteklerle hazırlanmış Ni katalizörü sentezlemiştir. ZrO_2 ile modifiye edilmiş $\alpha-Al_2O_3$ destekli Ni katalizörünün (Ni/ $\alpha-Al_2O_3-ZrO_2$) iyi bir aktivite ve seçicilik gösterdiği bulunmuştur.

Watanabe ve arkadaşları (2002) süperkritik su ortamında biyokütleden hidrojen eldesinde ZrO_2 ile birtakım deneyler yapmışlar ve ZrO_2 ile katalizörsüz deneylere göre neredeyse iki kat fazla H_2 verimi elde etmişlerdir.

Elliott ve arkadaşları yüksek-basınç sıvı ortamında biyokütlenin gazlaştırılmasında birçok çalışma yürütmüşlerdir. Organik atıkların gazlaştırılmasında 1-2 saat reaksiyon süresi, 350 °C sıcaklık ve 20 MPa basınçta kesikli reaktörde Ni katalizörü eşliğinde kritik altı ve süperkritik su şartlarında ve kritik altı bölgede metanca zengin gaz elde etmişlerdir (Guo ve ark., 2007).

Minowa ve arkadaşları (2007) biyokütleyi sıkıştırılmış sıcak suda indirgenmiş Ni katalizörü ve Na_2CO_3 ile gazlaştırmışlardır. Ayrıca, 350 °C’de Ni katalizörünün çar ve tar oluşumunu önemli derecede azalttığını belirlemişlerdir.

Irionda ve arkadaşları (2012) Ni bazlı katalizör sentezinde destek malzemesi ve modifiye edici olarak sırasıyla ZrO_2 ve Al_2O_3 kullanmışlardır. Katalizörün aktivitesi gliserolün buhar reforming reaksiyonundan H_2 eldesinde denenmiştir. 500 ve 600 °C sıcaklıklarda gerçekleştirilen reaksiyonlar sonucunda NiZ katalizörünün NiGA katalizörüne göre daha düşük aktiviteye sahip olduğu belirlenmiştir.

Zhang ve ark. (2012) glikozun süperkritik su ortamında tübüler reaktörde 700°C sıcaklık ve 24 MPa basınç koşullarında $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ destekli Ni katalizörlerinin ($\text{Ni}_{10}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ve $\text{Ru}_{0,1}\text{Ni}_{10}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) aktivite ve kararlılıklarını incelemişlerdir. $\text{Ru}_{0,1}\text{Ni}_{10}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ katalizörü $\text{Ni}_{10}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ katalizöründen daha yüksek aktivite ve kararlılık gösterdiği tespit edilmiştir. $\text{Ru}_{0,1}\text{Ni}_{10}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ katalizörü 33 saat boyunca önemli ölçüde deaktivasyona uğramadığı ve 1 kg glikoz başına 50 mol H_2 elde edildiği belirlenmiştir. $\text{Ni}_{10}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ katalizörü ise 7 saat sonunda ise 1 kg glikoz başına 25 mol H_2 elde edilmiştir.

Lu ve arkadaşları (2012) farklı miktarlarda Ce yüklenmiş $\text{Ni}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörlerini sentezlemiş ve 400 °C ve 24,5 MPa şartlarında süperkritik su ortamında aktivitelerini incelemişlerdir. Glikozun gazlaştırılmasında Ce yükleme miktarının etkisini araştırmış ve en yüksek H_2 verimi ve seçiciliği Ce miktarının 8,46 olduğu katalizörde bulunmuştur.

Youn ve arkadaşları (2008) Ni katalizörü için destek olarak zirkonyayı sol-jel (S-ZrO_2) ve kalıplanmış sol-jel (M-ZrO_2) yöntemleriyle sentezlemişler ayrıca ticari zirkonya (C-ZrO_2) almışlardır. Bu katalizörler etanolün ototermal reforming ile hidrojen üretiminde test edilmişler ve en iyi performansı $\text{Ni}/\text{M-ZrO}_2$ katalizörü göstermiştir.

May ve arkadaşları (2010) süperkritik su ortamında 510-550 °C sıcaklıkta, 5-8,5 saniyede, %1 Ru/ZrO_2 katalizörü eşliğinde gliserolün gazlaştırma çalışmaları yapmışlardır.

Li ve arkadaşları (2011) glikozun süperkritik su ortamında gazlaştırılması ile hidrojen üretiminde Cu, Co ve Sn ile modifiye edilmiş alümina destekli Ni katalizörleri kullanılmıştır. Deney sonuçlarına göre en yüksek hidrojen verimi Ni-Cu/ γ -Al₂O₃ katalizörü ile elde edilmiştir.

Zhao ve arkadaşları (2003) birlikte çöktürme metodu ile hidrotalsit numuneleri hazırlamışlar ve karıştırma hızının yüzey alanı üzerine etkisini incelemişlerdir. Elde ettikleri sonuçlara göre en yüksek yüzey alanına 700 rpm karıştırma hızında ulaşmışlardır.

Park ve Lee (2011) birlikte çöktürme yöntemi ile Cu-Zn bazlı katalizörler sentezlemişler ve baz çözeltisi ekleme hızının yüzey alanı üzerine etkisini incelemişlerdir. Deneysel sonuçlara göre en yüksek yüzey alanına 10 mL/dk hızında ulaşılmıştır.

Mirzaei ve arkadaşları (2011) birlikte çöktürme yöntemi ile Co-NiO katalizörünü sentezlemişler ve sentez sıcaklığının katalizörün yüzey alanı üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Elde ettikleri verilere göre en yüksek yüzey alanına 60 °C sentez sıcaklığında ulaşmışlardır.

Seo ve arkadaşları (2009) sıvılaştırılmış doğal gazın buhar reformingi ile hidrojen üretimi için Ni/Al₂O₃ katalizörünü sentezlemişler ve çöktürme ajanının katalizörün yüzey alanı üzerinde etkisini incelemişlerdir. Elde edilen deneysel sonuçlara göre çöktürme ajanı olarak NH₄OH kullanılan deneyde en yüksek yüzey alanını elde etmişlerdir.

Yapılan literatür taramasında Ni/ZrO₂ katalizörünün 500-800 °C sıcaklıklar arasında ve 4-6,5 saat arasında değişen sürelerde kalsine edildiği görülmüştür (Zhang ve ark., 2011; Xu ve Wang, 2005; Yan ve ark., 2009; Takenaka ve ark., 2004; Sun ve ark., 2011; Larimi ve Alavi, 2012).

Yapılan literatür taramasında SnO₂/ZrO₂ katalizörünün 600-1100 °C sıcaklıklar arasında ve 4-11 saat arasında değişen sürelerde kalsine edildiği görülmüştür (Raju ve ark., 2012; Burri ve ark., 2008; Han ve ark., 2006; Dhange ve ark., 2006). Bu çalışmada ise daha farklı sıcaklık ve sürelerin istenilen kristal yapıya ulaşmada uygun olup olmadığı araştırılmıştır.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu bölümde çalışma süresince kullanılan materyal, cihaz, deneysel yöntemler ve karakterizasyon yöntemleri açıklanmaktadır.

3.1. Kullanılan Kimyasallar ve Ekipmanlar

ZrO(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Acros
Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Sigma-Aldrich
SnCl ₄ .5H ₂ O	Merck
NH ₄ OH	J.T. Baker
KOH	Merck
NaOH	Riedel
Na ₂ CO ₃	Riedel
K ₂ CO ₃	Carlo Erba
Saf Kuru Hava	
%5 H ₂ /N ₂ Gaz karışımı	
%99,9 N ₂ Gazı	
Saf Su	
Teknik etanol	
D-(+)-Glukoz monohidrat	Sigma-Aldrich
Hassas Terazı	Ohaus EP214C
Karıştırıcılı Isıtıcı	Heidolph MR 3001 K
pH Metre	Sartorius Documenter
Etüv	Ecocell
Mikrodalga	Milestone Start S
Tüp Fırın	Protherm PTF 12/150/450
XRD	Rigaku Rint 2200
XRF	Rigaku ZSX Primus
BET	Micromeritics ASAP 2020

TGA	Netzsch STA 409 PG
SEM	Zeiss EVO 50 VP
Basınçlı Reaktör	Parr 4543
Mikro Gaz Kromatografisi	SRA Instruments T-3000

3.2. Yöntem

Katalizör sentez, karakterizasyon ve aktivite yöntemi bu bölümde verilmektedir.

3.2.1. Katalizör sentezi

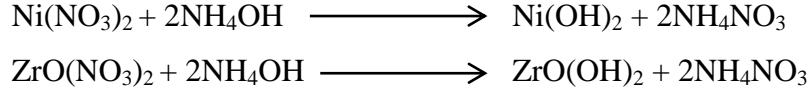
Ni/ZrO₂ ve SnO₂/ZrO₂ katalizörleri birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenmiştir. Destek malzemesi olarak ZrO₂ üzerine Ni ve SnO₂ aktif bileşenleri yüklenmiştir.

Ni/ZrO₂ sentezi

Bu çalışma kapsamında en yüksek yüzey alanına sahip katalizörü elde etmek amacıyla birlikte çöktürme sentez basamaklarının (Çöktürme ajanı ve eklenme hızı, pH, sentez sıcaklığı, yaşlandırma süresi, karıştırma hızı, yıkama ajanı, kalsinasyon ve indirgeme şartları) yüzey alanına etkisi araştırılmıştır. Ni/ZrO₂ katalizörünün sentezinde uygun sentez koşullarını belirlemek amacıyla parametrik çalışmalar NiO/ZrO₂ için gerçekleştirilmiş olup karakterizasyonları yapılmıştır. En uygun koşulda sentezlenen NiO/ZrO₂ katalizörü %5 H₂/N₂ gaz karışımı ortamında indirgeme işlemine tabi tutulduktan sonra Ni/ZrO₂ katalizörü sentezlenmiş olup karakterize edilmiştir. Bu katalizörün aktiviteleri glukozun SKS ortamında gazlaştırılmasında incelenmiştir.

Ni/ZrO₂ katalizörünün sentezinde sentezlenmek istenilen katalizör miktarı ve kompozisyonuna göre hesaplanan miktarlarda ZrO(NO₃)₂.6H₂O ve Ni(NO₃)₂.6H₂O tuzlarından alınır ve suda çözülür. Arzu edilen karıştırma hızında istenilen sıcaklığa

gelmesi beklenir. İstenilen pH değerine gelinceye kadar çöktürme ajanı ilave edilerek çökme sağlanır. Bu sırada $ZrO(OH)_2$ ve $Ni(OH)_2$ oluşur. Çökme reaksiyonları aşağıda gösterilmiştir.

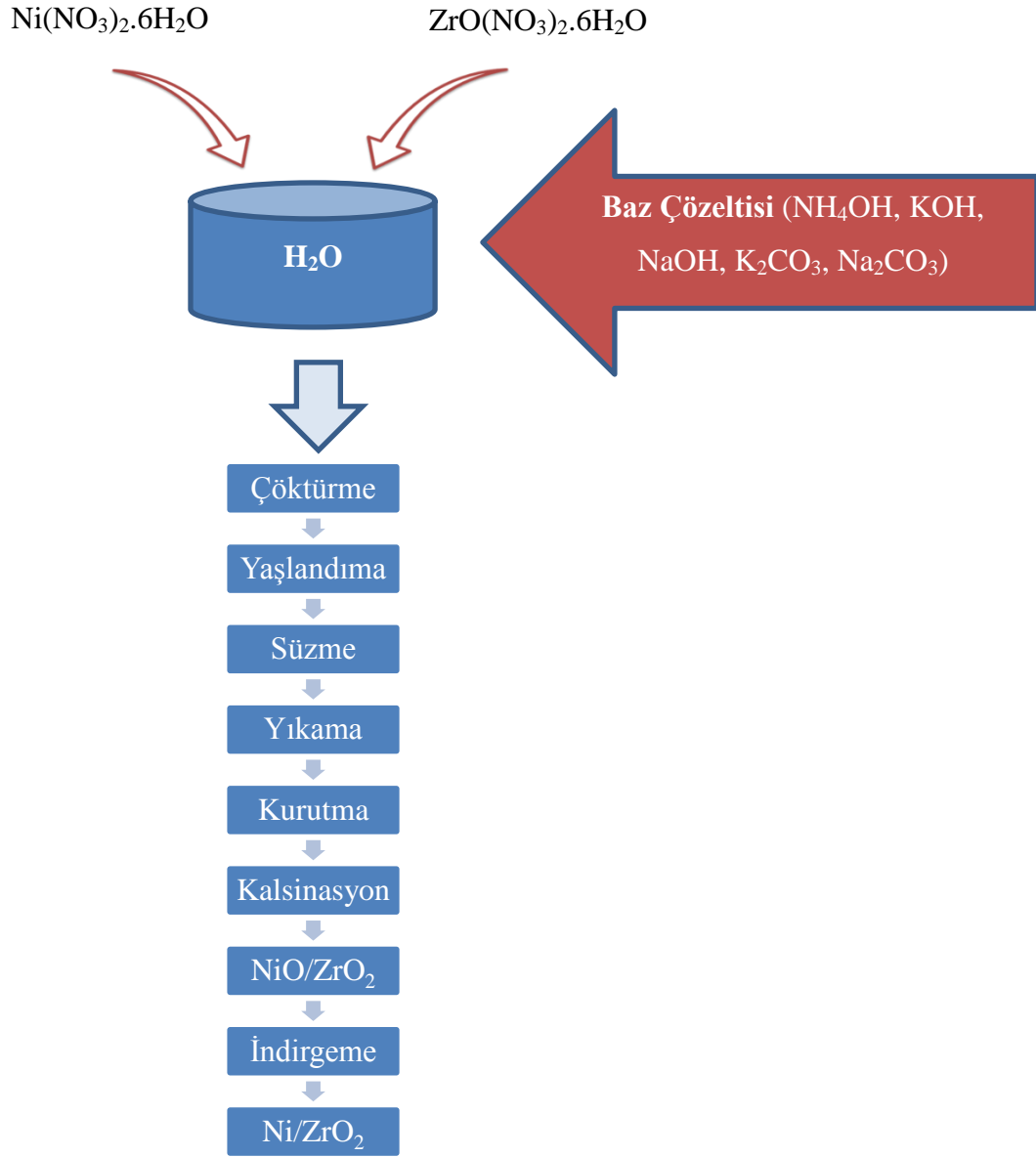


Çökme işlemi gerçekleştikten sonra çekirdekleşmenin gerçekleşmesi için belirli bir süre yaşlandırılır. Yaşlandırma işleminden sonra yıkama ve süzme işlemleri devam eder. Yıkama işleminden sonra katalizörün içerdiği nemi ortamdan uzaklaştırmak amacıyla katalizör kurutulur. Kurutulan katalizör saf kuru hava akışı altında istenilen sıcaklık, süre ve ısıtma hızında tüp fırın içerisinde kalsine edilir. Kalsinasyon sonucunda $ZrO(OH)_2$ ve $Ni(OH)_2$ yapıları oksitlenerek NiO/ZrO_2 katalizörü elde edilir. %5 H_2/N_2 gaz akışı altında arzu edilen sıcaklık ve sürede indirgeme işlemi yapılarak Ni/ZrO_2 katalizörü elde edilir. Uygulanan sentez parametreleri Çizelge 3.1'de, işlem basamakları ise Şekil 3.1'de verilmektedir.

Çizelge 3.1 Ni/ZrO₂ katalizörünün birlikte çöktürme yöntemi ile sentezinde uygulanan parametreler

SENTEZ PARAMETRELERİ	ÇALIŞMA ARALIĞI
Çöktürme Ajanı	NH ₄ OH, K ₂ CO ₃ , Na ₂ CO ₃ , KOH, NaOH
Çöktürme Ajanı Ekleme Hızı	5, 10 ve 20 mL/dk
pH	9, 10 ve 11
Sıcaklık	50, 60 ve 70 °C
Yaşlandırma Süresi	1, 2 ve 4 saat
Karıştırma Hızı	400, 700 ve 1000 rpm
Yıkama Ajanı	Su ve Etanol
Kurutma Ortamı	Etüv ve Mikrodalga
Kalsinasyon Sıcaklığı	500, 600 ve 700 °C
Kalsinasyon Süresi	2, 3, 4, 5 ve 6 saat
Kalsinasyon Isıtma Hızı	1, 7 ve 14 °C/dk
İndirgeme Sıcaklığı	400, 500, 600, 700 ve 800 °C
İndirgeme Süresi	1 ve 7 saat

Deney sonuçlarına göre en yüksek yüzey alanı elde edilen parametreler belirlenmiştir. En yüksek yüzey alanını veren parametrelerin belirlenmesinin nedeni; reaksiyonun aktif merkez adı verilen bölgelerde gerçekleşmesi ve aktif merkez sayısının katalizörün yüzey alanı ile doğru orantılı olmasıdır (Mirzaei, 2011).



Şekil 3.1 Ni/ZrO₂ katalizörünün birlikte çöktürme yöntemi ile sentezinin akış diyagramı

Ağırlıkça %10 Ni içeren NiO/ZrO₂ katalizörü sentezine etki eden parametrelerin çalışma aralıkları aşağıda verilmektedir.

Çöktürme ajanı ve ekleme hızı

NiO/ZrO₂ katalizörü sentezinde çöktürme ajanının (NH₄OH, NaOH, Na₂CO₃, KOH ve K₂CO₃) ve eklenme hızının (5, 10 ve 20 mL/dk) etkisi diğer koşullar (pH 9, 700 rpm karıştırma hızı, 60 °C sentez sıcaklığı, 2 saat yaşlandırma süresi, etanol ile yıkama, mikrodalga ile kurutma, 7 °C/dk ısıtma hızında 600 °C sıcaklıkta 5 saat süre ile kalsinasyon) sabit tutularak XRD ve XRF yöntemleri ile incelenmiştir.

pH

10 mL/dk NH₄OH ekleme hızı, 700 rpm karıştırma hızı, 60 °C sentez sıcaklığı, 2 saat yaşlandırma, etanol ile yıkama, mikrodalga ile kurutma, 7 °C/dk ısıtma hızında 600 °C sıcaklıkta 5 saat süre ile kalsinasyon koşullarında gerçekleştirilen NiO/ZrO₂ katalizörü sentezinde çözelti pH'nın katalizörün yüzey alanı üzerinde etkisi XRD, XRF ve BET teknikleri ile incelenmiştir. Sentez pH olarak 9, 10 ve 11 seçilmiş fakat pH 11 deneyinde istenilen değerlerde sentez yapılamamıştır.

Sentez sıcaklığı

NiO/ZrO₂ katalizörü sentezinde sentez sıcaklığının (50, 60 ve 70 °C) katalizörün yüzey alanına etkisi diğer koşullar (10 mL/dk NH₄OH ekleme hızı, pH 9, 700 rpm karıştırma hızı, 2 saat yaşlandırma, etanol ile yıkama, mikrodalga ile kurutma, 7 °C/dk ısıtma hızında 600 °C sıcaklıkta 5 saat süre ile kalsinasyon) sabit tutularak XRD, XRF ve BET yöntemleri ile incelenmiştir.

Yaşlandırma süresi

10 mL/dk NH₄OH ekleme hızı, pH 9, 700 rpm karıştırma hızı, 60 °C sentez sıcaklığı, etanol ile yıkama, mikrodalga ile kurutma, 7 °C/dk ısıtma hızında 600 °C sıcaklıkta 5 saat süre ile kalsinasyon koşullarında gerçekleştirilen NiO/ZrO₂ katalizörü sentezinde yaşlandırma süresinin (1, 2 ve 4 saat) katalizörün yüzey alanı üzerinde etkisi XRD, XRF ve BET teknikleri ile incelenmiştir.

Yıkama ajanı

NiO/ZrO₂ katalizörü sentezinde yıkama ajanının (etanol ve su) katalizörün yüzey alanı üzerine etkisi diğer koşullar (10 mL/dk NH₄OH ekleme hızı, pH 9, 700

rpm karıştırma hızı, 60 °C sentez sıcaklığı, 2 saat yaşlandırma, mikrodalga ile kurutma, 7 °C/dk ısıtma hızında 600 °C sıcaklıkta 5 saat süre ile kalsinasyon) sabit tutularak XRD, XRF ve BET yöntemleri ile incelenmiştir.

Karıştırma hızı

10 mL/dk NH₄OH ekleme hızı, pH 9, 60 °C sentez sıcaklığı, 2 saat yaşlandırma, etanol ile yıkama, mikrodalga ile kurutma, 7 °C/dk ısıtma hızında 600 °C sıcaklıkta 5 saat süre ile kalsinasyon şartlarında sentezlenen NiO/ZrO₂ katalizörü sentezinde karıştırma hızının katalizörün yüzey alanı üzerinde etkisi incelenmiştir. Karıştırma hızı olarak 400, 700 ve 1000 rpm kullanılmıştır. Sentezlenen katalizörler XRD, XRF ve BET teknikleri ile karakterize edilmiştir.

Kurutma

Yapılan bu çalışmada ise ağırlıkça %10 Ni/ZrO₂ katalizörü sentezinde kurutma basamağının katalizörün yüzey alanı üzerinde etkisi incelenmiştir. Katalizörler ilk olarak etüvde 110 °C'de 24 saat süre ile kurutulmuştur. Diğer yöntemde ise mikrodalga fırında 800 W, 80 °C ve 8 dakikada kurutulmuştur. Sentezlenen katalizörler XRD ve BET teknikleri ile karakterize edilmiştir. Diğer sentez parametreleri olarak 10 mL/dk NH₄OH ekleme hızı, pH 9, 700 rpm karıştırma hızı, 60 °C sentez sıcaklığı, 2 saat yaşlandırma, etanol ile yıkama, 7 °C/dk ısıtma hızında 600 °C sıcaklıkta 5 saat süre ile kalsinasyon seçilmiştir.

Kalsinasyon sıcaklığı ve süresi

NiO/ZrO₂ katalizörü sentezinde kalsinasyon sıcaklığı ve süresinin katalizörün yapısı ve yüzey alanı üzerinde etkisi incelenmiştir. Sentezlenen katalizörler 500-700 °C sıcaklıklarda 2-6 saat süre ile kalsine edildikten sonra XRD, XRF, BET, TGA ve SEM teknikleri ile karakterize edilmiştir. Diğer sentez parametreleri olarak 10 mL/dk NH₄OH ekleme hızı, pH 9, 700 rpm karıştırma hızı, 60 °C sentez sıcaklığı, 2 saat yaşlandırma, etanol ile yıkama, mikrodalga ile kurutma, 7 °C/dk ısıtma hızı ile kalsinasyon seçilmiştir.

Kalsinasyon ısıtma hızı

NiO/ZrO₂ katalizörü sentezinde kalsinasyon ısıtma hızının katalizörün yapısı ve yüzey alanı üzerinde etkisi XRD, XRF ve BET teknikleri ile incelenmiştir. Sentezlenen katalizörler 600 °C sıcaklığa 1, 7 ve 14 °C/dk ısıtma hızlarında ulaşılmış ve 5 saat süre ile kalsine edilmiştir. Diğer sentez parametreleri olarak 10 mL/dk NH₄OH ekleme hızı, pH 9, 700 rpm karıştırma hızı, 60 °C sentez sıcaklığı, 2 saat yaşlandırma, etanol ile yıkama, mikrodalga ile kurutma seçilmiştir.

İndirgeme koşulları

10 mL/dk NH₄OH ekleme hızı, pH 9, 700 rpm karıştırma hızı, 60 °C sentez sıcaklığı, 2 saat yaşlandırma, etanol ile yıkama, etüv ile kurutma, 7 °C/dk ısıtma hızında 700 °C sıcaklıkta 4 saat süre ile kalsinasyon şartlarında sentezlenen NiO/ZrO₂ katalizörünün indirgeme şartlarının belirlenebilmesi için farklı sıcaklık (400-800 °C) ve sürelerde (1-7 saat) %5 H₂/N₂ gaz karışımı altında indirgeme işlemi yapılmıştır. Uygun indirgeme sıcaklığına XRD kırınım desenlerine göre karar verilmiştir.

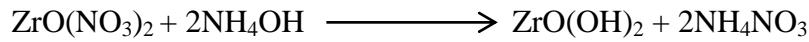
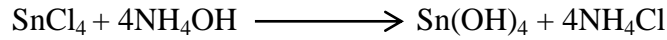
Yükleme miktarı

10 mL/dk NH₄OH ekleme hızı, pH 10, 700 rpm karıştırma hızı, 60 °C sentez sıcaklığı, 1 saat yaşlandırma, etanol ile yıkama, mikrodalga ile kurutma, 1 °C/dk ısıtma hızında 600 °C/2 saat kalsinasyon ve 600 °C/1 saat indirgeme şartları sabit tutularak farklı yükleme miktarlarında (%10, 12, 16 ve 20) sentezlenen Ni/ZrO₂ katalizörleri XRD, XRF ve BET teknikleri ile karakterize edilmiş ve aktiviteleri incelenmiştir.

SnO₂/ZrO₂ sentezi

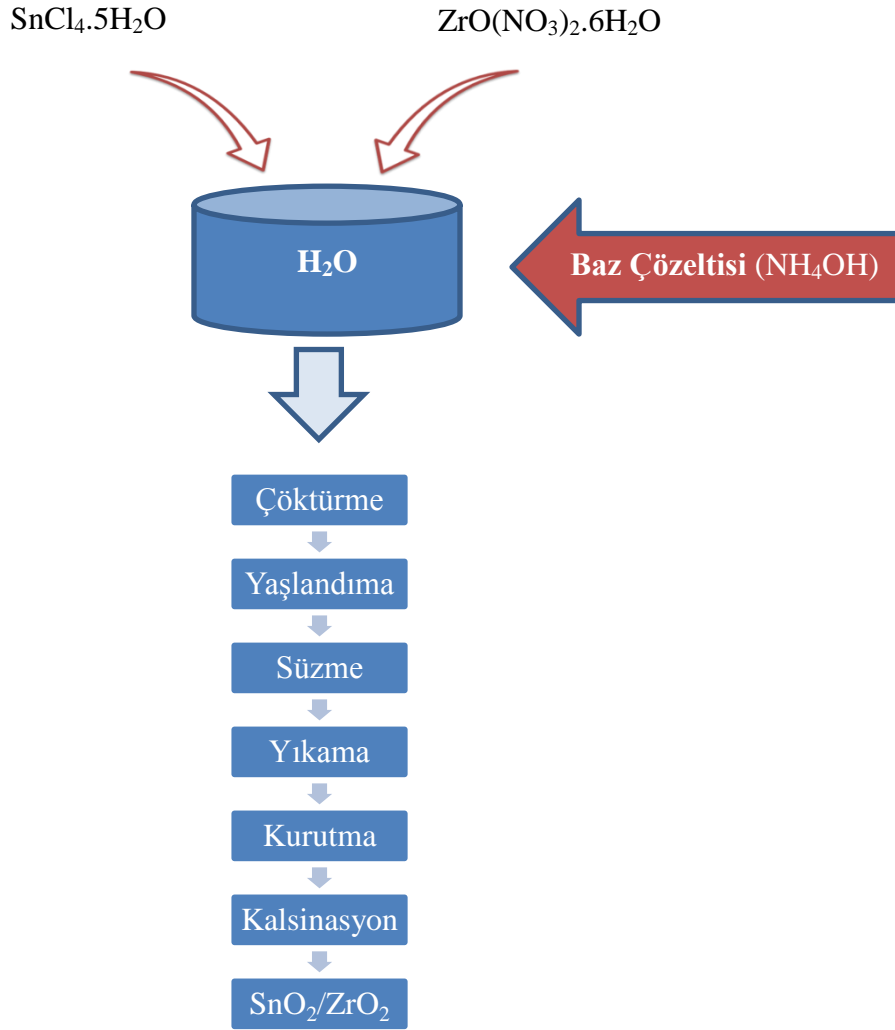
Kalsinasyon koşulu dışında Ni/ZrO₂ katalizörü için belirlenen en iyi sentez parametreleri kullanılarak SnO₂/ZrO₂ katalizörü sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen SnO₂/ZrO₂ katalizörü indirgenerek Sn/ZrO₂ katalizörü elde edilmeye çalışılmış fakat indirgeme işlemi gerçekleştirilememiştir.

$\text{SnO}_2/\text{ZrO}_2$ katalizörünün sentezinde sentezlenmek istenilen katalizör miktarı ve kompozisyonuna göre hesaplanan miktarlarda $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ tuzlarından alınır ve suda çözülür. Arzu edilen karıştırma hızında istenilen sıcaklığa gelmesi beklenir. İstenilen pH değerine gelinceye kadar çöktürme ajanı ilave edilerek çözeltinin çökmesi sağlanır. Bu sırada $\text{Sn}(\text{OH})_4$ ve $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ oluşur. Çökme reaksiyonları aşağıda gösterilmiştir.



Çökme işlemi gerçekleştikten sonra çekirdekleşmenin gerçekleşmesi için belirli bir süre yaşlandırılır. Yaşlandırma işleminden sonra yıkama ve süzme işlemleri devam eder. Yıkama işleminden sonra katalizörün içerdiği nemi ortamdan uzaklaştırmak amacıyla katalizör kurutulur. Kurutulan katalizör saf kuru hava akışı altında istenilen sıcaklık, süre ve ısıtma hızında tüp fırın içerisinde kalsine edilir. Kalsinasyon sonucunda $\text{Sn}(\text{OH})_4$ ve $\text{Zr}(\text{OH})_4$ yapıları oksitlenerek $\text{SnO}_2/\text{ZrO}_2$ katalizörü elde edilir. $\text{SnO}_2/\text{ZrO}_2$ katalizörü sentezi akış diyagramı Şekil 3.2'de verilmektedir.

Ağırlıkça %25 Sn içeren $\text{SnO}_2/\text{ZrO}_2$ katalizörü sentezinde kalsinasyon sıcaklığı ve süresinin katalizörün yapısı ve yüzey alanı üzerinde etkisi incelenmiştir. Sentezlenen katalizörler önce 500-1000 °C sıcaklıklarda 1 saat süre ile kalsine edilmiştir. Sentezlenen katalizörler XRD, XRF, BET, TGA ve SEM teknikleri ile karakterize edilmiştir.



Şekil 3.2 SnO₂/ZrO₂ katalizörünün birlikte çöktürme yöntemi ile sentezinin akış diyagramı

3.2.2. Katalizör karakterizasyonu

Sentezlenen katalizörler XRD, XRF, BET, SEM ve TGA teknikleri ile karakterize edilmiştir.

XRD (X-Işınları difraktometresi)

XRD analizleri Rigaku Rint 2200 X-Işınları difraktometresi ile 40 kV voltaj ve 30 mA akım ile 0,02° tarama açısında ve 4°/dk tarama hızında gerçekleştirilmiştir. Çekimlerde X-ışını kaynağı olarak Cu-K_α kullanılmış olup Ni/ZrO₂ katalizörü için 2θ = 15-85° ve SnO₂/ZrO₂ katalizörü için 2θ = 20-70° arasında çekim yapılmıştır.

XRF (X-Işınları floresans spektroskopisi)

Katalizörlerin ağırlıkça % bileşenlerini belirlemek amacıyla Rigaku ZSX model bir XRF cihazı kullanılmıştır.

BET (Brunauer, Emmett ve Teller)

Yüzey alanı analizleri ise azot adsorpsiyonu ile Micromeritics ASAP 2020 model analizörde gerçekleştirilmiştir. BET analizleri Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkez Araştırma Laboratuvarında yaptırılmıştır. Örnekler ölçüm öncesi 300°C'de gaz uzaklaştırma işlemine tabi tutulup yüzey alanı sonuçları BET yöntemi kullanılarak belirlenmiştir.

TGA (Termogravimetrik analiz)

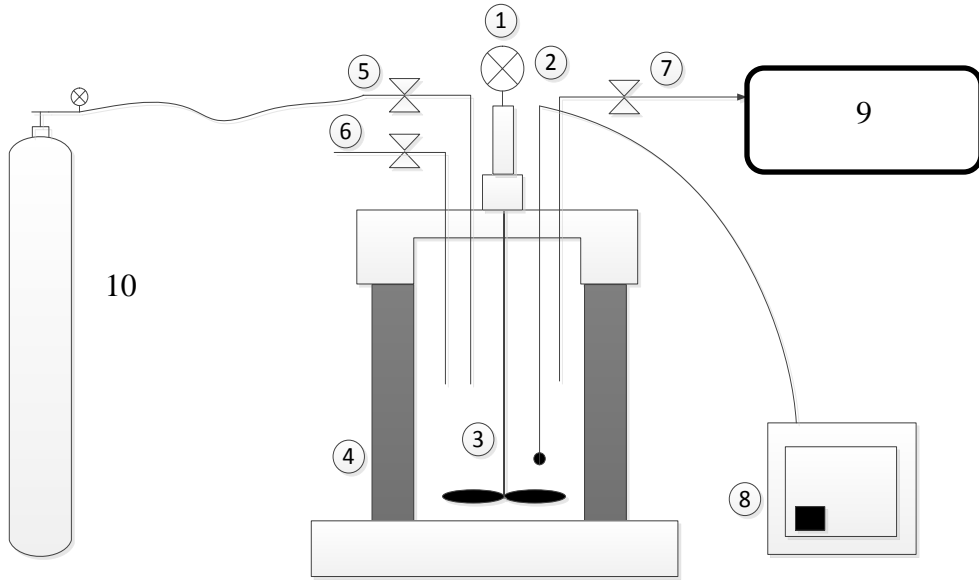
Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak katalizördeki ağırlık kaybı Netzsch STA 409 PG model bir TGA ile belirlenmiştir. TGA ölçümleri 10 °C/dk ısıtma hızında kuru hava akımı altında 800 °C sıcaklığa kadar ısıtılarak gerçekleştirilmiştir.

SEM (Taramalı elektron mikroskobu)

Katalizörlerin yüzey morfolojileri Zeiss EVO 50 VP model taramalı elektron mikroskobu ile 20 kV'da incelenmiştir.

3.2.3. Katalizör aktivitesi

Sentezlenen katalizörlerin aktivitesi glukozun SKS koşullarında gazlaştırılmasında test edilmiştir. Parr marka yüksek sıcaklık yüksek basınç reaktörü bu amaçla kullanılarak gazlaştırma deneyleri 400 °C sıcaklıkta, 1 saat reaksiyon süresinde gerçekleştirilmiştir. Gazlaştırma deneylerinde 5 g glukoz, 100 mL saf su ve 0,5 g katalizör kullanılmıştır. Katalizör olarak ZrO_2 , SnO_2 , %10, 12, 16 ve 20 Ni/ZrO_2 , %15, 30 ve 45 SnO_2/ZrO_2 kullanılmıştır. Reaksiyon sonunda elde edilen gaz ürün karışımının kompozisyonu reaktöre online olarak bağlı μGC gaz analiz ünitesinde belirlenmiştir. Reaktörün şematik gösterimi Şekil 3.3’de verilmektedir.



Şekil 3.3 Reaktörün şematik olarak gösterimi (1-Basınç Ölçer, 2-Isıl Çift, 3-Karıştırıcı, 4-Isıtıcı, 5-Süpürücü Gaz Girişi, 6-Sıvı Örnekleme, 7-Süpürücü Gaz Çıkışı ve Gaz Örnekleme, 8-Kontrol Ünitesi, 9- μGC ve 10- N_2 Gazı)

4. SONUÇLAR

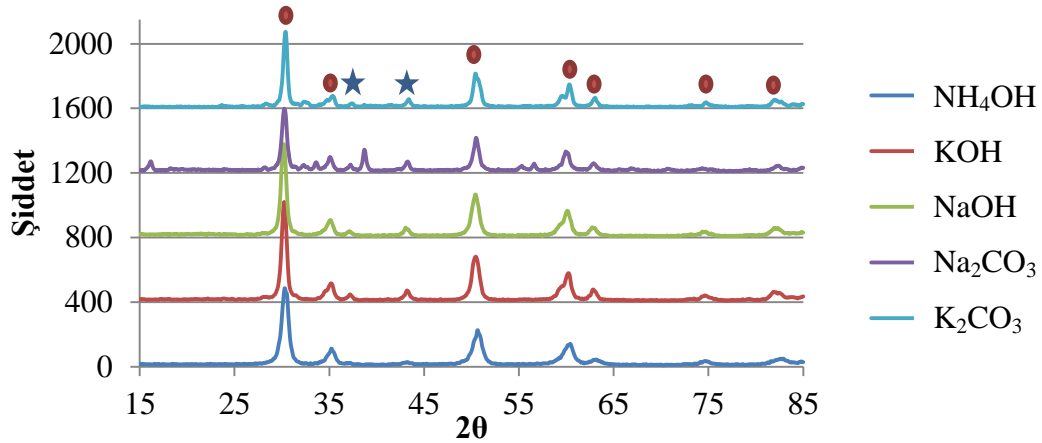
Bu bölümde sentez, karakterizasyon ve aktivite sonuçları verilmektedir.

4.1. Ni/ZrO₂ Katalizörüne Etki Eden Parametreler

Ni/ZrO₂ katalizörünün sentezinde uygun sentez koşullarını belirlemek amacıyla parametrik çalışmalar NiO/ZrO₂ için gerçekleştirilmiş olup karakterizasyonları yapılmıştır. En uygun koşulda sentezlenen NiO/ZrO₂ katalizörü %5 H₂/N₂ gaz karışımı ortamında indirgeme işlemine tabi tutulduktan sonra Ni/ZrO₂ katalizörü sentezlenmiş olup karakterize edilmiştir. Bu katalizörün aktiviteleri glukozun SKS ortamında gazlaştırılmasında incelenmiştir.

4.1.1. Çöktürme ajanı

Ağırlıkça %10 Ni içeren NiO/ZrO₂ katalizörü sentezinde NH₄OH, NaOH, Na₂CO₃, KOH ve K₂CO₃ çöktürme ajanları kullanılmış olup, katalizör üzerinde çöktürme ajanının etkisi incelenmiştir. Sentezlenen katalizörler XRD ve XRF teknikleri ile karakterize edilmiştir (Şekil 4.1 ve Çizelge 4.1).



Şekil 4.1 Farklı çöktürme ajanları kullanılarak sentezlenen katalizörlerin NiO/ZrO₂ XRD kırınım desenleri (★:NiO ve ●:ZrO₂)

XRD kırınım desenlerine göre katalizörün kristal yapıya ulaştığı ve XRF analizi ile kompozisyonu tespit edilmiştir.

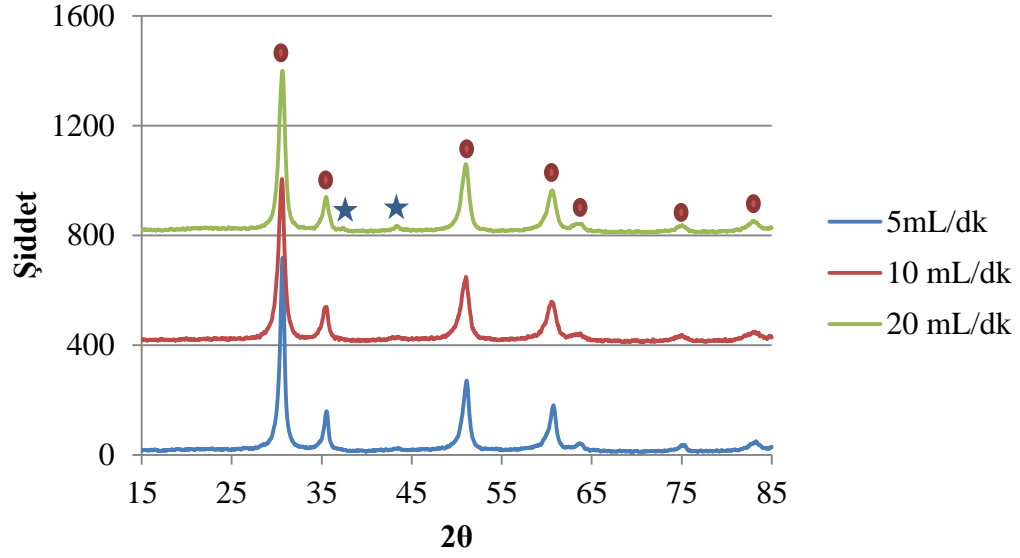
Çizelge 4.1 Farklı çöktürme ajanları kullanılarak sentezlenen katalizörlerin NiO/ZrO₂ XRF sonuçları

Çöktürme Ajansı	Bileşen (%)		
	NiO	ZrO ₂	Diğer
NH ₄ OH	11,03	86,77	2,2
Na ₂ CO ₃	11,88	70,27	17,89
K ₂ CO ₃	11,71	68,71	17,58
NaOH	14,79	81,73	3,48
KOH	14,27	81,33	4,4

Elde edilen sonuçlara göre en uygun çöktürme ajanının NH₄OH olduğu belirlenmiştir. Çünkü Na₂CO₃, NaOH, K₂CO₃ ve KOH kullanılan deneylerde safsızlık oranının yüksek olduğu görülmüştür. Ayrıca yapılan literatür taramasında NH₄OH ile yapılan deneyde KOH, NaOH ve Na₂CO₃'a göre daha yüksek yüzey alanına ulaşıldığı belirlenmiştir (Seo ve ark., 2009).

4.1.2. Çöktürme ajanı ekleme hızı

NiO/ZrO₂ katalizörü sentezinde NH₄OH'ın çözeltiye ekleme hızının katalizörün yüzey alanı üzerinde etkisi incelenmiştir. Ekleme hızı olarak 5, 10 ve 20 mL/dk seçilmiştir. Sentezlenen katalizörler XRD, XRF ve BET teknikleri ile karakterize edilmiştir (Şekil 4.2, Çizelge 4.2 ve 4.3).



Şekil 4.2 Farklı çöktürme ajanı ekleme hızlarında sentezlenen NiO/ZrO₂ katalizörlerinin XRD kırınım desenleri (★:NiO ve ●:ZrO₂)

XRD kırınım desenlerine göre katalizörün istenilen kristal yapıya ulaştığı belirlenmiştir. $2\theta = 37$ ve $2\theta = 43$ derecelerindeki pikler NiO'ye ait olup diğer pikler ise ZrO₂'ye aittir.

Çizelge 4.2 Farklı çöktürme ajanı ekleme hızlarında sentezlenen NiO/ZrO₂ katalizörlerinin XRF sonuçları

Çöktürme Ajanı Ekleme Hızı (mL/dk)	Bileşen (%)		
	NiO	ZrO ₂	Diğer
5	11,16	86,49	2,35
10	11,28	86,05	2,67
20	11,82	85,64	2,54

XRF sonuçlarına göre NiO istenilen oranlarda yüklenebilmiştir.

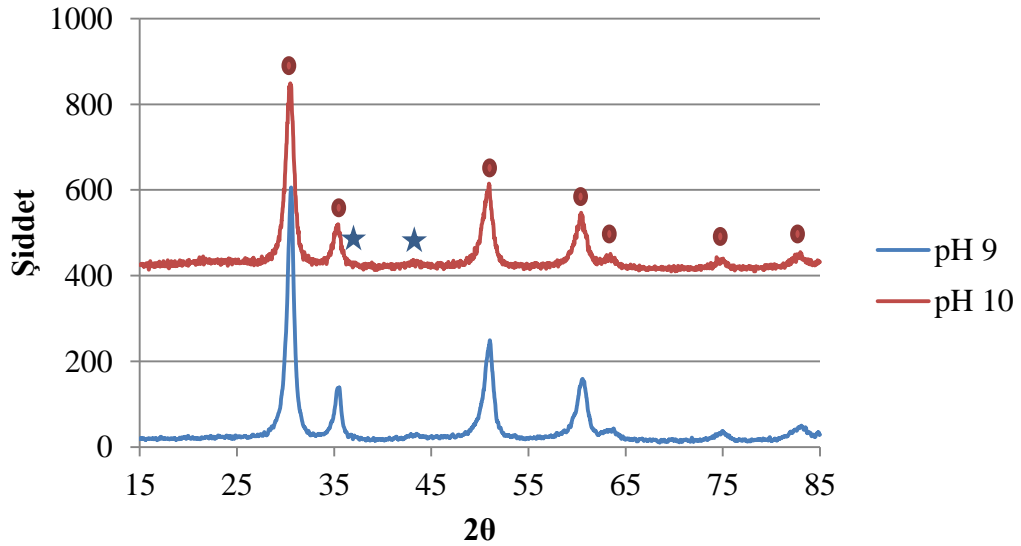
Çizelge 4.3 Farklı çöktürme ajanı ekleme hızlarında sentezlenen NiO/ZrO₂ katalizörlerinin BET sonuçları

Çöktürme Ajanı Ekleme Hızı (mL/dk)	Yüzey Alanı (m ² /g)	Gözenek Hacmi (cm ³ /g)	Gözenek Çapı (nm)
5	75,59	0,1629	7,7125
10	95,06	0,2427	8,1683
20	84,37	0,2819	11,9172

Yüzey alanı analizlerine göre en yüksek yüzey alanına 10 mL/dk çöktürme ajanı ekleme hızında ulaşılmıştır.

4.1.3. Sentez pH'ı

NiO/ZrO₂ katalizörü sentezinde çözelti pH'ının katalizörün yüzey alanı üzerinde etkisi incelenmiştir. Sentez pH olarak 9, 10 ve 11 seçilmiştir. Fakat pH 11 deneyinde istenilen değerlerde sentez yapılamamıştır. Sentezlenen katalizörler XRF, XRD ve BET teknikleri ile karakterize edilmiştir (Şekil 4.3, Çizelge 4.4 ve 4.5).



Şekil 4.3 Farklı pH değerlerinde sentezlenen NiO/ZrO₂ katalizörlerinin XRD kırınım desenleri (★:NiO ve ●:ZrO₂)

XRD kırınım desenlerine göre katalizörün istenilen kristal yapıya ulaştığı belirlenmiştir. $2\theta = 37$ ve $2\theta = 43$ derecelerindeki pikler NiO'ye ait olup diğer pikler ise ZrO₂'ye aittir.

Çizelge 4.4 Farklı pH değerlerinde sentezlenen NiO/ZrO₂ katalizörlerinin XRF sonuçları

pH	Bileşen (%)		
	NiO	ZrO ₂	Diğer
9	11,28	86,05	2,67
10	10,35	87,06	2,59

XRF sonuçlarına göre NiO istenilen oranlarda yüklenebilmiştir.

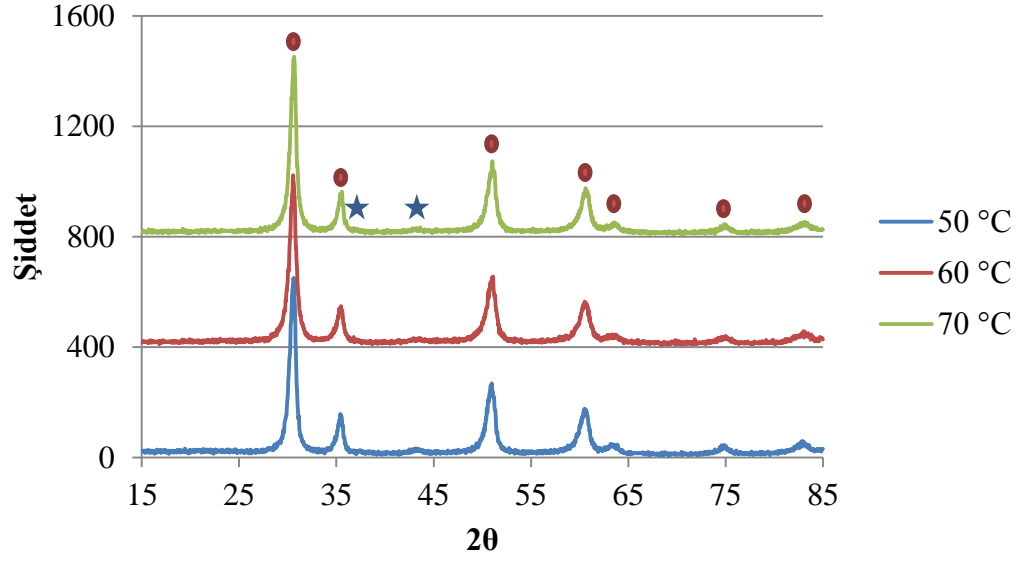
Çizelge 4.5 Farklı pH değerlerinde sentezlenen NiO/ZrO₂ katalizörlerinin BET sonuçları

pH	Yüzey Alanı (m ² /g)	Gözenek Hacmi (cm ³ /g)	Gözenek Çapı (nm)
9	95,06	0,2427	8,1683
10	107,04	0,3036	9,4599

Yüzey alanı analizlerine göre en yüksek yüzey alanına pH 10 deneyinde ulaşılmıştır.

4.1.4. Sentez sıcaklığı

NiO/ZrO₂ katalizörü sentezinde sentez sıcaklığının katalizörün yüzey alanı üzerinde etkisi incelenmiştir. Sentez sıcaklığı olarak 50, 60 ve 70 °C seçilmiştir. Sentezlenen katalizörler XRF, XRD ve BET teknikleri ile karakterize edilmiştir (Şekil 4.4, Çizelge 4.6 ve 4.7).



Şekil 4.4 Farklı sıcaklıklarda sentezlenen NiO/ZrO₂ katalizörlerinin XRD kırınım desenleri (★:NiO ve ●:ZrO₂)

XRD kırınım desenlerine göre katalizörün istenilen kristal yapıya ulaştığı belirlenmiştir. $2\theta = 37$ ve $2\theta = 43$ derecelerindeki pikler NiO'ye ait olup diğer pikler ise ZrO₂'ye aittir.

Çizelge 4.6 Farklı sıcaklıklarda sentezlenen NiO/ZrO₂ katalizörlerinin XRF sonuçları

Sıcaklık (°C)	Bileşen (%)		
	NiO	ZrO ₂	Diğer
50	11,07	86,3	2,63
60	11,28	86,05	2,67
70	11,37	86,26	2,37

XRF sonuçlarına göre NiO istenilen oranlarda yüklenebilmiştir.

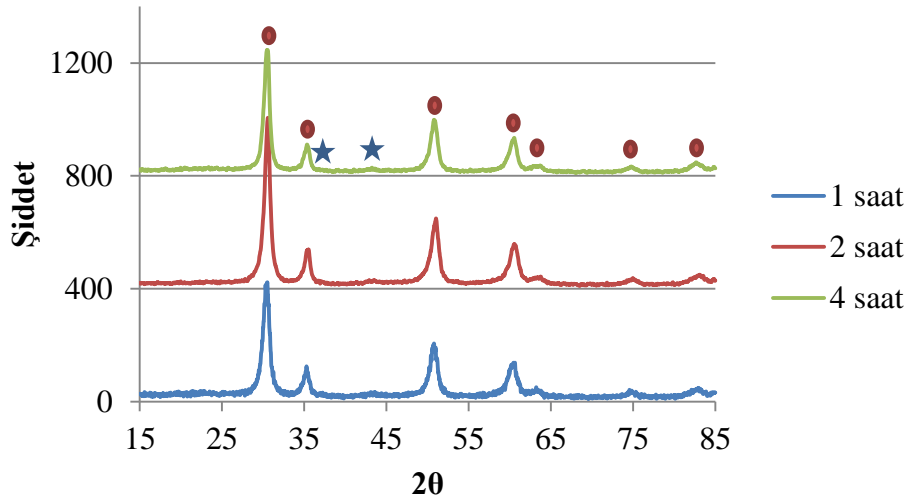
Çizelge 4.7 Farklı sıcaklıklarda sentezlenen NiO/ZrO₂ katalizörlerinin BET sonuçları

Sıcaklık (°C)	Yüzey Alanı (m ² /g)	Gözenek Hacmi (cm ³ /g)	Gözenek Çapı (nm)
50	67,34	0,2369	11,4967
60	95,06	0,2427	8,1683
70	75,26	0,1828	7,8874

Yüzey alanı analizlerine göre en yüksek yüzey alanına 60 °C sentez sıcaklığında ulaşılmıştır.

4.1.5. Yaşlandırma süresi

NiO/ZrO₂ katalizörü sentezinde yaşlandırma süresinin yüzey alanı üzerinde etkisi incelenmiştir. Yaşlandırma süresi olarak 1, 2 ve 4 saat seçilmiştir. Sentezlenen katalizörler XRF, XRD ve BET teknikleri ile karakterize edilmiştir (Şekil 4.5, Çizelge 4.8 ve 4.9).



Şekil 4.5 Farklı sürelerde yaşlandırılarak sentezlenen NiO/ZrO₂ katalizörlerinin XRD kırınım desenleri (★:NiO ve ●:ZrO₂)

XRD kırınım desenlerine göre katalizörün istenilen kristal yapıya ulaştığı belirlenmiştir. $2\theta = 37$ ve $2\theta = 43$ derecelerindeki pikler NiO'ye ait olup diğer pikler ise ZrO₂'ye aittir.

Çizelge 4.8 Farklı sürelerde yaşlandırılarak sentezlenen NiO/ZrO₂ katalizörlerinin XRF sonuçları

Yaşlandırma Süresi (saat)	Bileşen (%)		
	NiO	ZrO ₂	Diğer
1	11,08	86,63	2,29
2	11,28	86,05	2,67
4	10,06	87,43	2,51

XRF sonuçlarına göre NiO istenilen oranlarda yüklenebilmiştir.

Çizelge 4.9 Farklı sürelerde yaşlandırılarak sentezlenen NiO/ZrO₂ katalizörlerinin BET sonuçları

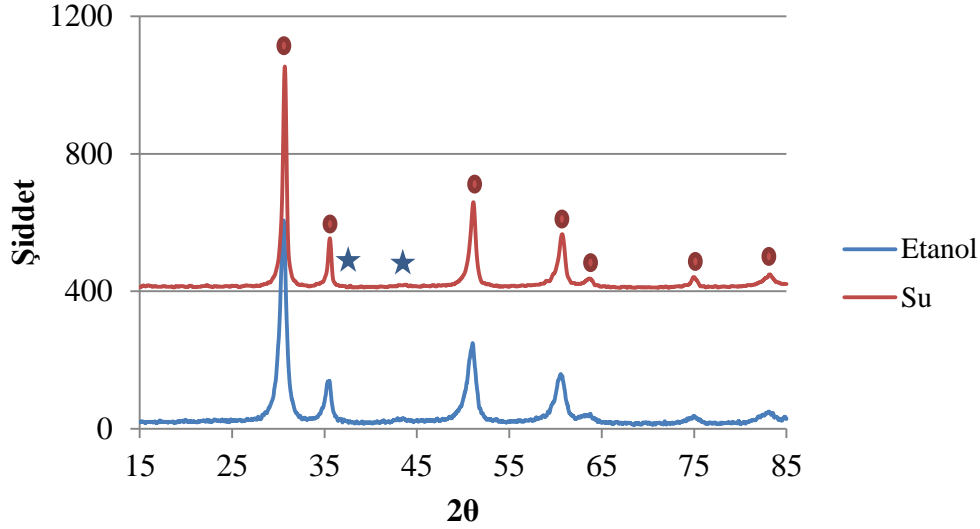
Yaşlandırma Süresi (saat)	Yüzey Alanı (m ² /g)	Gözenek Hacmi (cm ³ /g)	Gözenek Çapı (nm)
1	101,61	0,2621	8,3031
2	95,06	0,2427	8,1683
4	66,7	0,2269	11,7912

Yüzey alanı analizlerine göre en yüksek yüzey alanına 1 saat yaşlandırma süresinde ulaşılmıştır.

4.1.6. Yıkama ajanı

NiO/ZrO₂ katalizörü sentezinde yıkama ajanının katalizörün yüzey alanı üzerinde etkisi incelenmiştir. Yıkama ajanı olarak su ve etanol kullanılmıştır.

Sentezlenen katalizörler XRD, XRF ve BET teknikleri ile karakterize edilmiştir (Şekil 4.6, Çizelge 4.10 ve 4.11).



Şekil 4.6 Farklı yıkama ajanı kullanılarak sentezlenen NiO/ZrO₂ katalizörlerinin XRD kırınım desenleri (★:NiO ve ●:ZrO₂)

XRD kırınım desenlerine göre katalizörün istenilen kristal yapıya ulaştığı belirlenmiştir. $2\theta = 37$ ve $2\theta = 43$ derecelerindeki pikler NiO'ye ait olup diğer pikler ise ZrO₂'ye aittir.

Çizelge 4.10 Farklı yıkama ajanı kullanılarak sentezlenen NiO/ZrO₂ katalizörlerinin XRF sonuçları

Yıkama Ajanı	Bileşen (%)		
	NiO	ZrO ₂	Diğer
Su	9,54	88,1	2,36
Etanol	11,28	86,05	2,67

XRF sonuçlarına göre NiO istenilen oranlarda yüklenebilmiştir.

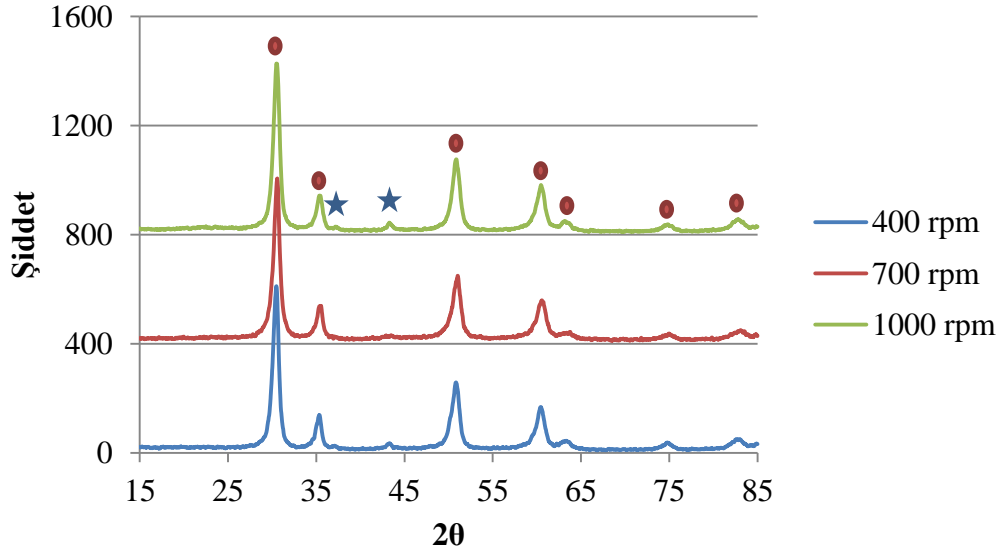
Çizelge 4.11 Farklı yıkama ajanı kullanılarak sentezlenen NiO/ZrO₂ katalizörlerinin BET sonuçları

Yıkama Ajanı	Yüzey Alanı (m ² /g)	Gözenek Hacmi (cm ³ /g)	Gözenek Çapı (nm)
Su	31,89	0,0517	3,8466
Etanol	95,06	0,2427	8,1683

Yüzey alanı analizlerine göre etanol ile yıkama yapmanın suya göre daha yüksek yüzey alanı sağladığı belirlenmiştir.

4.1.7. Karıştırma hızı

NiO/ZrO₂ katalizörü sentezinde karıştırma hızının katalizörün yüzey alanı üzerinde etkisi incelenmiştir. Karıştırma hızı olarak 400, 700 ve 1000 rpm uygulanmıştır. Sentezlenen katalizörler XRF, XRD ve BET teknikleri ile karakterize edilmiştir (Şekil 4.7 ve Çizelge 4.12 ve 4.13).



Şekil 4.7 Farklı karıştırma hızlarında sentezlenen NiO/ZrO₂ katalizörlerinin XRD kırınım desenleri (★:NiO ve ●:ZrO₂)

XRD kırınım desenlerine göre katalizörün istenilen kristal yapıya ulaştığı belirlenmiştir. $2\theta = 37$ ve $2\theta = 43$ derecelerindeki pikler NiO'ye ait olup diğer pikler ise ZrO₂'ye aittir.

Çizelge 4.12 Farklı karıştırma hızlarında sentezlenen NiO/ZrO₂ katalizörlerinin XRF sonuçları

Karıştırma Hızı (rpm)	Bileşen (%)		
	NiO	ZrO ₂	Diğer
400	11,16	85,78	3,06
700	11,28	86,05	2,67
1000	11,59	85,76	2,54

XRF sonuçlarına göre NiO istenilen oranlarda yüklenebilmiştir.

Çizelge 4.13 Farklı karıştırma hızlarında sentezlenen NiO/ZrO₂ katalizörlerinin BET sonuçları

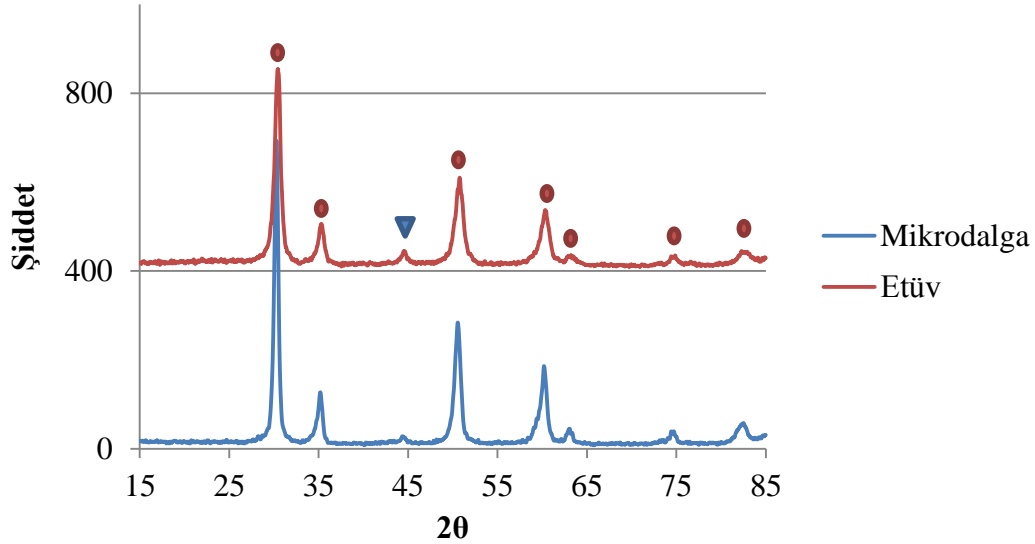
Karıştırma Hızı (rpm)	Yüzey Alanı (m ² /g)	Gözenek Hacmi (cm ³ /g)	Gözenek Çapı (nm)
400	82,56	0,2416	10,4811
700	95,06	0,2427	8,1683
1000	81,44	0,2898	12,2549

Yüzey alanı analizlerine göre en yüksek yüzey alanına 700 rpm karıştırma hızında ulaşılmıştır.

4.1.8. Kurutma

Yapılan bu çalışmada ise ağırlıkça %10 Ni/ZrO₂ katalizörü sentezinde kurutma basamağının katalizörün yüzey alanı üzerinde etkisi incelenmiştir. Katalizörler ilk olarak etüvde 110 °C'de 24 saat süre ile kurutulmuştur. Diğer yöntemde ise

mikrodalga fırında 800 W'da, 80 °C ve 8 dakikada kurutulmuştur. Sentezlenen katalizörler XRD ve BET teknikleri ile karakterize edilmiştir (Şekil 4.8 ve Çizelge 4.14).



Şekil 4.8 Farklı kurutucular kullanılarak sentezlenen Ni/ZrO₂ katalizörlerinin XRD kırınım desenleri (▼:Ni ve ●:ZrO₂)

XRD kırınım desenlerine göre katalizörün istenilen kristal yapıya ulaştığı belirlenmiştir. $2\theta = 45$ derecelerindeki pikler Ni'e ait olup diğer pikler ise ZrO₂'ye aittir.

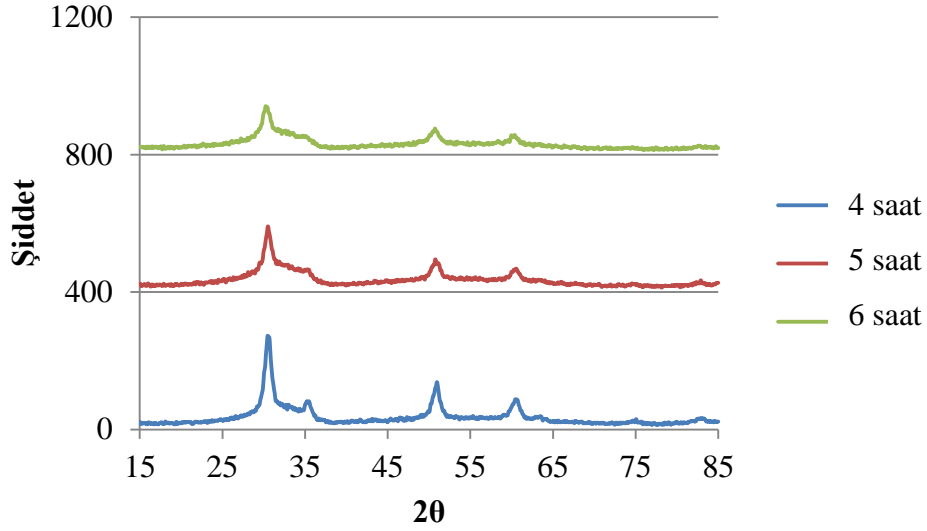
Çizelge 4.14 Farklı kurutucular kullanılarak sentezlenen Ni/ZrO₂ katalizörlerinin BET sonuçları

Kurutucu	Yüzey Alanı (m²/g)	Gözenek Hacmi (cm³/g)	Gözenek Çapı (nm)
Etüv	53,63	0,3264	20,7404
Mikrodalga	55,47	0,3309	21,0109

Yüzey alanı analizlerine göre katalizörü mikrodalga ile kurutmanın etüve göre daha yüksek yüzey alanı sağladığı bulunmuştur.

4.1.9. Kalsinasyon sıcaklığı ve süresi

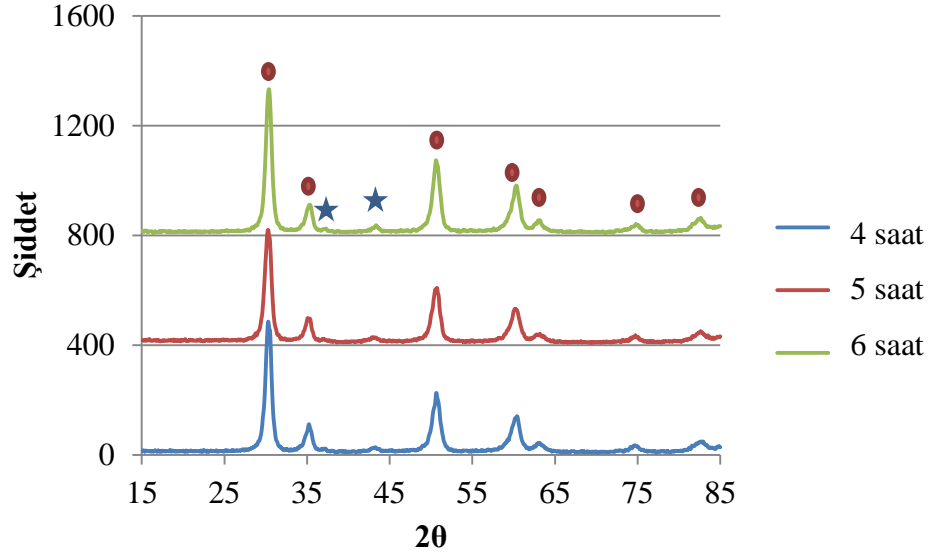
NiO/ZrO₂ katalizörü sentezinde kalsinasyon sıcaklığı ve süresinin katalizörün yapısı ve yüzey alanı üzerinde etkisi incelenmiştir. Sentezlenen katalizörler önce 500 °C sıcaklıkta 4, 5 ve 6 saat süre ile kalsine edilmiştir. Sentezlenen katalizörler XRD ile karakterize edilmiştir (Şekil 4.9).



Şekil 4.9 500 °C sıcaklıkta farklı sürelerde kalsine edilerek sentezlenen NiO/ZrO₂ katalizörlerinin XRD kırınım desenleri

Elde edilen XRD kırınım desenlerine göre 500 °C kalsinasyon sıcaklığının uygun olmadığı yapının tam olarak istenilen kristal yapıya geçemediği belirlenmiştir.

Sonraki çalışmalar 700 °C sıcaklıkta, 4, 5 ve 6 saat süre ile gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen katalizörler XRD, XRF ve BET teknikleri ile karakterize edilmiştir (Şekil 4.10, Çizelge 4.15 ve 4.16).



Şekil 4.10 700 °C sıcaklıkta farklı sürelerde kalsine edilerek sentezlenen NiO/ZrO₂ katalizörlerinin XRD kırınım desenleri (★:NiO ve ●:ZrO₂)

XRD kırınım desenlerine göre 700°C kalsinasyon sıcaklığı katalizörün kristal yapıya geçmesi için uygun bir sıcaklıktır. $2\theta = 37$ ve $2\theta = 43$ derecelerindeki pikler NiO'e ait olup diğer pikler ise ZrO₂'ye aittir.

Çizelge 4.15 700 °C sıcaklıkta farklı sürelerde kalsine edilerek sentezlenen NiO/ZrO₂ katalizörlerinin XRF sonuçları

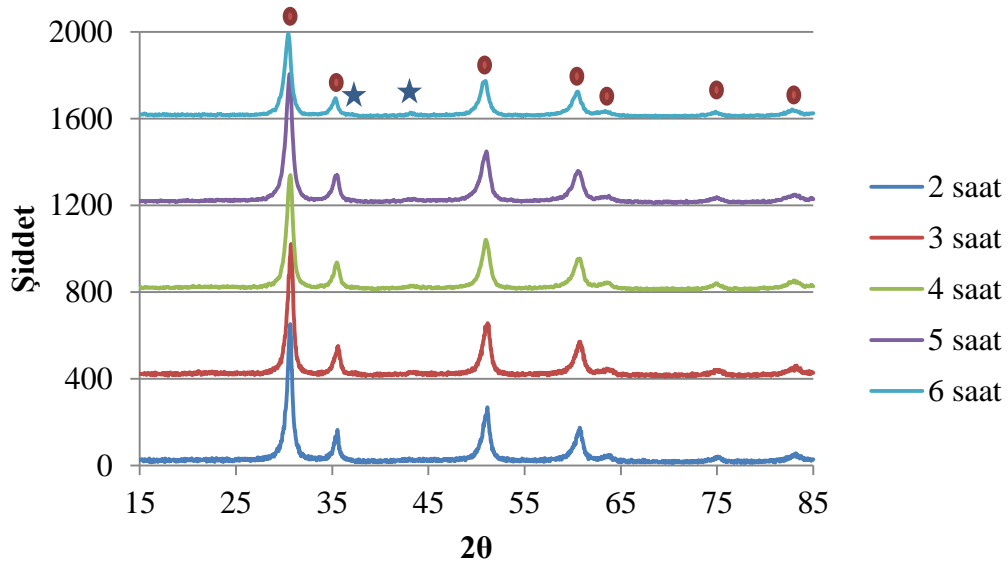
700 °C Sıcaklıktaki Kalsinasyon Süreleri (saat)	Bileşen (%)		
	NiO	ZrO ₂	Diğer
4	11,03	86,77	2,2
5	10,96	85,61	3,43
6	8,74	88,87	2,39

XRF sonuçlarına göre NiO istenilen oranlarda yüklenebilmiştir.

Çizelge 4.16 700 °C sıcaklıkta farklı sürelerde kalsine edilerek sentezlenen NiO/ZrO₂ katalizörlerinin BET sonuçları

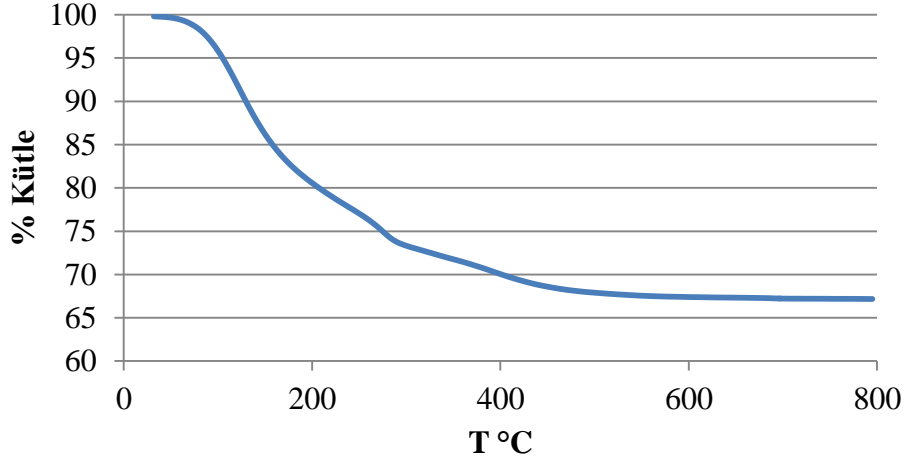
Kalsinasyon Koşulları	Yüzey Alanı (m ² /g)	Gözenek Hacmi (cm ³ /g)	Gözenek Çapı (nm)
700 °C/4 saat	78,79	0,305	8,849
700 °C/5 saat	66,62	0,2523	11,7491
700 °C/6 saat	64,66	0,2895	14,8278

Yüzey alanı analizlerine göre ise katalizör kalsinasyon sürecinde sıcaklığa maruz kaldıkça yüzey alanının azaldığı belirlenmiştir. Dolayısıyla sonraki çalışmalar 600 °C sıcaklığın kalsinasyon için uygun bir sıcaklık olup olmadığını belirlemek amacıyla 600 °C sıcaklıkta 2, 3, 4, 5 ve 6 saat süre ile gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen katalizörler XRD, XRF ve BET teknikleri ile karakterize edilmiştir (Şekil 4.11, Çizelge 4.17 ve 4.18).



Şekil 4.11 600 °C sıcaklıkta farklı sürelerde kalsine edilerek sentezlenen NiO/ZrO₂ katalizörlerinin XRD kırınım desenleri (★:NiO ve ●:ZrO₂)

XRD kırınım desenlerine göre 600°C kalsinasyon sıcaklığı katalizörün kristal yapıya geçmesi için uygun bir sıcaklıktır. XRD analizine ek olarak kalsinasyon sıcaklığının uygunluğu TGA analizi ile test edilmiş olup sonuç Şekil 4.12’de verilmiştir.



Şekil 4.12 Ni/ZrO₂ katalizörünün TGA analiz sonucu

Şekil 4.12’de görüldüğü üzere 600 °C’den sonra kayda değer bir kütle kaybı gözlemlenmemiştir. Dolayısıyla XRD sonucu TGA sonucu ile desteklenmiş ve 600 °C sıcaklığın kalsinasyon için uygun olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 4.17 600 °C sıcaklıkta farklı sürelerde kalsine edilerek sentezlenen NiO/ZrO₂ katalizörlerinin XRF sonuçları

600 °C Sıcaklıktaki Kalsinasyon Süreleri (saat)	Bileşen (%)		
	NiO	ZrO ₂	Diğer
2	11,28	85,44	3,28
3	11,60	86,01	2,39
4	11,61	85,96	2,43
5	10,94	86,83	2,23
6	10,77	86,8	2,43

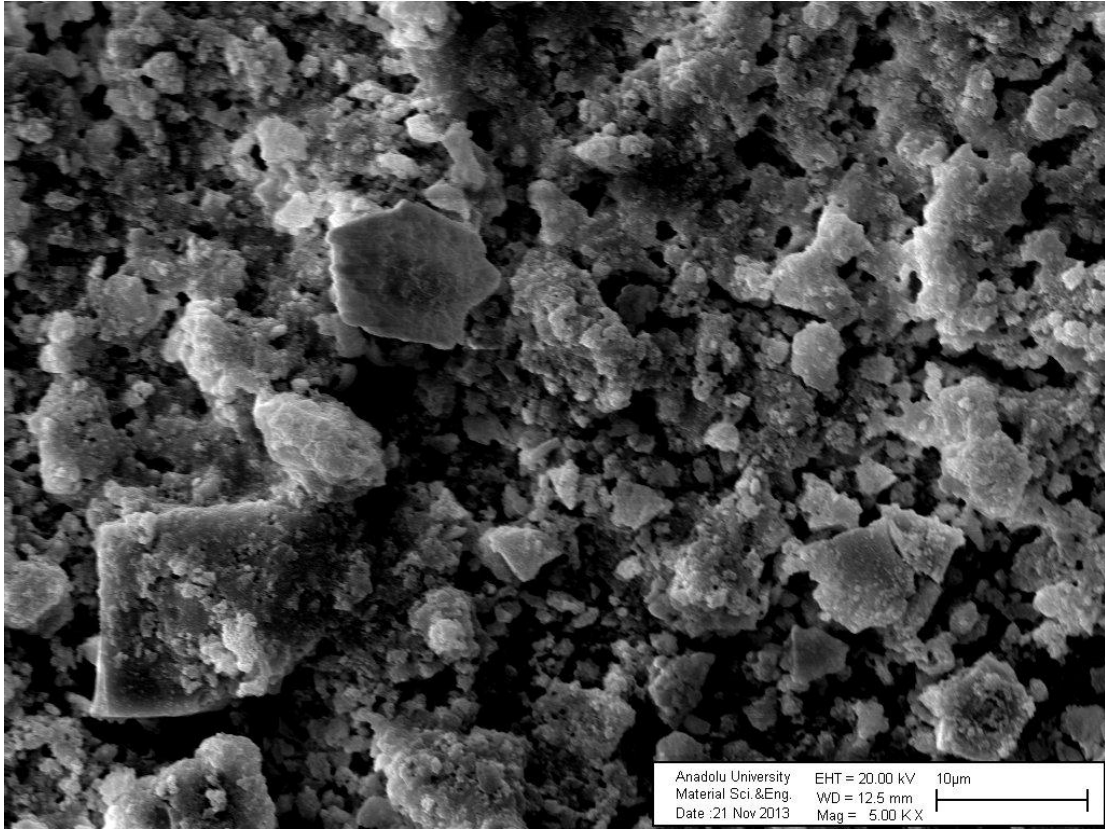
XRF sonuçlarına göre NiO istenilen oranlarda yüklenebilmiştir.

Çizelge 4.18 600 °C sıcaklıkta farklı sürelerde kalsine edilerek sentezlenen NiO/ZrO₂ katalizörlerinin BET sonuçları

600 °C Sıcaklıktaki Kalsinasyon Süreleri (saat)	Yüzey Alanı (m²/g)	Gözenek Hacmi (cm³/g)	Gözenek Çapı (nm)
2	94,34	0,2084	7,2849
3	69,36	0,2146	10,3098
4	83,52	0,2254	8,952
5	95,06	0,2427	8,1683
6	83,84	0,2049	6,9188

Yapılan yüzey alanı analizlerine göre 600 °C sıcaklıkta 5 saat süre ile kalsine edilen katalizörde 95,06 m²/g en yüksek yüzey alanına ulaşılmıştır. Fakat 600 °C sıcaklıkta 2 saat süre ile kalsine edilen katalizörün yüzey alanı da 94,34 m²/g olduğu belirlenmiştir. 2 saatten sonra yüzey alanı değerlerinde dalgalanmalar görülmektedir. Dolayısıyla sürenin 3 saat uzatılması durumunda yüzey alanındaki artış ihmal edilebilecek düzeyde olduğundan en uygun sürenin 2 saat olduğu belirlenmiştir.

Şekil 4.13’de 600 °C/2 saat şartlarında kalsine edilen %10 Ni/ZrO₂ katalizörünün SEM fotoğrafı verilmiştir.

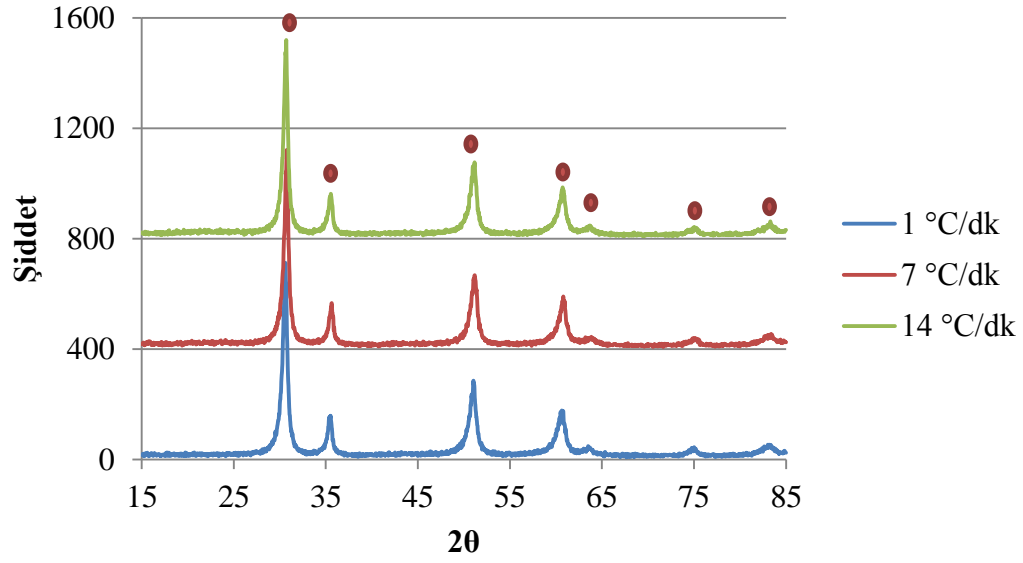


Şekil 4.13 Ni/ZrO₂ katalizörünün SEM fotoğrafı

Şekil 4.13’de görüldüğü üzere katalizör içerisinde tanecik dağılımı hemen hemen homojen olmakla beraber arada daha büyük tanecikler de gözlemlenmiştir.

4.1.10. Kalsinasyon ısıtma hızı

NiO/ZrO₂ katalizörü sentezinde kalsinasyon ısıtma hızının katalizörün yapısı ve yüzey alanı üzerinde etkisi incelenmiştir. Sentezlenen katalizörler 600 °C sıcaklığa 1, 7 ve 14 °C/dk ısıtma hızlarında ulaşılmıştır. Sentezlenen katalizörler XRD, XRF ve BET teknikleri ile karakterize edilmiştir (Şekil 4.14, Çizelge 4.19 ve 4.20).



Şekil 4.14 Farklı ısıtma hızlarında kalsine edilerek sentezlenen NiO/ZrO₂ katalizörlerinin XRD kırınım desenleri (●:ZrO₂)

XRD kırınım desenlerine göre katalizörün istenilen kristal yapıya ulaştığı belirlenmiştir.

Çizelge 4.19 Farklı ısıtma hızlarında kalsine edilerek sentezlenen NiO/ZrO₂ katalizörlerinin XRF sonuçları

Isıtma Hızı (°C/dk)	Bileşen (%)		
	NiO	ZrO ₂	Diğer
1	9,74	87,59	2,67
7	9,72	87,78	2,5
14	9,75	87,68	2,57

XRF sonuçlarına göre NiO istenilen oranlarda yüklenebilmiştir.

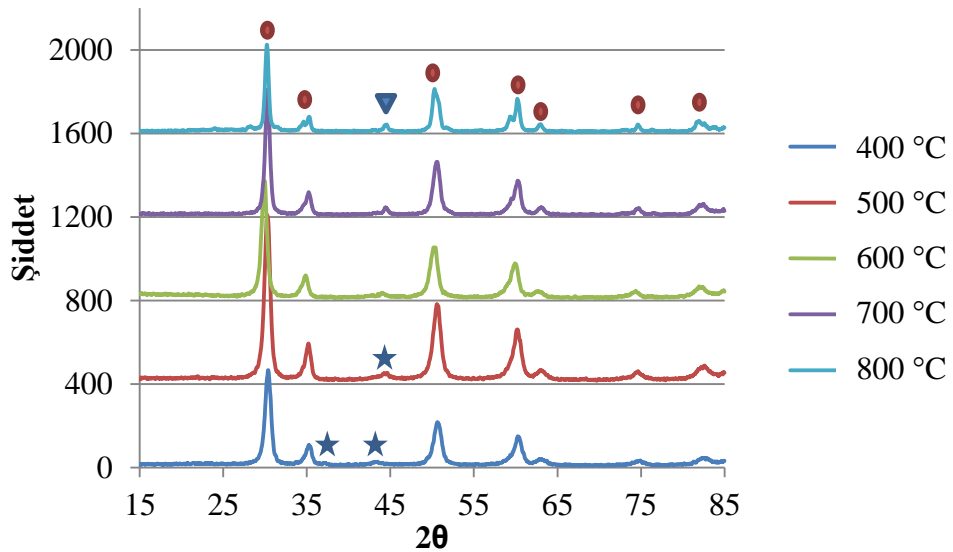
Çizelge 4.20 Farklı ısıtma hızlarında kalsine edilerek sentezlenen NiO/ZrO₂ katalizörlerinin BET sonuçları

Isıtma Hızı (°C/dk)	Yüzey Alanı (m ² /g)	Gözenek Hacmi (cm ³ /g)	Gözenek Çapı (nm)
1	94,15	0,2019	7,3119
7	88,77	0,2054	7,8836
14	84,66	0,1973	7,9034

Yapılan yüzey alanı analizlerine göre 1 °C/dk ısıtma hızı ile en yüksek yüzey alanına ulaşıldığı görülmüştür.

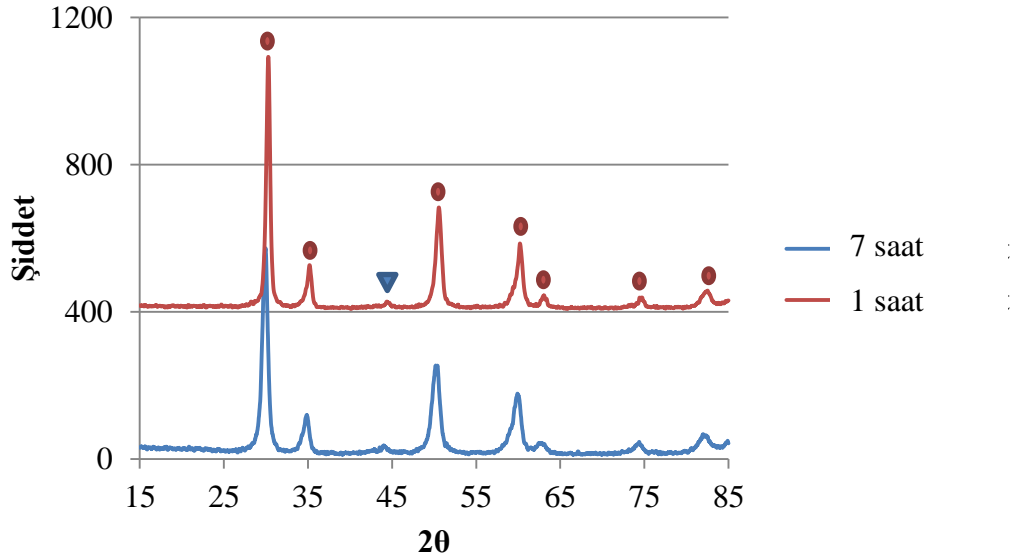
4.1.11. İndirgeme şartları

NiO/ZrO₂ katalizörünün indirgeme şartlarının belirlenebilmesi için farklı sıcaklık ve sürelerde %5 H₂/N₂ gaz karışımı altında indirgeme işlemi yapılarak Ni/ZrO₂ katalizörü sentezlenmiştir. Sentezlenen katalizörler XRD tekniği ile karakterize edilmiştir (Şekil 4.15 ve 4.16).



Şekil 4.15 7 saat süre ile farklı sıcaklıklarda indirgenen Ni/ZrO₂ katalizörlerinin XRD kırınım desenleri (★:NiO, ▼:Ni ve ●:ZrO₂)

Şekil 4.15’de görüldüğü üzere 400 °C sıcaklıkta indirgeme işlemi başarıya ulaşmamıştır. Çünkü $2\theta = 43$ deki pik NiO’ye aittir. Ni’e ait karakteristik pik ise $2\theta = 45$ ’de oluşmaktadır. Bu da 500 °C sıcaklıkta indirgenen katalizörde kısmen görülmekle beraber pik dikkatli bir şekilde incelendiğinde $2\theta = 43$ ’de omuz verdiği görülmektedir. Dolayısıyla indirgeme işleminin 600 °C tamamlandığı tespit edilmiştir. Bir sonraki adımda ise indirgeme süresi belirlenmiştir.

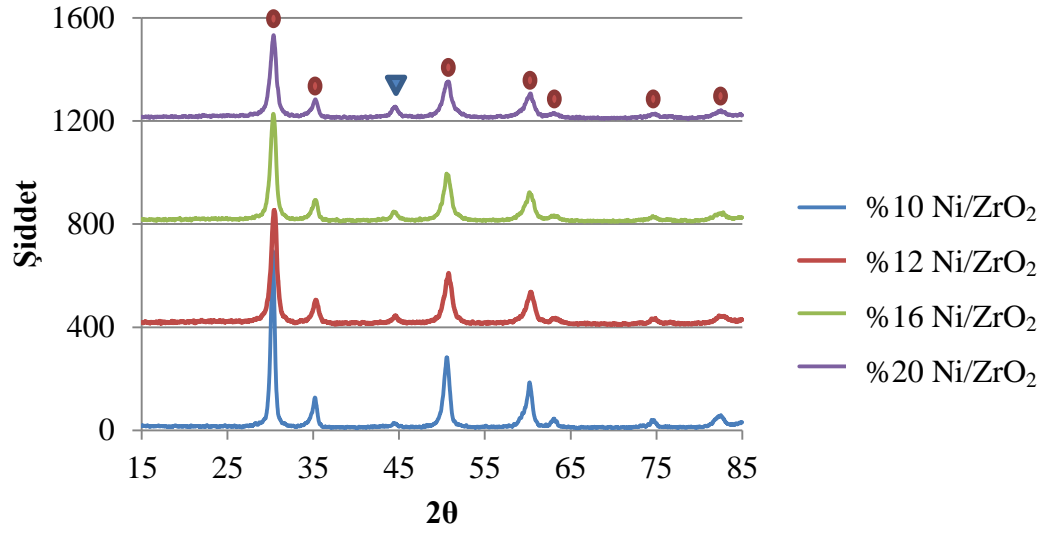


Şekil 4.16 600 °C sıcaklıkta farklı sürelerde indirgenen Ni/ZrO₂ katalizörlerinin XRD kırınım desenleri (▼:Ni ve ●:ZrO₂)

Şekil 4.16’da görüldüğü üzere 600 °C sıcaklıkta 1 saat süre ile indirgeme işlemi NiO’lerin Ni formuna dönüşmesi için yeterlidir.

4.1.12. Yükleme miktarları

Farklı oranlarda Ni içeren Ni/ZrO₂ katalizörleri sentezlenmiş ve yükleme miktarlarına bağlı olarak XRD, XRF ve BET sonuçları incelenmiştir (Şekil 4.17, Çizelge 4.21 ve 4.22).



Şekil 4.17 Farklı yükleme miktarlarında sentezlenen Ni/ZrO₂ katalizörlerinin XRD kırınım desenleri (▼ :Ni ve ● :ZrO₂)

Şekil 4.17’de görüldüğü üzere sentezlenen katalizörler istenilen kristal yapıya ulaşmıştır. $2\theta = 45$ derecesinde gözükken pik Ni’ye ait olup diğer pikler ZrO₂’ye aittir.

Çizelge 4.21 Farklı yükleme miktarlarında sentezlenen Ni/ZrO₂ katalizörlerinin XRF sonuçları

Yükleme Oranı	Bileşen (%)		
	NiO	ZrO ₂	Diğer
% 100 ZrO ₂	-	97,36	2,64
% 10 Ni/ZrO ₂	8,92	88,76	2,32
% 12 Ni/ZrO ₂	12,2	85,68	2,12
% 16 Ni/ZrO ₂	16,36	81,68	1,96
% 20 Ni/ZrO ₂	20,71	76,39	2,9

XRF sonuçlarına göre istenilen oranlarda sentez yapılabilmektedir.

Çizelge 4.22 Farklı yükleme miktarlarında sentezlenen Ni/ZrO₂ katalizörlerinin BET sonuçları

Yükleme Oranı	Yüzey Alanı (m²/g)	Gözenek Hacmi (cm³/g)	Gözenek Çapı (nm)
% 100 ZrO ₂	87,07	0,3095	9,2113
% 10 Ni/ZrO ₂	76,51	0,2116	8,9145
% 12 Ni/ZrO ₂	74,01	0,2078	8,6105
% 16 Ni/ZrO ₂	60,52	0,1673	6,2682
% 20 Ni/ZrO ₂	61,22	0,133	12,9488

Çizelge 4.22’de görüldüğü gibi yükleme miktarı arttıkça katalizörün yüzey alanı ve gözenek hacmi azalmaktadır. Bu sonuç literatür bilgisi ile de uyum göstermektedir. Örneğin Liu ve arkadaşları sentezlemiş oldukları Ni/ZrO₂ katalizörünün yüzey alanının yükleme miktarına bağlı olarak 71 m²/g dan 30 m²/g’a azaldığını çalışmalarında göstermişlerdir (Zhang ve ark, 2011; Liu ve ark., 2013).

4.1.13. Aktivite deneyleri

Glukozun SKS koşullarında gazlaştırılması önce katalizörsüz bir şekilde daha sonra ise katalizörün etkisini inceleyebilmek için farklı katalizörler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. µGC ile belirlenen gaz ürünlerin kompozisyonu Çizelge 4.23’de verilmektedir.

Çizelge 4.23 Katalizörsüz ve farklı yükleme miktarlarında sentezlenen Ni/ZrO₂ katalizörlerinin aktivite sonuçları

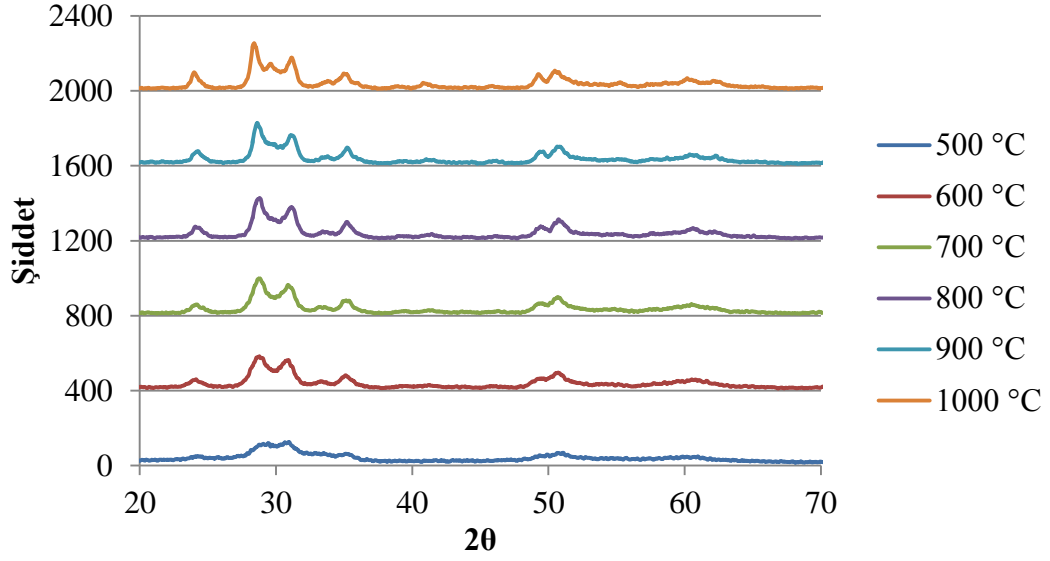
Yükleme Oranı	Bileşen (%)							
	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈
Katalizörsüz	7,81	4,77	19,06	66,13	0,49	0,94	0,49	0,31
% 100 ZrO ₂	3,33	1,27	5,19	87,01	0,65	1,43	0,68	0,43
% 10 Ni/ZrO ₂	11,92	0,00	20,21	65,96	0,00	1,03	0,58	0,30
% 12 Ni/ZrO ₂	13,23	4,75	21,56	58,02	0,59	0,88	0,68	0,29
% 16 Ni/ZrO ₂	23,60	4,17	11,99	57,85	0,49	0,88	0,71	0,31
% 20 Ni/ZrO ₂	41,22	5,43	0,00	51,89	0,00	0,82	0,33	0,31

Aktivite deneyleri sonucunda glukozun SKS ortamında gazlaştırılmasında en yüksek H₂ verimine (%41,22) %20 Ni/ZrO₂ katalizörü ile ulaşılmıştır. Katalizör içerisindeki Ni miktarı arttıkça H₂ veriminin arttığı belirlenmesine rağmen ZrO₂ destek malzemesi üzerine en fazla %20 oranında Ni yüklenebilmiştir.

4.2. SnO₂/ZrO₂ Katalizörüne Etki Eden Parametreler

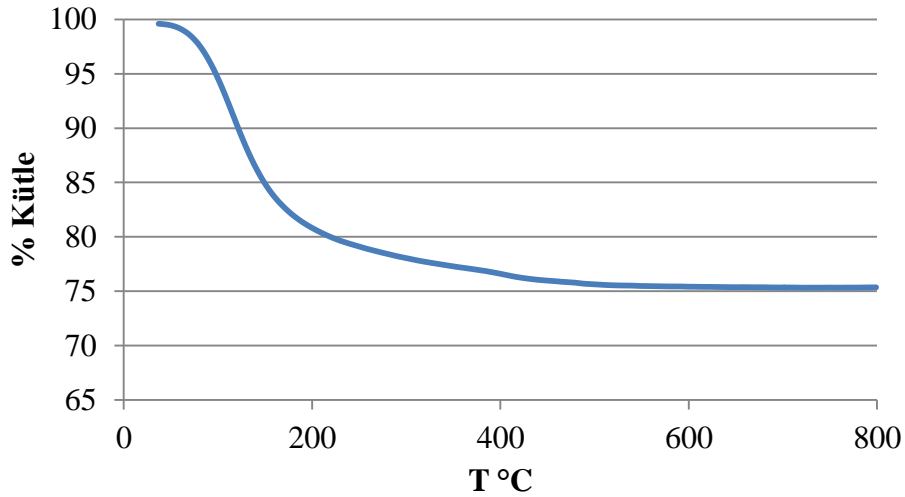
4.2.1. Kalsinasyon Şartları

%25 SnO₂/ZrO₂ katalizörü için uygun kalsinasyon sıcaklığının belirlenmesi için farklı sıcaklıklar denenmiş olup sonuçlar Şekil 4.18’de verilmektedir.



Şekil 4.18 Farklı sıcaklıklarda 1 saat süre ile kalsine edilen SnO₂/ZrO₂ katalizörlerinin XRD kırınım desenleri

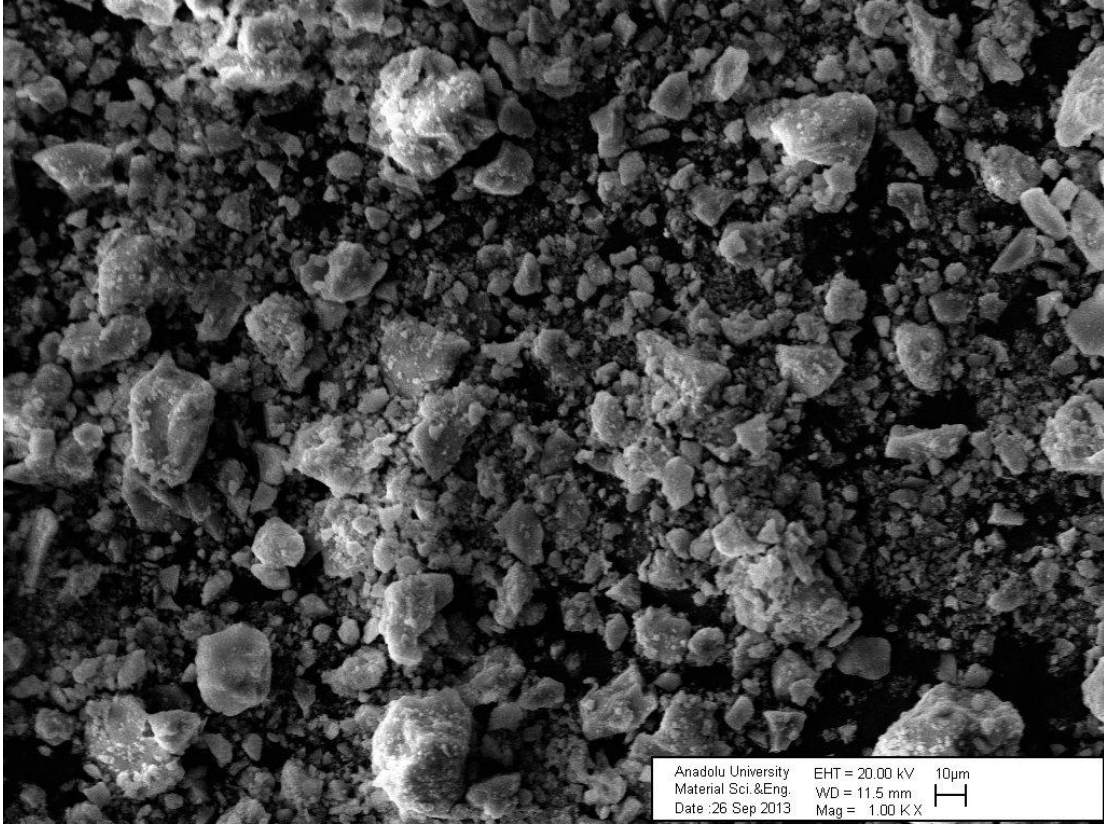
Şekil 4.18’de görüldüğü üzere SnO₂/ZrO₂ katalizörü için uygun kalsinasyon sıcaklığı 600 °C’dir. XRD kırınım desenlerine göre 600°C kalsinasyon sıcaklığı katalizörün kristal yapıya geçmesi için uygun bir sıcaklıktır. Elde edilen sonuçların literatürle de uyumlu olduğu bulunmuştur (Han ve ark., 2006). XRD analizine ek olarak kalsinasyon sıcaklığının uygunluğu TGA analizi ile test edilmiş olup sonuç Şekil 4.19’da verilmektedir.



Şekil 4.19 SnO₂/ZrO₂ katalizörünün TGA sonucu

Şekil 4.19’da görüldüğü üzere 600 °C’den sonra kayda değer bir kütle kaybı gözlemlenmemiştir. Dolayısıyla XRD sonucu TGA sonucu ile desteklenmiş ve 600 °C sıcaklığın kalsinasyon için uygun olduğu belirlenmiştir.

Şekil 4.20’de 600 °C/1 saat şartlarında kalsine edilen %25 SnO₂/ZrO₂ katalizörünün SEM fotoğrafı verilmiştir.

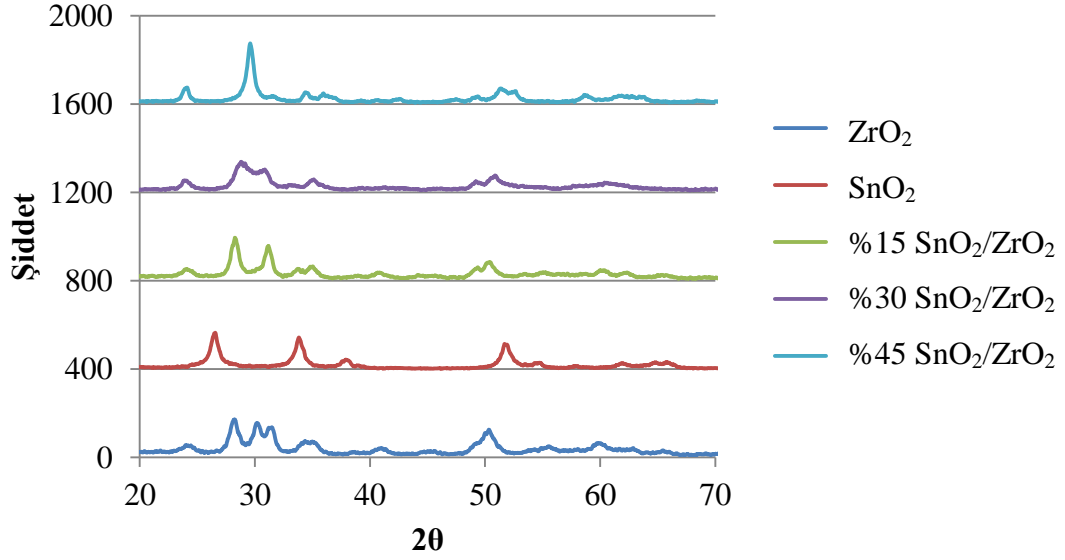


Şekil 4.20 SnO₂/ZrO₂ katalizörünün SEM fotoğrafı

Şekil 4.20’de görüldüğü üzere katalizör içerisinde tanecik dağılımı hemen hemen homojen olmakla beraber arada daha büyük tanecikler de gözlemlenmiştir.

4.2.2. Yükleme miktarları

Uygun kalsinasyon koşulları belirlenen $\text{SnO}_2/\text{ZrO}_2$ katalizörünün yükleme miktarları değiştirilerek aktivite deneyleri için sentezleri yapılmıştır. Sentezlenen katalizörlerin XRD kırınım desenleri Şekil 4.21’de verilmiştir.



Şekil 4.21 Farklı yükleme miktarlarında sentezlenen $\text{SnO}_2/\text{ZrO}_2$ katalizörlerinin XRD kırınım desenleri

Sentezlenen katalizörlerin XRD kırınım desenlerine göre katalizörün istenilen kristal yapıya ulaştığı belirlenmiştir. Pikler literatürle karşılaştırıldığında $2\theta = 24, 28, 31, 34$ ve 50 pikleri monoklinik ZrO_2 'ye ait olduğu, $2\theta = 27, 34, 38, 52, 55$ ve 62 piklerinin SnO_2 'ye ait olduğu belirlenmiştir (Burri, 2008).

İstenilen yükleme oranlarında sentez yapıp yapılmadığını kontrol etmek amacıyla katalizörlerin XRF analizleri gerçekleştirilmiştir (Çizelge 4.24).

Çizelge 4.24 Farklı yükleme miktarlarında sentezlenen SnO₂/ZrO₂ katalizörlerinin XRF sonuçları

Yükleme Oranı	Bileşen (%)		
	SnO ₂	ZrO ₂	Diğer
% 100 SnO ₂	99,39	-	0,61
% 15 SnO ₂ /ZrO ₂	13,76	84,04	2,2
% 30 SnO ₂ /ZrO ₂	29,56	67,56	2,88
% 45 SnO ₂ /ZrO ₂	47,73	50,3	1,97

XRF sonuçlarına göre SnO₂ miktarının istenilen oranda yüklendiği belirlenmiştir.

Çizelge 4.25 Farklı yükleme miktarlarında sentezlenen SnO₂/ZrO₂ katalizörlerinin BET sonuçları

Yükleme Oranı	Yüzey Alanı (m ² /g)	Gözenek Hacmi (cm ³ /g)	Gözenek Çapı (nm)
% 100 ZrO ₂	87,07	0,3095	9,2113
% 100 SnO ₂	15,97	0,0566	9,9260
% 15 SnO ₂ /ZrO ₂	97,20	0,3390	11,6710
% 30 SnO ₂ /ZrO ₂	64,68	0,3174	15,3642
% 45 SnO ₂ /ZrO ₂	56,86	0,2865	13,5919

Çizelge 4.25 de görüldüğü üzere katalizör içerisindeki SnO₂ miktarı arttıkça yüzey alanı azalmaktadır.

4.2.3. Aktivite deneyleri

Glukozun SKS koşullarında gazlaştırılmasında farklı yükleme miktarlarında sentezlenen SnO₂/ZrO₂ katalizörlerinin gaz ürünlerin kompozisyonu üzerindeki etkisi incelenmiştir (Çizelge 4.26).

Çizelge 4.26 Farklı yükleme miktarlarında sentezlenen SnO₂/ZrO₂ katalizörlerinin aktivite sonuçları

Yükleme Oranı	Bileşen (%)							
	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈
%15 SnO ₂ /ZrO ₂	24,62	0	0	72,77	0,55	1,1	0,77	0,46
%30 SnO ₂ /ZrO ₂	20,87	8,44	0	68,36	0,51	1,02	0,49	0,31
%45 SnO ₂ /ZrO ₂	8,85	2,21	1,6	84,41	0,47	1,3	0,81	0,44
%100 SnO ₂	4,72	2,21	5,77	83,35	0,67	2,12	0,59	0,57
%100 ZrO ₂	3,33	1,27	5,19	87,01	0,65	1,43	0,68	0,43

Aktivite deneyleri sonucunda glukozun süperkritik su ortamında gazlaştırılmasında katalizör içerisindeki SnO₂ miktarı arttıkça H₂ veriminin azaldığı belirlenmiştir. En yüksek H₂ verimine (%24,62) ise %15 SnO₂/ZrO₂ katalizörü ile ulaşılmıştır.

5. SONUÇ VE TARTIŞMA

Biyokütle için bir model bileşen olan glukozun hidrojen elde etmek amacıyla SKS ortamında gazlaştırılmasında Ni/ZrO₂ ve SnO₂/ZrO₂ katalizörleri sentezlemiştir. Gazlaştırma işleminde birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlenen Ni/ZrO₂ ve SnO₂/ZrO₂ katalizörleri kullanılmıştır. Birlikte çöktürme yöntemi ile Ni/ZrO₂ katalizörü sentezinde her bir basamak ayrı ayrı incelenmiş olup en yüksek yüzey alanını veren parametreler belirlenmiştir. En yüksek yüzey alanını veren parametrelerin belirlenmesinin nedeni; reaksiyonunun katalizör üzerinde aktif merkez adı verilen bölgelerde gerçekleşmesi ve aktif merkez sayısının katalizörün yüzey alanı ile doğru orantılı olmasıdır.

Sentezlenen katalizörler çeşitli teknikler (XRD, XRF, BET, TGA ve SEM) ile karakterize edilmiş ve elde edilen sonuçlar literatürle karşılaştırılmıştır. Ni/ZrO₂ katalizörü sentezinde her bir basamak için yapılan karakterizasyon işlemleri sonucunda; çöktürme ajanı olarak NH₄OH kullanımı, çöktürme ajanı ekleme hızı olarak 10 mL/dk, sentez pH'ı olarak 10, sentez sıcaklığı olarak 60 °C, yaşlandırma süresi olarak 1 saat, yıkama ajanı olarak etanol kullanımı, karıştırma hızı olarak 700 rpm, kurutucu olarak mikrodalga ünitesi, kalsinasyon şartları olarak 1(°C/dk)/600 °C/2 saat ve NiO'lerin Ni formuna indirgenmesi için %5 H₂/N₂ gaz karışımı akışı altında 600 °C sıcaklık ve 1 saat sürenin uygun olduğu belirlenmiştir.

SnO₂/ZrO₂ katalizörü için kalsinasyon koşulları ise 600 °C/1 saat olarak belirlenmiştir.

En yüksek yüzey alanını veren parametreler belirlendikten sonra katalizörlerin aktivite deneyleri yapılmış ve aktivite deneylerinde sadece katalizör yükleme miktarları değiştirilmiştir. Bu kapsamda %10, 12, 16 ve 20 Ni/ZrO₂ katalizörleri ile %15, 30 ve 45 SnO₂/ZrO₂ katalizörleri kullanılmıştır.

Sentezlenen tüm katalizörlerin BET analizleri ile belirlenen gözenek çapları R=3,8466-21,0109 değerleri arasında olmasından dolayı IUPAC'a göre (2 nm < R < 50 nm) katalizörlerin mezo gözenek yapıda olduğu tespit edilmiştir.

Ni/ZrO₂ katalizöründe Ni yükleme miktarı arttıkça H₂ verimi artmış ve en yüksek verime ulaşılan %20 Ni/ZrO₂ katalizöründe en büyük gözenek çapına ulaşılmıştır.

Sentezlenen katalizörler glukozun gazlaştırılması deneylerinde ağırlıkça %10 katalizör/glukoz oranında kullanılmıştır. Ayrıca reaksiyon koşullarının süperkritik su koşullarında olması için 400 °C sıcaklığa çıkılmış, ulaşılan basınç 25 ile 27,5 MPa arasında değişim göstermiştir. Su için süperkritik noktanın 374 °C ve 22,1 MPa olduğu düşünüldüğünde reaksiyonların süperkritik bölgede gerçekleştiği görülmektedir.

Aktivite deneyleri sonucunda elde edilen gaz ürün reaktöre online olarak bağlı bulunan µGC cihazında karakterize edilmiş ve elde edilen gaz ürün kompozisyonu belirlenmiştir. µGC analizlerine göre Ni/ZrO₂ katalizörleri ile yapılan deneylerde en yüksek H₂ verimine (%41,22) %20 Ni/ZrO₂ katalizörü ile ulaşılmıştır. SnO₂/ZrO₂ katalizörleri ile yapılan deneylerde ise en yüksek H₂ verimine (%24,62) ile %15 SnO₂/ZrO₂ katalizörü ile ulaşılmıştır.

Sonuç olarak glukozun gazlaştırılmasında SnO₂/ZrO₂ katalizörü ilk defa kullanılmış olmasına rağmen Ni/ZrO₂ katalizörü ile H₂ seçiciliği açısından karşılaştırıldığında Ni/ZrO₂ katalizörünün daha iyi olduğu belirlenmiştir.

KAYNAKÇA

- Acaroğlu, M. (2003), *Alternatif Enerji Kaynakları*, Atlas Yayın Dağıtım, İstanbul.
- Arita, T., Nakahara, K., Nagami, K. ve Kajimoto, O. (2003), "Hydrogen generation from ethanol in supercritical water without catalyst." *Tetrahedron Lett.*, **44**, 1083-1086.
- Bozkurt, S. (2005), *Hidrojen Teknolojileri ve Uygulamaları Araştırması*, Sanayi Araştırma ve Geliřtirme Genel M¼d¼rl¼đ¼, Ankara.
- Burri, D. R., Choi, K. M., Han, D. S., Jiang, S. N., Abhishek Burri, A. ve Park S. E. (2008), "Oxidative dehydrogenation of ethylbenzene to styrene with CO₂ over SnO₂-ZrO₂ mixed oxide nanocomposite catalysts," *Catalysis Today*, **131**, 173-178.
- Dhage, S. R., Samuel, V., Pasricha, R. ve Ravi, V. (2006), "Studies on SnO₂-ZrO₂ solid solution," *Ceramics International*, **32**, 939-941.
- Fang, Z., Minowa, Smith, Jr., R. L., Ogi, T. ve Kozinski, J. A. (2004), "Liquefaction and gasification of cellulose with Na₂CO₃ and Ni in subcritical water at 350 °C," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**, 2454-2463.
- Gonzalez, R.D., Lopez, T. ve Gomez, R. (1997), "Sol-Gel preparation of supported metal catalyst", *Catalysis Today*, **35**, 293-317.
- Guo, L.J., Lu, Y.J., Zhang, X.M., Ji, C.M., Guan, Y. ve Pei, A.X. (2007), "Hydrogen production by biomass gasification in supercritical water: a systemical experimental and analytical study," *Catalysis Today*, **129**, 275-286.
- G¼nd¼z, T. (2005), *İnstr¼mental analiz*, Gazi Kitabevi, Ankara.
- Hagen, J. (2006), *Industrial Catalysis A Practical Approach*, Wiley-VCH, Weinheim, Almanya.
- Han, G. B., Park, N., Lee, J. D., Ryu, S. O. ve Lee T. J. (2006), "A study on the characteristics of the SO₂ reduction using coal gas over SnO₂-ZrO₂ catalysts," *Catalysis Today*, **111**, 205-211.

- Iriondo, A., Cambra, J.F., Güemez, M.B., Barrio, V.L., Requies, J., Sanchez-Sanchez, M.C. ve Navarro, R.M. (2012), "Effect of ZrO₂ addition on Ni/Al₂O₃ catalyst to produce H₂ from Glycerol," *International Journal of Hydrogen Energy*, **37**, 7084-7093.
- Jain, A., Zhao, X., Kjergaard, S. ve Stagg-Williams, S. M. (2005), "Effect of aging time and calcination on the preferential oxidation of CO over Au supported on doped ceria," *Catalysis Letters*, **104**, 191-197.
- Jin, H., Lu, Y., Guo, L., Cao, C. ve Zhang, X. (2010), "Hydrogen production by partial oxidative gasification of biomass and its model compounds in supercritical water," *International Journal of Hydrogen Energy*, **35**, 3001-3010.
- Kabak, M. (2004), *X-Işınları Kristalografisi*, Bıçaklar Kitapevi, Ankara.
- Kırgız, M.S. (2011), "İkameli ve katkılı çimento pastalarının hidratasyon bileşiklerinin taramalı elektron mikroskobu kullanılarak belirlenmesine ilişkin literatür araştırmaları", *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, **1**, 74-90.
- Knowles, W. V., Nutt, M. O. ve Wong, M. S. (2007), "Supported metal oxides and the surface density metric," *Catalyst preparation: science and engineering* (Ed: Reagalbuto, J.), CRC Press, New York, A.B.D., 251-283.
- Kruse, A. ve Gawlik, A. (2003), "Biomass conversion in water at 330-410 °C and 30-50 MPa. Identification of Key Compounds for Indicating Different Chemical Reaction Pathways," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **42**, 267-279.
- Kuşlu, S. ve Çavuş, F. (2008), "Mikroalg enerjişinin analitik kimya sahasında ve katalizör hazırlamada kullanımı," *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, **14**, 267-277.
- Larimi, A. S. ve Alavi, S. M. (2012), "Ceria-Zirconia supported Ni catalysts for partial oxidation of methane to synthesis gas," *Fuel*, **102**, 366-371.

- Li, S., Lu, Y., Guo, L. ve Zhang X. (2011), "Hydrogen production by biomass gasification in supercritical water with bimetallic Ni-M/ γ -Al₂O₃ catalysts (M = Cu, Co and Sn)," *International Journal of Hydrogen Energy*, **36**, 14391-14400.
- Liu, Q., Liao, L., Liu, Z. ve Dong X. (2013), "Hydrogen production by glycerol reforming in supercritical water over Ni/MgO-ZrO₂ catalyst," *Journal of Energy Chemistry*, **22**, 665-670.
- Lu, Y., Li, S. ve Guo L. (2012), "Hydrogen production by supercritical water gasification of glucose with Ni/CeO₂/Al₂O₃: Effect of Ce loading," *Fuel*, **103**, 193-199.
- Lok, M. (2009), "Coprecipitation," *Synthesis of solid catalyst* (Ed: De Jong, K. P.), Wiley-VCH, Weinheim, Almanya, 135-277.
- May, A., Salvadó, J., Torras, C. ve Montané D. (2010), "Catalytic gasification of glycerol in supercritical water," *Chemical Engineering Journal*, **160**, 751-759.
- Minowa T., Zhen F. ve Ogi T. (1998), "Cellulose decomposition in hot-compressed water with alkali or nickel catalyst," *Journal of Supercritical Fluids*, **13**, 253-259.
- Mirzaei, A. A., Shahriari, S. ve Arsalanfar M. (2011), "Effect of preparation conditions on the catalytic performance of Co/Ni catalysts for CO hydrogenation," *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, **3**, 537-546.
- Özcan, A. A. (2010), *Fizikokimya*, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir.
- Park, N. K. ve Lee, T. J. (2011), "Control of surface area and activity with changing precipitation rate in preparation of Cu-Zn based catalysts for dimethyl ether direct synthesis," *Korean J. Chem. Eng.*, **28**, 2076-2080.
- Peterson, A. A., Vogel, F., Lachance, R. P., Froling, M., Antal Jr. M. J. ve Tester, J. W. (2008), "Thermochemical biofuel production in hydrothermal media: a review of sub- and supercritical water technologies," *Energy & Environmental Science*, **1**, 32-65.

- Pinna, F. (1998), "Supported metal catalysts preparation," *Catalysis Today*, **41**, 129-137.
- Pompeo, F., Nichio, N.N., Ferretti, O.A. ve Resasco, D. (2005), "Study of Ni catalysts on different supports to obtain synthesis gas", *International Journal of Hydrogen Energy*, **30**, 1349-1405.
- Raju, G., Reddy, B. M., Abhishek, B., Mo, Y. H. ve Park, S. E. (2012), "Synthesis of C4 olefins from n-butane over a novel VO_x/SnO₂-ZrO₂ catalyst using CO₂ as soft oxidant," *Applied Catalysis A: General*, **423-424**, 168-175.
- Rezai, M., Alavi, S.M., Sahabdelfar, S., Bai, D., Liu, X. ve Yan, Z.F. (2008), "CO₂ reforming of CH₄ over nanocrystalline zirconia-supported nickel catalysts," *Applied Catalysis B: Environmental*, **77**, 346-354.
- Saldamlı, İ., Acar, J., Altuğ, T., Kayahan, M., Temiz, A., Us, F., Köksel, H., Sağlam, F., Uygun, Ü. ve Elmacı, Y. (2005), "Karbonhidratlar", *Gıda Kimyası* (Ed: Saldamlı, İ.), Hacettepe Üniversitesi Yayınları, 49-133 ,Ankara.
- Sarikaya, Y. (2000), *Fizikokimya*, Gazi Kitabevi, Ankara.
- Savage, P. E. (1999), "Organic chemical reactions in supercritical water," *Chemical Reviews*, **99**, 603-621.
- Seo, G. J., Youn, M. H., Park, D. R., Nam, I. ve Song, I. K. (2009), "Hydrogen production by steam reforming of liquefied natural gas (LNG) over Ni-Al₂O₃ catalysts prepared by a sequential precipitation method: Effect of precipitation agent," *International Journal of Hydrogen Energy*, **34**, 8053-8060.
- Sun, L., Tan, Y., Zhang, Q., Xie, H. ve Han, Y. (2011), "Combined air partial oxidation and CO₂ reforming of coal bed methane to synthesis gas over co-precipitated Ni-Mg-ZrO₂ catalyst," *International Journal of Hydrogen Energy*, **36**, 12259-12267.
- Susanti, R. F., Dianningrum, L. W., Yum, T., Kim, Y., Lee, B. G. ve Kim, J. (2012), "High-yield hydrogen production from glucose by supercritical water gasification without added catalyst," *International Journal of Hydrogen Energy*, **37**, 11677-11690.

- Takenaka, S., Shimizu, T. ve Otsuka, K. (2004), "Complete removal of carbon monoxide in hydrogen-rich gas stream through methanation over supported metal catalysts," *International Journal of Hydrogen Energy*, **29**, 1065-1073.
- Watanabe, M., Inomata, H. ve Arai, K. (2002), "Catalytic hydrogen generation from biomass (glucose and cellulose) with ZrO₂ in supercritical water," *Biomass and Bioenergy*, **22**, 405-410.
- Xu, S. ve Wang, X. (2005), "Highly active and coking resistant Ni/CeO₂-ZrO₂ catalyst for partial oxidation of methane," *Fuel*, **84**, 563-567.
- Xu, D., Wang, S., Hu, X., Chen, C., Zhang, Q. ve Gong, Y. (2009), "Catalytic gasification of glycine and glycerol in supercritical water," *International Journal of Hydrogen Energy*, **34**, 5357-5364.
- Yan, B., Wu, J., Xie, C., He, F. ve Wei, C. (2009), "Supercritical water gasification with Ni/ZrO₂ catalyst for hydrogen production from model wastewater of polyethylene glycol," *J. of Supercritical Fluids*, **50**, 155-161.
- Yılmaz, B. (2005), "The comparative methods powder and glass done by XRF determine of main oxide components in cement clinker," *Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, **9**.
- Youn, M. H., Seo, J. G., Park, S., Jung, J. C., Park, D. R. ve Song, I. K. (2008), "Hydrogen production by auto-thermal reforming of ethanol over Ni catalysts supported on ZrO₂: Effect of preparation method of ZrO₂ support," *International Journal of Hydrogen Energy*, **33**, 7457-7463.
- Zhang, L., Champagne P. ve Xu, C. (2011), "Screening of supported transition metal catalysts for hydrogen production from glucose via catalytic supercritical water gasification," *International Journal of Hydrogen Energy*, **36**, 9591-9601, 2011.
- Zhang, L., Xu, C. ve Champagne P. (2012), "Activity and stability of a novel Ru modified Ni catalyst for hydrogen generation by supercritical water gasification of glucose," *Fuel*, **96**, 541-545.

Zhao, R., Yin, C., Zhao, H. ve Liu, C. (2003), "Synthesis, characterization, and application of hydrotalcites in hydrodesulfurization of FCC gasoline," *Fuel Processing Technology*, **81**, 201-209.