



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**NİKEL ESASLI KATALİZÖRLERİN POLİOL
YÖNTEMİYLE HAZIRLANMASI VE
KARAKTERİZASYONU**

**Kimya Mühendisi Ezgi BAYRAKDAR
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Proses ve Reaktör Tasarımı Programı**

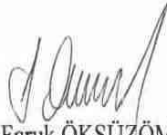
**Danışman
Yard.Doç.Dr. M. A. Faruk ÖKSÜZÖMER**

Haziran, 2011

İSTANBUL

Bu çalışma 15/06/2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Proses ve Reaktör Tasarımı programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi



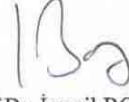
Yrd.Doç.Dr.M.A.Faruk ÖKSÜZÖMER (Danışman)
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi




Prof.Dr.Mahmut BAYRAMOĞLU
Gebze Yüksek Teknolojisi Enstitüsü
Mühendislik Fakültesi



Prof.Dr.Muzaffer YAŞAR
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof.Dr. İsmail BOZ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Yrd.Doç.Dr. Tuba GÜRKAYNAK ALTINÇEKİÇ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Bu çalışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin 10041 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim süresince tez çalışmalarımın gerçekleştirilmesine destek sağlayan, tecrübeleriyle yardımcı olan danışman hocam Yard.Doç.Dr.Mehmet Ali Faruk ÖKSÜZÖMER'e teşekkür ederim. Tez çalışmalarım için bilgi ve deneyimlerini her zaman paylaşan, desteğiyle yanımda olan hocam Yard.Doç.Dr.Tuba GÜRKAYNAK ALTINÇEKİÇ'e teşekkürü bir borç bilirim. Tezimin yanı sıra projelerde verdikleri görev ve sorumluluklar ile sağlanan laboratuvar imkanları için her iki hocama da çok teşekkür ederim.

Tavsiyeleri ve yardımlarıyla yanımda olan hocam Prof.Dr.Mehmet Ali GÜRKAYNAK ile bölümümüz hocalarından Doç.Dr.Hüseyin DELİGÖZ ve Ar.Gör.Dr.Gülşen ALBAYRAK ARI'ya da ilgilerinden ve desteklerinden ötürü teşekkür ederim. Eğitim hayatım boyunca üzerimde emeği geçmiş tüm saygıdeğer hocalarıma en içten teşekkürlerimi sunarım.

Tez dahilinde yapılan HRTEM analizleri için büyük çaba harcayan TÜBİTAK MAM Malzeme Enstitüsü TEM analizi sorumlusu Sayın Dr.Özgür Duygulu'ya teşekkürü bir borç bilirim. Bilgisayar programları ile ilgili düzenlemelerde destekleri için Sayın Hakan UMUTLU'ya emeklerinden ötürü teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimim boyunca bilgi, tecrübe ve yardımlarını esirgemeyen, öğrendiklerimde büyük emekleri olan doktora öğrencisi arkadaşlarım Hasan ÖZDEMİR ve Vedat SARIBOĞA'ya çok teşekkür ederim. Diğer çalışma arkadaşlarım Tolga GÜMÜŞOĞLU, Hakan DAMYAN, Mesut YILMAZOĞLU, Serpil YILMAZTÜRK GÜNEY ve Renin Seda KUĞUOĞLU'na da arkadaşlıkları ve yardımları için teşekkürü bir borç bilirim.

Yaşamak için en geçerli ve değerli sebebim olan, benim için hayatı tüm zorluklara rağmen yaşanabilir kılmayı başaran, annem ve babam ile birtanecik kardeşime en içten teşekkürlerimi sunarım. Yüksek lisans tezim; benim için herşeyin üzerinde olan, fedakar ve sabırlı canım aileme hediyem olsun.

Haziran, 2011

Ezgi BAYRAKDAR

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİL LİSTESİ	vi
TABLO LİSTESİ	viii
ÖZET	x
SUMMARY	xii
1. GİRİŞ	1
1.1. NANO MALZEMELERİN KATALİZÖR OLARAK ÜRETİLMESİ, KULLANILMASI VE ETKİNLİĞİNİN İNCELENMESİ	3
1.2. KATALİTİK NANO NİKEL PARTİKÜLLERİN HİDROJEN ÜRETİMİ AÇISINDAN ÖNEMİ	5
1.3. ENERJİ KAYNAĞI OLARAK HİDROJEN KULLANIMI.....	6
1.4. KATALİTİK KISMİ OKSİDASYON PROSESİYLE HİDROJEN ÜRETİM KAYNAĞI OLARAK METAN KULLANILMASI.....	8
2. GENEL KISIMLAR	10
2.1. METANIN KISMİ OKSİDASYONU	10
2.1.1. Termodinamik Açıdan Metanın Kısmi Oksidasyonunun İncelenmesi	11
2.1.2. Metan Kısmi Oksidasyon Prosesinde Tercih Edilen Katalizörler.....	12
2.2. NANO BOYUTLU NİKEL KATALİZÖRLERİN KULLANIM ALANLARI VE SENTEZ METODLARI	13
2.2.1. Emdirme Yöntemi	14
2.2.2. Sol-Jel Yöntemi	14
2.2.3. Mikrodalga Destekli Sentez Yöntemi	16

2.2.4.	Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi	17
2.2.5.	Birlikte Çöktürme Yöntemi	18
2.2.6.	Kimyasal İndirgeme Yöntemi	19
2.2.7.	Solvotermal Yöntemler	20
2.2.8.	Hidrotermal Yöntemler	23
2.3.	POLİOL YÖNTEMİ	24
2.3.1.	Poliol Prosesi Uygulama Yöntemleri	27
2.3.2.	Poliol Yönteminin Termodinamiği	28
2.3.3.	Poliol Prosesini Etkileyen Parametreler	29
2.4.	POLİOL YÖNTEMİ KULLANILARAK YAPILAN ÇALIŞMALAR	34
2.4.1.	Nikel ve Diğer Metal Tozlarının Polioliol Yöntemi Kullanılarak Sentezlenmesi	37
2.4.2.	Nikel ve Diğer Metal Türlerinin Modifiye Polioliol Yöntemi Kullanılarak Sentezlenmesi	39
2.4.3.	Nikel ve Diğer Metal Türlerinin Mikrodalga Destekli Polioliol Yöntemi Kullanılarak Sentezlenmesi	42
2.4.4.	Destek Kullanılarak Nikel ve Diğer Metal Katalizörlerinin Polioliol Yöntemiyle Sentezlenmesi	43
2.5.	POLİOL YÖNTEMİNİN AVANTAJLARI.....	47
3.	MALZEME VE YÖNTEM	49
3.1.	MALZEME.....	49
3.2.	YÖNTEM.....	50
3.2.1.	Polioliol Yöntemi ile Katalizör Hazırlanması	50
3.2.2.	Polivinilpirolidon (PVP) Kullanılarak Polioliol Yöntemi ile Katalizör Hazırlanması	50
3.2.3.	Modifiye Polioliol Yöntemi ile Katalizör Hazırlanması	51
3.3.	KULLANILAN KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ	53
3.3.1.	X-ışını Kırınımı ile Katalizör Yapı Tayini	53
3.3.2.	Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi (AAS) Ölçümleri	54
3.3.3.	Yüksek Çözünürlüklü Geçirimli Elektron Mikroskobu (HRTEM) Analizleri.....	55

3.3.4.	Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM-EDS) Analizleri	56
3.3.5.	Termogravimetrik Analiz (TGA)	57
3.3.6.	Aktivite ve Selektivite Ölçümleri	58
3.3.6.1.	<i>Reaksiyon Sisteminin Yapılanışı</i>	59
3.3.6.2.	<i>Dönüşüm ve Seçimlilik Hesabı</i>	60
4.	BULGULAR	63
4.1.	ATOMİK ABSORBSİYON SPEKTROSKOPİSİ (AAS) SONUÇLARI	63
4.1.1.	Konsantrasyon Değişiminin Metal Yüklemesine Etkisinin İncelendiği Katalizörlere Ait AAS Sonuçları	63
4.1.2.	PVP İçeriğinin Değişiminin Metal Yüklemesine Etkisinin İncelendiği Katalizörlere Ait AAS Sonuçları	63
4.1.3.	NaOH İçeriğinin Değişiminin Metal Yüklemesine Etkisinin İncelendiği Katalizörlere Ait AAS Sonuçları	64
4.1.4.	İndirgeme Ajanı Hidrazinin İçeriğinin Değişiminin Metal Yüklemesine Etkisinin İncelendiği Katalizörlere Ait AAS Sonuçları	64
4.2.	X-IŞINI KIRINIMI (XRD) SONUÇLARI	65
4.2.1.	Konsantrasyon Değişiminin ve Ön Karıştırma Süresinin Etkisinin İncelendiği Katalizörlere Ait XRD Sonuçları	65
4.2.2.	PVP İçeriğinin Değişiminin ve PVP'nin Katılma Zamanının Etkisinin İncelendiği Katalizörlere Ait XRD Sonuçları	66
4.2.3.	NaOH İçeriğinin Değişiminin Etkisinin İncelendiği Katalizörlere Ait XRD Sonuçları.....	67
4.2.3.	İndirgeme Ajanı Hidrazinin İçeriğinin Değişiminin Etkisinin İncelendiği Katalizörlere Ait XRD Sonuçları.....	68
4.2.5.	Farklı Türde Metal Tuzu Kullanımının Etkisinin İncelendiği Katalizörlere Ait XRD Sonuçları.....	69
4.2.6.	Glikol Türünün Etkisinin İncelendiği Katalizörlere Ait XRD Sonuçları.....	70
4.2.7.	Katalizörlerde XRD ile Tespit Edilen Nikel Kristalit Boyutu Büyüklüğü ve Dispersiyon Sonuçları.....	71

4.3. TERMOGRAVİMETRİK (TG) ANALİZ SONUÇLARI	74
4.3.1. PVP Miktarının Değişiminin Etkisinin İncelendiği Katalizörlere Ait Sıcaklık (°C)-%TG Grafikleri	74
4.4. YÜKSEK ÇÖZÜNÜRLÜKLÜ GEÇİRİMLİ ELEKTRON MİKROSKOBU (HRTEM) ANALİZLERİ	81
4.6. KATALİTİK AKTİVİTE VE SEÇİMLİLİK SONUÇLARI	90
4.6.1. PVP İçeriğinin Değişiminin ve PVP'nin Eklenme Zamanının Etkisinin İncelendiği Katalizörlere Ait Aktivite ve Seçimlilik Sonuçları	90
4.6.2. NaOH İçeriğinin Değişiminin Etkisinin İncelendiği Katalizörlere Ait Aktivite ve Seçimlilik Sonuçları	92
4.6.3. İndirgeme Ajanı Hidrazinin İçeriğinin Değişiminin Etkisinin İncelendiği Katalizörlere Ait Aktivite ve Seçimlilik Sonuçları.....	94
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	98
KAYNAKLAR	112
ÖZGEÇMİŞ	121

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1	: Hidrojen enerjisinin kullanım alanları	8
Şekil 2.1	: Sol-Jel proses akış şeması	16
Şekil 2.2	: Kimyasal buhar biriktirme prosesi akış şeması	18
Şekil 2.3	: Birlikte çöktürme prosesi akış şeması	19
Şekil 2.4	: Poliol prosesinin çekirdeklenme ve büyüme adımları.....	26
Şekil 2.5	: Çeşitli oksitlerin 200°C EG içerisinde hesaplanmış indirgenme Gibbs Enerjileri (ΔG_{red}).....	29
Şekil 2.6	: Hidrazin ve NaOH varlığında reaksiyon prosedürü diyagramı.	41
Şekil 3.1	: Poliol yöntemi proses akış şeması	51
Şekil 3.2	: Modifiye poliol yöntemi proses akış şeması	52
Şekil 3.3	: X-Işını toz kırınımı cihazı (XRD)	53
Şekil 3.4	: Atomik absorpsiyon spektrofotometresi (AAS)	55
Şekil 3.5	: Yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu (HRTEM).....	56
Şekil 3.6	: Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	57
Şekil 3.7	: Termogravimetrik analiz cihazı (TGA-DTA)	58
Şekil 3.8	: Reaksiyon sistemi konfigürasyonu	60
Şekil 4.1	: Konsantrasyon değişimi ve ön karıştırma süresinin etkisinin incelendiği katalizörlerin XRD grafiği	65
Şekil 4.2	: PVP içeriğinin değişiminin ve PVP'nin katılma zamanının etkisinin incelendiği katalizörlerin XRD grafiği.....	66
Şekil 4.3	: NaOH miktarı değişimi etkisinin incelendiği katalizörlere ait XRD sonuçları.....	67
Şekil 4.4	: İndirgeme ajanı hidrazinin içeriğinin değişiminin etkisinin incelendiği katalizörlere ait XRD grafiği.....	68
Şekil 4.5	: Metal tuzu türü etkisinin incelendiği katalizörlere ait XRD grafiği	69
Şekil 4.6	: Glikol türünün etkisinin incelendiği katalizörlere ait XRD grafiği.....	70
Şekil 4.7	: Kristalit boyutunun PVP miktarına ve PVP'nin katılma zamanına göre değişimi.....	74
Şekil 4.8	: PVP Sıcaklık (°C)-%TG Grafiği.....	75
Şekil 4.9	: %10NiAl ₂ O ₃ -0,5PVP katalizörüne ait Sıcaklık (°C) - % TG grafiği	76
Şekil 4.10	: %10NiAl ₂ O ₃ -1PVP katalizörüne ait Sıcaklık (°C) - % TG grafiği.....	77
Şekil 4.11	: %10NiAl ₂ O ₃ -2PVP katalizörüne ait Sıcaklık (°C) - % TG grafiği	77
Şekil 4.12	: %10NiAl ₂ O ₃ -5PVP katalizörüne ait Sıcaklık (°C) - % TG grafiği	78

Şekil 4.13	: %10NiAl ₂ O ₃ -1NaOH katalizörüne ait Sıcaklık (°C) - % TG grafiği	79
Şekil 4.14	: %10NiAl ₂ O ₃ -2NaOH katalizörüne ait Sıcaklık (°C) - % TG grafiği	79
Şekil 4.15	: %10NiAl ₂ O ₃ -4NaOH katalizörüne ait Sıcaklık (°C) - % TG grafiği	80
Şekil 4.16	: %10NiAl ₂ O ₃ katalizörüne ait Sıcaklık (°C) - % TG grafiği	81
Şekil 4.17	: Katalizörlerin HRTEM görüntüleri	83
Şekil 4.18	: Katalizörlerin HRTEM görüntüleri	84
Şekil 4.19	: Katalizörlerin HRTEM görüntüleri	85
Şekil 4.20	: Katalizörlerin HRTEM görüntüleri	85
Şekil 4.21	: Katalizörlerin HRTEM görüntüleri	86
Şekil 4.22	: %10Ni/Al ₂ O ₃ -2PVP katalizörüne ait haritalama görüntüleri.....	88
Şekil 4.23	: %10Ni/Al ₂ O ₃ -5PVP katalizörüne ait haritalama görüntüleri	89
Şekil 4.24	: Test edilen katalizörlerden en iyi aktivite gösterenlerin 800°C’de gösterdikleri CH ₄ dönüşümleri.....	95
Şekil 4.25	: Test edilen katalizörlerden en iyi aktivite gösterenlerin 800°C’de gösterdikleri H ₂ seçimlilikleri.....	96
Şekil 4.26	: Test edilen katalizörlerden en iyi aktiviteye sahip olanların 800°C’deki S _{CH₄} (%) değerlerine karşılık gelen H ₂ /CO oranları.....	96
Şekil 4.27	: Poliol yöntemi katalizör hazırlama ve karakterizasyon akış şeması.....	97

TABLO LİSTESİ

Tablo 1.1	: Mevcut enerji kaynaklarının H/C oranları.....	9
Tablo 2.1	: Ni, Ni-Co, Co ve Ni-Cu tozlarının poliol yöntemiyle sentezlenmesine örnek çalışmalar	34
Tablo 4.1	: Konsantrasyon değişiminin etkisinin incelendiği katalizörlere ait AAS sonuçları	63
Tablo 4.2	: Değişen miktarda PVP içeren katalizörlere ait AAS sonuçları...	63
Tablo 4.3	: NaOH miktarının değişiminin metal yüklemesine etkisinin incelendiği katalizörlere ait AAS sonuçları	64
Tablo 4.4	: Hidrazin miktarının değişiminin metal yüklemesine etkisinin incelendiği katalizörlere ait AAS sonuçları	64
Tablo 4.5	: Konsantrasyon değişiminin ve ön karıştırma süresinin etkisinin incelendiği katalizörlerde Ni kristalit boyutu ve dispersiyon sonuçları	71
Tablo 4.6	: NaOH içeriğinin değişiminin etkisinin incelendiği katalizörlerde Ni kristalit boyutu ve dispersiyon sonuçları	72
Tablo 4.7	: PVP içeriğinin ve PVP katılma zamanının etkisinin incelendiği katalizörlerde Ni kristalit boyutu ve dispersiyon sonuçları	72
Tablo 4.8	: İndirgeyici ajan hidrazinin değişiminin etkisinin incelendiği katalizörlerde Ni kristalit boyutu ve dispersiyon sonuçları	72
Tablo 4.9	: Farklı türde metal tuzu kullanımının etkisinin incelendiği katalizörlerde Ni kristalit boyutu ve dispersiyon sonuçları	73
Tablo 4.10	: Glikol türünün etkisinin incelendiği katalizörlerde Ni kristalit boyutu ve dispersiyon sonuçları	73
Tablo 4.11	: HRTEM analizi yapılan katalizörlerin partikül ve kristalit boyutları	81
Tablo 4.12	: %10Ni/Al ₂ O ₃ -2PVP katalizörüne ait EDS analizi sonucu (Reaksiyon öncesi)	87
Tablo 4.13	: %10Ni/Al ₂ O ₃ -5PVP katalizörüne ait EDS analizi sonucu (Reaksiyon öncesi)	89
Tablo 4.14	: 0,05M asetat tuzu ve EG kullanılarak, 24 sa ön karıştırma ile hazırlanan katalizöre ait aktivite ve seçimlilik sonuçları.....	90
Tablo 4.15	: 0,05M asetat tuzu, PVP ve EG kullanılarak, 24 sa ön karıştırma ile hazırlanan katalizöre ait aktivite ve seçimlilik sonuçları	91
Tablo 4.16	: 0,05M asetat tuzu, PVP ve EG kullanılarak, 24 sa ön karıştırma ile hazırlanan katalizöre ait aktivite ve seçimlilik sonuçları	91
Tablo 4.17	: 0,05M asetat tuzu, PVP ve EG kullanılarak, 24 sa ön karıştırma ile hazırlanan katalizöre ait aktivite ve seçimlilik sonuçları	91
Tablo 4.18	: 0,05M asetat tuzu, PVP ve EG kullanılarak, 24 sa ön karıştırma ile hazırlanan katalizöre ait aktivite ve seçimlilik sonuçları	92

Tablo 4.19	:	0,05M asetat tuzu, PVP ve EG kullanılarak, 24 sa ön karıştırma ile hazırlanan katalizöre ait aktivite ve seçimlilik sonuçları	92
Tablo 4.20	:	0,05M asetat tuzu, PVP, NaOH ve EG kullanılarak, 24 sa ön karıştırma ile hazırlanan katalizöre ait aktivite ve seçimlilik sonuçları	93
Tablo 4.21	:	0,05M asetat tuzu, PVP, NaOH ve EG kullanılarak, 24 sa ön karıştırma ile hazırlanan katalizöre ait aktivite ve seçimlilik sonuçları	93
Tablo 4.22	:	0,05M asetat tuzu, PVP, NaOH ve EG kullanılarak, 24 sa ön karıştırma ile hazırlanan katalizöre ait aktivite ve seçimlilik sonuçları	93
Tablo 4.23	:	0,05M asetat tuzu, PVP, NaOH, Hidrazin ve EG kullanılarak, 24 sa ön karıştırma ile hazırlanan katalizöre ait aktivite ve seçimlilik sonuçları	94
Tablo 4.24	:	0,05M asetat tuzu, PVP, NaOH ve EG kullanılarak, 24 sa ön karıştırma ile hazırlanan katalizöre ait aktivite ve seçimlilik sonuçları	94

ÖZET

NİKEL ESASLI KATALİZÖRLERİN POLİOL YÖNTEMİYLE HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

Nano boyutta nikel partiküller katalitik, elektronik ve manyetik özelliklerinin iyi olması nedeniyle bir çok alanda kullanılmaktadır. Nano nikel partiküllerin boyut, şekil ve diğer özellikleri başlangıç malzemeleri ile hazırlama yöntemi ve şartlarına bağlı olarak değişmektedir. Özellikle katalizör olarak kullanılacak nikel partiküllerin etkinliği sentez yöntemiyle doğrudan ilişkilidir. Hazırlama yöntemi olarak sol-jel, mikroemülsiyon, birlikte çöktürme, emdirme, kimyasal buhar biriktirme gibi geleneksel yöntemler kullanılmakta ve bunlara alternatif olacak prosesler geliştirilmektedir.

Nikel esaslı katalizörlerin sentezinde tercih edilen yöntemlerden biri de poliöl yöntemiştir. Bu çalışmada uygun boyut ve morfolojide, yüksek aktivite ve selektivite gösteren, alumina destek üzerine belirlenen miktarlarda yüklenmiş nikel katalizörlerin sentezi poliöl prosesi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Poliöl yönteminin nikel katalizörlerdeki sinterleşme, koklaşma, faz değişimi gibi deaktivasyona neden olan mevcut sorunların iyileştirilmesi için literatürde yer alan diğer katalizör hazırlama yöntemlerine alternatif olacağı düşünülmektedir. Bu sentez yöntemi nano boyutta partikül eldesi sağlayan, ekonomik ve basit bir proseştir. Bu metodun çok yüksek reaksiyon sıcaklıklarına ihtiyaç duymaması ve sinterlemeye neden olan kalsinasyon işlemini gerektirmemesi en önemli avantajlarındanır. İndirgeme işlemi çözelti ortamında gerçekleştiğinden ilave bir işleme gerek duyulmamakta, metal çekirdeklerinin oluşumu ve büyüme adımları kontrol edilebilmektedir. Poliöl yönteminin çeşitli sentez parametrelerine sahip olması sayesinde farklı özelliklere sahip nano yapıda partiküllerin hazırlanması mümkün olmaktadır.

Tez kapsamında sentezlenen nikel katalizörler önemli bir hidrojen üretim prosesi olan metanın katalitik kısmi oksidasyon reaksiyonunda test edilmiştir. Günümüzde hidrojen üretiminde alternatif proseslerin geliştirilmesi amacıyla bir çok araştırma yapılmış ve metanın katalitik kısmi oksidasyon prosesi iyi bir alternatif olarak ön plana çıkmıştır. Kısmen ekzotermik olan bu proseste, dışarıdan ısı gereksinimi olmaması ve buhar reforminginden 10-100 kat daha hızlı gerçekleşmesi nedeniyle daha küçük hacimli reaktörler kullanılabilir. Bu sayede kurulum maliyetleri ile enerji maliyetleri azaltılarak hidrojen üretimi daha ucuz hale getirilebilecektir. Metanın kısmi oksidasyonu için bir çok katalizör üzerinde çalışılmış ve bu reaksiyon için soy metal bazlı katalizörler (Rh, Pt, Ru, Ir) ile nikel (Ni) bazlı katalizörlerin oldukça aktif ve selektif oldukları tespit edilmiştir. Soy metaller oldukça aktif ve kararlı olmalarına karşın yüksek maliyetleri ve doğada az miktarda bulunmaları sebebiyle en iyi alternatifin Ni esaslı katalizörler olacağı düşünülmektedir. Literatür incelendiğinde bu

katalizörlerin sentezi için poliol yöntemi ile yapılan bir çalışma bulunmaması nedeniyle bu konuda yapılan çalışmalar alanında bir ilk olmuştur.

Bu tez çalışmasında poliol yöntemi kullanılarak destek üzerine ağırlıkça %10 Ni yüklenmiş katalizörler sentezlenmiş, karakterizasyonları yapılmış ve metanın kısmi oksidasyon reaksiyonu için performansları değerlendirilmiştir. Sistemik olarak değişen reaksiyon parametrelerinin katalizörlerin boyut, morfoloji ve destek üzerine yükleme miktarlarına olan etkisi incelenmiştir. Elde edilen katalizörler kısmi oksidasyon reaksiyonunda, 157500 l/kg sa ($\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{N}_2=2:1:4$) besleme hızında, 1 atm basınç altında ve 800°C 'de % 85 - 92 CH_4 dönüşümü gösterirken, H_2 seçicilikleri % 90 - 97 civarında olmuştur. Hazırlanan katalizörler içerisinde en yüksek dönüşümü % 92 ile % 10 Ni/ Al_2O_3 -5PVP ve % 10 Ni/ Al_2O_3 -snr2PVP katalizörleri vermiştir. En yüksek H_2 seçiciliği ise % 97 olmuştur.

SUMMARY

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF NICKEL BASED CATALYSTS WITH POLYOL METHOD

Since the powders of nickel possess good catalytic, electronic and magnetic properties they are widely used in numerous applications. The morphology, size and other properties of nickel nanoparticles change due to initial materials, preparation method and conditions of synthesis. Especially, the efficiency of nickel particles used as catalyst is directly related with synthesis method. As a preparation method; the traditional method such as, sol-gel, microemulsion, co-precipitation, chemical vapour deposition used and processes, that are alternative to these, were developed.

Polyol method is one of the methods preferred at the synthesis of nickel based catalysts. In this work; synthesis of nickel catalysts which showed high activity and selectivity, loaded onto alumina support with determined amounts, at appropriate size and morphology. Comparatively to other catalyst preparation methods in the literature; it is thought that polyol method will be a good alternative for treatment of the existing problems, such as, sintering, coking, phase change, causing deactivation. This synthesis method, that provides obtaining nano sized particles, is an economic and simple process. The main advantages of this method are, it does not need high reaction temperatures and do not require calcination process which causes sintering. Since the reduction processes are carried out in solution media there is not a need for an extra processing and because of this reason formation and growth steps could be controlled. Owing to polyol method has different synthesis parameters, preparation of nano-structured particles with different properties is possible.

Nickel catalysts synthesized in this thesis tested in reaction of catalytic partial oxidation of methane that is an important hydrogen production process. Today, in hydrogen production, there have been many researches done to develop alternative processes and catalytic partial oxidation of methane (CPOM) has come forth as a good alternative. It doesn't require an external heat because of being slightly exothermic and occurs faster 10 to 100 times than steam reforming, therefore small reactors could be used. Thus, by lowering the total investment and production costs, hydrogen production cost could be lowered. Many catalysts have been worked on partial oxidation of methane and it has been seen that noble metal catalysts (Rh, Pt, Ru, Ir) and nickel (Ni) based catalysts are active and selective for this reaction. Although, noble metal based catalysts are stable and active, because of their high cost and low availability, the best alternative have thought to be nickel based catalysts. When literature was examined, studies in this subject would be the first in own field due to the lack of study made by polyol method for synthesis of these catalysts.

In this thesis work, catalysts with 10% (by weight) Ni loaded to support were synthesized by using polyol method, were characterized and their performances were investigated for methane partial oxidation reaction. Effects of reaction parameters, systematically changing, on size, morphology and loading amounts onto support examined. While obtained catalysts showed 85 – 92 % CH₄ conversions under the flow rate of 157500 l/kg hr (CH₄:O₂:N₂=2:1:4), 1 atm pressure and at 800°C, H₂ selectivities were founded nearly 90 - 97 % in CPOM. Among the prepared catalysts % 10 Ni/Al₂O₃-5PVP and % 10 Ni/Al₂O₃-snr2PVP gave the highest conversion value of 92 %. The highest H₂ selectivity has been 97 %.

1. GİRİŞ

Çağımızda alternatif enerji kaynaklarının üretimi, taşınması ve kullanım alanlarının genişletilmesi ile ilgili çalışmalar gerek akademik gerekse endüstriyel alanda büyük önem arz etmektedir. Bu enerji kaynakları arasında çevre kirliliğine yol açmayan, çeşitli alanlarda uygulamalara sahip bir yakıt olan hidrojenin dünyadaki enerji ihtiyacını karşılamada iyi bir alternatif olacağı düşünülmektedir. Hidrojen doğal bir yakıt olmayıp, birincil enerji kaynaklarından yararlanılarak su, fosil yakıtlar ve biyokütle gibi değişik hammaddelerden üretilmektedir.

Günümüzde hidrojenin diğer yakıtlardan daha pahalı olması hidrojen üretiminde maliyet düşürücü ve etkin proseslerin geliştirilmesini gerektirmektedir. Hidrojen üretimi için kullanılan başlıca yöntem su buharı-hidrokarbon reforming'i olmasına rağmen, bu yöntemin maliyet ve yüksek miktarda enerji kullanımı konularındaki dezavantajlarından ötürü farklı üretim prosesleri geliştirilmiştir. İyi bir alternatif olarak ön plana çıkan katalitik kısmi oksidasyon metoduyla etkin, ucuz ve hızlı bir şekilde hidrojen üretimi gerçekleştirilebilecektir. Prosesin sürekliliğini ve verimini etkileyen en önemli parametrelerden biri hidrojen üretim kaynağının tespiti ve temini olmakla birlikte bu konuda yapılan çalışmalar en uygun kaynağın metan olabileceğini göstermiştir.

Katalitik kısmi oksidasyon prosesinin diğer önemli parametreleri tercih edilen katalizör ile bu katalizörün özelliklerini önemli ölçüde etkileyen katalizör hazırlama yöntemidir. Kısmi oksidasyon prosesi için birçok katalizör sistemi üzerinde çalışılmış ve Ni esaslı katalizörlerin bu proses açısından oldukça aktif ve selektif oldukları tespit edilmiştir. Katalizördeki deaktivasyona neden olan mevcut sorunların iyileştirilmesi, aktivite ve seçimliliğin istenen ürünler yönünde artması; Ni partikül boyutunun düşürülmesi ve destek üzerindeki dağılımın başarılı bir şekilde gerçekleştirilmesiyle mümkün olacağı düşünülmektedir. Teknolojik gelişime ve endüstriyel uygulamaya açık Ni esaslı

katalizörlerin sentezi için bu çalışmada; sol-gel, birlikte çöktürme ve emdirme gibi geleneksel hazırlama yöntemlerinden farklı olarak poliöl yöntemi tercih edilmiştir.

Poliöl yönteminde hazırlanan katalizörler destek maddesi üzerine poliöl çözeltisi ortamında indirgeneceği için sinterlemeye neden olan kalsinasyon işlemine ve ayrıca H₂ ortamında yapılacak ilave bir indirgeme işlemine gerek olmadan kullanılabilmesi bu yöntemin tercihinde oldukça etkili olmuştur. Nano boyutta malzeme sentezi için yüksek verimli, basit ve ekonomik bir proses olarak nitelendirilen poliöl yöntemi ile <10nm'den daha düşük partikül boyutuna sahip aktif, seçimliliği yüksek ve kararlı Ni katalizörü sentezlenmiştir. Yapılan bu çalışmada kullanılan sentez yöntemi uygun bileşim ve konsantrasyonda, destek üzerine iyi disperse olacak şekilde ve yüksek verimde katalizör hazırlanmasına imkan vermiştir. Partikül koruyucu maddelerin tercih edilmesi kristalit boyutu ve partikül boyutunu düşürerek morfoloji kontrolü sağlamış, katalizörlerin kısmi oksidasyon prosesindeki aktivite ve seçimliliğini doğrudan etkilemiştir. Ön karıştırma süresi, metal tuzu ve glikol türü, reaksiyon süresi ve sıcaklığı, desteğin türü gibi farklı poliöl prosesi parametrelerinin de ortalama partikül boyutunun değişmesinde ve morfolojide etkili olduğu gözlemlenmiştir.

1.1. NANO MALZEMELERİN KATALİZÖR OLARAK ÜRETİLMESİ, KULLANILMASI VE ETKİNLİĞİNİN İNCELENMESİ

Nano boyutlu partikül sentezlenmesi katı hal kimyası çerçevesindeki önemli ve kapsamlı yeni bir konudur. Bu türde malzeme sentezinde bileşim konusunda sıkıntı yaşanmazken, sentezlenecek maddelerin mikro ve özellikle nano boyutta elde edilmesi zor olmaktadır. Nano boyuttaki partiküllerin boyutlarının, bu yapıların göstereceği fiziksel, kimyasal, elektronik ve optik özellikleri etkilemesi yüzünden ideal boyutu elde etmek gerekmektedir. Kimyasal reaksiyonlarda iyi aktivite gösteren, kararlı ve seçimliliği yüksek katalizörlerin nano boyutta olduğu zaman bu özellikleri göstermesi, katalitik nano materyallerin sentezini ve bu sentez yöntemlerinin geliştirilmesini önemli hale getirmektedir.

Katalizör üretiminde kullanılan farklı yöntemler mevcut olup, fiziksel veya kimyasal temelli olarak da iki ayrı sınıflandırılma mümkündür. Mekanik enerjinin kullanıldığı gibi fiziksel özelliklerin ön plana çıktığı yöntemler fiziksel, kimyasal reaksiyonların gerçekleştiği yöntemler ise kimyasal temelli olarak kabul edilmektedir (Gürmen ve Ebin, 2008). Katalizör olarak kullanılacak nanopartiküllerin özellikle Ni esaslı olanların sentezinde birlikte çöktürme, emdirme, sol-jel ve poliol yöntemleri ön plana çıkmaktadır. Bu yöntemler kimyasal temelli yöntemler olup, sahip oldukları parametreler değişince partikül boyut ve morfolojisi de değişmektedir.

Genellikle materyallerin (makro ya da yığın karakterde) özellikleri kimyasal bileşimlerinden etkilenirken, nano skalaya inildiğinde kristalin elektronik yapısı bilinen band teorilerinin dışına çıkarak kuantum enerji seviyeleriyle açıklanmaktadır. Bundan ötürü materyalin özellikleri bütünüyle partikül boyutuna bağlı olmaktadır. Partikülün göstereceği üstün elektronik, optik, magnetik, elektrokimyasal özellikler boyutundan doğrudan etkilenmektedir.

Katalitik açıdan etkinliğinin incelenmesi; nano parçacıkların karakteristiği yüzey alanının genişliği, partikül boyutlarının büyüklüğü ve morfolojik yapıları ile açıklanmaktadır. Yüzey alanının genişliği ile kastedilen yüzey/hacim oranı (S/V) olup; parçacık boyutu küçüldükçe bu oran artmaktadır. Artan bu oranla beraber kimyasal ve

fiziksel özelliklerde değişimler meydana gelmektedir. Katalitik açıdan etkinlik yüzey alanının büyüklüğüyle beraber incelenmelidir.

Partikül büyüklüğünden ayrı olarak yüzey atomları, makro yapılardaki yığın haldeki atomlara göre kimyasal açıdan daha aktiftirler. Nano yapılardaki kristallerdeki atomların çoğu partikülün yüzeyinde bulunduğundan bu yüzeyler materyalin karakteristik özelliklerini belirlemede önemlidir.

Tez kapsamında hazırlanan nano partiküller katalizör olarak kullanılacağından, hazırlanan materyalin gözenekliliği, boyutu, morfolojisi ve büyüklüğü ile katalitik etkinliği, stabilitesi ve kullanılacağı reaksiyondaki seçiciliği arasında kuvvetli bir bağ vardır. Katalizörün nano boyutta olması aktivite, seçiciliğini ve kararlılığını yani performansını doğrudan etkilemektedir.

Aktivite genellikle belirli koşullarda katalizörün birim ağırlık, hacim ya da alanındaki dönüşüm oranı olarak adlandırılır. Aktivite reaksiyon için gerekli olan yüzey alana, yüzeydeki veya aktif merkezdeki atomların konfigürasyonuna ve katalizörün kimyasal yapısına bağlıdır. Katalizörün bütün yüzeyi aktif değildir. Tepkime ancak belli merkezler tarafından katalizlenir. Bu merkezler aktif merkezler olarak bilinir. Birim kütledeki katalizör başına aktif merkez sayısı ne kadar çok olursa, katalizörde o kadar etkin olur. Dolayısıyla da yüzey alanındaki artış yani katalizörün nano yapıda olması kullanıldığı reaksiyonda aktivitesini arttıracaktır. Ayrıca bir katalizörün aktivitesinin artma ya da azalmasının belirli koşulları olmadığı, her bir katalizör için ayrı denemeler sonucunda ortaya konulduğunu belirtmiştir.

Katı katalizörler ile gerçekleştirilen çalışmalarda sentezlenen katalizörlerin gözenekli yapıya sahip olduğu görülmüştür. Reaktan olarak kullanılan yapıların ne kadar fazlası katalizör yüzeyine ulaşırsa birim zamanda oluşan ürün miktarı da o kadar fazla olacaktır. Bu tez çalışmasında temel alınan, metal katalizörü uygun yüksek yüzey alanlı destek üzerinde homojen bir şekilde dağıtmaktır. Nano boyutta sentez ve bunların homojen dağıtımıyla katalizörün birim kütle başına hem yüzey alanında hem de kimyasal etkinliğinde artış olacağı düşünülmüştür.

1.2. KATALİTİK NANO NİKEL PARTİKÜLLERİN HİDROJEN ÜRETİMİ AÇISINDAN ÖNEMİ

Teknolojinin sürekli olarak gelişmesi ve bunun sonucunda yükselen bir ivme ile enerji talebinde bulunması, alternatif enerji kaynaklarına ve bunlardan biri olan hidrojene yönelimi hızlandırmaktadır. Son yıllarda dünya genelinde temiz enerji sağlamaya yönelik çalışmalara da ağırlıklı olarak yön verilmesiyle beraber hidrojen üretim yöntemleri ve bunların geliştirilmesi ile ilgili çalışmaların sayısı artmaktadır.

Hidrojen üretimi için etkin bir proses olan katalitik kısmi oksidasyon prosesini hedeflenen miktarda (% 99 H₂ seçimliliğiyle) hidrojen elde edecek şekilde gerçekleştirmek için kullanılan katalizörlerin türüne, aktivite, selektivite ve stabilitesine bağlıdır. En uygun katalizör sisteminin Ni esaslı katalizörler olduğu düşünüldüğünde bu katalizörlerin destek üzerine dağılımı, aglomerasyonun önlenmesi ve morfoloji kontrolünün sağlanması ürünler yönündeki verimi büyük oranda yükselecektir. Sentezlenen bu partiküllerin nano boyutta olması katalizör yüzey alanında artışa neden olurken, fiziksel ve kimyasal açıdan da üstünlük sağlayacağından kısmi oksidasyon reaksiyonunun aktivitesi ile ürünler (CO ve H₂) yönündeki selektivitesi de artacaktır.

Hidrojen üretim yöntemleri içerisinde yer alan metanın kısmi oksidasyon reaksiyonu için teknolojik gelişime, endüstriyel uygulamaya açık katalizör hazırlanması amacıyla alternatif bir yöntem olan poliöl yöntemi tercih edilebilir. Bu metoda ait farklı parametrelerin (partikül koruyucu kullanımı, metal tuzu ve glikolün türü gibi) ön plana çıkıp, kullanılmasıyla Ni katalizörlerin oldukça düşük boyutta (nano) eldesi mümkün olabilmekte ve metanın kısmi oksidasyon prosesindeki aktiviteleri de artırılabilir.

Bahsedilenler göstermektedir ki katalitik kısmi oksidasyonla hidrojen üretimi;

- ✓ Katalizör boyutuna
- ✓ Katalizör morfolojisine
- ✓ Metalin destek üzerindeki dispersiyonuna

- ✓ Katalizör sentez yöntemi ve bu yöntemde varolan parametrelere doğrudan bağlıdır.

1.3. ENERJİ KAYNAĞI OLARAK HİDROJEN KULLANIMI

Farklı alanlarda uygulamaya sahip, çevre dostu bir yakıt olarak kullanılabilen hidrojen; çağımızın en önemli enerji kaynaklarından biridir. Bir diğer önemli enerji kaynağı olan ve geçmişten beri yaygın kullanım alanına sahip petrol rezervlerinin günümüzdeki ve gelecekteki durumu, petrol konusundaki ithalat bağımlılığı, kullanımı sırasında sebep olduğu karbondioksit emisyonu ve Kyoto Sözleşmesinin emisyonlar konusunda gerçekleştirdiği sınırlamalar hidrojenin temiz, kolay elde edilebilir ve sınırsız bir alternatif olarak nitelendirilmesini sağlamaktadır. Hidrojen kaynaklarının temini, hidrojenin ekonomik metotlarla üretimi ve üretilen hidrojenin taşınması hem endüstriyel sahada hem de akademik sahada önemli araştırma çalışmalarının başında gelmektedir.

Gelecekte fosil yakıtların tükenerek olması ve bunların yakılmasıyla ortaya çıkan zararlı NO_x, SO_x ve VOC gazlarından ötürü, hidrojen enerjisi gelecekte fosil yakıtların yerini alacaktır. Endüstriyel olarak hidrojene olan talep giderek artmakta olduğundan ve yakın zamanda kimyasal enerjiyi direkt elektrik enerjisine çevirebilen oldukça yüksekçe verimli yakıt hücrelerinde kullanılacak en uygun yakıt hidrojen olduğundan ekonomik ve verimli hidrojen üretimi büyük önem arz etmektedir.

Hidrojen, bilinen tüm yakıtlar içerisinde birim ağırlık başına en yüksek enerji içeriğine sahiptir (120,000 kJ/kg). Sıvı haline dönüştürüldüğünde gaz halindeki hacminin sadece 1/700'ünü kaplar. Saf oksijenle yandığında sadece su ve ısı açığa çıkar. Hava ile yandığında ise azot oksitler açığa çıksa da diğer yakıtlara göre kirliliği son derece azdır. Bu açılarından hidrojen, geleceğin kayda değer ikincil enerji kaynağı alternatiflerinden bir tanesidir.

Mevcut koşullarda hidrojenin en geçerli olduğu alan taşınabilir enerji uygulamalarıdır. Hidrojenin içten yanmalı motorlarda yakıt olarak kullanılabilmesi pilleri (fuel cell) ile ilgili olması hidrojenin gerçek anlamdaki üstünlüğünü bu alanda ortaya çıkarmıştır. Depolanmış hidrojen-yakıt hücresi sistemi mevcut hücrelerin kapasite ve ömür olarak

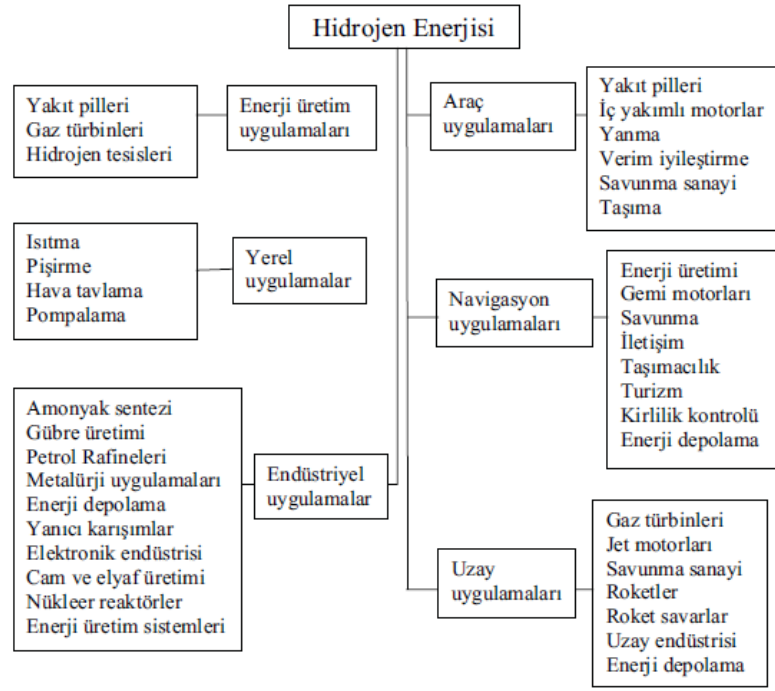
gelişmiş şekli olup, bu alan gerek depolamada gerekse yakıt hücresinde hafifliğin ön plana çıktığı uygulamalardır. Otomotiv sektöründe faaliyet gösteren tanınmış birçok firma (Daimler Chrysler, BMW, Ford vb.) hidrojen-yakıt hücresi esaslı araştırma çalışmalarına maddi olarak büyük destek vermektedirler.

Hidrojen enerjisi sürdürülebilir enerji kaynaklarının en önemlilerinden biridir. Hidrojeni yakıt olarak kullanan yakıt hücrelerinin veriminin yüksek, çevre dostu ve güvenli olması yakıt hücrelerine olan ilgiyi arttırmıştır. Güneş pilleri, gündüz gece zaman dilimine ve mevsimlere göre değişen ışık şiddetine bağlı olarak elektrik enerjisi üretirler. Benzer biçimde bir rüzgar türbininin üreteceği elektrik enerjisi de, rüzgâr hızına dolayısıyla iklim şartlarına bağlıdır. Ancak yakıt hücreleri, iklim şartlarından bağımsız olarak, ihtiyacın olduğu yerde kesintisiz biçimde enerji üretimine olanak sağlayabilmektedirler. Dolayısıyla yenilenebilir enerji kaynakları içinde özel bir yere sahiptir. Bu nedenlerle yakıt hücreleri ile ilgili olarak, hızla artan bir biçimde, araştırma ve geliştirme çalışmaları yapılmaktadır. Bağımsız ve dağınık biçimde enerji üretimine olanak sağlayan yakıt hücreleri, tüm dünyada olduğu gibi ülkemizde de giderek önem kazanacak ve geniş uygulama alanları bulacaktır. Bunun yanı sıra farklı alanlarda H₂ üretim prosesi araştırma ve geliştirme çalışmaları devam edecektir.

Doğada bileşikler halinde bol miktarda bulunan hidrojen serbest olarak bulunmadığından doğal bir enerji kaynağı değildir. Bununla birlikte hidrojen birincil enerji kaynakları ile değişik hammaddelerden üretilebilmekte ve üretiminde dönüştürme işlemleri kullanılmaktadır. Bu nedenle elektrikten neredeyse bir asır sonra teknolojinin geliştirdiği ve geleceğin alternatif kaynağı olarak yorumlanan bir enerji taşıyıcısıdır. Hidrojen karbon içermediği için fosil yakıtların neden olduğu çevresel sorunlar yaratmaz. Isınmadan elektrik üretimine, ilaç üretimine, yapay iplik eldesine, amonyak sentezine, roketlere kadar çeşitli alanların ihtiyacına cevap verebilecektir. Gaz ve sıvı halde olacağı için uzun mesafelere taşınabilecek ve iletimde kayıplar olmayacaktır. 2010 yılından itibaren hidrojenin ticari amaçlar için kullanılması düşünülmektedir. Her türlü maliyet göz önüne alındıktan sonra ilk yıllarda benzinden 1.5–5.5 arası daha pahalı olması beklenmektedir. Fakat gelecek yıllarla birlikte çevresel katkıları da göz önüne

alındığı zaman bu maliyetin çok daha aşağılara çekilmesi hesaplanmaktadır (Kumbur ve diğ., 2005).

Hidrojen enerjisinin kullanım alanlarını Açıkğöz (2009) yaptığı çalışmada şema halinde düzenlemiştir. Şekil 1.1'den de anlaşıldığı üzere hidrojen, çok yönlü bir hidrojen kaynağıdır.



Şekil 1.1: Hidrojen enerjisinin kullanım alanları (Açıkğöz, 2009)

1.4. KATALİTİK KISMİ OKSİDASYON PROSESİYLE HİDROJEN ÜRETİM KAYNAĞI OLARAK METAN KULLANILMASI

Hidrojen gazı üretmek için, temel enerji kaynakları ile biyokütleler kullanılır. Günümüzde hidrojen üretiminin %48'i doğal gazdan, %30'u ham petrolden, %18'i kömürden ve %4'ü suyun elektroliz yolu ile ayrıştırılmasıyla gerçekleştirilmektedir.

Hidrojen üretiminde önemli role sahip kısmi oksidasyon prosesi için hidrokarbon kaynağı olarak metan kullanılmaktadır. Yeryüzünde bol miktarda bulunan doğalgazın ana bileşeni olmasından ötürü metan eldesinde sorun yaşanılmayacağı düşünülmektedir. Metanın, doğalgaz içerisindeki oranı dünyada bölgesel olarak % 45'ten % 99'a kadar değişmektedir. Son yıllarda ortaya çıkarılan doğalgaz rezervleri göz önüne alındığında, dünyada petrol rezervlerinden % 50 daha fazla olduğu ve toplam rezervin yaklaşık 2.3×10^{14} m³ olduğu öngörülmektedir. En yüksek H/C oranına sahip hidrokarbon olması da metanı daha cazip kılmaktadır.

Tablo 1.1'de mevcut bazı enerji kaynaklarının H/C oranları görülmektedir (Zhu, 2001):

Tablo 1.1 : Mevcut enerji kaynaklarının H/C oranları

Kaynak	Bitümlü kömür	Linyit	Ham petrol	Hafif Nafta	LPG ¹	LNG ²	Metan
H/C	0.80	0.86	1.71	2.18	2.67	3.43	4

¹ Sıvılaştırılmış petrol gazı; ² Sıvılaştırılmış doğalgaz

Doğal gazın en önemli bileşeni olan metanın, bölgesel olarak bakıldığında doğalgaz içerisindeki oranı değişmektedir. Günümüzde doğalgaz rezervlerinin petrol rezervlerinden daha fazla olduğu ve biyokütle ile metal hidrat kaynaklarından elde edilebilecek metan miktarı da göz önüne alınırsa, metan eldesi açısından sıkıntı yaşanmayacağı açıktır. Bu durum 21.yüzyılın enerji kaynağı olarak nitelendirilen hidrojenin üretimi için önemli ölçüde kaynağın sağlanabileceğini göstermektedir.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. METANIN KISMİ OKSİDASYONU

Metandan hidrojen üretimine bakıldığında çeşitli prosesler ile karşılaşılmaktadır. Kısmi oksidasyon prosesi bu prosesler arasında en önemli proseslerden biridir. Kısmi oksidasyon prosesi metanı (H_2+CO) sentez gazlarına dönüştürür. Bu sentez gazlarından da önemli kimyasal ürünler üretilebilir. Reformingle mukayese edildiğinde, sentez gazı üretiminde ele geçen $[H_2/CO]$ oranına bağlı olarak çalışılır ve optimum oran da $(2/1)$ olarak belirlenmiştir. Şiddetli ekzotermik olan bu reaksiyon; yüksek sıcaklık ve basınçta gerçekleştirilir (Kumar ve diğ., 2009).

Metanın kısmi oksidasyonu, metanın tam yanma için gerekli olan oksijen miktarından daha azı ile reaksiyona girmesi sonucu gerçekleşir. Kısmen ekzotermiktir. Konvansiyonel istem reformingine göre avantajları;

- Üretim ve yatırım maliyetinin daha düşük olması
- Mekanik olarak daha basit olması ve dışarıdan ısı gereksinimi olmaması
- CO_2 , SO_x ve NO_x gibi istenmeyen maddelerin salınımının olmaması
- Metanol ve Fischer-Tropsch sentezi için uygun H_2/CO oranı eldesi

olarak gösterilebilir (Reyes ve diğ., 2003). Proses katalizörsüz yüksek sıcaklık (>1400 K) ve basınçlarda (50-70 atm) başarıyla gerçekleştirilebilirken, katalizör kullanımı ile daha düşük sıcaklıklarda (<1000 K) ve basınçlarda (1-8 atm) gerçekleştirilebilir.

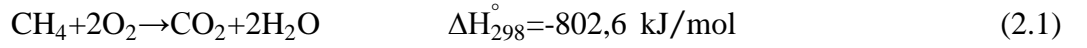
Katalizör kullanılması durumunda ise reaksiyon katalitik kısmi oksidasyon olarak ifade edilir. Katalitik proses sayesinde reaksiyon düşük sıcaklık ve basınçta gerçekleşir. Katalitik kısmi oksidasyon şiddetli ekzotermik olmamasından ötürü dikkat çekmektedir. Yüksek metan dönüşümüne sahip olup, CO ve H_2 seçiciliği yüksektir. Soy metallerin çoğu ve Ni temelli katalizörler bu türdeki kısmi oksidasyon için yüksek aktivite gösterir.

Katalizör desteği olarak da çoğunlukla Al_2O_3 tercih edilir (Dajiang ve diğ., 2007). Katalizörlerin aktiviteleri ve kararlılıkları kullanılan destekten etkilenir. Genelde kullanılan destekler başta alümina olmak üzere SiO_2 , ZrO_2 ve MgO 'dur. Bunun dışında CeO_2-ZrO_2 esaslı destekler de vardır.

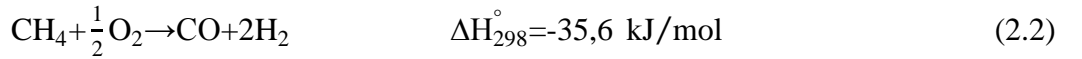
2.1.1. Termodinamik Açıdan Metanın Kısmi Oksidasyonunun İncelenmesi

Metanın oksijen ile reaksiyonu esnasında aşağıdaki reaksiyonlar meydana gelebilir (Enger ve diğ., 2008):

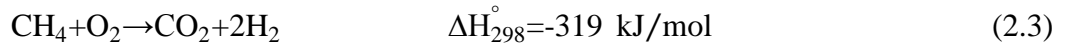
- Metan oksijen ile tam yanma reaksiyonu gerçekleştirebilir.



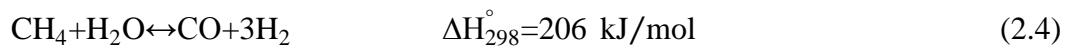
- Metanın direkt kısmi oksidasyonu gerçekleşebilir.



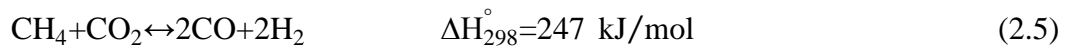
- Metan aynı oranda oksijen ile reaksiyona girebilir.



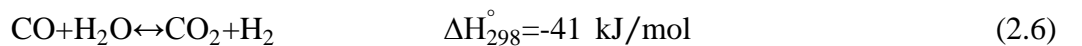
- Metan oluşan su buharı ile reaksiyona girebilir. (İstim Reformingi)



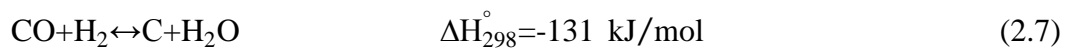
- Metan oluşan CO_2 ile reaksiyona girebilir. (CO_2 Reformingi)



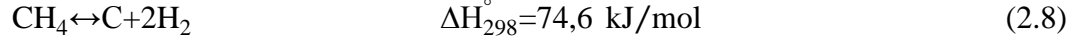
- Oluşan CO ve H_2O reaksiyona girerek CO_2 ve H_2 verebilir. (Shift Reaksiyonu)



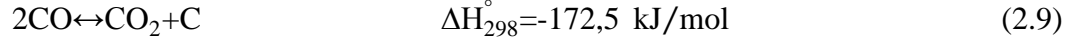
- Oluşan CO ve H_2 reaksiyona girerek C ve H_2O verebilir.



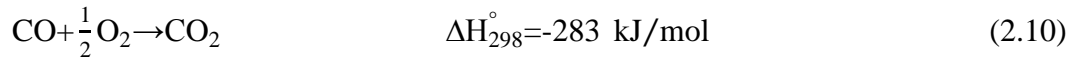
- Metan krakinge uğrayabilir.



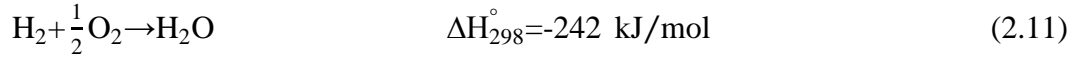
- Oluşan CO, CO₂ ve C'ye disproporsiyonlaşabilir. (Boudouard Reaksiyonu)



- Oluşan CO, CO₂'ye yükseltgenebilir.



- Oluşan H₂ ve O₂ birleşerek su oluşturabilir.



Reaksiyon (2.2), direkt yolla sentez gazı üretimini göstermektedir ve teoride mümkündür. Ancak yapılan araştırmalarda metan kısmi oksidasyonu için diğer reaksiyonların da önemli rol oynadığı görülmüştür (Enger ve diğ., 2008).

2.1.2. Metanın Kısmi Oksidasyon Prosesinde Tercih Edilen Katalizörler

Günümüze kadar metanın kısmi oksidasyonu için farklı katalizör sistemleri üzerinde çalışmalar yapılmıştır.

Literatür çalışmaları sonucunda sınıflandırılan katalizörler (York ve diğ., 2003);

- Destek üzerine yüklenmiş soy metal esaslı katalizörler
- Geçiş metal bazlı karbürler
- Destek üzerine yüklenmiş nikel, kobalt veya demir esaslı katalizörler
- Oksit katalizörlerdir.

Literatür incelendiğinde metanın kısmi oksidasyon reaksiyonunda araştırmacılar tarafından bir çok katalizör test edildiği ve bu reaksiyon için soy metal esaslı katalizörler (Rh, Pt, Ru, Ir) ile nikel (Ni) ve kobalt (Co) esaslı katalizörlerin oldukça

aktif ve seçimli oldukları tespit edilmiştir. Soy metaller oldukça aktif ve seçimli olmalarına karşın yüksek maliyetleri ve doğada az miktarda bulunmaları sebebiyle en iyi alternatifin Ni esaslı katalizörler olacağı düşünülmektedir.

Nikel esaslı katalizörler, en çok araştırılan katalizör sistemi olup, oldukça yüksek aktivite ve selektiviteleri, ayrıca düşük maliyetleriyle en ideal katalizör sistemi olarak görülmektedir. γ -Al₂O₃ destekli nikel katalizörler de termodinamik olarak hesaplanan dengeye en yakın sonuçları verdiği için en çok incelenen katalizör sistemi olmuştur. Ji ve diğ. (2001) metanın katalitik kısmi oksidasyonu ile ilgili yaptıkları çalışmada Ni / γ -Al₂O₃ katalizörü kullanmışlardır. Metan dönüşümü ve hidrojen selektivitesi açısından incelendiğinde termodinamik değerlerle oldukça yakın sonuçlar elde etmişlerdir. Uzun süreli stabilite testleri (100 saat) sonucunda da aktivite değerlerinde önemli bir değişim olmaması bu katalizörlerin metanın kısmi oksidasyonu için uygun olduğunu göstermektedir.

2.2. NANO BOYUTLU NİKEL KATALİZÖRLERİN KULLANIM ALANLARI VE SENTEZ METODLARI

Nano boyuttaki nikel tozları son yıllarda katalitik tepkimeler, magnetik materyaller, yakıt hücreleri ve pillerde, elektronik, optik ve bunun gibi birçok alanda kullanılabildiğinden önemli ölçüde dikkat çekmektedir.

Nikel paramagnetik özelliğinden dolayı dış etkilere karşı dayanıklı olup, eşyaların elektrolitik olarak kaplanmasında kullanılmaktadır. Katalizör olarak da hidrojenasyon tepkimelerinde tercih edilmektedir. Katalitik etki için kullanıldığında nikelin boyutu önemli olmaktadır. Genelde nanometre boyutunda katalizörler tercih edilmektedir. Bunların yanısıra nikelin iyi elektrik iletkenliği, yüksek erime noktası ve ucuz maliyet özelliklerinden yararlanarak çok tabakalı seramik kapasitörlerde (MLCC) iç elektrot malzemesi olarak kullanılmaktadır. MLCC’de olabildiğince yüksek sığa elde etmek için, aktif tabaka olarak kullanılan nikel tabakasının hem çok ince hem de aglomere olmamış, olabildiğince küçük tozlardan ibaret olması istenir (Jean ve diğ., 1997) & (Henning, 2001).

Metal nano parçacıkları, homojen katalizör grubunda adlandırılmak için büyük, heterojen katalizör grubunda adlandırılmak için ise çok küçük parçacıklardır. Heterojen ve homojen analoglarından farklı bu nano parçacıklar, boyut ve şekil özelliklerine bağlı olarak farklı katalitik etkiler gösterebilmektedir (Liz-Márzan, 2004). Nikel katalizörü de sahip olduğu morfolojiye ve büyüklüğe göre oksidasyon ve reforming tepkimelerini katalizlemektedir. Nano boyuttaki destek üzerine ya da destek üzerine olmayan partiküllerin sentezi için farklı yöntemler geliştirilmiştir.

2.2.1. Emdirme Yöntemi

Kendi içerisinde bir çok çeşidi olmakla beraber, metal tuzlarının uygun bir çözücü içerisinde çözündürülüp destek üzerine belirli bir sıcaklıkta karıştırma uygulanarak yüklenmesini içeren ıslak emdirme yöntemi en çok kullanılan yöntemlerden biridir. Yükleme yavaş olduğu için uzun süreler gerektirir. Fazla miktardaki çözücü buharlaştırma ile uzaklaştırılır. Homojen dağılım elde edebilmek mümkündür. Katalizör özelliklerini etkileyen parametreler şunlardır;

- pH (İyonizasyonu etkiler)
- Çözücünün yapısı (Çözünürlüğü etkiler)
- Çözünen maddenin yapısı ve konsantrasyonu (Çözünürlüğü etkiler)

Bu yöntem kullanılarak hazırlanan Ni/ γ -Al₂O₃ katalizörlerin yüzeyinde hazırlama parametrelerine bağlı olarak nikel, 3 farklı şekilde bulunabilmektedir. Bunlar;

- Etkileşimde bulunmayan NiO fazı
- Kısmen etkileşimde olan NiO fazı
- Al₂O₃ ile kimyasal bağ yapmış olan NiO fazı

olarak nitelendirilmektedir. Etkileşimde olmayan NiO fazı kolaylıkla indirgenebilirken kolay sinterlenmektedir (Özdemir, 2009).

2.2.2. Sol-Jel Yöntemi

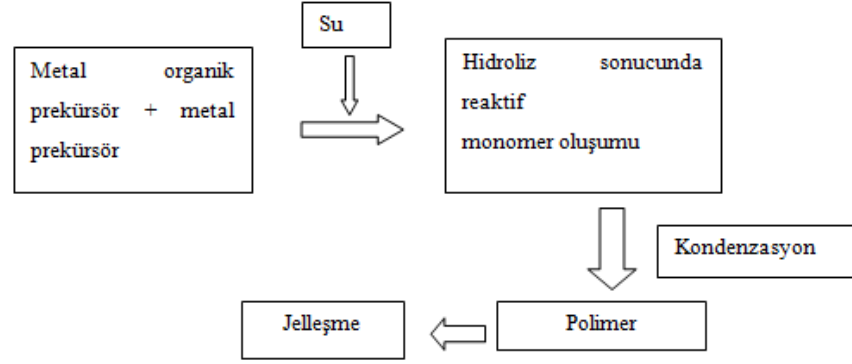
Metal destekli katalizörlerin hazırlanmasında kullanılan önemli bir yöntemdir. Saf ve homojen ürün eldesi sağlayan bu proste küresel şekilli partiküller

sentezlenebilmektedir. Sağlık açısından zararlı olmaması ve proses sırasında yüksek sıcaklığa ihtiyaç duyulmaması bu yöntemi cazip hale getirmiştir.

Sıcaklık, operasyon koşulları ve prekürsöre bağlı olarak partikül boyutu, yüzey alanı ve mekanik özellikler değişmektedir. Bu yöntemle elde edilen materyaller heterojen katalizde kullanılabilir. Günümüzde sol-jel metodu ile istenen özellikte destekli metal tozları, metal oksitler, kaplama ve kompozit materyalleri sentezlenmektedir. Bu yöntemle elde edilen destekli metal katalizörler ile katalizör destekleri yüksek termal kararlılığa sahipken, deaktivasyona karşı da direnç göstermektedirler. Ayrıca partikül boyutu, yüzey alanı ve por boyut dağılımı gibi katalizör özelliklerinin kontrolü de bu prosesle kolaylıkla gerçekleştirilmektedir. Ni esaslı katalizörlerin farklı türde destekler üzerinde sol-gel metoduyla sentezi yapılabilmektedir (Goncalves ve diğ., 2006).

Bu yöntemde metal organik prekürsörler metal prekürsörler ile organik homojen bir çözelti olmak üzere karıştırılırlar ve su ilavesiyle asidik/bazik ya da nötr şartlarda su ile hidroliz olur. Hidrolizin devamında kondenzasyon gerçekleşmektedir. Hidroliz ve polimerizasyonun başlamasıyla küçük boyutta koloidal parçacıklar ve miseller oluşmaktadır. Metal oksit jeli oluşuncaya kadar oluşan bu parçacıklar büyümeye devam etmektedir. Prosesin en etkin parametreleri R= su/alkoksit oranı ve alkol/su oranıdır. Sol-Jel prosesinde polimerizasyon 3 adımda gerçekleşir (Hench ve West, 1990) ;

- 1) Monomerlerin polimerizasyonu ile taneciklerin oluşması
- 2) Taneciklerin Büyümesi
- 3) Taneciklerin bir zincir içinde bağlanması ve sonra sıvı içerisinde ağ yapısı oluşması yoluyla kalınlaşarak jelleşmesidir.



Şekil 2.1: Sol-Gel proses akış şeması

Sol-gel metodu Al_2O_3 destekli katalizör hazırlanırken kullanılan bir yöntemdir. Sol-gel yöntemiyle hazırlanan Al_2O_3 destekli nikel katalizörü, emdirme yöntemiyle hazırlanana göre kararlı bir yapıya ve yüksek nikel dispersiyonuna sahiptir (Zhang ve diğ., 2000) & (Kim ve diğ., 2000) & (Tang ve diğ., 2000). Zhang ve diğ. (2008) de yaptığı çalışmada propanın istem reforminginde kullanılacak Ni- Al_2O_3 destekli katalizörü için sol-jel metodunu tercih etmişlerdir. Hazırlama yönteminin hem katalizör özelliklerini hem de reforming prosesindeki davranışını nasıl etkilediğini araştırmışlardır. Kullanılan yöntem metalin destek üzerinde iyi disperse olmasını sağlarken başlangıç materyallerinden dolayı ekonomik bir proses değildir.

2.2.3. Mikrodalga Destekli Sentez Yöntemi

Literatürde yapılan çalışmalara bakıldığında bu konudaki çalışmalar daha çok mikrodalga destekli poliöl yöntemi şeklinde yapılmaktadır. Mikrodalga yardımcı proseste diğer sentez yöntemleriyle kıyaslandığında mikrodalgalar varlığında gerekli sıcaklığa çok çabuk ulaşıldığı için reaksiyon kısa sürede gerçekleştirilmektedir. Elde edilen partiküller daha uniform ve boyutları da daha küçük olmaktadır. Metal tuzunun uygun organik çözücü içerisinde çözündürülüp, reaksiyon sıcaklığına mikrodalga ile ısıtma ile çıkılması ile başlayan bu proses reaksiyonun gerçekleşerek kısa sürede partikül oluşması ile tamamlanmaktadır. Ardından yıkama ve kurutma işlemleri gerçekleştirilmektedir. Kim ve diğ. (2005), yaptıkları çalışmada mikrodalga destekli yöntemin, konvensiyonel termal metoda göre daha çevreci, daha düşük maliyetli, enerji ve zaman kazancı sağlayan, ürüne genişletilmiş özellikler sağlayan bir sentez metodu

olduğu belirtilmiştir. Organik ve inorganik reaksiyonların kinetiği açısından incelersek, mikrodalgalar sayesinde bu reaksiyonların hızlandığı görülmüştür. Bu sentez yönteminde daha dar boyut aralığı, pürüzsüz ve küresel partikül eldesi mümkün olmuştur. Ortalama partikül boyut aralığı 0,30-0,30m arasında değişmektedir.

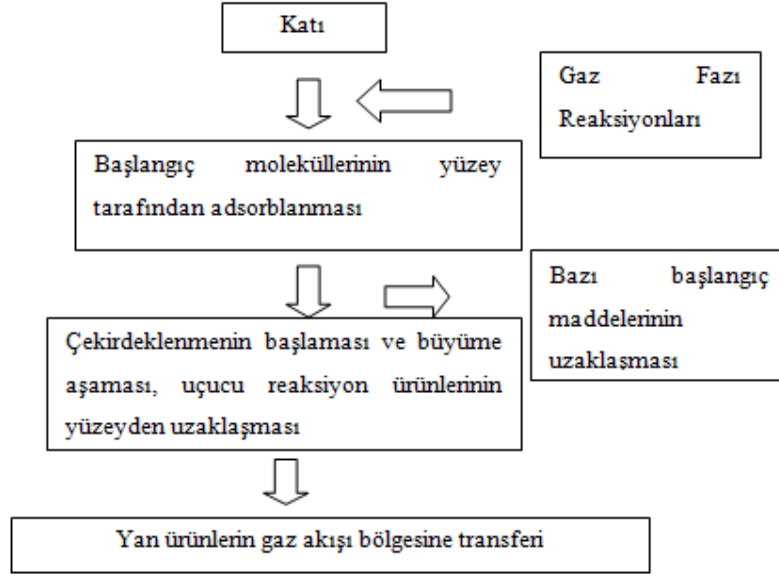
Bu konuyla ilgili bilgiler ve yapılan çalışmalar poliol yöntemi kapsamında daha ayrıntılı olarak açıklanmaktadır.

2.2.4. Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi

Kimyasal buhar biriktirme nanometre ya da mikron altı ölçekte partiküller elde etmek için kullanılan yöntemlerden biridir. Bu yöntemde enerji yardımıyla ince film ve tozlar ile gaz fazı ürünleri açığa çıkmaktadır.

Gaz haldeki başlatıcılarla başlayan bu proses işleme parametreleri ve maddeler açısından düşünülürse önemli değişim aralığına sahiptir (Luther, 2004). Kimyasal yöntemlerin bu yönteme kıyasla hem daha düşük maliyetli hem de kontrol edilmelerinin daha kolay olduğu belirtilmiştir. Ekipman eksikliği metodunun başarılı olmasına engel olabiliyorken, bazı kaynaklarda ticari ekipmanların geliştirilmesinin bu sorunun çözümüne yardımcı olacağı düşünülmektedir.

Genel olarak karbon nanotüp sentezinde önemli bir yere sahip olan bu yöntemde, Moshkalyov ve diğ. (2004) nikel katalizörü kullanarak karbon nanotüp hazırlamışlardır. İki farklı kimyasal buhar biriktirme tekniği kullanılan bu çalışmada; genişletilmiş plazma düşük basınçta 100-300nm çapında karbon nanotüp elde edilirken, atmosferik basınç termal kimyasal buhar biriktirmede daha düşük çapta (~10nm) uzun ve düz karbon nanotüp elde edilmiştir.



Şekil 2.2: Kimyasal buhar biriktirme prosesi akış şeması

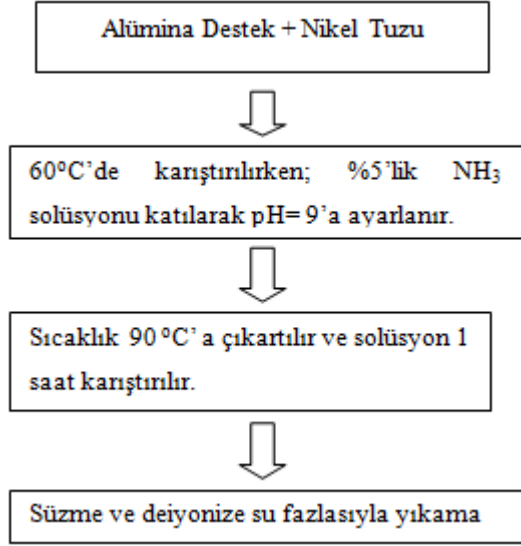
2.2.5. Birlikte Çöktürme Yöntemi

Geçiş elementleri grubunda yer alan metaller, metal tuzlarının sulu çözelti ortamında indirgenmesi ya da farklı metal tuzlarının birlikte çöktürülmesi ile elde edilebilir. Katalizör hazırlama metodları incelendiğinde birlikte çöktürme yönteminin çok iyi disperse olmuş, aktif katalizörler sentezlenmesini sağlayacağı söylenebilir (Fernandez ve diğ., 2009) & (Cheng ve diğ., 2009). Bu metod katalitik aktiviteyi arttıran destek üzerinde %30-40 oranında yüksek Ni yüklemesi yapabilmeyi sağladığı için; Ni-Al₂O₃ katalizörleri hazırlamada uygun bir metoddur (Seo ve diğ., 2010).

Bu yöntemde metal tuzu uygun bir çözücü seçilerek bunun içerisinde çözündürülür ve bu metal tuzunun hidroksit formları oluşturulur. Bu yöntem, çözelti ortamının asidik-bazikliğinin çöktürmeyi sağlayıcı ajanlar aracılığıyla değiştirilerek metal tuzundan metalin çökmesi temeline dayanmaktadır. Metallerin var olan parametrelere bağlı olarak çökme hızlarının farklı olması yüzünden homojen bir çökelti elde etmek zordur.

Li ve diğ. (2006), alümina destek üzerine yüklenmiş Ni esaslı katalizör sentezi gerçekleştirmişler, bu sentezde birlikte çöktürme ve emdirme yöntemlerini

kullanmışlardır. Destek üzerindeki dispersiyonunun oldukça iyi olduğu tespit edilen bu katalizörlerde NiO ve NiAl₂O₄ fazının oluşumu gözlenmiştir. Sıcaklık programlı indirgeme işlemi (TPR) sonucunda kristalit büyüklüğünde artış meydana gelmiştir. Yapılan çalışmadaki birlikte çöktürme yöntemini Şekil 2.3’de gösterilmektedir.



Şekil 2.3: Birlikte çöktürme prosesi akış şeması

2.2.6. Kimyasal İndirgeme Yöntemi

Kimyasal indirgeme yöntemi; metal tuzlarının çözücü içinde iyi çözünmesini sağlayan, düşük sıcaklıkta gerçekleşen, maliyeti yüksek olmayan basit prosedürlü bir prostedir (Li ve diğ., 1999) & (Zheng ve diğ., 2001). Reaksiyonun ilerleyişinde metal tuzunun hidroksit formunun oluşması, bu hidroksit formunun çözünmesi ve indirgenmesi ile oluşan nikel partiküllerinin çekirdeklenmesi ve büyümesi meydana gelmektedir. Partikül şekli ve boyutu, partikül boyut dağılımı, aglomerizasyon derecesi proses parametreleri olan solvent türü seçimi, çekirdeklenmeyi sağlayıcı ajan, redüksiyon ajanı, partikül koruyucu ajan ile kontrol edilebilir (Moon ve diğ., 1995) & (Park ve diğ., 1996). Kim ve diğ.(2004), belirtilen parametre kontrolüne uygun olarak yaptıkları çalışmada reaksiyon sıcaklığı, solvent içerisindeki alkolün (glikolün) hacimce oranının, alkol türünün partikül morfolojisi üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Alkol türünün ve oranının nikel partiküllerinin boyutunu ve düzenliliğini etkilediğini tespit etmişlerdir.

Oldukça poroz ve küresel partiküller elde edilmiş ve etanolün su içerisindeki oranı arttıkça bu partiküllerin boyutunda düşüş olmuştur.

Bu metod metal iyonlarının kuvvetli bir indirgeyici reaktif eşliğinde (H_2 , $NaBH_4$, $N_2H_4.H_2O$) metalik partiküllere indirgenmesine dayanır. İndirgenme hem sulu hem de organik çözücü içeren ortamlarda yapılabilmektedir. İndirgenme ve oksitlenme oluşturacak reaktiflerin çözeltiliye dahil olması ile reaksiyonlar oluşur ve reaksiyon sonunda ortam ürün ile beraber aşırı doymuş çözeltili haline gelir. Aşırı doymuşluk durumu, kimyasal sistemi minimum serbest enerji konfigürasyonundan uzaklaştırır. Eşitlik durumunda sistemdeki termodinamik denge çekirdekçiğin yoğunlaşmasıyla meydana gelir ve reaksiyon ürünü partikülleri meydana getirir (Tütünoğlu, 2007).

Çekirdeklenme ve sonrasında gerçekleşen büyüme adımı partiküllerin büyüklüğünü ve morfolojisini etkilemektedir. Bu prosesin en önemli aşaması çekirdeklenmenin nasıl ve hangi hızda gerçekleştiği ve büyümeyi nasıl etkilediğidir. Reaktiflerin konsantrasyonu, reaksiyonun gerçekleşme sıcaklığı, ortamın pH'ı reaktanların çözeltiliye eklenme sırası reaksiyon hızını dolayısıyla da çekirdeklenmeyi ve büyüme adımlarını etkilemektedir. Su içeren sistemlerde çalışıldığında oluşan partiküllerin morfolojileri ile organik çözücülerde meydana gelen partiküllerin morfolojileri farklıdır. Hazırlanan partikülün kullanım alanına göre istenen boyut ve partikül yapısının sağlanabilmesi için konusu geçen metodu etkileyen tüm parametrelere dikkat edilmelidir.

2.2.7. Solvotermal Yöntemler

Solvotermal reaksiyonlardaki ilk gelişmeler başladıktan sonraki 20 yılda, son araştırma çalışmalarıyla gelecek trendlerinin potansiyelleri ve ekonomik kısıtlamaları da göz önünde bulundurularak izlenmesi önemli görülen yöntemlerden biridir. Son 20 yılda; solvotermal reaksiyonlar farklı morfolojideki mikro, nano partiküller hazırlanmasında kullanılmaktadır. Solvotermal reaksiyonlar farklı kimyasal (reaktan ve solventlerin kimyası) ve termodinamik parametrelerle (sıcaklık ve basınç) karakterize edilir. Solvent kompozisyonu seçimi; oksid, alaşım, nitrid, sülfid gibi farklı materyal sınıflarına ait materyallerin kararlı hale getirilmesi için yeni araştırma sahaları açmaktadır (Demazeau, 2008).

Gelecekte; bir taraftan çevresel ve ekonomik zorlamaları bir taraftan da materyallerin fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerinin karakterizasyonunun endüstriyel talebini göz önünde bulundurursak solvotermal proseslerin gelişmeleri analiz edilecektir. Birçok avantaj sağlaması beklenen bu metotta proses sürecini etkileyen parametrelerin etkin kullanımıyla malzeme sentezinde önemli ölçüde ilerleme kaydedilecektir. Poliol yöntemi de solvotermal prosesler kapsamında incelenmesi gereken bir proses olduğundan burada da bahsedildiği gibi bugün ve gelecekte endüstriyel ve akademik talebi karşılayan üstün özellikli nano boyutta malzeme hazırlama yöntemlerinden biri olacaktır. Solvotermal prosesler ve onları etkileyen özelliklerin detaylı olarak anlatılması poliol yönteminin de daha iyi anlaşılmasını sağlayacaktır.

Solvotermal prosesi tanımlayacak olursak; kapalı bir sistemde susuz ya da sulu çözücü varlığında çözücünün kaynama noktasından daha yüksek bir sıcaklıkta gerçekleşen kimyasal reaksiyondur. Bundan dolayı solvotermal prosesler yüksek basınç içerirler. Sub ya da süperkritik alanlardaki seçilmiş sıcaklık, proseste elde edilmesi hedeflenen materyal için gerekli reaksiyonlara bağlıdır (Demazeau, 2008).

Solvotermal metotlardaki reaksiyonlar oksit olmayan materyal sentezi için genelde susuz çözücülerle gerçekleştirilir (Demazeau, 2008). Oksit olmayan materyallere olan ilgi solvotermal reaksiyonların; hem yeni materyaller hazırlanması hem de nano yapıları materyallerin sentezi için yeni proseslerin kurulması için gelişmesine neden olmaktadır (Demazeau, 1999). Geniş alanda uygulamaya (materyal sentezi, kristal büyümesi, ince film depozisyonu, düşük sıcaklık depozisyonu) sahip hidrotermal ve solvotermal reaksiyonlar özgün teknolojiler (hidrotermal-elektrokimyasal metotlar, mikrodalga-hidrotermal metodu) içeren yeni proseslerin gelişmesini ilerletmektedir (Komarneni, 1992).

Solvotermal Reaksiyonların Ana Parametreleri

Solvotermal reaksiyonlar 2 ana parametre içerir:

- 1) Kimyasal Parametreler
- 2) Termodinamik Parametreler

Kimyasal Parametreler

Kimyasal parametreler açısından bakıldığında 2 farklı parametre göz önünde tutulmaktadır. Bunlar, reaktanların niteliği ve çözücünün niteliğidir. Prekürsörün kimyasal bileşimi sentezlenmesi hedeflenen materyalle uygun olmalıdır. Ekleyecek olursak prekürsör konsantrasyonu da solvotermal reaksiyon sonucunda elde edilen nano kristallerin şeklinin kontrolünde etkili olmaktadır. Parametrelerden diğeri, çözücü seçimi ise hedeflenen materyalin eldesinde kullanılacak kimyasal mekanizmanın kontrolü için anahtar rol oynamaktadır. Solvotermal reaksiyonlar sırasında reaksiyon mekanizmaları içerdiği çözücünün fizikokimyasal özelliklerine bağlı olarak oluşmaktadır. Çözücünün kompleksleşme özellikleri reaksiyon mekanizması için önemlidir. Çözücünün niteliği reaktivite ve sonuçta elde edilen kristallerin morfolojisinde, seçilen bu çözücünün fizikokimyasal özellikleri de ürünün yapısal formunun oryente edilmesinde büyük rol oynamaktadır. Reaksiyon sırasındaki solvotermal ortamın oksidasyon-redüksiyon özellikleri çözücünün ya da karışık türdeki çözücülerin niteliğiyle, katkıların kullanılmasıyla oluşmaktadır. Katkılar ayrıca sonuçta elde edilecek kristalitler için spesifik bir morfoloji oryente etmek için kullanılmaktadır (Demazeau, 2008).

Termodinamik Parametreler

Termodinamik parametreler sıcaklık, basınç ve reaksiyon zamanı olarak belirtilmektedir. Solvotermal reaksiyonlar esas olarak orta sıcaklık koşullarında gerçekleştirilmektedir. Ana durumlardaki sıcaklık ve basınç artırılması çözünürlüğü artmasına ve sonra da büyüme prosesine (özellikle mikro ya da nano kristallerin hazırlanmasına) destek olmaktadır (Demazeau, 2008). Solvotermal proseslerin tanımında reaksiyon sıcaklığı çözücünün kaynama sıcaklığının üzerinde bir sıcaklık olarak tanımlanmıştır. Ancak metal tuzunun yapısında yer alan suyun varlığı ve çözücünün yapısı solvotermal bir proses olan poliol prosesinde çözücünün kaynama noktasından 6-10°C daha düşük bir sıcaklıkta çalışmayı gerektirebilir.

Solvotermal Proseslerde Gerçekleştirilen Reaksiyonlar

Solvotermal reaksiyonlar benzer prosesleri yöneten kimyasal faktörlerin analizine yönelik bahsedilen farklı reaksiyon türlerini içermektedir. Reaksiyonları 5 türde sınıflandırmak mümkün olabilir;

- Oksidasyon - Redüksiyon Reaksiyonları
- Hidroliz Reaksiyonlar
- Termoliz Reaksiyonlar
- Kompleks Oluşumu Reaksiyonları
- Metatezis Reaksiyonlar

Bu farklı reaksiyonların geliştirilmesi, su olmayan çözücülerin kimyasının dikkatle kontrol edilmesini ve sonuç olarak böyle çözücülerin fiziko-kimyasal özelliklerini dikkate alan daha fazla bilgilerin toplanmasını içermektedir (Demazeau, 2008).

2.2.8. Hidrotermal Yöntemler

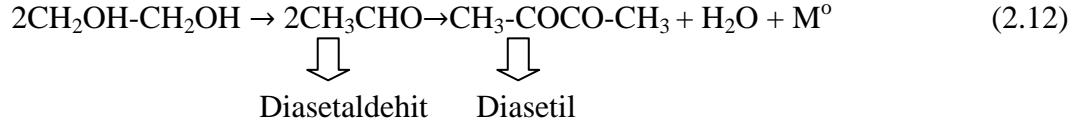
Solvotermal procesten farklı olarak, çözücü kısmında organik çözücü yerine suyun kullanıldığı yöntemdir. Hidrotermal proses; mineral ekstraksiyonu, jeolojik materyallerin sentezlenmesinin araştırılması, yeni materyallerin sentezinde, ince filmlerdeki depozisyonunda, uygun boyut ve morfolojideki partiküllerin büyümesinde kullanılmaktadır. Hidrotermal prosesler, çözücü olarak kullanılan suyun kimyasal bileşimine bağlı olarak hidroksidlerin, oksihidroksidlerin, oksidlerin sıcaklık değerlerine karşı hazırlanması için uygun olacaktır. Oksid olmayan materyallerin sentezi, fiziksel özelliklerinin araştırılması ve endüstriyel uygulamaları için susuz çözelti içeren yeni proseslerin geliştirilmesini gerektirmektedir.

2.3. POLİOL YÖNTEMİ

Poliol yöntemi temel olarak toz metal ve oksit materyal sentezlemede kullanılan, bunların yanı sıra destekli katalizör, ferromanyetik metal partikülleri, bimetalik yapılar, oksidler, hidroksipatitler, metal-polimer nanokompozitler ile farklı özellikte nanoteknolojik materyal hazırlanmasına da imkan veren bir prosestir. Solvotermal prosesler dahilinde çalışılan bir prosestir. Basit bir hazırlama prosedürü içeren bu proses; polihidroksi alkol içerisinde metal tuzlarının çözündürülmesi ve daha sonra bu metal tuzlarının sıfır değerliğe indirgenmesi için reflüks altında kademeli olarak ısıtılmasından oluşmaktadır. Kullanılan metal tuzunun rengine göre; eğer Cu tuzu kullanılırsa çözeltinin renginin mavi-yeşil renkten siyaha, eğer Ni tuzu kullanılırsa çözeltinin renginin yeşilden siyaha dönmesi ile reaksiyonun tamamlandığı anlaşılabilir. Glikol içerisinde gerçekleşen bu reaksiyon tamamlandıktan sonra etanol ya da aseton gibi organik bir çözücü ve su ile yıkanarak vakum ya da hava altında 12-24 saat arası kurutulur.

Poliol çözeltisi hazırlanırken polihidroksi alkol olarak, etilen glikol, trietilen glikol, dietilen glikol, propandiol, bütandiol, etanol gibi farklı türde glikoller kullanılabilir. Literatür incelendiğinde en çok karşılaşılan glikol türü etilen glikol olup, bunu dietilen glikol ve etilen glikol-dietilen glikol karışımı takip etmektedir. Başlangıç metal tuzu olarak da hidroksit, oksit, nitrat, klorür, sülfat ya da yaygın olarak asetat tuzu tercih edilmektedir.

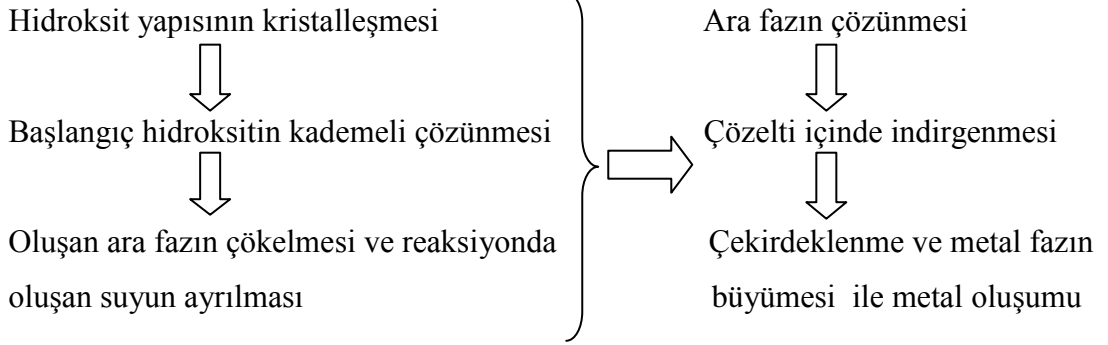
Belirtilen türde tuzlardan ve glikollerden uygun olanlar kullanılarak gerçekleştirilen bir reaksiyon için genel mekanizma; metal tuzunun glikolde çözünmesi, çözelti içerisinde indirgenmesi, homojen olarak çekirdeklenmenin gerçekleşmesi ve oluşan çekirdeklerin büyümesi kademelerinden oluşmaktadır. Kullanılan glikol ilk aşamada metal tuzu için çözücü görevi görürken, daha sonraki aşamada metal tuzunun indirgenmesi için uygun ortam sağlamaktadır. Fievet ve diğ. (1989) çalışmasında etilen glikolün indirgen özelliği oksidasyon ile ortaya çıkan uçucu bileşenlerin incelenmesi ile anlaşılmıştır. En belirgin oksidasyon ürünü diasetildir. Diasetil'in etilen glikolün dehidrasyonu ile ortaya çıkan diasetaldehitin oksidasyonu ile ortaya çıktığı açıklanabilir. Polioli çözeltisi kendisi okside olurken ortamdaki metali de kademeli olarak indirger.



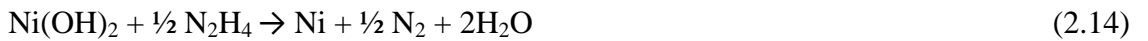
Uniform partikül eldesi sağlayan bu proseste çekirdeklenme ve büyüme adımlarını takip etme esastır. Yöntem gerçekleştirilirken meydana gelen heterojen çekirdeklenme, çekirdeklenme ve büyüme adımları arasındaki ayrımı açıkça ortaya koyar. Çekirdeklenme aşamasının kontrolü sonuçta elde edilecek partiküllerin boyutunun ölçülmesine imkan tanımaktadır (Lee ve diğ., 2008).

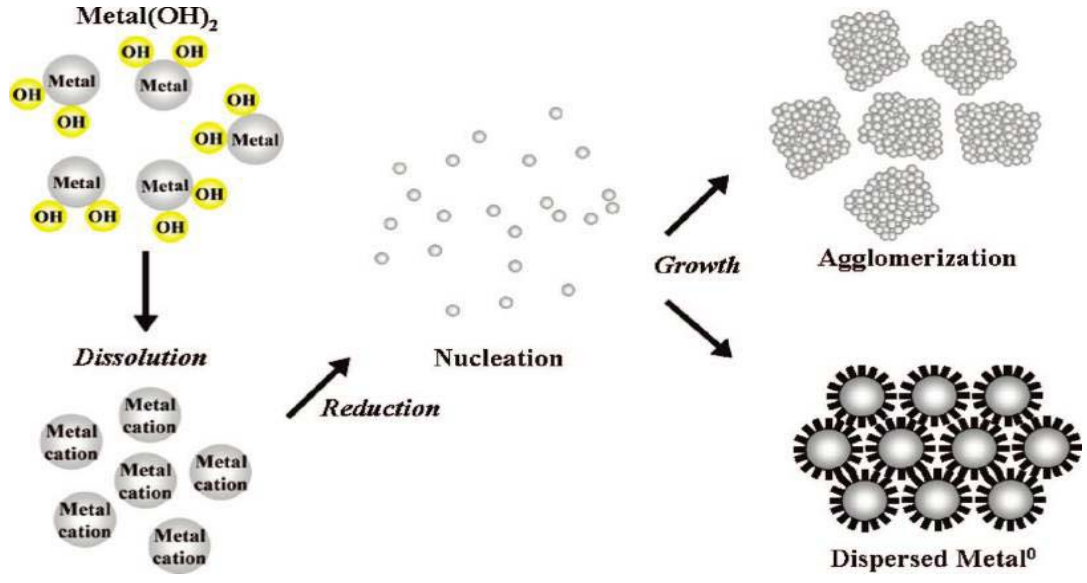
Poliol metodu büyüme adımını kinetik açıdan denetleyerek partikül büyümesinin doğru olarak kontrol edilmesine izin verirken, reaksiyon sıcaklığı uygun kaynama sıcaklığına sahip likid polioli seçilmesiyle geniş bir aralıkta ayarlanabilir. Likid polioli; çözücü ve redüksiyon ajanı olmasının yanı sıra bazı durumlarda metal katyonu için kompleksleşme ajanıdır. Bunlara ek olarak, kullanılan glükol stabilizatör görevi görmekte ve partiküllerin aşırı büyümesi ile aglomerasyonunu engellemektedir.

Poliol Prosesi Reaksiyon Aşamaları



Modifiye Polioli Yöntemi Reaksiyon Mekanizması





Şekil 2.4: Poliöl prosesinin çekirdeklenme ve büyüme adımları (Kim ve diğ., 2009)

2.3.1. Poliöl Prosesi Uygulama Yöntemleri

Poliöl prosesinde reaksiyon, çözücü ve aynı zamanda indirgeyici ajan olarak kullanılan glikol çözeltisinin kaynama noktasında gerçekleşmektedir. Diğer uygulama şekilleriyle kıyaslandığında poliöl yöntemi ekonomik ve basit bir yöntemdir. Literatür incelendiğinde destek üzerine hazırlanan katalizörlerin sentezinde kullanımı çok olmayan bir uygulama şeklidir. Reaksiyon ortamında suyun olmaması indirgenme sıcaklığına daha kısa sürede ulaşmayı sağlarken enerji ve reaksiyon süresi açısından da avantaj sağlamaktadır. Ortamda glikol dışında indirgemeye yardımcı olması amacıyla 'indirgeyici ajan' kullanıldığında ise yöntem **Modifiye Poliöl Yöntemi** adını almaktadır. En çok tercih edilen indirgeyici ajan hidrazin olup, bunu sodyum bor hidrür (NaBH_4) ve sodyum hipofosfit ($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) takip etmektedir. Bu yöntemde kullanılan bu indirgeyici ajan sayesinde redüksiyon reaksiyonu daha düşük sıcaklıkta ve daha hızlı gerçekleşmektedir. İndirgeyici ajanın metal tuzuyla reaksiyona girebilmesi ve indirgeme işleminin gerçekleşebilmesi ortamın alkalinitesiyle ilişkilidir. Çözelti içerisine ilave edilen NaOH, metal hidroksit oluşumunu hızlandırdığından indirgeyici ajan ve glikol varlığındaki redüksiyon da hızla gerçekleşecektir. Redüksiyon reaksiyonun hızlı gerçekleşmesine bağlı olarak da daha fazla sayıda partikül oluşur ve oluşan partiküller büyümeye fırsat bulamayacağı için de daha küçük boyutta olmaktadır. Guiérrez ve diğ. (2008) modifiye poliöl prosesinin daha yüksek verimde gerçekleştiğini ve sentez kinetiğinin daha hızlı olmasının konvansiyonel metodla kıyaslandığında sağladığı önemli avantajlardan biri olduğunu belirtmişlerdir. Poliöl prosesinin kullanıldığı bazı çalışmalarda, indirgeyici ajan kullanılmayıp proses akışının bilinenden farklı bir şekilde uygulanması durumunda da metot modifiye poliöl yöntemi olarak adlandırılmıştır.

Kullanılan bu yöntemlere alternatif olarak **Mikrodalga Destekli Poliöl Yöntemiyle** yapılan çalışmalar da bulunmaktadır. Mikrodalga destekli sentez yönteminin diğer poliöl yöntemlerinden farkı ısıtmanın mikrodalgalar aracılığıyla gerçekleştirilmesidir. Bu sayede prekürsör çözeltisi mikrodalgalar yardımıyla kısa bir sürede indirgeme sıcaklığına ulaşmaktadır. Miyazaki ve diğ. (1998) yaptıkları çalışmada mikrodalga kullanımı ile gerçekleşen hızlı ısıtmanın reaksiyon hızını arttırdığını ve metal nano partiküllerin sentezini kolaylaştırdığını belirtmişlerdir. Zhu ve Hu (2003) ise bu yöntemle reaksiyon selektivitesinin artırıldığını ve enerji tasarrufu yapıldığını

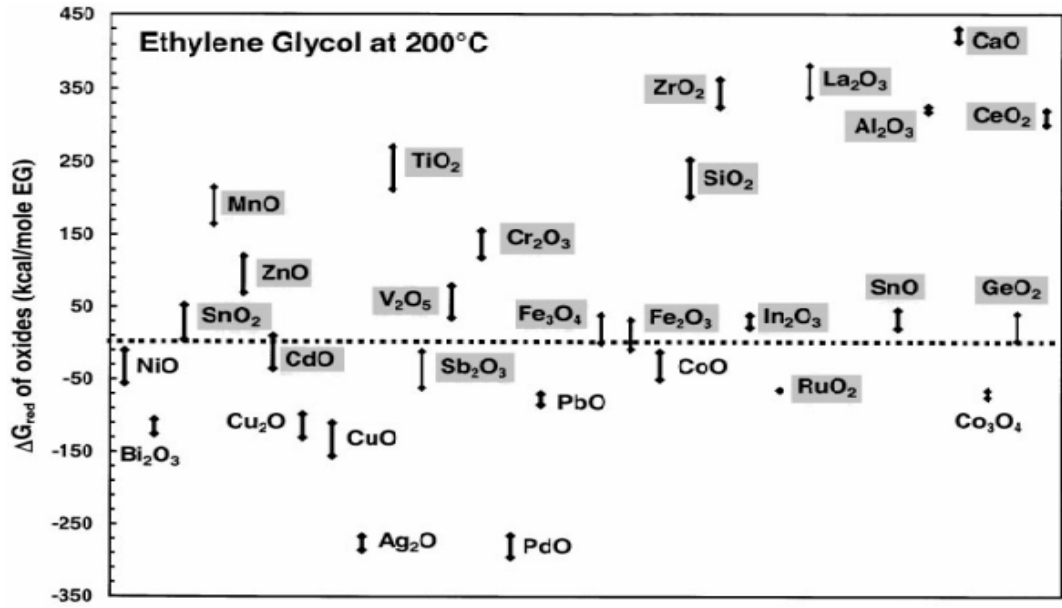
vurgulamıştır. Belirtilen poliol uygulama yöntemleri dışında *Elektrokimyasal Destekli Poliol Yöntemi* üzerine de çalışma yapılmıştır.

2.3.2. Poliol Yönteminin Termodinamiği

Poliol metodunda reaksiyon metal iyonlarının indirgenme potansiyelleriyle doğrudan ilişkilidir. İndirgenme potansiyellerine göre metalin indirgenme hızı buna bağlı olarak da oluşacak partiküllerin büyüklüğü ve şekli farklılık gösterecektir. İndirgenme potansiyeli (E°) pozitif olan metallerde kolay indirgenmeye bağlı olarak sıfır değerlikli metal oluşumunda düşük sıcaklık ve enerji yeterli olacaktır. İndirgeme potansiyeli negatif bir değere gittikçe indirgenme daha zor olacağından kendiliğinden gerçekleşmesi güçleşir. Redüksiyonun tamamlanması için dışarıdan enerji verilmesi gerekmekte ve bu şekilde gerçekleşen reaksiyonlar daha yüksek sıcaklıkta gerçekleşmektedir.

Poliol prosesinin termodinamiği üzerine Larcher ve Patrice (2000) çalışma yapmışlar ve metal oksitlerin indirgenmesinin, kullanılan poliol çözeltisinin CO_2 ve H_2O oluşumu ile tamamen okside olması ile meydana geldiğini açıklamışlardır. Yapılan çalışmada bu reaksiyon için serbest Gibbs enerjileri tayin edilmiştir. Poliol çözeltisinin kaynama sıcaklığında metal formuna indirgenen metal oksitlerin hesaplanmış Gibbs enerjisi ΔG_{red} değerleri negatiftir. Kadmiyum oksit, antimon oksit, rutenyum oksit ise ΔG_{red} değerleri negatif olmasına rağmen metal formuna indirgenememiştir. Metal hidroksitleri ile de benzer bir çalışma yapılmış ve farklı zincir uzunluğundaki poliol çözeltileri ile indirgeme işlemi gerçekleştirilmiştir. $\Delta G_{red} \geq 0$ olan oksitlerde indirgenme olmamıştır.

Reaksiyonun yürütücü kuvveti yarı hücre reaksiyonlarının redoks potansiyelleri arasındaki farktır (ΔE). Eğer pH kontrollü bir çözeltide çalışılıyorsa bu ortamın pH'sı, Nernst eşitliğine göre çözeltinin redoks potansiyeline çok önemli bir etki yapar (Larcher ve Patrice, 2000). Ortamın pH'ı arttıkça ΔE değeri de artar ve reaksiyon hızlanır. Bunun sonucunda da çok sayıda ve daha küçük partikül eldesi söz konusu olacaktır (Chow ve diğ., 1996) & (Hinotsu ve diğ., 2004).



Şekil 2.5: Çeşitli oksitlerin 200°C EG içerisinde hesaplanmış indirgenme Gibbs Enerjileri (ΔG_{red}). Bütün alkolün okside olduğu ve reaksiyona göre metal formun oluştuğu kabul edilmiştir. Gölgeleştirilmiş oksitler deneysel koşullarda ilgili metallerine indirgenememiştir. (Ducamp-Sanguessa, C. ve diğ., 1992)

2.3.3. Poliöl Prosesini Etkileyen Parametreler

Poliöl prosesini etkileyen parametreler, partikül boyutu ve morfolojisi ile bunların kullanıldıkları reaksiyonları doğrudan etkilemektedir. Dolayısıyla her parametrenin etkisi ve parametrelerin birbiriyle olan ilişkisi detaylı olarak incelenmelidir. Literatürde de bu parametrelerin gerek tek başına gerekse birlikte iken prosesi ve sonuçta oluşan ürünü nasıl etkilediği üzerine detaylı çalışmalar yapılmıştır.

Poliöl prosesini etkileyen parametreleri sıralayacak olursak;

- Farklı glikol türlerinin kullanılması
- Farklı başlangıç tuzlarının tercih edilmesi
- Hidroliz oranının etkisi (H=Su\Metal mol oranı)
- Farklı türde partikül koruyucu kullanılması
- Farklı metal tuzlarının kullanılması
- OH^- iyonunun etkisi (pH)

- Reaksiyon sıcaklığının etkisi
- Heterojen çekirdeklenmeyi sağlayacak başka bir metal tuzunun varlığı
- Metal tuzu ile birlikte kolay indirgenebilen farklı bir metal tuzunun daha kullanımı (Bimetalik yapı oluşumu ile partikül boyutunun düşürülmesi)
- Farklı türde indirgenlerin kullanılması

Farklı türde başlangıç tuzlarının etkisi; Poliöl prosesi farklı türde metal tuzları kullanımına imkan veren bir prodestir. Genellikle metallerin asetat, nitrat, sülfat, klorür tuzları gibi farklı türleri poliöl yönteminde kullanımı mevcutken bunlar arasında en çok tercih edileni asetat tuzları olmuştur. Bunun nedeni asetat tuzu varlığında indirgemenin kolaylıkla gerçekleşebilmesi ve diğer tuzlarla özellikle de nitrat tuzlarıyla kıyaslandığında glikolün kaynama sıcaklığına kolaylıkla çıkılarak, redüksiyonun sorunsuz tamamlanabilmesidir. Ayrıca asetat tuzlarıyla hazırlamada, nitrat tuzuyla hazırlanan örneklerle kıyaslandığında daha düşük boyutta partikül eldesi söz konusu olmaktadır.

Asetat iyonunun iki ana görevi vardır. Bunlar; öncelikle poliöl çözeltisinden kısmen proton uzaklaştırıp bir alkoksi grup oluşmasını sağlamak ve ortam ile katyon arasında bir köprü ajanı (bridging-unidentate agent) olarak davranmaktır (Gürkaynak Altınçekiç, 2007). Poul ve diğ. (2003) metal asetat tuzları üzerinde çalışma yapmışlar ve metal tuzundaki anyonun kritik bir role sahip olduğunu tespit etmişlerdir. Buna göre metal asetat tuzlarının indirgenebilirliği, klorür ve sülfat tuzlarına oranla daha yüksek olmaktadır.

Farklı metal tuzlarıyla yapılan çalışmalarda; metal klorür tuzlarındaki Cl^- anyonunun çözeltide bulunan metal tuzundan gelen katyonlarla koordinasyon bağı yapacağından, hidroliz ya da inorganik polimerizasyon gibi reaksiyonlara karşı direnç oluşturacaktır. Nitrat tuzu kullanılması durumunda ise; NO_3^- anyonu oksidatif yapısından ötürü ortamın indirgenebilirliği düşürmektedir. Kuvvetli yükseltgen olan nitrat tuzunun yapısında bulunan su da reaksiyon sırasında azeotrop oluşturabilir. Bunun yanısıra diğer metal tuzlarının yapısında bulunan su glikolün kaynama sıcaklığına ulaşmayı engelleyebilir.

Glikol seçiminin etkisi tek başına incelenecek bir parametre olmayıp; metal tuzu türü ve konsantrasyonun etkileri ile beraber incelenmelidir. Poliöl yöntemde çözücü olarak genellikle etilen glikol tercih edilmiştir. Yapılan çalışmalar incelendiğinde eğer asetat tuzu kullanılacaksa en uygun polialkolün etilen glikol olduğu görülmüştür. Dietilen glikol ve trietilen glikol kullanıldığında; metal tuzunun kimyasal yapısından kaynaklanan nedenlerden ötürü yüksek kaynama noktalı bu alkollerin kaynama sıcaklığına çıkmak zor olmaktadır. Park ve diğ. (2007) çalışmalarında dietilen glikolün redüklenme yeteneğinin yetersiz kaldığını, bu yüzden de indirgeyici ajan kullanılması gerektiğini belirtmişlerdir.

Reaksiyon sıcaklığı partiküllerin morfolojileri ve büyüme davranışları üzerinde oldukça etkili bir faktördür. Nanopartiküllerin oluşumu ve çekirdeklenme mekanizması açısından incelendiğinde sıcaklık değişimi çekirdeklenme üzerinde büyüme adımındakinden daha etkilidir. Artan sıcaklığa bağlı olarak daha fazla çekirdek oluşacak; oluşan bu çekirdekler büyümeye fırsat bulamayacaktır. Bunun sonucunda da partikül boyutu düşük sıcaklıkta gerçekleşen reaksiyondan elde edilen ürünlerden daha düşük olacaktır. Sıcaklık artışı ara fazın çözünmesini, çözelti içinde indirgenmesini ve düzensiz olarak çekirdeklenme hızını artırır. Bu da partiküllerin büyüklüğünü değil, sayısını artırır ve elde edilen belli bir miktar çökelti için ortalama parçacık büyüklüğü düşer. Yu ve diğ. (2003) çalışmalarında sıcaklık artışının olumlu yönde etkili olduğunu, partiküllerin kristalit boyutlarının sıcaklık arttıkça düştüğünü göstermişlerdir. Bunların yanı sıra reaksiyon sıcaklığı metal tuzunun yapısında su bulunmasından ya da reaksiyon ortamındaki suyun varlığından etkilenmekte ve bu yüzden poliölün kaynama noktasına çıkmak mümkün olmamaktadır.

Farklı türde partikül koruyucu kullanılması da partikül morfolojisi ve büyüklüğünü etkileyen temel parametrelerden biridir. Çözelti ortamındaki indirgenmiş metal parçacıklarını kararlı hale getirmek için başta PVP (polivinilpirolidon) ve PVA (polivinilalkol), SDS (sodyumdodesilsülfat), oleik asit, glutin, CTAB gibi farklı türde partikül koruyucular kullanılmaktadır. Bu maddeler kullanıldıklarında çözeltide yeni oluşan partiküllerin yüzey enerjisini değiştirerek, reaksiyon hızına artma ya da azalma

olarak etki etmekte ve yüzey enerjisi değişen bu küçük partiküllerin büyümesini etkilemektedir. Bodker ve diğ. (1994) çalışmalarında metal nano parçacıklarının kararlı olmadıkları için yığın üzerine kümeleşmeye eğimli olduklarından bahsetmişlerdir. Parçacıklar arası kısa mesafelerde parçacıklar Van-der Walls kuvvetlerinin etkisi altında kalabilir ve arada bu etkileşimi önleyecek itici bir güç yoksa koagülasyon oluşabilir. Bu koagülasyonu önlemek ancak sistemin elektrostatik ya da sterik olarak kararlı hale getirilmesi ile mümkün olabilir. Sterik olarak parçacıkların kararlı hale getirilerek aglomere olmasını önlemek, ortama polimer, yüzey aktif madde ya da ligandların ilavesi ile sağlanır. Yüzeyde adsorbe olan bu yapılar parçacıklar için koruyucu bir etki oluşturur. Kullanılan polimerler sadece parçacık yüzeyini koordine etmekle kalmaz aynı zamanda dağıtıcı ortam içinde de çözünürler. Nano parçacıklar için kararlılık sağlayan, üzerlerinde pozitif ve negatif yüklü grupları taşıyan amfoterik polimerler, aynı zamanda oksidasyona karşı koruyucu görev yaparlar ve nano parçacıkların manyetik özelliklerini de etkilerler.

Partikül koruyucular yeni oluşan ürünlerin yüzey enerjisini değiştirerek; reaksiyon hızını artırıp azaltabilir (Tütünoğlu, 2007). Partikül koruyucu olarak kullanılacak polimer, metal parçacıkların çözünürlüğünü ve metal parçacıkların kararlılığını ne ölçüde sağlıyorsa reaksiyon hızına da o oranda etki edecektir.

Yapılan çalışmalar incelendiğinde en çok karşılaşılan partikül koruyucu olan PVP 'nin hidrofobik kısmı nikel gibi hidrofobik bir kristal çekirdekleri tarafından kolaylıkla adsorblanabilir. Nikel çekirdekleri yüzeyine tutunan nikel atomları ise oluşacak kristal kafesin daha düzgün büyümesini sağlayabilir. Bu durum çekirdeklenme hızının artmasını sağladığından partikül boyutunu düşürecektir. Lim ve diğ. (2006) çalışmalarında PVP'nin metalik gümüşün çekirdeklenmesini ilerlettiğini belirtmişlerdir. PVP'deki polaramid gruptaki (N) ve (O) tek bağ elektronları sayesinde (+1) değerlikli Ag iyonu \rightarrow (0) değerlikli Ag'e kolayca indirgenir. Düşük enerji seviyeli çekirdek oluşumuyla PVP'nin indirgemeye izin vermesi mümkün olur. PVP aynı zamanda elektrokimyasal kararlılık vermektedir.

NaOH ilavesinin redüksiyon reaksiyonuna olan etkisi incelendiğinde bu faktörün hem partikül morfolojisine hem de partikül boyutuna etki ettiği görülmüştür. Poliol ortamında reaksiyon sırasında alkali varlığı önemli rol oynamaktadır. NaOH, metal hidroksit oluşumunu ve glikolün aldehide dehidrasyonunu hızlandırır. Alkali miktarının artışıyla sentezlenen toz şekli ve boyutu değişmektedir. Şişman ve diğ. (2008) çalışmalarında artan NaOH miktarına karşılık partikül boyutunun düştüğünü gözlemlemişlerdir. Düşük oranda NaOH kullanıldığında, düzensiz küresel şekle sahip ve yüzeyi pürüzlü tozlar elde edilir. NaOH miktarı arttıkça hem küresel hem hegzagonal Ni partikülleri sentezlenmiştir ve bu partiküller pürüzsüz yüzeye sahiptir. Alkalin varlığı aynı zamanda etilen glikol çözeltisindeki metal tuzunun SDS ile olan redüksiyonunu hızlandırır.

Yu ve diğ. (2003) ise modifiye poliol yöntemini terich etmişler ve indirgeyici ajan olarak hidrazin kullanmışlardır. NaOH/Ni mol oranının en az 2 olması gerektiğini belirtmişlerdir. Bu oran 2'den büyük olursa sıvı fazda OH⁻ iyonlarının serbest kalacağını ve Ni iyonlarının indirgenmesinin hidrazinle başarılacağını belirtmişlerdir. İndirgeyici ajan olan hidrazinin görevini yerine getirmesi ortam pH'ına bağlıdır. Alkali solüsyonların elektrod potansiyeli asidik solüsyonlara kıyasla daha yüksektir. Nikel hidroksitin redoks potansiyelini karşılamak için ortamın alkalinitesi yüksek olmalıdır. Tüm bunlardan anlaşılacağı üzere, yeterli oranda alkali olmadığında hidrazinin redükleme yeteneği sınırlanacak ve reaksiyon hızı da düşecektir.

İndirgeyici ajan kullanımının poliol prosesi üzerine etkisi reaksiyon hızının artması ve indirgemenin daha düşük sıcaklıkta gerçekleşmesi şeklinde olmaktadır. Reaksiyon hızının artması partikül boyutunun küçük olmasını sağlarken; düşük sıcaklıkta gerçekleşen reaksiyon enerji tasarrufu sağlamaktadır. İndirgeyici ajan kullanıldığında bu proses *modifiye poliol prosesi* adını almakta ve indirgeyici ajan olarak da genellikle hidrazin tercih edilmektedir. Bunun dışında sodyum hipofosfit ve sodyum borhidrid de kullanılmaktadır. Ortamdaki indirgeyici ajan konsantrasyonunun optimum bir değere kadar artışı sentezlenen partiküllerin boyutunu düşürecektir.

Omrani ve diğ. (2010) indirgeyici ajan konsantrasyonunun düşük olması durumunda nikel oluşum hızı düşük olacağını ve redüksiyonun ilk periyotlarında az sayıda çekirdek oluşacağını belirtmişlerdir. Redüksiyon prosesi ilerledikçe indirgenen metal atomlarının ilk periyotta oluşan çekirdekler üzerine adsorblanacağından sonuçta oluşan partiküllerin de boyutu büyük olacaktır. Artan indirgeyici ajan miktarına bağlı olarak hızlı gerçekleşen redüksiyon reaksiyonu sonucunda ise reaksiyonun ilk periyotlarında daha fazla sayıda çekirdek oluşacak; sonuçta daha küçük çaplı partiküller elde edilecektir.

2.4. POLİOL YÖNTEMİ KULLANILARAK YAPILAN ÇALIŞMALAR

Poliol prosesi ile farklı türde materyallerin sentezi gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmaların bir kısmı Tablo 2.1’de bulunmaktadır.

Tablo 2.1: Ni, Ni-Co, Co ve Ni-Cu tozlarının poliöl yöntemiyle sentezlenmesine örnek çalışmalar

Sentez Ürünü	Metal Tuzu	Glikol Türü	Redüksiyon Ajanı	Partikül Koruyucu	NaOH	Partikül Boyutu	Referans
Nikel nano partikül	Nikel Klorür	Etanol	Hidrazin	—	√	50 nm	Bai ve diğ. (2008)
Nikel tozu (çubuk)	Nikel Sülfat	Etilen Glikol	Hidrazin	—	√	100-500 nm kalınlığında, 1000-8000 nm uzunluğunda	Yu ve diğ. (2003)
Nikel nano partikül	Nikel Klorür	Etilen Glikol	Hidrazin	—	√	9,2 nm	Wu ve Chen (2003)
Nikel nano partikül	Nikel Klorür	Etilen Glikol	Sodyum Bor Hidrür	PVP	—	3,4-3,8 nm	Couto ve diğ. (2007)
Nikel nano partikül	Nikel Asetat	Etilen Glikol	Sodyum hipofosfit	—	√	39-130 nm	Omrani ve diğ. (2010)

Nikel Tozu	Nikel Nitrat	Etanol	—	PVP	√	0,17-0,24 μm	Ying ve diğ. (2005)
Nikel Tozu	Nikel Asetat	Etilen Glikol	—	SDS	√	300-600 nm	Şişman ve diğ. (2008)
Nikel Tozu	Nikel Klorür	Etilen Glikol	Hidrazin	PVP	—	Reaksiyon parametreleriyle değişiyor, ortalama boyut 0,3 μm	Choi ve diğ. (2009)
Ni nano fiber ve nano çubuk	Nikel Asetat	1,2-Bütan diol	—	—	√	250 nm	Soumare ve diğ. (2010)
Nikel nano partikül	Nikel Klorür	Alkol	Hidrazin	—	KOH kullanılmıştır.	20-140 nm (Farklı metal tuzu konsantrasyonu için) 50 nm (Hidrazin/nikel tuzu mol oranı 5 ve 10 iken)	Wu ve diğ. (2010)
Co ve Co-Ni anizotropik partiküller	Nikel Asetat Kobalt Asetat	1,2-Propan diol	—	—	√	Küresel partiküller 100 nm; çubuk partiküllerin çapı 25 nm, uzunluğu 75-100 nm	Chakroune ve diğ. (2002)

Co nano kristalleri	Kobalt Asetat	1,2-hekza dekan diol diositol eter	—	Oleik Asit Laurik Asit	—	Stabilizör yokken 20 (± 15)nm Oleik Asit kullanılırsa 8(± 2)nm Laurik Asit kullanılırsa 5(± 2)nm	Luna ve diğ. (2003)
Co nano partikül	Kobalt Asetat	Etilen Glikol	Hidrazin	PVP	—	Ortalama partikül boyutu 35-200 nm	Kalyan Kamal ve diğ. (2009)
Co-Ni Partikül	Nikel Asetat Kobalt Asetat	Propilen Glikol	—	—	√	500-600 nm	Lee ve diğ. (2007)
Co/Ni bimetalik partikül	Nikel Asetat Kobalt Asetat	Etilen Glikol	—	—	—	200-500 nm	Liu ve diğ. (2005)
Co-50Ni nano kristal	Nikel Nitrat	Etilen Glikol	—	PVP	—	40-70 nm	Gutiérrez ve diğ. (2008)
Co-Ni-Cu nano kristal	Nikel Asetat Kobalt Asetat Bakır Asetat	Etilen Glikol	—	Tween 80	—	Çoğunlukla 5-40 nm arasında değişmiştir.	Zhang ve diğ. (2003)
Ni-Cu Partikül	Nikel Bakır Nitrat & Karbonat	Etilen Glikol Dietilen Glikol	—	PVP	—	140 nm	Bonet ve diğ. (2003)

2.4.1. Nikel ve Diğer Metal Tozlarının Poliol Yöntemi Kullanılarak Sentezlenmesi

Literatürde farklı alanlarda poliol yöntemiyle yapılmış bir çok çalışma bulunmaktadır. Yapılan bu çalışmalarda partikül koruyucu yapıların etkilerinin, pH etkisinin, sıcaklığın, konsantrasyonun partikül boyut ve morfolojisi ile reaksiyon sentez kinetiğine etkilerinin incelenmesi başlıca araştırma konuları olmuştur.

Choi ve diğ. (2009) hem modifiye hem de konvansiyonel poliol metodunu tercih etmişler ve sıcaklık, konsantrasyon, PVP miktarı gibi farklı proses parametrelerinin partikül morfolojisine olan etkisini incelemişlerdir. Yaptıkları çalışmada düşük sıcaklıktaki reaksiyonla düzensiz ve pürüzlü yüzeye sahip partiküller sentezlenirken sıcaklık artışı sonucunda; daha küçük ve pürüzsüz yüzeye sahip Ni tozları sentezlenmiştir. Sıcaklığın yanında konsantrasyon etkisini de incelemişler ve en uygun aralığın 0,05M–0,1M olduğunu belirtmişlerdir. Bu çalışmanın en önemli noktası hidrazinin beraberinde PVP'nin kullanılması, bununda örgü (üç bölümlü ağ) yapısında ve aglomere olmayan nikel tozu elde etmede önemli role sahip olmasıdır. Nikel nanopartikülleri magnetik dipol momentlerinden ötürü etkileşime açıktırlar dolayısıyla aglomere olabilirler. PVP'deki (O) atomları sayesinde metal partiküllerindeki yüzey atomları tek boyutlu nanomateryaller oluşacak şekilde koordine olurlar. PVP üç bölümlü ağ yapısı sağlar ve aglomerasyonu önler. Zhang ve diğ. (2006) partikül koruyucu ve partikül yüzeyini düzenleyici olarak PVP'ye alternatif olarak sodyum dodesil sülfat (SDS) ve polietilen glikol (PEG) kullanmışlardır. Bu yapıların kullanılmasıyla morfolojide değişiklikler meydana gelerek, genellikle karışık yapılar oluşmuştur. PEG-200 ve PEG-600 varlığında düzensiz kartanesi şeklinde Ni kristalleri, PEG-2000 varlığında dodecahedron yapısında Ni kristaller, PEG-6000 varlığında üçgen prizma Ni kristaller, SDS varlığında dodecahedron ve düzensiz kar tanesi şeklinde Ni kristaller elde edilmiştir. SDS ve PEG-200 ya da SDS ve PEG-2000 gibi kompozit yapılar da kullanılmış ve dodecahedron kristaller elde edilmiştir. Kullanılan kompozit yapıların, tek başına kullanılan SDS ve PEG'e göre partikülleri stabilize etmede ve partiküllerin yüzeyinin modifikasyonunda farklılık gösterdiği tespit edilmiştir.

Luna ve diğ. (2003) ise yüzey aktif madde olarak oleik asid ve laurik asidi kullanmışlar, daha küçük, daha dar boyut aralığı ve küresel yapı elde etmişlerdir. Her iki stabilizatör de hem morfolojide hem de magnetik özelliklerde etkilidir. Oleik asid kullanıldığında 8 ± 2 nm ve laurik asid kullanıldığında ise 5 ± 2 nm olmuştur. Laurik asid zincir uzunluğu daha kısa olduğundan partiküllerin kaplanmasında daha etkin olmuştur. Yüzey aktif madde olmadığında ise iyi düzenlenmemiş geniş partikül boyut dağılımı olan polidisperse 20 ± 15 nm boyut aralığında nanopartiküller elde edilmiştir.

Partikül koruyucu kullanımının yanı sıra ortam pH'nın ve dolayısıyla NaOH etkisinin de proses üzerinde önemli etkisi olduğu yapılan çalışmalarla ispatlanmıştır. Bai ve diğ. (2009) reaksiyon ortamının alkalinitesinin hem Nikel tozlarının morfolojisinde hem de saflığında etkili olduğunu göstermişlerdir. NaOH konsantrasyonunun yeni yapılar oluşmasında anahtar role sahip olduğunu belirtmişlerdir. NaOH konsantrasyonu $< 0,3M$ olursa metalik Ni tozu eldesinin mümkün olmayacağını, $0,4-0,5M$ olursa iyi disperse olmuş polihedra yapısında Ni tozu, $> 0,6M$ olursa pul şeklinde (nanoflake) cluster, elde edilmiştir. Wang ve diğ. (2008) de bu çalışmada olduğu gibi farklı morfoloji eldesinde pH ve alkalitenin önemli faktör olduğunu; bu yüzden de düzenli (aynı) şekle sahip Ni partiküllerinin eldesinin zor olacağını belirtmişlerdir. Şişman ve diğ. (2008) NaOH ilavesinin metal hidroksit oluşumunu ve glikolün aldehide dehidrasyonunu hızlandırdığını bir taraftan da artan NaOH miktarıyla beraber partikül boyutunun azaldığını belirlemişlerdir. Ying ve diğ. (2005) de çalışmalarında NaOH konsantrasyonu $< 0,25M$ iken indirgeme işlemini gerçekleştirememişler fakat $0,75M-1,5M$ arasında çalıştıklarında partikül boyutunun gittikçe düştüğünü tespit etmişlerdir. Redoks potansiyeli (ΔE) artan NaOH konsantrasyonuyla yükseldiğinden reaksiyon hızı artmış ve daha çok sayıda ama daha küçük partikül eldesi mümkün olmuştur. Ung ve diğ. (2005) CoNi nanowire yapısında materyal sentezlemiş ve NaOH konsantrasyonunun değişiminin morfoloji, partikül boyutu ve magnetik özellikler üzerinde etkili olduğunu görmüşlerdir. $[OH^-]/[Co+Ni]$ oranı arttığında indirgemenin bir sonucu olarak solüsyondaki Co^{II} ve Ni^{II} konsantrasyonu azalmıştır. Metod yüksek miktarda nanowire eldesi sağlarken, elde edilen bu partiküller de magnetik özelliğe sahiptir.

Poliol yönteminin temel basamağı olan redüksiyon mekanizmasının daha iyi anlaşılması reaksiyon ortamının termodinamiğinin ortaya konmasıyla mümkün olmaktadır. Blin ve diğ. (1989) etilen glikolün oksidasyonu sonucunda oluşan ürünler üzerine çalışmışlar ve Etilen glikol-Nikel Hidroksit-Su sisteminde diasetilin oluştuğunu tespit etmişlerdir. Metal tozu oluşumu sırasında ortam pH'nın değişiminden etkilenen redüksiyon potansiyelinin çözeltilerde gerçekleşen redoks reaksiyonunu etkilediğini belirtmişlerdir. Shengming ve diğ. (2006) Etilen glikol (EG) varlığında nanoboyutta nikel partikül oluşumunun termodinamiğini incelediklerinde; E-pH grafiğinde pH= 2,3'den yüksek olduğunda EG'nin oksidasyon ürünü olan diasetilin termodinamik açıdan kararlı olmadığını ve Ni(OH)₂ beraberinde etilen glikolün tamamının okside olduğunu görmüşlerdir. pH= 2,3'den küçük olduğunda ise diasetilin termodinamik kararlılığının EG'den daha yüksek olduğunu ve EG'nin diasetil (ara ürün) oluşturmak üzere okside olduğunu görmüşlerdir.

Poliol ile yapılan çalışmalarda prosesi etkileyen bir diğer parametre çekirdeklenmeyi sağlayıcı başka bir tuzun etkisi de incelenmiştir. Lee ve diğ. (2008) yaptıkları çalışmada CoNi partiküllerinin sentezinde K₂PtCl₄ kullandıklarında küresel ve daha küçük boyutta materyal sentezinin mümkün olduğunu görmüşlerdir. Buna karşılık; bakır (II) asetilasetonat kullanılırsa daha geniş boyut dağılımında ve daha yüksek boyutta partikül elde edildiğini belirtmişlerdir. Omrani ve diğ. (2010) metal tuzu konsantrasyonu ve indirgeyici ajanın optimum miktarları için reaksiyon ortamına çekirdeklenme ajanı (K₂PtCl₄) katıldığında en düşük partikül boyutu elde edilmiştir. Chakroune ve diğ. (2003) ise farklı bir çekirdeklenme ajanı RuCl₃ kullanılmış, stabilize düşük partikül boyutuna sahip CoNi anizotropik partikülleri elde etmişlerdir.

2.4.2. Nikel ve Diğer Metal Türlerinin Modifiye Polioliol Yöntemi Kullanılarak Sentezlenmesi

Polioliol yönteminin bilinen avantajlarının yanı sıra enerji tasarrufu sağlamak ve redüksiyon hızının düşük sıcaklıkta da artırılması istendiğinde tercih edilen bir uygulama yöntemidir.

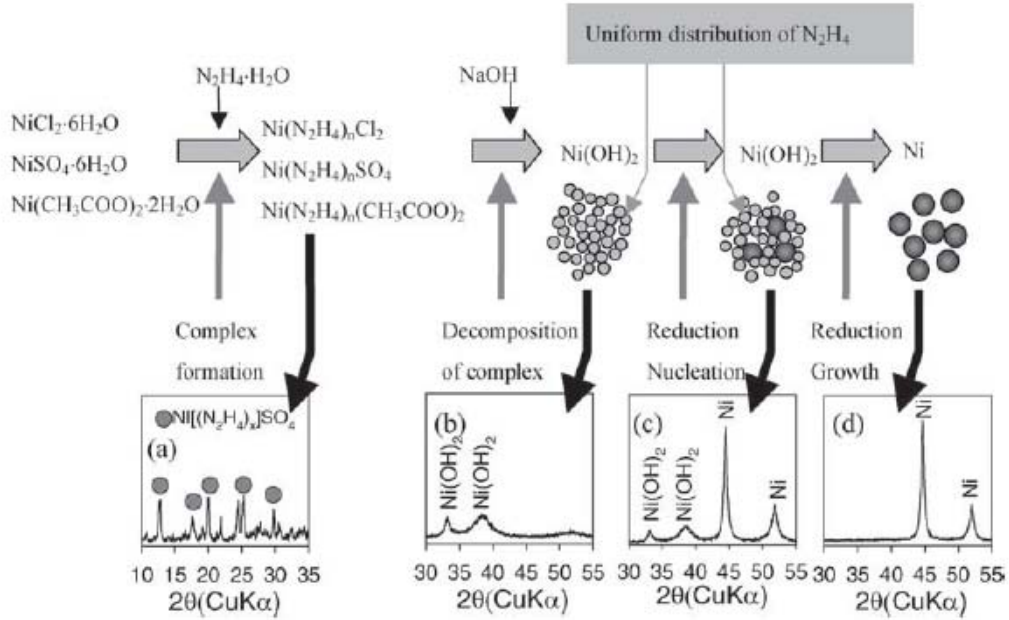
Couto ve diğ. (2007) kullandıkları poliöl yönteminde indirgeyici ajan olarak sodyum borhidrid tercih etmişler ve reaksiyon ortamına indirgeyici ajan ilavesi olmadan indirgemeyi başaramamışlardır. Konvansiyonel olan yöntemle reaksiyon hızının daha düşük olduğunu görmüşlerdir. İndirgeyici ajan yanında PVP de kullanılmış ve artan PVP oranına bağlı olarak 3-4 nm arasında çap büyüklüğüne sahip kararlı partiküller sentezlenmiştir. PVP olmadığında ise partikül boyutu 7,7 nm olmuştur.

Choi ve diğ. (2005) ise hidrazin varlığında indirgeme işlemini gerçekleştirmişler ve ortama ilave edilen NaOH ile oluşan $Ni(OH)_2$ ara fazı ve hidrazinin uniform dağılımı sayesinde monodisperse ve küresel Ni tozu elde edilebileceğini göstermişlerdir. NaOH ve hidrazin miktarlarının artışı $Ni(OH)_2$ oluşumunu artırırken aynı zamanda NaOH'in ilave edildiği sıcaklık da reaksiyon süresini etkilemiştir. Sıvı ortamda redüksiyonla daha efektif, kristalin, küresel ve monodisperse Ni tozu elde edildiği belirtilmiştir. Bu özelliklere sahip partiküllerin sentezinde precursor katı ağı koruyucu matriks görevi görmesiyle hidrazinin bu ağ içerisinde uniform olarak dağılması da etkili olmuştur. $Ni(OH)_2$ matriks jel yapısı ile aglomerasyonun önüne geçilmiştir.

Redükleme ajanının konsantrasyonu partikül dağılımı ve boyutu üzerinde etkili olmaktadır. Park ve diğ. (2007) reaksiyon sıcaklığı ve prekürsör injeksiyon hızının yanında redükleme ajanının konsantrasyonunun da önemli bir parametre olduğunu belirtmişlerdir. Çözücü olarak kullanılan dietilenglikolün redükleme yeteneğinin yetersiz kalmasından ötürü ortama redükleyici ajan yani sodyum fosfinat monohidrat ilave etmişler ve Cu^{+} 'nın Cu 'a indirgenmesi için gerekli elektronların bu ajan sayesinde ortama geçtiğini tespit etmişlerdir. Reaksiyon sentez kinetiği ortama ilave edilen redüksiyon ajanı miktarı ile kontrol edilerek; indirgeyici ajan konsantrasyonu arttıkça redüksiyon reaksiyonunun hızlandığı, daha fazla çekirdek oluştuğu ve sonuçta ürün olarak alınan Cu partiküllerinin daha küçük boyutta olduğu belirtilmiştir. Ortalama partikül boyut aralığı 45 ± 8 nm olarak elde edilmiştir. Omrani ve diğ. (2010) de çalışmalarında redüksiyon ajanı konsantrasyonunun redüksiyon hızının ve çekirdeklenme hızının arttığını tespit etmişlerdir. Artan redüksiyon ajanı miktarına bağlı olarak kristalit boyutu ve partikül boyutu düşmüştür. Kullanılan indirgenme ajanı sodyum hipofosfit çok hızlı

indirgeme sağladığından reaksiyonun ilk periyotlarında daha fazla sayıda çekirdek meydana gelmiş ve sonuçta elde edilen partiküller daha küçük çapta olmuştur.

Kim ve diğ. (2006) çalışmalarında hidrazin ve NaOH varlığında gerçekleşen reaksiyonun sistematik diyagramını vermişlerdir. Bu sistematik prosedür NaOH varlığında oluşan $\text{Ni}(\text{OH})_2$ kompleksini, bu kompleksin çözünmesini ve hidrazinin uniform dağılımı ile redüksiyon, çekirdeklenme ve büyüme adımlarını X-Ray difraksiyon (XRD) sonuçlarıyla birlikte göstermişlerdir. Bu sayede indirgeyici ajanın redüksiyondaki rolü açıkça ortaya konmuştur.



Şekil 2.6: Hidrazin ve NaOH varlığında reaksiyon prosedürünün sistematik diyagramı (Kim ve diğ., 2006)

2.4.3. Nikel ve Diğer Metal Türlerinin Mikrodalga Destekli Poliol Yöntemi Kullanılarak Sentezlenmesi

Poliol yöntemiyle yapılmış, ancak mikrodalgalar yardımıyla ısıtmanın yapıldığı hızlı ve etkin gerçekleşen sentez çalışmaları da bulunmaktadır. Tablo 2.2’de bu konu üzerine yapılmış bazı çalışmalar bulunmaktadır.

Tablo 2.2 : Mikrodalga Destekli Poliol Yöntemiyle Farklı Metal Türlerinin Sentezlenmesi

Sentez Ürünü	Metal Tuzu	Glikol Türü	Reaksiyon Sıcaklığı	Reaksiyon Süresi	Partikül Boyutu	Referans
Ni nano partikül	Nikel Asetat	Etilen Glikol	195°C	45 dakika	30-100 nm	Li ve diğ. (2006)
Nikel Tozu	Nikel Klorür	Etanol (Etanol-Su Karışım)	60,70 ve 80°C olmak üzere 3 farklı sıcaklık	40 dakika	Ortalama partikül boyutu konvensiyonel metotta 0,32-0,54 µm, mikrodalga destekli yöntemde 0,30-0,33 µm olmuştur.	Kim ve diğ. (2005)
Gümüş nano partikül	Gümüş Nitrat	Etilen Glikol	198°C±1	2-7 dakika	PVP(10k)→160 nm PVP(40k)→0,5-4 µm PVP(360k)→1-20 µm	Tsuji ve diğ. (2006)
Ru nano partikül	Rutenyum Klorür	Polietilen Glikol	198°C	20 saniye	2-6 nm	Harpness ve diğ. (2005)

Kobalt Ferrit Tozu	Kobalt Nitrat Kobalt Ferrit	Etilen Glikol	198°C	Konvensiyonel metod 2 saat, mikrodalgalı yöntemi 2 dakika	Mikrodalga destekli yöntem ile 19 nm, konvensiyonel poliollerle 20-23 nm	Ibrahim ve diğ. (2010)
Cu nano partikül	Bakır Asetat	Dietilen Glikol	60-170°C farklı sıcaklıklarda	Süre belirtilmemiş	Partikülleri ortalama çapı 46±9 nm'dir.	Blosi ve diğ. (2011)

Mikrodalga destekli polioller yöntemiyle yapılan çalışmalar incelendiğinde reaksiyon sıcaklığına daha kısa sürede ulaşılmış, bu sayede aglomerasyon önlenmiştir. Daha iyi disperse olmuş, daha düşük boyutlu nikel nano parçacık sentezi mümkün olmuştur (Li ve Komarneni, 2006). Konvensiyonel metodla kıyaslandığında, mikrodalga destekli sentez yönteminde dar boyut aralığı değişimi, küresel ve düzenli, pürüzsüz partikül eldesi söz konusudur (Kim ve diğ., 2005). Mikrodalga yönteminin ısıtma etkisiyle kararlı solüsyon ve basit proses eldesi sağlanmaktadır (Blosi ve diğ., 2011). Mikrodalga polioller yönteminin magnetik özellikleri de etkilediği görülmüştür (Ibrahim ve diğ., 2010).

2.4.4. Destek Kullanılarak Nikel ve Diğer Metal Katalizörlerinin Polioller Yöntemiyle Sentezlenmesi

Polioller yöntemiyle destek kullanılarak yapılan çalışmalar tek başına olan metal tozu sentezi çalışmalarından daha az sayıdadır. Bu konuda yapılan çalışmalarda destek olarak genellikle Al_2O_3 ve SiO_2 kullanılmıştır.

Lu ve diğ. (2009a) polioller yöntemiyle NO redüksiyonu ve toluen oksidasyonunda kullanılmak üzere Cu-Co/ Al_2O_3 bimetallik katalizörü sentezlemişler (Katalizörlere 4 saat H_2 ile ön işlem uygulanmıştır) ve bu yöntemin hem nanoboyutta senteze hem de iyi dispersiyona olanak sağladığını belirtmişlerdir. Farklı metal tuzlarıyla çalışmışlar ve en iyi metal (Cu/Co) yüklemesinin asetat tuzuyla elde edilmiş ve diğer metal tuzlarına kıyasla (klorür ve nitrat) asetat tuzu kullanıldığında daha uniform, iyi disperse ve daha

düşük boyutlu katalizör sentezi sağlamışlardır. Bu özelliklere sahip katalizörler daha yüksek aktivite ve dönüşüm göstermiştir. Cu-Co bimetalik katalizörleri monometalik katalizörlerle kıyaslandığında göre daha iyi aktiviteye sahip olduğu tespit edilmiştir. Yapılan çalışmada aynı zamanda destek üzerine metal yüklemesinin beklenenden daha düşük gerçekleşmiş ve bu durumu Al_2O_3 'ün porlarının kapalı olması (por hacminin küçük) olmasına dolayısıyla da belli miktardaki metalin destek üzerine yüklenmesine izin vermesine bağlamışlardır. Por hacminin küçük olması sentezlenen katalizörün boyutunu küçültürken, destek üzerine yüklenme verimini düşürmüştür.

Cu-Co/ Al_2O_3 bimetalik katalizörünün poliol yöntemiyle sentezi üzerine Lu ve diğ. (2009b) yaptıkları bir diğer çalışmada poliol prosesinin destek üzerinde oldukça iyi disperse olmuş nanoboyutta aktif alanlar oluşturduğunu vurgulamışlardır. Hazırlanan farklı Cu/Co yüklemesine sahip katalizörler 4 saat H_2 ile ön işlemin ardından pilot ölçekte bir kül fırınında benzen, toluen, etil benzen, ksilen (BTEX) ve polisiklik aromatik hidrokarbonların (PAH) uzaklaştırılmasında test edilmiştir. Cu/Co=1/3 olan bimetalik katalizörü diğerlerinden daha iyi aktivite ve stabilite gösterdiği gibi, ayrıca Cu/Co=1 ve Cu/Co=3 olan katalizörlerden daha küçük partikül boyutuna sahiptir.

Bimetalik katalizör sentezine başka bir örnek de Tseng ve diğ. (2010) 'nin Cu-Zn/ γ - Al_2O_3 sentezi ve hazırlanan bu katalizörlerin CO ile gerçekleşen NO redüksiyonunda test edilmesi üzerine yaptıkları çalışmadır. Kullanılan Zn heterojen çekirdeklenme sağlamada ve bakırın destek üzerine iyi disperse olmasında oldukça etkin olduğundan, yüzeyde CO birikmesini engellemiş ve katalitik aktiviteyi artırmıştır. Katalitik aktiviteyi ve dönüşümü artıran diğer faktörler uzun redüksiyon süresi ve katalizör hazırlama sıcaklığının optimum değer olan $140^\circ C$ 'a kadar artırılması olmuştur.

Poliol yöntemi ile alumina destek üzerine farklı metaller de indirgenerek katalizör hazırlanmıştır. Sales ve diğ. (1998) Pd/ Al_2O_3 , Ag/ Al_2O_3 , Pd-Ag/ Al_2O_3 , katalizörlerinin sentezi ve karakterizasyonu ile hekza 1,5 dienin hidrojenasyonundaki aktivitesini incelemişlerdir. Sentez sırasında ilave edilen Ag hekzenin selektivitesini artırırken, katalitik aktivitesini düşürmüştür. İlave edilen Ag'nin bir diğer etkisi hekza 1,5 dienin isomerizasyonu önlenmesi olmuştur. Pd/Ag oranı arttıkça ise hem aktivite hem de

selektivite artmıştır. Bu çalışmada, kullanılan glikolün redüksiyon ajanı olarak görev yapmasının yanı sıra monodisperse ve aglomere olmayan partikül eldesi sağladığı için poliol yönteminin tercih edildiği ve önemli olduğu belirtilmiştir. Destek üzerine metal yükleme verimi yüksek olan bu katalizörlerden Pd/Al₂O₃ 'nün partikül boyutu 7,8 nm, Ag/Al₂O₃'nün partikül boyutu 14 nm, Pd-Ag/Al₂O₃ 'nın partikül boyutu 4-8 nm olmuştur.

Al₂O₃ destek kullanımından farklı olarak Chettibi ve diğ. (2010) modifiye poliol yöntemiyle Ni/SiO₂ sentezi gerçekleştirmişlerdir. Modifiye poliol yöntemi emdirme – poliol yöntemlerinin kompozit bir türevi olarak uygulanmış ve hazırlanan katalizörlere 2 saat H₂ ile ön işlem yapılmıştır. Destek kullanılarak hazırlanan katalizörlerin aktivitesinin metal yüklemesine, dispersiyona, hazırlama metoduna, treatment sıcaklığına ve desteğin yapısına bağlı olduğunu belirtmişlerdir. % 0,6-5 arasında metal yüklemesi üzerine çalışılmış ve yükleme arttıkça metal yüzey alanı azaldığından, kristalit boyutu ve partikül büyüklüğü artmıştır. Ni/SiO₂ katalizörleri partikül boyutu 4-28 nm arasında değişmekte olup, sentezlenen hangi partikül boyutuna sahip olursa olsun tamamı benzen hidrojenasyonunda iyi aktivite göstermiştir. Nikel-destek etkileşimlerine bağlı olarak nikel miktarıyla metal aktif alanındaki reaktivitenin azalabileceğini belirtmişlerdir.

Boudjahem ve diğ. (2004a) de benzer olarak modifiye poliol yöntemi kullanarak Ni/SiO₂ katalizörü sentezlemişlerdir. Destekli katalizörlerin performansının, partikül boyut ve şeklini etkileyen hazırlama metoduna bağlı olduğunu belirtmişlerdir. Reaksiyondaki hidrazin / nikel oranı arttıkça ya da nikel yükleme miktarı düştükçe metal partikül boyutunun düşeceğini belirtmişlerdir. % Ni arttıkça, morfoloji değişmiş, partikül boyutu artmış ve indirgenme hızlanmıştır. Yüksek Ni yüklemesinde destek-Ni etkileşimi azaldığından ciddi bir şekilde Ni atomları desteğe bağlı olamayacağından oluşan kristaller aglomere olacak ve daha büyük metal partikülleri oluşacaktır. Düşük orandaki nikel yüklemesinde, nikel atomlarının yüksek orandaki miktarının destekle yakından bağlantılı olduğu belirtilmiştir. Bu yoğun etkileşim büyüme prosesini yavaşlattığından partiküller küçük boyutta elde edilmiştir. Destekteki kafes boşlukları (dislokasyonlar) Ni²⁺ iyonlarının indirgenmesinde kritik rol oynayarak daha etkili

redüksiyon ve daha düşük metal partikül boyutu sağlamıştır. Yüksek BET alanlı destek kullanmanın ya da desteğin asiditesinin yüksek olmasının redüksiyonu önlediğini belirtmişlerdir. Destek, çekirdeklenme ve büyüme hızlarını etkileyerek partikül boyutunu düşürmüştür. Destek-Nikel etkileşiminin yanı sıra hidrazin miktarının da redüksiyon hızını ve dolayısıyla çekirdeklenmeyi artıracak ve oluşan partiküllerin boyutunun küçük olacağını belirtmişlerdir.

Ni/SiO₂ sentezi ile ilgili yapılan bir başka çalışmada Boudjahem ve diğ. (2002) H₂ ile ön işlem süresi ve sıcaklığı ile yüklemenin sentezlenen katalizörlerin aktivite ve stabilitesini etkilediğini belirtmişlerdir. Uzun sürede ve yüksek sıcaklıkta yapılan H₂ ön işlemin nikel fazının sinterleşmesine yol açacağını tespit etmişlerdir. TEM sonuçlarına göre H₂ ile ön işlem yapılması metal partiküllerinin desteğe homojen bir şekilde dispersiyonunu sağlamıştır. Sentezlenen katalizörler ön işlemde sonra aktif ve selektif hale gelmiştir. Bu çalışmada farklı morfolojiye sahip yapılar sentezlenirken TEM sonuçlarından elde edilen partikül boyutu ve XRD analizlerinden elde edilen kristalit boyutu birbirleriyle uyumluluk göstermiş ve 15 nm bulunmuştur. Ayrıca destek kullanımının aglomerasyonu önlediğini ve düşük Ni yüklemesinde SiO₂ gibi düşük alanlı bir desteğin aglomere olmaması, düşük partikül boyutlu katalizör eldesi sağlayacağını vurgulamışlardır.

Konvensiyonel ve konvensiyonel olmayan yöntemin birbiriyle kıyaslandığı ayrıca destek yüzey alanının etkisinin bir diğer çalışmada Boudjahem ve diğ. (2003) kullanılan desteğin yapısının aktif fazın performansının tespitinde önemli bir faktör olduğunu belirtmişlerdir.

Yükleme miktarına bağlı olarak morfoloji değişimin incelendiği Boudjahem ve diğ. (2004b) çalışmasında; yüksek Ni yüklemesinde küresel partiküller elde edilirken, düşük Ni yüklemesinde çubuk şeklinde partiküller elde edilmiştir. Bu şekilde sahip partiküllerin destekle olan ilgisi daha fazla olup, daha fazla H₂ adsorplamıştır.

2.5. POLİOL YÖNTEMİNİN AVANTAJLARI

Poliol prosesi diğer katalizör hazırlama prosesleriyle kıyaslandığında araştırmacılara birçok üstünlük sunmaktadır. İhtiva ettiği parametrelerin çokluğu ve bu parametrelerin sentezlenen ürünlere farklı özellikler kazandırması polioli yönteminin hem en büyük avantajı hem de bu proses üzerinde yapılan çalışmaların en önemli kaynağı olmuştur. Partiküllerin boyut ve şekline, dispersiyonuna etki eden faktörleri dikkatle incelemek gerekir. Parametrelerin değişmesine bağlı olarak küresel, hegzagonal, çubuk şeklinde farklı şekillere sahip nano boyutta partikül hazırlanmasına imkan tanımaktadır. Morfolojik etkinin yanı sıra partiküllerin sentez süresi ve sıcaklığı ile katalitik karakterde ise katalitik özelliğinin değişimi de mümkün olmaktadır.

Poliol prosesi basit bir hazırlama tekniğine sahip olup, çözelti ortamında metal tuzlarının indirgenmesini sağladığından sinterleşmeye neden olan yüksek sıcaklıklardaki kalsinasyon işlemine gerek duyulmamaktadır. Konvensiyonel polioli yöntemi tercih edildiğinde çözücü olarak kullanılan glükol ya da modifiye polioli yöntemi kullanıldığında ortama ilave edilen indirgeyici ajan sayesinde indirgeme işlemi geleneksel yöntemlere kıyasla kolaylıkla gerçekleştirilmektedir. İndirgeyici ajan olarak farklı maddelerin kullanılabilmesi ve bunların redüklenme sıcaklığını düşürmesi ile çözücü ve indirgeme aracı olarak farklı türde poliolkollerin kullanımına imkan tanınması polioli prosesinin bir diğer üstünlükleridir.

Polioli yöntemi yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilen proseslerin aksine çok yüksek sıcaklık gerektirmez. Bu durum, çok yüksek sıcaklıklarda meydana gelebilecek aglomerasyon ile partiküllerin aşırı büyümesinin önüne geçmeyi sağlamada ve enerji tasarrufu açısından önemlidir. Sıcaklık etkisinin dışında reaksiyon ortamına ilave edilen partikül koruyucular sayesinde de çekirdeklenme ve büyüme adımları kontrol edilerek aglomerasyon ile oksidasyonun meydana gelmesi engellenebilmektedir. Poul ve diğ. (2001) oksidasyonun önlenmesinde hazırlanan parçacıkların yüzeyine adsorbe olmuş polioli moleküllerinin de etkili olduğunu belirtmişlerdir.

Nano boyutta bimetalik, trimetalik ve polimetalik multi-metal gibi farklı kompozitlerin hazırlanmasına imkan veren polioli yönteminde istenilen morfolojide farklı manyetik

özellikleri olan kompozit ve filmlerin de sentezi mümkün olmaktadır (Gürkaynak Altınçekiç, 2007). Poliol yöntemi yalnızca bu materyallerin sentezinde değil ayrıca farklı metal tuzlarının farklı destekler kullanılarak hazırlanmasında da etkin bir yöntemdir. Özellikle katalitik karakterdeki nano parçacıkların yani katalizörlerin sentezinde; düşük partikül boyutu elde etme ile aktivite, selektivite ve stabilitenin artırılmasında poliol yöntemi ihtiva ettiği tüm parametreleriyle oldukça etkilidir. Bu katalizörlerin farklı türde destekler üzerinde hazırlanabilmesi ve katalitik aktiviteyi olumsuz etkileyen kalsinasyon işlemine gerek olmaması bu metodun önemini artırmaktadır. Bunların yanında kullanılacak olan ikinci bir metal ile katalizör partikül boyutunun düşürülmesi ve karbon birikiminin kısmen azaltılabilmesi sağlanmaktadır.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. MALZEME

Nikel Asetat Tetrahidrat, $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Aldrich ≥ 98
Nikel Nitrat Hekzahidrat, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Aldrich $\geq 99,88$
Aluminyum Oksit Anhidrit (BET yüzey alanı 127 m ²)	Merck
Aluminyum Oksit Ultra-Saf	Inframat
Sodyum Hidroksit	Merck
Polividon 25, $(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$	Merck
Hidrazinyum Hidroksit, $\text{N}_2\text{H}_5\text{OH}$	Merck %80
Etilen Glikol, $\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$	Sigma-Aldrich $\geq 99,5$
1,2-Propandiol, $\text{CH}_3\text{OH-CH-OH-CH}_2$	Lach-Ner min.%99,5
Dietilen Glikol, $\text{HO-(CH}_2\text{)-O-(CH}_2\text{)-OH}$	Lachema
Trietilen Glikol, $\text{HO-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-(CH}_2\text{)-CH}_2\text{-OH}$	Sigma Aldrich %99
Teknik Aseton, $\text{C}_3\text{H}_5\text{OH}$	Tekkim
Metan (%99,50)	Linde
Oksijen (%99,99)	Linde
Azot (%99,99)	Linde
Argon (%99,99)	Linde
Helyum (%)	Linde

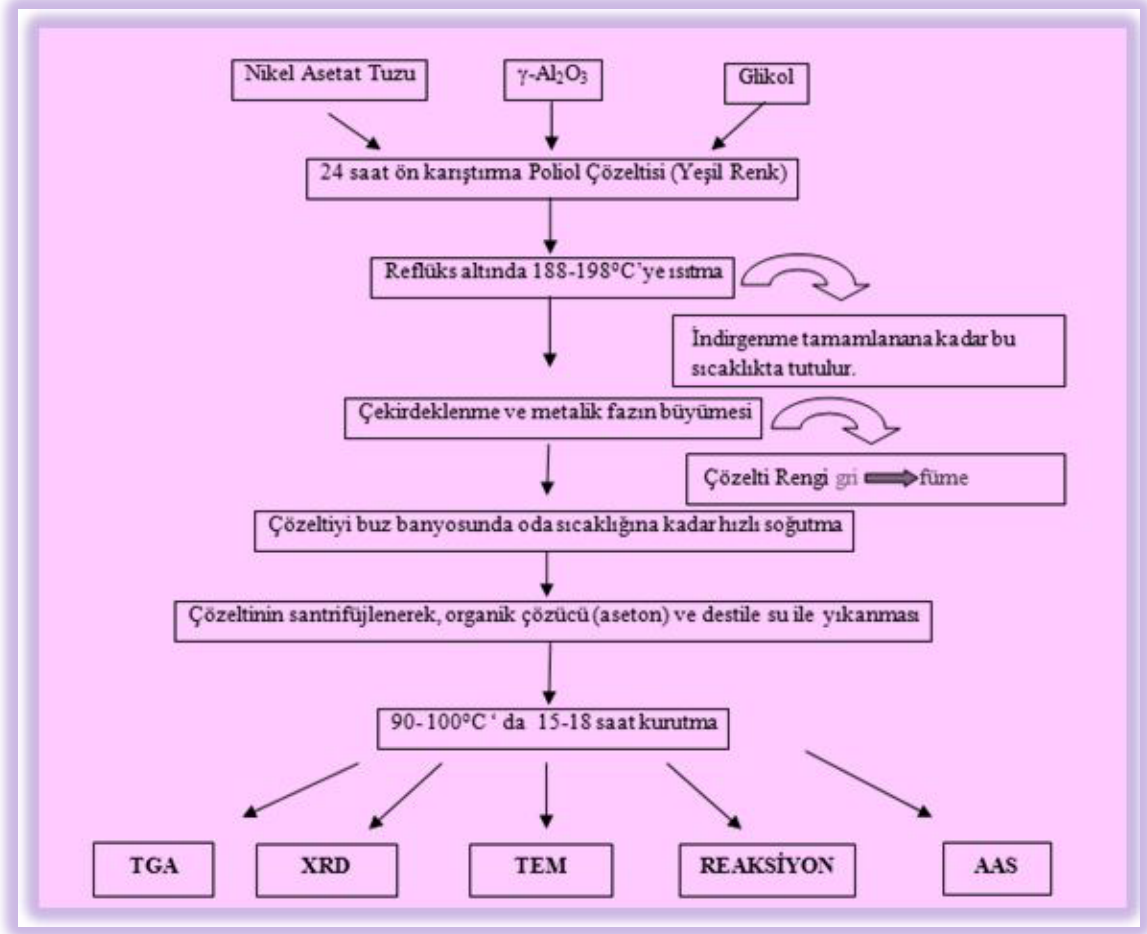
3.2. YÖNTEM

3.2.1. Poliol Yöntemi ile Katalizör Hazırlanması

Metalik Ni/Al₂O₃ katalizörleri farklı Ni yükleme miktarlarında ((%5), (%10), (%15) gibi) nikel asetat tetrahidrat ve γ -alümina desteğin belirtilen miktarlarda karıştırılması ile hazırlanmıştır. Tipik bir reaksiyonda önce metal tuzu derişimi 0,05M olacak şekilde nikel asetat tuzu ve destek 100 ml etilen glikolde çözüldürülmüş ve oda sıcaklığında 24 saat süren ön karıştırma işlemine bırakılmıştır. Ön karıştırma sürecinin sonunda mantolu ısıtıcı ile metal türünün sıfır değerliğe indirgenmesi için reflüks altında kademeli olarak 188-198°C'ye ısıtılmış ve indirgeme işlemi tamamlanana kadar magnetik karıştırma altında bu sıcaklıkta sabit tutulmuştur. Redüksiyonun ilerleyişi çözeltilerin renginin değişimiyle takip edilmiştir. Ön karıştırmanın başlangıcında ve sonunda çözeltilerin rengi yeşil iken, reaksiyonun başlatılmasıyla indirgemeye bağlı olarak renk griye, indirgemenin ilerlemesiyle de fümeye dönmüştür. Reaksiyon ön karıştırma süresi hariç yaklaşık 2,5 saat sürmüştür. Partiküllerin aglomere olmasını ve aşırı büyümesini engellemek için çözeltiler buz banyosunda hızlı bir şekilde oda sıcaklığına soğutulmuştur. Soğutulan çözeltilerdeki glikolün uzaklaştırılması amacıyla aseton fazlası ve destile su ile santrifüjlenmiştir. Elde edilen katalizörler 90°-100°C arasında 15-18 saat kurutulmuştur.

3.2.2. Polivinilpirolidon (PVP) Kullanılarak Poliol Yöntemi ile Katalizör Hazırlanması

Konvensiyonel poliol yönteminden tek farkı; ön karıştırmanın başlangıcında metal tuzu ve desteğin beraberinde glikol çözeltilisine içerisine, metal tuzunun ağırlığıyla orantılı miktarlarda PVP ilave edilmesidir. Metal tuzu ağırlığı / PVP ağırlığı oranları; (1/ 0,5), (1/1), (1/2), (1/5), (1/10) olacak şekilde çalışılmıştır. Ön karıştırmanın ardından başlayan reaksiyonda metal türünün sıfır değerliğe kadar indirgenmesi için reflüks altında kademeli olarak 188-198°C'ye ısıtılmış ve renk değişimiyle redüksiyon ilerleyişi takip edilmiştir. Reaksiyon süresi de dahil olmak üzere soğutma, süzme, yıkama ve kurutma şartları PVP kullanılmayan konvensiyonel poliol yöntemiyle aynı olmuştur.

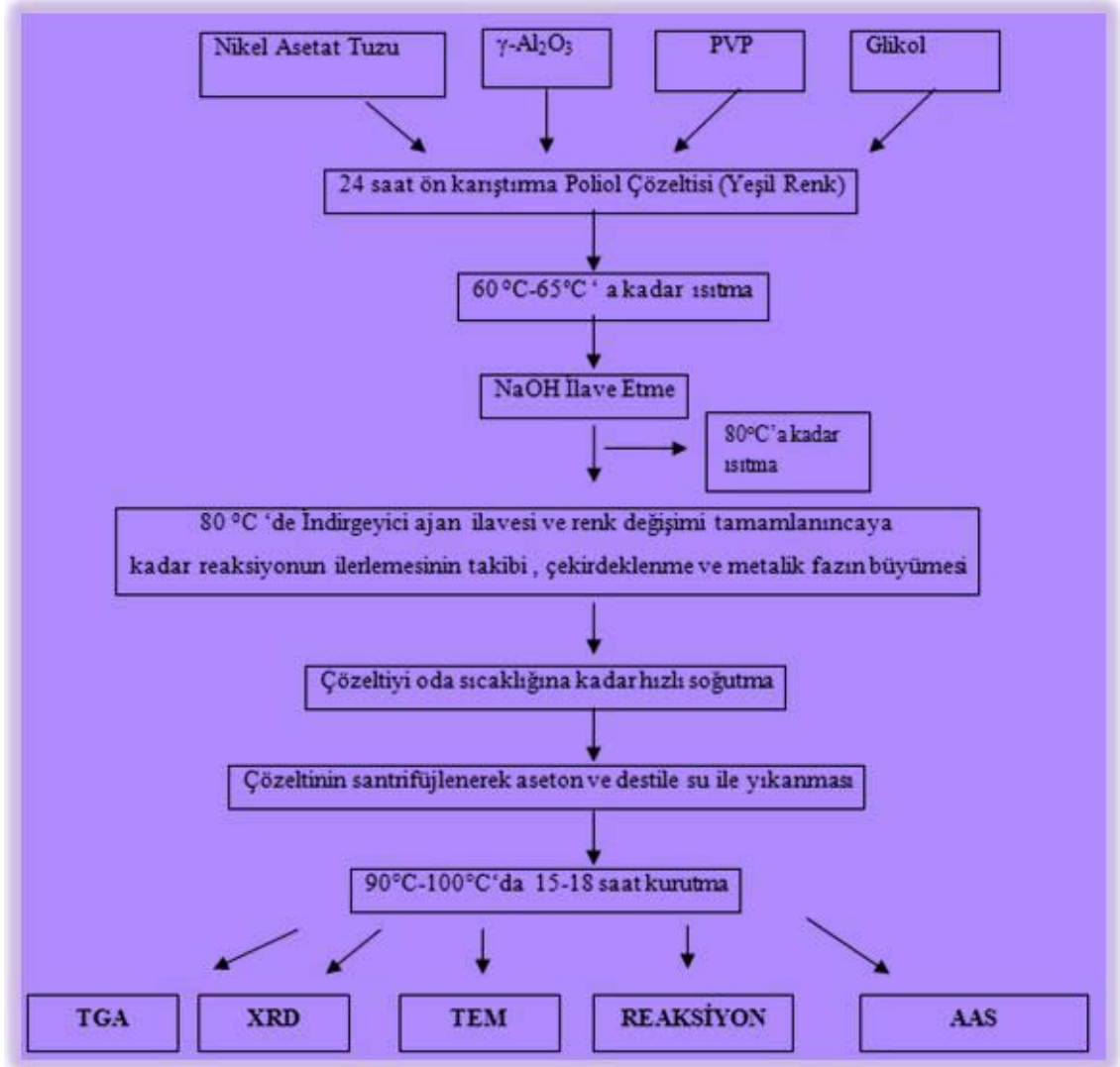


Şekil 3.1: Poliöl yöntemi proses akış şeması

3.2.3. Modifiye Poliöl Yöntemi ile Katalizör Hazırlanması

Katalizörler destek üzerine belirtilen yükleme miktarlarında (% 5, % 10, %15,) nikel yüklemesi için nikel asetat tetrahidrat ya da nikel nitrat ile γ -alümina desteğin karıştırılması ile hazırlanmıştır. Metal tuzu derişimi 0,05M olacak şekilde nikel asetat tuzu ve destek, 100 ml etilen glikolde çözüldürülmüş ve oda sıcaklığında 24 saat süren ön karıştırma işlemine bırakılmıştır. Ön karıştırma sürecinin sonunda mantolu ısıtıcı ile reflüks altında 60°C-65°C'a kadar ısıtılmış ve bu sıcaklıkta NaOH / Metal tuzu mol oranı belirtilen ideal miktarda olacak şekilde NaOH ilave edilmiştir. pH=10-12 arasında olacak şekilde ayarlanmış ve sıcaklık kontrollü olarak 80°C'ye yükseltilmiştir. Reaksiyon sıcaklığı 70°C-80°C arasıdayken ortama Hidrazin / Metal Tuzu molce uygun miktarda olacak şekilde indirgeme ajanı ilave edildikten sonra sıcaklık 80°C'ye

ulaştığında indirgeme başlamış ve indirgeme tamamlanana kadar bu sıcaklıkta sabit tutulmuştur. Reaksiyon ilerleyişi konvensiyonel yöntemde olduğu gibi renk değişimiyle (önce gri, ardından füme olacak şekilde) takip edilmiştir. Bir reaksiyon ön karıştırma süreci hariç yaklaşık 2,5 saat sürmüştür. Reaksiyon karışımı buz banyosunda hızlı bir şekilde oda sıcaklığına soğutulmuş, aseton fazlası ve destile su ile santrifüjlenmiştir. Elde edilen katalizörler 90°-100°C arasında 15-18 saat kurutulmuştur.



Şekil 3.2: Modifiye poliöl yöntemi proses akış şeması

3.3. KULLANILAN KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ

3.3.1. X- Işını Kırınımı ile Katalizör Yapı Tayini

X- ışınları kırınımı, katı numunelerdeki mevcut kristal fazlarının yapısını bozmadan belirlenmesinde kullanılan nicel bir yöntemdir. Tanımlama bilinmeyen numuneden elde edilen kırınım diyagramının daha önceden belirlenmiş kırınım diyagramı ile sistematik karşılaştırılması sonucu elde edilir.

Hazırlanan katalizörlerin kristalit boyutunun araştırılması için Şekil 3.3’de gösterilen İstanbul Üniversitesi İleri Analizler Laboratuvarı’nda bulunan Rigaku D/Max-2200 marka XRD cihazı kullanılmıştır. 1,54 Å dalga boyuna sahip Cu/K_{α1} ışını altında, 2θ 20-80° arasında çekim yapılmıştır.



Şekil 3.3: X-ışını toz kırınımı cihazı (XRD)

Ortalama kristalit boyutu hesabı için Scherrer denklemi (3.1) kullanılmıştır.

$$d = \frac{0,9x\lambda_{K\alpha Cu}}{B_{2\theta}xCos\theta_{max}} \quad (3.1)$$

Burada;

d : Kristalit boyutu (Å)

$\lambda_{K\alpha Cu}$: X-ışını dalga boyu (1,54056 Å)

θ_{max} : Ni (200) pikine ait maksimum açı değeri

$B_{2\theta}$: Ni (200) pikinin yarı yükseklikteki genişliği (FWHM değeri) (Radyan)

Ni % dispersiyonunun bulunması için (Bartolomew, 1980);

$$D(\%) = \frac{971}{d_{Ni}} \quad (3.2)$$

formülü kullanılmıştır. Burada;

D : % Ni dispersiyonu

d_{Ni} : XRD analizi ile tespit edilen Ni (200) partikül boyutu (Å)

3.3.2. Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi (AAS) Ölçümleri

Hazırlanan katalizörlerdeki nikel içeriğinin tespiti için gerçekleştirilmiştir. Analizler Şekil 3.4’de gösterilen İstanbul Üniversitesi İleri Analizler Laboratuvarı’nda bulunan “Varian Spectra 220 Fast Sequential” Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresi ile gerçekleştirilmiştir. Bunun için, 50 mg katalizör örneği 5 ml derişik asit çözeltisi (5 ml HCl) ile 50-60°C’da çözüldürülmüş, hızla soğutulmuş ve ultra saf su ile 50 ml’ye tamamlanarak analize hazır hale getirilmiştir. Sıvı numuneler ise nitrat asidiyle pH=2-3 arasında olacak şekilde ayarlanarak analiz edilmiştir. Nikel konsantrasyonu (mg/L) cinsinden elde edildiğinden gerçek değerlerin tespitinden sonra teorik değerlerle kıyaslanmıştır.



ŞEKİL 3.4. Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS)

3.3.3. Yüksek Çözünürlüklü Geçirimli Elektron Mikroskobu (HRTEM) Analizleri

Yüksek voltaj altında hızlandırılmış elektronlar bir numune üzerine gönderilirse, elektronlar ile numune atomları arasında çeşitli etkileşimler olur ve numuneden değişik enerjide elektronlar ve x-ışınları çıkar. Bu etkileşimlerden yararlanılarak numunenin incelenmesi elektron mikroskobunun prensibini oluşturur. Eğer hızlandırılmış elektronlar ince numune üzerine gönderilmiş ise, elektronların bir kısmı etkileşmeden diğer kısmı da Bragg şartları sonucu kırınıma uğrayarak numunenin alt yüzünden dışarı çıkar. Bu tür elektronları kullanarak numunenin iç yapısının incelenmesi geçirmeli elektron mikroskobunda yapılır. Transmission Electron Microscope veya kısaca (TEM) olarak bilinir. Elektron mikroskopları temel olarak ve fonksiyonel olarak, optik mikroskopların aynısıdır. Yani her iki mikroskopta çıplak gözle görülemeyen cisimleri büyötmek için kullanılır. İkisi arasındaki fark ise, optik mikroskopta ışık ışını, elektron mikroskobunda elektron kullanılmasıdır. 300 KV luk bu elektron mikroskobu ile alaşımların, metallerin, ince filmlerin, vb. nin iç yapısı hakkında 1cm nin 1/100.000.000 mertebesinde inceleme yapılabilir. Tez çalışmasında TÜBİTAK'ta bulunan Jeol 2100 LaB₆ HRTEM Marka elektron mikroskobu kullanılmıştır. Atomik düzeyde yüksek çözünürlükte görüntüler alabilen bu sistem aynı zamanda yarı kantitatif EDS ünitesine ve taban girişli bir CCD kameraya sahiptir.



Şekil 3.5: Yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu (HRTEM)

3.3.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM-EDS) Analizleri

Hazırlanan katalizör numuneleri içindeki partiküllerin şekillerini ve büyüklüklerini tanımlamak için kullanılan analiz yöntemlerinden biridir. Elektronlar angströmden daha küçük karakteristik dalga boylarına sahiptirler. 100-400 keV aralığında bir birincil ışın demeti örnek üzerine çarptığında, eğer elektronlar taşıyıcı elektronlar ise örneğin fotoğrafının iki boyutlu görünmesini sağlarlar. Bu elektronlar geri saçılan elektronlar ise örneğin arka tarafında dağılırlar.

Örnek içindeki elektronların karakteristik titreşimlerini belirlemek için, enerji kaybına izin verilebilen birincil elektronların analizi yapılmalıdır. SEM analizleri İstanbul Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde bulunan QUANTA FEG 450 marka SEM cihazı ile yapılmıştır. Örneklerde değişik bölgelerden farklı büyütmelerde görüntü alınmıştır. Tez çalışmasında SEM analizi ve beraberinde EDS yapılmasındaki asıl amaç numune içerisindeki elementlerin ayrıntılı haritalamasını yapmak, dispersiyonlarını incelemektir.

EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) analizi ile örnekler hakkında stokiyometrik bilgi edilir. Ayrıca örneğin içeriği ve varsa alt bileşenleri hakkında bilgi verir. Bu analiz tekniğinde örnek üzerine düşen elektron demeti örnek içerisindeki atomları iyonize eder ve yayılan ışığa her bir atom için farklıdır. Bu şekilde yayılan ışıklardan elementel bileşim hakkında bilgi edinilir.



Şekil 3.6: Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

3.3.5. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Termogravimetrik analizde, kontrollü bir hızla, uygun bir atmosferde ısıtılan maddenin kütlesindeki değişimler çok hassas elektronik bir terazi ile ölçülür. Numune platin kroze içine konarak TGA cihazının terazisinde tartıldıktan sonra (5mg'ı geçmeyecek şekilde), numunenin özelliğine göre uygun gaz (kuru hava ve oksijen) seçilerek, uygun bir sıcaklık programında ısıtılmıştır. Polimer (PVP) ihtiva eden numuneler için 900°C'ye kadar 5°C/dak hızı ve 40ml/dak gaz akışı programlanmıştır. Numune kütlesindeki

değişim miktarı, zaman ya da sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kaydedilmiştir. Ayrıca analizin başlangıcında boş kroze ile aynı şartlarda blank çalışması yapılmıştır. Çizilen termogramlarda istenen sıcaklık aralığındaki ağırlık kaybı % olarak hesaplanarak verilmiştir. Bu analiz için Şekil 3.7’de görüntüsü verilen SEIKO EXSTAR 6000 TG/DTA6300 marka cihaz kullanılmıştır.



Şekil 3.7: Termogravimetrik analiz cihazı (TGA-DTA)

3.3.6. Aktivite ve Selektivite Ölçümleri

Katalizörlerin aktivite ve seçicilik tayini HP 5890 marka gaz kromatografisinin (GC) mikroreaktöre bağlanması ile gerçekleştirilmiştir. Ön denemeler ve literatürde yapılan araştırmalar sonucu MS sistemi ile metanın kısmi oksidasyon reaksiyonunun kantitatif analizi neticesinde karbon ve hidrojen balansının tutturulmasının zor olduğu görülmüştür. Bu nedenle GC kullanımı tercih edilmiştir.

Aktivite ve seçicilik ölçümleri şu şekilde gerçekleştirilmiştir; 40 mg katalizör 120 mg kuvars parçacık ile seyreltilerek mikro reaktör sistemine yüklenmiştir. Katalizör

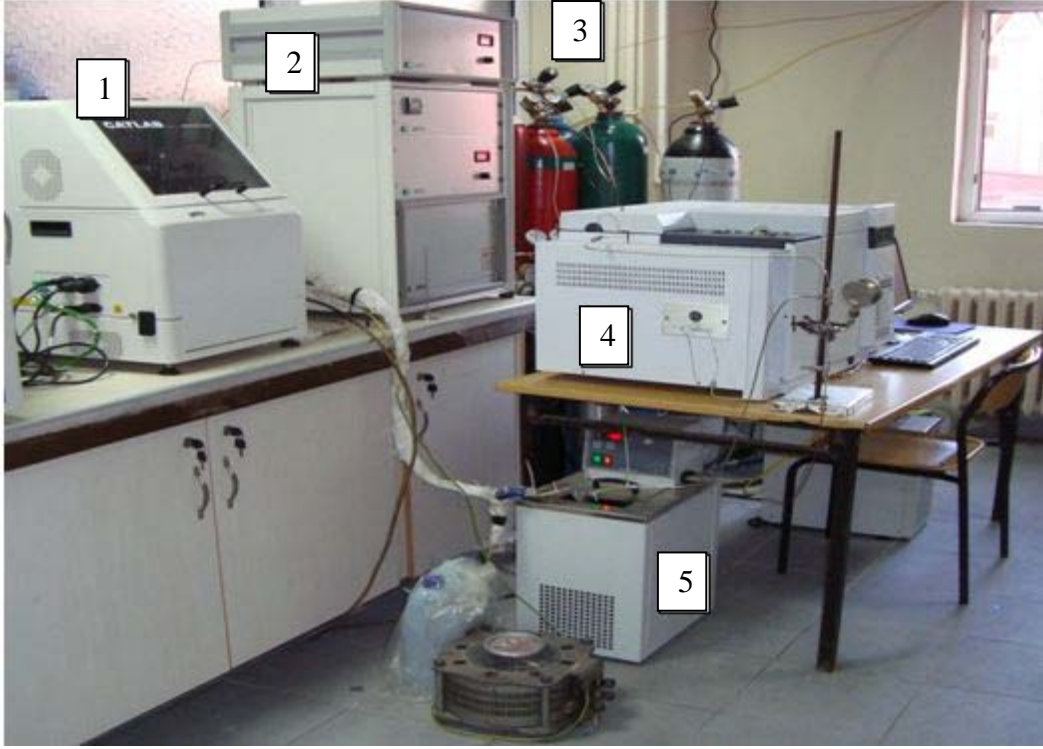
yapısında var olan PVP'nin uzaklaştırılması için; 450°C'ye ulaşıncaya kadar reaktöre 40 ml/dk hızla N₂ gönderilmiş ve bu sıcaklıkta 4 saat boyunca 40 ml/dk hızla N₂, 10 ml/dk hızla H₂ yollanarak ön işlem (organik kalıntıların ve safsızlıkların giderilmesi için yapılan bir iyileştirme işlemi) gerçekleştirilmiştir. İyileştirme işleminin ardından 500°C 30 dk N₂ atmosferinde bekletilmiştir. 30 ml/dk hızla CH₄, 15 ml/dk hızla O₂ ve 60 ml/dk hızla N₂ (CH₄/O₂/N₂=2/1/4) (GHSV=157500 l/kg.sa) mikro reaktöre gönderilerek; 1 atm basınç altında 500°C'den itibaren 800°C'ye kadar her 100°C'lik artışta iki defa ölçüm alınarak reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Çıkış gazlarının analizi GC ile sağlanmıştır.

3.3.6.1. Reaksiyon Sisteminin Yapılanışı

Sistem 3 ana bileşenden oluşmaktadır. Bu bileşenler, gaz besleme sistemi, reaksiyonun gerçekleştiği CATLAB mikroreaktör sistemi ile besleme akımının ve çıkış gazlarının analizini yapmayı sağlayan GC sistemidir.

Kısmi oksidasyon reaksiyonunda kullanılan gazlar metan ve oksijen olup, inert gaz olarak N₂ kullanılmıştır. Reaksiyon sistemine gönderilen gazlar; metan, oksijen ve azottur. Bu gazlar bilgisayar vasıtasıyla otomatik kontrol edilebilen, kalibre edilmiş kütle akış kontrol edicilerinden istenilen miktarlarda geçirilerek mikroreaktöre gönderilirler. Bu gazlar mikroreaktör sisteminde bulunan 3 yollu vana ile reaktör kısmına veya direkt GC'ye gönderilebilmektedir. Reaksiyon sistemi Şekil 3.8'da gösterilmiştir.

Mikroreaktör-MS çıkışının kapatılıp, havalandırma çıkışlarına 3 yollu vana ve 1/8 inch paslanmaz çelik boru bağlanarak çıkış gazlarının tamamının GC'ye yönlendirilmesi sağlanmıştır. Reaksiyon sonunda açığa çıkan suyun yoğunlaşmasını engellemek için borular ısıtıcı bant ile sarılarak belirli sıcaklıkta tutulmuştur. Bu borulardan geçen gaz karışımı -7°C'de tutulan etilen glikol banyosu içerisine daldırılmış cam kondenserden geçirilerek açığa çıkan suyun GC kolonlarına zarar vermesini engellemek için karışımdan ayrılması sağlanmıştır. Gaz karışımı gaz enjeksiyon sistemi bulunan GC ile analiz edilmiştir.



Şekil 3.8: Reaksiyon sistemi konfigürasyonu

- 1- Mikroyerleşim ünitesi (CATLAB)
 2-Kütleye akış kontrol edicileri ve Mikroyerleşim ünitesi kontrol ara yüzü
 3-Gazlar 4- GC sistemi 5-Yoğunlaştırıcı

3.3.6.2. Dönüşüm ve Seçimlilik Hesabı

Reaksiyon sonunda basınç sabit olduğu için hacmin artması sebebiyle ürün kompozisyonu mol sayısı başlangıca göre artmaktadır. Bu değişiklikten kaynaklanan ölçüm hatalarının azaltılması için azot dahili (internal) standart olarak seçilmiştir ve her bir komponent azota göre kalibre edilmiştir.

Kütleye akış kontrol edicileri standart sıcaklık ve basınca (STP) göre yani 0°C'ye ve 1 atm'ye göre kalibre edilmiş olup CATLAB yazılımı ile kontrol edilmektedir. Yapılan hesaplar her zaman STP'ye göre verilmiştir. Çünkü gazların mol sayısı sıcaklık ve basınca göre değiştiğinden belirli bir referans alınmak zorundadır.

Azot reaksiyona girmediğinden azot mol sayısı değişmemektedir. Bu özellik kullanılarak diğer komponentlerin mol sayıları aşağıdaki formül ile bulunmuştur;

$$n_{i(STP)} = \frac{A_i \times n_{N_2(STP)}}{A_{N_2} \times R_{if}} \quad (3.3)$$

A_i : i komponentine ait GC ile ölçülen pik alanı

A_{N_2} : N_2 'ye ait GC ile ölçülen pik alanı

R_{if} : i komponentinin N_2 'ye göre faktörü

$n_{N_2(STP)}$: N_2 'nin STP'deki mol sayısı (mol/dk)

Metan dönüşümü (%);

$$X_{CH_4} = \frac{n_{CO(STP)} + n_{CO_2(STP)}}{n_{CO(STP)} + n_{CO_2(STP)} + n_{CH_4(STP)}} \times 100 \quad (3.4)$$

H_2 seçimliliği (%);

$$S_{H_2} = \frac{n_{H_2(STP)}}{n_{H_2(STP)} + n_{H_2O(STP)}} \times 100 \quad (3.5)$$

CO seçimliliği (%);

$$S_{CO} = \frac{n_{CO(STP)}}{n_{CO(STP)} + n_{CO_2(STP)}} \times 100 \quad (3.6)$$

formülleri kullanılarak hesaplanmıştır. Bu formüllerde;

$n_{CO(STP)}$: Reaksiyon sonucu oluşan CO'nun STP'deki mol sayısı

$n_{CO_2(STP)}$: Reaksiyon sonucu oluşan CO_2 'nin STP'deki mol sayısı

$n_{CH_4(STP)}$: Reaksiyona girmeden çıkan CH_4 'ün STP'deki mol sayısı

$n_{H_2(STP)}$: Reaksiyon sonucu oluşan H_2 'nin STP'deki mol sayısı

$n_{H_2O(STP)}$: Reaksiyon sonucu oluşan H_2O 'nun STP'deki mol sayısı

Oluşan suyun mol sayısı oksijen balansından yola çıkılarak teorik olarak hesaplanmıştır.

Reaksiyonda oksijen mol balansı sağlanması gerektiğinden;

$$n_{\text{H}_2\text{O}(\text{STP})} = 2n_{\text{O}_2(\text{giren})(\text{STP})} - n_{\text{CO}(\text{STP})} - 2n_{\text{CO}_2(\text{STP})} - 2n_{\text{O}_2(\text{çikan})(\text{STP})} \quad (3.7)$$

formülü kullanılarak oluşması gereken su miktarı bulunmuştur. Yapılan analizlerde karbon ve hidrojen balansı $\pm\%10$ olarak sağlanmıştır.

4. BULGULAR

4.1. ATOMİK ABSORBSİYON SPEKTROSKOPİSİ (AAS) SONUÇLARI

Analiz sonuçları ve teorik değerler aşağıdaki tabloda verilmiştir. Teorik değerler ile katalizörlere yüklenmek istenen Ni oranı arasında fark olduğu görülmektedir.

4.1.1. Konsantrasyon Değişiminin Metal Yüklemesine Etkisinin İncelendiği Katalizörlere Ait AAS Sonuçları

Tablo 4.1’de sırasıyla metal tuzu konsantrasyonları 0,02 M ve 0,05 M olan, ağırlıkça %10 Ni içeren, 24 saat ön karıştırma ile etilen glikol kullanarak hazırlanan katalizörlere ait AAS sonuçları bulunmaktadır.

Tablo 4.1 : Konsantrasyon değişiminin etkisinin incelendiği katalizörlere ait AAS sonuçları

Katalizör	% Ni (Gerçek)	% Ni (Teorik)
%10Ni/Al ₂ O ₃ -002M	6,8	10
%10 Ni/Al ₂ O ₃ -005M	7,4	10

4.1.2. PVP İçeriğinin Değişiminin Metal Yüklemesine Etkisinin İncelendiği Katalizörlere Ait AAS Sonuçları

Tablo 4.2’de ağırlıkça farklı PVP/metal tuzu oranlarında (0, 0,5 , 1, 2, 5) olan, alumina destek üzerinde 24 saat ön karıştırma ile sentezlenmiş katalizörlere ait AAS analiz sonuçları verilmiştir. Bu katalizörlerin metal tuzu derişimi 0,05 M olup, etilen glikol kullanılarak hazırlanmışlardır.

Tablo 4.2 : Değişen miktarda PVP içeren katalizörlere ait AAS sonuçları

Katalizör	% Ni (Gerçek)	% Ni (Teorik)
%10Ni/Al ₂ O ₃	7,4	10
%10Ni/Al ₂ O ₃ -0,5PVP	7,2	10
%10Ni/Al ₂ O ₃ -1PVP	6,1	10
%10Ni/Al ₂ O ₃ -2PVP	7,9	10

%10Ni/Al ₂ O ₃ -5PVP	5,4	10
--	-----	----

4.1.3. NaOH İÇERİĞİNİN DEĞİŞİMİNİN METAL YÜKLEMESİNE ETKİSİNİN İNCELENDİĞİ KATALİZÖRLERE AIT AAS SONUÇLARI

Tablo 4.3’de aynı miktarda PVP (ağırlıkça PVP/Ni : 2) içeren fakat sırasıyla molce NaOH/metal tuzu oranları (2) ve (4) olan katalizörlere ait AAS analiz sonuçları verilmiştir. Bu katalizörler Ni konsantrasyonu 0,05 M olacak şekilde 24 saat ön karıştırma ile etilen glikol kullanılarak hazırlanmıştır.

Tablo 4.3 : NaOH miktarının değişiminin metal yüklemesine etkisinin incelendiği katalizörlere ait AAS sonuçları

Katalizör	% 10 Ni (Gerçek)	% 10 Ni (Teorik)
%10Ni/Al ₂ O ₃ - 2NaOH	6,0	10
%10Ni/Al ₂ O ₃ - 4NaOH	5,0	10

4.1.4. İNDİRGEME AJANI HİDRAZİNİN İÇERİĞİNİN DEĞİŞİMİNİN METAL YÜKLEMESİNE ETKİSİNİN İNCELENDİĞİ KATALİZÖRLERE AIT AAS SONUÇLARI

Tablo 4.4’de sırasıyla molce hidrazin/metal tuzu oranı 4,1 ve 8,2 olan, aynı oranlarda PVP (ağırlıkça PVP/Ni : 2) ve NaOH (molce NaOH/metal tuzu) içeren katalizörlere ait AAS analiz sonuçları verilmiştir. Bu katalizörler Ni konsantrasyonu 0,05 M olacak şekilde 24 saat ön karıştırma ile etilen glikol kullanılarak hazırlanmıştır.

Tablo 4.4 : Hidrazin miktarının değişiminin metal yüklenmesine etkisinin incelendiği katalizörlere ait AAS sonuçları

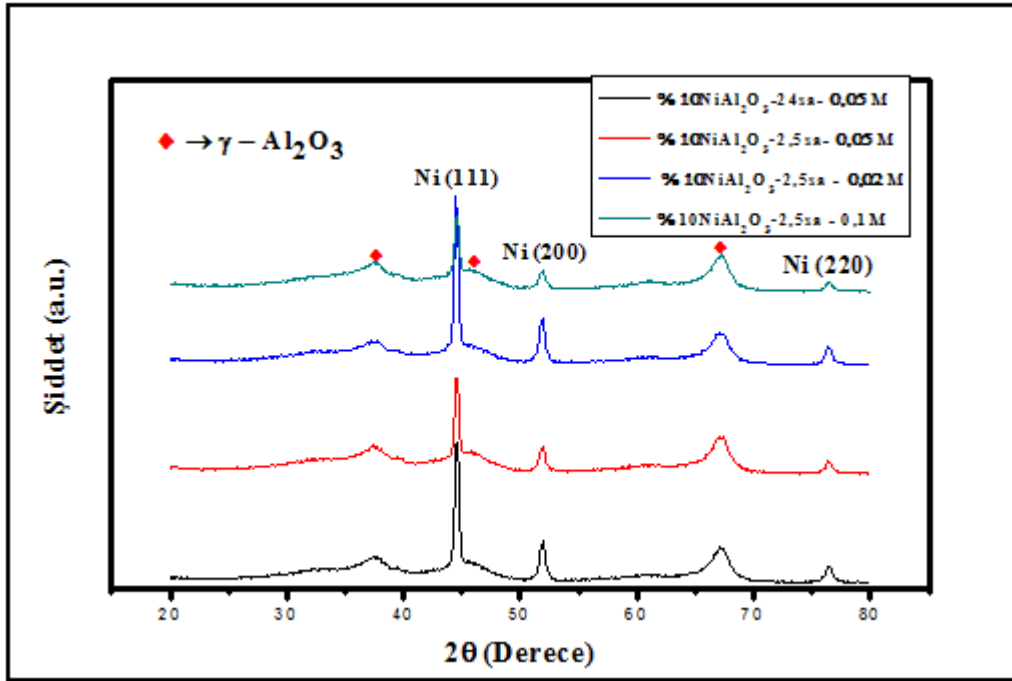
Katalizör	% Ni (Gerçek)	% Ni (Teorik)
%10Ni/Al ₂ O ₃ -4.1hid	6,8	10
%10Ni/Al ₂ O ₃ -8.2hid	7,4	10

4.2. X- IŞINI KIRINIMI (XRD) SONUÇLARI

Bu analiz yöntemiyle katalizörlerde bulunan fazların tespit edilmesi amaçlanmıştır. Hazırlanan katalizörlere ait X-ışını kırınım deseni sonuçları Peak Fit programı ile fazla piklerden arındırılarak, fazlara ait piklerin netleştirilmesi sağlanmıştır.

4.2.1. Konsantrasyon Değişiminin ve Ön Karıştırma Süresinin Etkisinin İncelendiği Katalizörlere Ait XRD Sonuçları

Şekil 4.1'de poliöl yöntemiyle sentezlenmiş, aynı konsantrasyonda olup farklı ön karıştırma sürelerinde hazırlanan katalizörler ile aynı ön karıştırma süresine sahip farklı konsantrasyonda sentezlenmiş katalizörlere ait X-ışını kırınım desenleri görülmektedir. Bu katalizörler 0,02 , 0,05 ve 0,1 M konsantrasyonlarında, 24 sa ve 2,5 sa ön karıştırma ile, etilen glikol kullanılarak hazırlanmıştır.



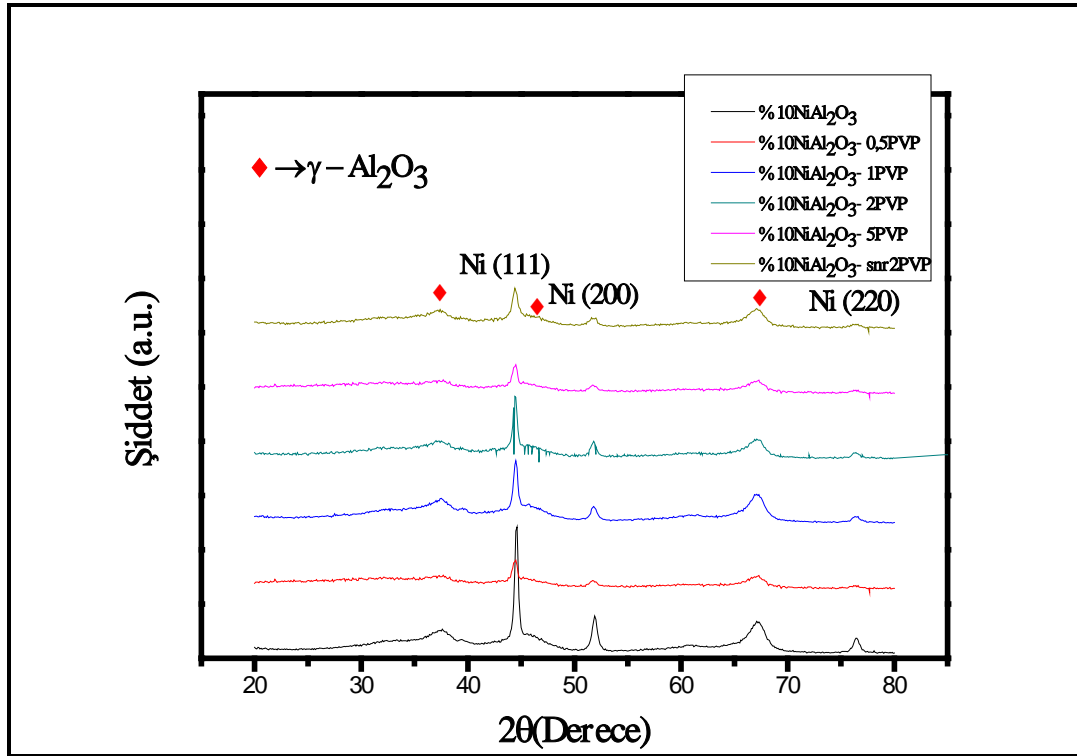
Şekil 4.1: Konsantrasyon değişiminin ve ön karıştırma süresinin etkisinin incelendiği katalizörlerin XRD grafiği

37,4, 46,1 ve 67,2°de γ -Al₂O₃ (PDF 04-0880: 37, 45,8, 67,3) fazı, 44,5°de Ni(111), 51,8°de Ni(200), 76,4°de Ni(220) (PDF 87-0712: 44,54, 51,90, 76,46) fazları bulunmaktadır. Bu katalizörlerle birlikte tez kapsamında hazırlanan tüm katalizörlerde

çok yüksek sıcaklıkta çalışılmadığından ve Ni'in çözelti ortamında doğrudan metalik olarak elde edilmesi sonucunda NiAl_2O_4 ve NiO oluşmamıştır. Konsantrasyon aynı, fakat ön karıştırma süresi değişerek arttığında kristalinitede azalma dolayısıyla pik genişliğinde artma meydana gelmiştir. Ancak; aynı ön karıştırma süresi ile farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış katalizörlerde kristalinite ve kristalit boyutu değişiminde lineer bir değişim gözlenmemektedir.

4.2.2. PVP İçeriğinin Değişiminin ve PVP'nin Katılma Zamanının Etkisinin İncelendiği Katalizörlere Ait XRD Sonuçları

Şekil 4.2'de poliol yöntemiyle sentezlenmiş ağırlıkça farklı PVP/Nikel tuzu oranlarına sahip katalizörler ile aynı şartlarda hazırlanmış PVP içermeyen katalizöre ve PVP ilavesi ön karıştırma işleminden sonra yapılan katalizöre ait X-ışını kırınım desenleri görülmektedir. Bu katalizörler 0,05 M konsantrasyonda, ağırlıkça % 10 Ni olacak şekilde, 24 saat ön karıştırma ile etilen glikol kullanarak hazırlanmıştır.

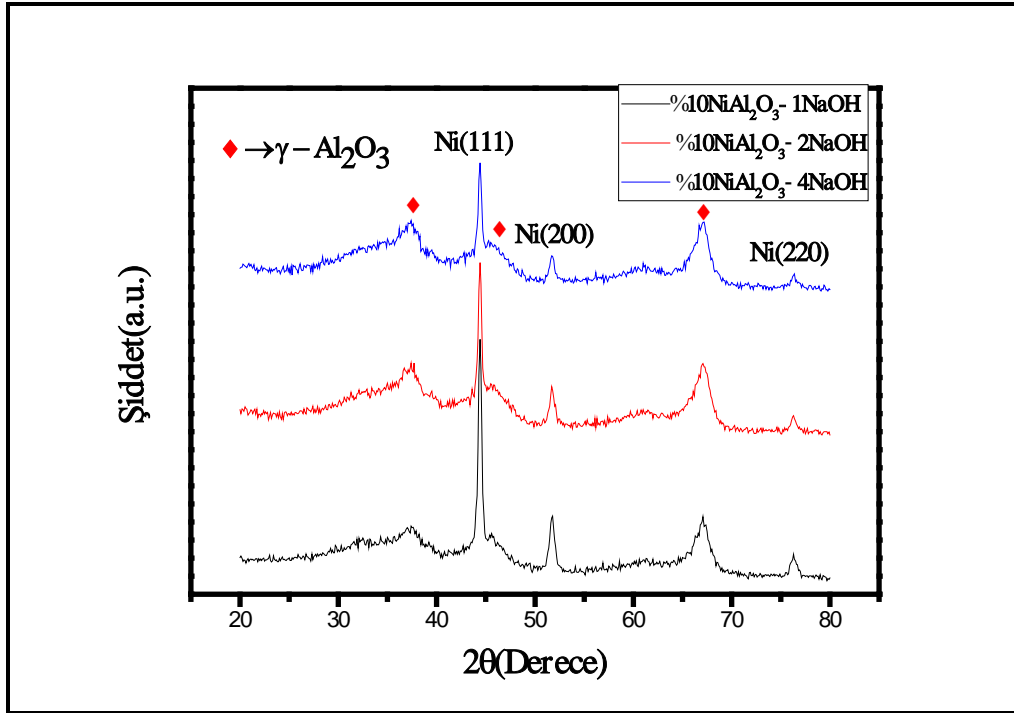


Şekil 4.2: PVP içeriğinin değişiminin ve PVP'nin katılma zamanının etkisinin incelendiği katalizörlerin XRD grafiği

37,4, 45,7 ve 67°'de γ - Al_2O_3 fazı (PDF 04-0880: 37, 45,8, 67,3) fazı, 44,3°'de Ni(111), 51,6°'de Ni(200), 76,4°'de Ni(220) (PDF 87-0712: 44,54, 51,90, 76,46) fazları bulunmaktadır. PVP içermeyen örneğin diğer örneklerle karşılaştırıldığında kristalinitesinin daha yüksek olduğu görülmektedir. PVP miktarının optimum bir değere kadar artmasıyla pik genişlikleri artmış, kristalinite düşmüştür. Bu yüzden kristalit boyutu ilerleyen bölümlerdeki hesaplamalarda da görüleceği gibi PVP içeriği arttıkça azalmıştır. PVP'nin ön karıştırma sonrası katıldığı katalizöre ait piklerin genişliğinin aynı oranda PVP içeren örnekten daha geniş olduğu dolayısıyla da kristalinitenin ve kristalit boyutunun azaldığı söylenebilir.

4.2.3. NaOH İçeriğinin Değişiminin Etkisinin İncelendiği Katalizörlere Ait XRD Sonuçları

Şekil 4.3'de poliol yöntemiyle sentezlenmiş ağırlıkça aynı PVP/metal tuzu oranına: (2) sahip, molce değişen NaOH/metal tuzu oranlarına (1, 2, 4) sahip katalizörlere ait X-ışını kırınım desenleri görülmektedir. Bu katalizörler 0,05 M konsantrasyonda, ağırlıkça % 10 Ni olacak şekilde, 24 saat ön karıştırma ile etilen glikol kullanılarak hazırlanmıştır.



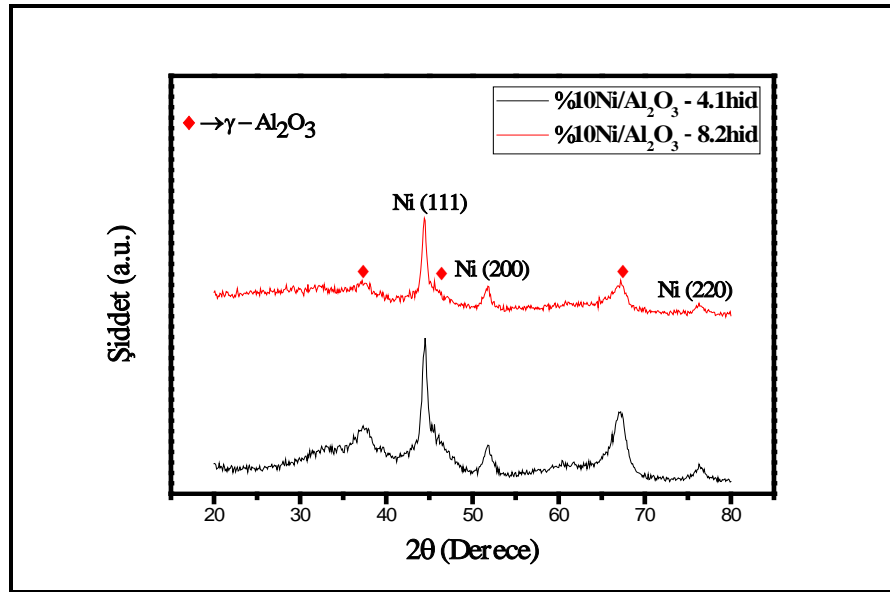
Şekil 4.3: NaOH miktarının değişiminin etkisinin incelendiği katalizörlere ait XRD sonuçları

37,4, 44,4 ve 67°'de γ -Al₂O₃ (PDF 04-0880: 37, 45,8, 67,3) fazı, 44,4°'de Ni(111), 51,6°'de Ni(200), 76,2°'de Ni(220) (PDF 87-0712: 44,54, 51,90, 76,46) fazları bulunmaktadır. İndirgenme reaksiyon ortamında gerçekleştiğinden, destek üzerine doğrudan metalik Ni yüklenmesi sağlanmıştır. Bu yüzden NiO ve NiAl₂O₄ fazlarının oluşumu gözlenmemiştir. XRD sonuçları incelendiğinde (2:1) ve (4:1) NaOH/metal tuzu oranına sahip katalizörlere ait piklerin yaklaşık olarak aynı genişlikte olduğu fakat NaOH oranı 1'e düştüğünde kristalinitenin biraz arttığı piklerin az da olsa diğerlerine göre keskinleştiği görülmektedir. Bu durum azalan NaOH oranına bağlı olarak kristalit boyutunun artacağını göstermektedir.

4.2.4. İndirgeme Ajanı Hidrazinin İçeriğinin Değişiminin Etkisinin İncelendiği Katalizörlere Ait XRD Sonuçları

Şekil 4.4'de modifiye poliol yöntemiyle sentezlenmiş ağırlıkça aynı PVP/metal tuzu oranına (2:1) sahip, molce aynı NaOH/metal tuzu oranında (2:1) olacak şekilde hazırlanmış katalizörlere ait X-ışını kırınım desenleri görülmektedir. Bu katalizörler 0,05 M konsantrasyonda, ağırlıkça % 10 Ni olacak şekilde, 24 saat ön karıştırma ile etilen glikol kullanılarak hazırlanmıştır.

Bu katalizörlerde molce hidrazin/metal tuzu oranı (4,1) ve (8,2) olarak seçilmiştir.

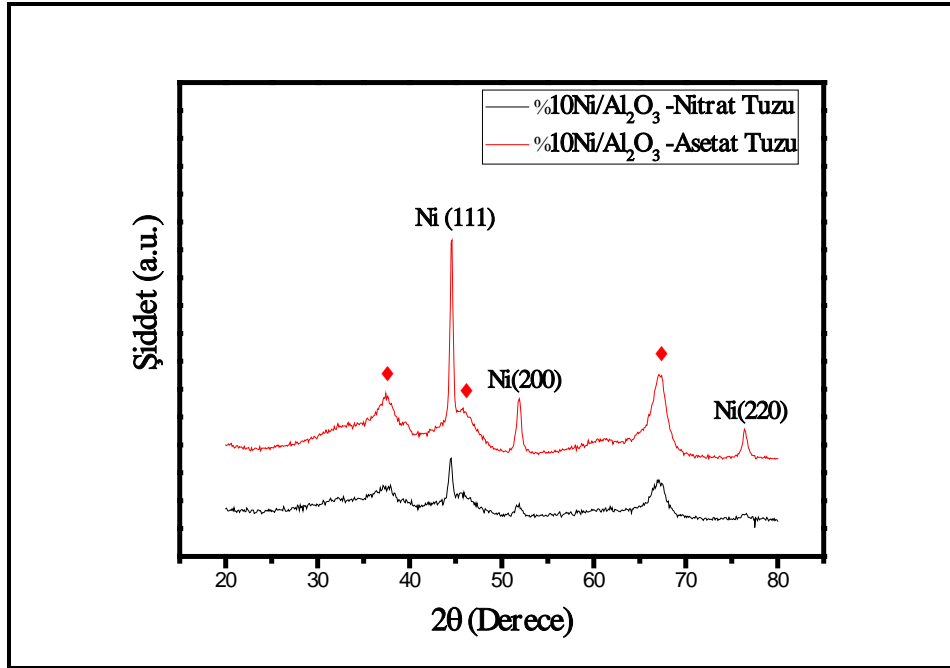


Şekil 4.4: İndirgeme ajanı hidrazinin içeriğinin değişiminin etkisinin incelendiği katalizörlere ait XRD grafiği

37,4, 46, ve 67,2° de γ - Al_2O_3 fazı (PDF 04-0880: 37, 45,8, 67,3) fazı, 44,4° de Ni(111), 51,8° de Ni(200), 76,3° de Ni(220) (PDF 87-0712: 44,54, 51,90, 76,46) fazları bulunmaktadır. İndirgenme reaksiyon ortamında gerçekleştiğinden, destek üzerine doğrudan metalik Ni yüklenmesi sağlanmıştır. Bu yüzden NiO ve NiAl_2O_4 fazlarının oluşumu gözlenmemiştir. Hidrazin miktarının artışıyla kristalinitenin azaldığı, pik genişliklerinin de arttığı gözlemlenmektedir. Dolayısıyla yüksek hidrazin oranında kristalit boyutu da azalacaktır.

4.2.5. Farklı Türde Metal Tuzu Kullanımının Etkisinin İncelendiği Katalizörlere Ait XRD Sonuçları

Şekil 4.5’de aynı özelliklere (glükol türü, konsantrasyon, ön karıştırma süresi, destek türü) sahip, asetat ve nitrat tuzları kullanılarak hazırlanan katalizörlere ait X-ışını kırınım desenleri görülmektedir. Nitrat tuzu ile hazırlanan katalizörlerin sentezinde modifiye poliöl yöntemi, asetat tuzu ile hazırlanan katalizörlerde poliöl yöntemi kullanılmıştır. Her iki katalizör de metal tuzu konsantrasyonu 0,02 M olacak şekilde, 2,5 sa önkariştirme ile etilen glükol kullanılarak hazırlanmıştır.

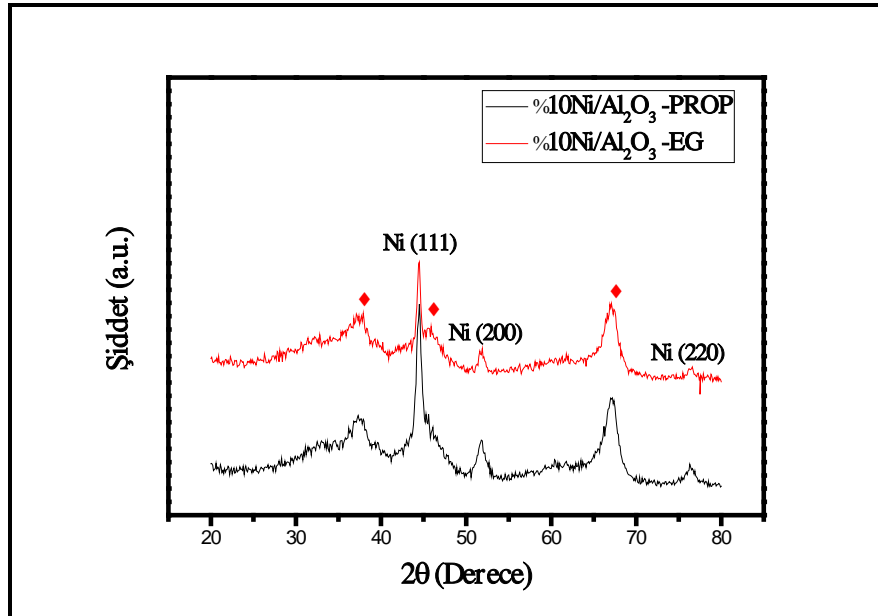


Şekil 4.5: Metal tuzu türünün etkisinin incelendiği katalizörlere ait XRD grafiği

37,4, 44,5 ve 67,2°'de γ -Al₂O₃ (PDF 04-0880: 37, 45,8, 67,3) fazı, 44,5°'de Ni(111), 51,8°'de Ni(200), 76,4°'de Ni(220) (PDF 87-0712: 44,54, 51,90, 76,46) fazları bulunmaktadır. İndirgenme reaksiyon ortamında gerçekleştiğinden, destek üzerine doğrudan metalik Ni yüklenmesi sağlanmıştır. Bu yüzden NiO ve NiAl₂O₄ fazlarının oluşumu gözlenmemiştir. XRD sonuçları incelendiğinde asetat tuzuyla hazırlanan katalizörde kristalinite artış olmakta, pik genişliği azalmaktadır. Dolayısıyla nitrat tuzuyla hazırlanan örneğe kıyasla kristalit boyutu daha büyük olacaktır.

4.2.6. Glikol Türünün Etkisinin İncelendiği Katalizörlere Ait XRD Sonuçları

Şekil 4.6'da 2 farklı glikol türüyle (1,2-propandiol ve etilen glikol) ve nitrat tuzu ile hazırlanmış sentez yöntemi dışındaki özellikleri aynı olan katalizörlere ait X-ışını kırınım desenleri görülmektedir. Her iki katalizörün sentezinde de modifiye poliol yöntemi ayrıca kısa ön karıştırma süresi tercih edilmiştir. Her iki katalizör de metal tuzu konsantrasyonu 0,02 M olacak şekilde, 2,5 sa önkariştirme ile etilen glikol kullanılarak hazırlanmıştır.



Şekil 4.6: Glikol türünün etkisinin incelendiği katalizörlere ait XRD grafiği

37,5, 45,8 ve 67,1°'de γ -Al₂O₃ (PDF 04-0880: 37, 45,8, 67,3) fazı, 44,4°'de Ni(111), 51,7°'de Ni(200), 76,4°'de Ni(220) (PDF 87-0712: 44,54, 51,90, 76,46) fazları bulunmaktadır. İndirgenme reaksiyon ortamında gerçekleştiğinden, destek üzerine doğrudan metalik Ni yüklenmesi sağlanmıştır. Bu yüzden NiO ve NiAl₂O₄ fazlarının oluşumu gözlenmemiştir. 1,2-Propandiol ile hazırlanan katalizörün kristalinitesinin etilen glikol kullanılarak hazırlanan katalizörden daha yüksek olduğu görülmektedir. Ayrıca pik genişliği de azaldığından kristalit boyutunun daha büyük olacağı öngörülmektedir.

4.2.7. Katalizörlerde XRD ile Tespit Edilen Nikel Kristalit Büyüklüğü ve Dispersiyon Sonuçları

Tablo 4.5'de, Tablo 4.6'da, Tablo 4.7'de, Tablo 4.8'de, Tablo 4.9'da, Tablo 4.10'da, Ni kristalit boyutları ve dispersiyonları verilmiştir. Denklem (3.1) kullanılarak Ni kristalit boyutu, Denklem (3.2) ile de Ni dispersiyonu sonuçları tayin edilmiştir.

Tablo 4.5 : Konsantrasyon değişiminin ve ön karıştırma süresinin etkisinin incelendiği katalizörlerde Ni kristalit boyutu ve dispersiyon sonuçları

Katalizör	Glikol Türü	Metal Tuzu Türü	Ni Kristalit Boyutu (nm)	Ni Dispersiyonu (%)
%10Ni/Al ₂ O ₃ - 005M-24sa	Etilen Glikol	Nikel Asetat	13,1	7,40
%10Ni/Al ₂ O ₃ - 005M-2,5sa	Etilen Glikol	Nikel Asetat	13,50	7,20
%10Ni/Al ₂ O ₃ - 002M-2,5sa	Etilen Glikol	Nikel Asetat	15,20	6,40
%10Ni/Al ₂ O ₃ - 01M-2,5sa	Etilen Glikol	Nikel Asetat	12,05	8,05

Tablo 4.6 : NaOH içeriğinin değişiminin etkisinin incelendiği katalizörlerde (24 sa ön karıştırma ile 0,05 M metal tuzu konsantrasyonunda, ağırlıkça PVP/Ni oranı 2 olacak şekilde sentezlenmiş) Ni kristalit boyutu ve dispersiyon sonuçları

Katalizör	Glikol Türü	Metal Tuzu Türü	Ni Kristalit Boyutu (nm)	Ni Dispersiyonu (%)
% 10Ni/Al ₂ O ₃ - 1NaOH	Etilen Glikol	Nikel Asetat	15,20	6,40
% 10Ni/Al ₂ O ₃ - 2NaOH	Etilen Glikol	Nikel Asetat	13,50	7,20
% 10Ni/Al ₂ O ₃ - 4NaOH	Etilen Glikol	Nikel Asetat	13,50	7,20

Tablo 4.7 : PVP içeriğinin ve PVP katılma zamanının etkisinin incelendiği katalizörlerde (0,05 M Ni tuzu konsantrasyonunda, 24 sa ön karıştırma ile sentezlenmiş) Ni kristalit boyutu ve dispersiyon sonuçları

Katalizör	Glikol Türü	Metal Tuzu Türü	Ni Kristalit Boyutu (nm)	Ni Dispersiyonu (%)
% 10Ni/Al ₂ O ₃	Etilen Glikol	Nikel Asetat	13,10	7,40
% 10Ni/Al ₂ O ₃ - 0,5PVP	Etilen Glikol	Nikel Asetat	11,00	8,80
% 10Ni/Al ₂ O ₃ - 1PVP	Etilen Glikol	Nikel Asetat	10,34	9,40
% 10Ni/Al ₂ O ₃ - 2PVP	Etilen Glikol	Nikel Asetat	9,04	10,74
% 10Ni/Al ₂ O ₃ - 5PVP	Etilen Glikol	Nikel Asetat	8,01	11,04
% 10Ni/Al ₂ O ₃ - snr2PVP	Etilen Glikol	Nikel Asetat	7,50	12,20

Tablo 4.8 : İndirgeyici ajan hidrazinin değişiminin etkisinin incelendiği katalizörlerde (0,05 M Ni tuzu konsantrasyonunda, ağırlıkça PVP/Ni :2 ve molce NaOH/Ni:2 olan, 24 sa ön karıştırma ile sentezlenmiş,) Ni kristalit boyutu ve dispersiyon sonuçları

Katalizör	Glikol Türü	Metal Tuzu Türü	Ni Kristalit Boyutu (nm)	Ni Dispersiyonu (%)
% 10Ni/Al ₂ O ₃	Etilen Glikol	Nikel Asetat	13,50	7,20

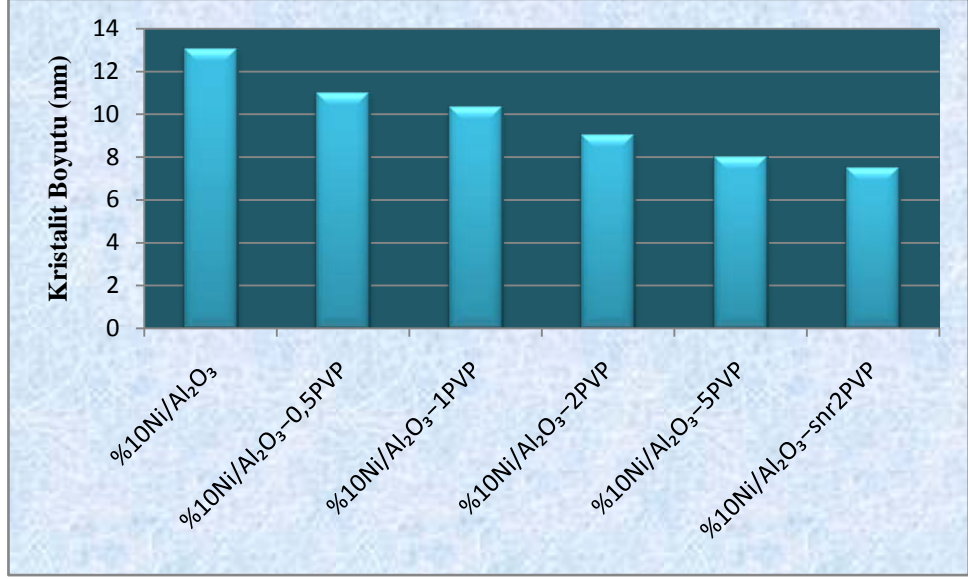
% 10Ni/Al ₂ O ₃ - 4.1hid	Etilen Glikol	Nikel Asetat	8,00	12,13
% 10Ni/Al ₂ O ₃ - 8.2hid	Etilen Glikol	Nikel Asetat	7,20	13,50

Tablo 4.9 : Farklı türde metal tuzu kullanımının etkisinin incelendiği katalizörlerde (0,02M metal tuzu derişiminde, 2,5sa ön karıştırma ile hazırlanmış) Ni kristalit boyutu ve dispersiyon sonuçları

Katalizör	Glikol Türü	Metal Tuzu Türü	Ni Kristalit Boyutu (nm)	Ni Dispersiyonu (%)
% 10Ni/Al ₂ O ₃ (Modifiye polioli yöntemi)	Etilen Glikol	Nikel Nitrat	7,60	12,80
% 10Ni/Al ₂ O ₃ (Polioli yön.)	Etilen Glikol	Nikel Asetat	15,20	7,50

Tablo 4.10 : Glikol türünün etkisinin incelendiği katalizörlerde (0,02 M metal tuzu derişiminde, 2,5sa ön karıştırma ile hazırlanmış) Ni kristalit boyutu ve dispersiyon sonuçları

Katalizör	Glikol Türü	Metal Tuzu Türü	Ni Kristalit Boyutu (nm)	Ni Dispersiyonu (%)
% 10Ni/Al ₂ O ₃ (Modifiye polioli yöntemi)	1,2-Propandiol	Nikel Nitrat	9,03	10,75
% 10Ni/Al ₂ O ₃ (Modifiye polioli yöntemi)	Etilen Glikol	Nikel Nitrat	7,6	12,80



Şekil 4.7: Kristalit boyutunun PVP miktarına ve PVP'nin katılma zamanına göre değişimi (Yüksek Yüzey Alanlı Destek Kullanıldığında)

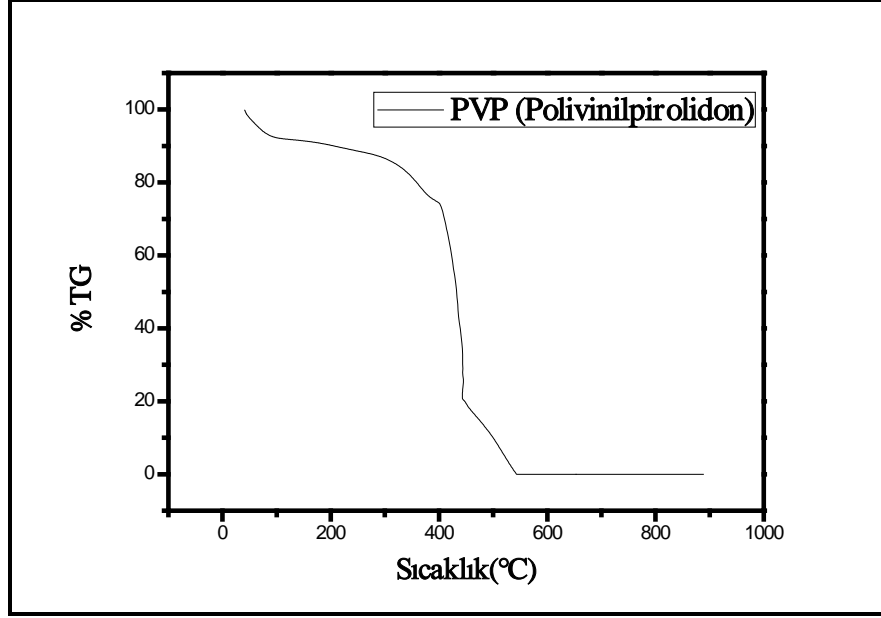
4.3. TERMOGRAVİMETRİK (TG) ANALİZ SONUÇLARI

Termogravimetrik analiz; PVP, PVP'siz örnek, PVP miktarının değişiminin ve NaOH miktarının değişiminin incelendiği numunelere yapılmıştır. Bu analizle elde edilen Sıcaklık (°C)—% TG (ağırlık kaybı) grafiklerinde PVP içeren katalizörlerin genel ağırlık kayıplarının %11'i geçmediği, NaOH ve PVP içeren örneklerdeki ağırlık kayıplarının %10, %14 ve %16 olarak değiştiği görülmektedir. Yıkama ve santrifüjlemeyle organik kalıntıların etkin uzaklaştırılması mümkün olmuştur. Diğer bazı numunler de aynı oranda PVP ile EG içerdiğinden ve dolayısıyla TG analiz sonuçları da bu yapılanlardan farklı olmayacağından TG analizi yapılmamıştır.

4.3.1. PVP Miktarının Değişiminin Etkisinin İncelendiği Katalizörlere Ait Sıcaklık (°C)- %TG Grafikleri

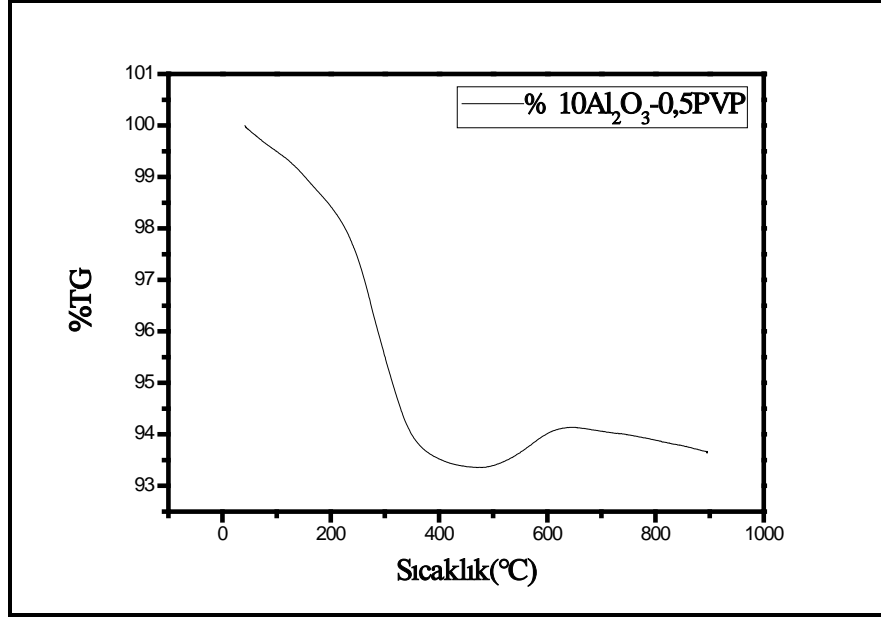
Etilen glikol ve nikel asetat (0,05 M) kullanılarak, 24 saat ön karıştırma ile farklı oranlarda PVP kullanılarak sentezlenen katalizörlerin TG analizinde yapıdaki organik kalıntıların (%) olarak ne kadarının hangi sıcaklıkta bozunduğu gösterilmiştir. Organik kalıntıların (Etilen glikol, PVP) uzaklaştırıldığı sıcaklıktan sonra ağırlık artışı olmaktadır. Analizi yapılan katalizörlerin tamamında görülen % 1'i geçmeyen ağırlık artışının NiO oluşumundan kaynaklandığı düşünülmektedir. Katalizörlerin dışında

sadece PVP'nin de hangi sıcaklıkta ne kadarının bozunduğuna dair analiz de yapılmıştır. şekil 4.8'de yalnızca PVP'ye ait olan Sıcaklık (°C) - % TG Grafiği mevcut olup, yaklaşık 542°C'den sonra %TG'de değişim görülmemektedir.



şekil 4.8: PVP Sıcaklık (°C)- % TG Grafiği

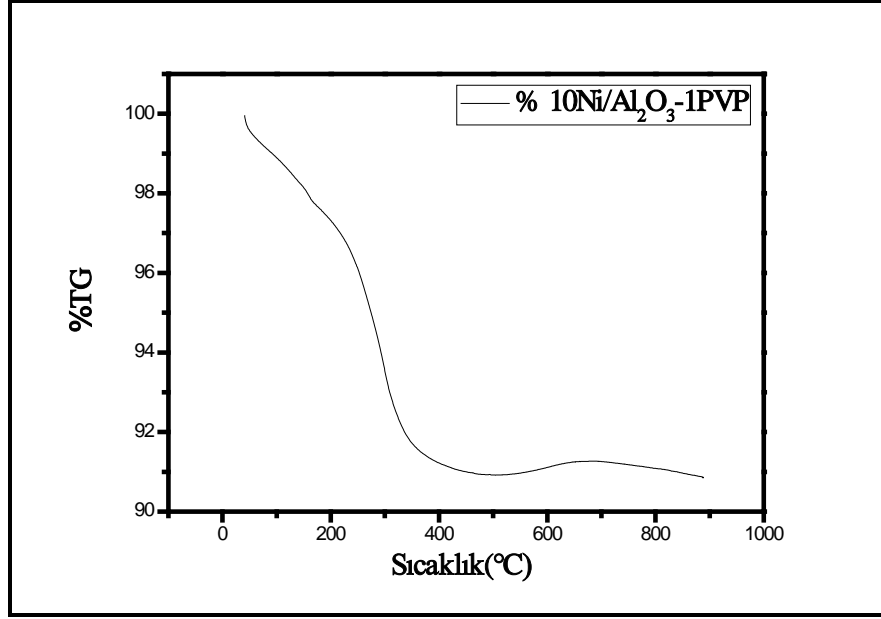
Yapısında (PVP/Metal tuzu) oranı (0,5:1) olacak şekilde PVP içeren katalizöre ait Sıcaklık (°C) - %TG grafiği şekil 4.9'da verilmiştir. Grafik incelendiğinde toplam ağırlık kaybı %7 olarak tespit edilirken, organik kalıntıların 596°C'de tamamen uzaklaştırıldığı görülmüştür.



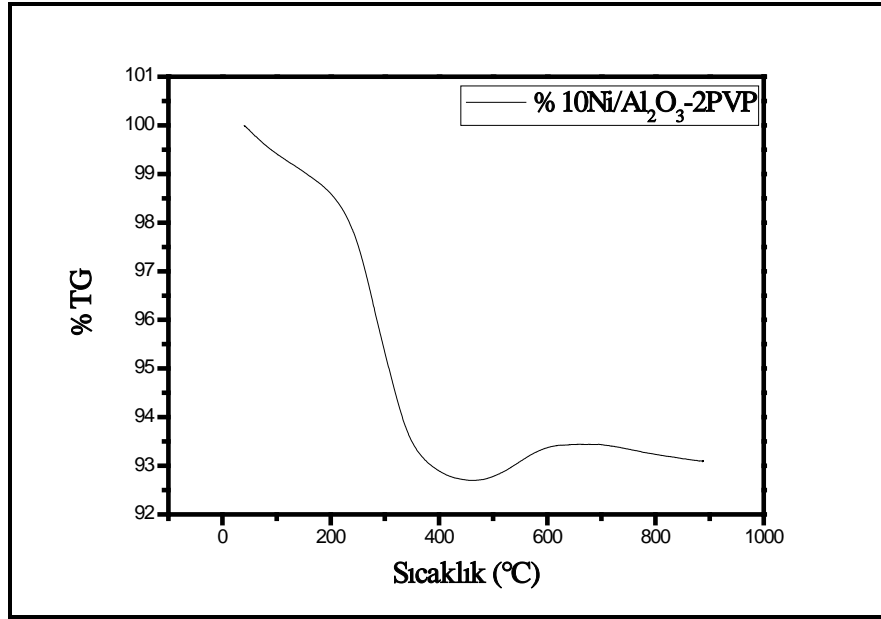
Şekil 4.9: % 10NiAl₂O₃-0,5PVP katalizörüne ait Sıcaklık (°C) - % TG grafiği

Şekil 4.10'da ise yapısında ağırlıkça (1:1) oranında PVP olan katalizörün Sıcaklık (°C) - % TG grafiği bulunmaktadır. Toplam ağırlık kaybı % 10 olan bu katalizörde 563°'de organik kalıntılar tamamen uzaklaştırılmış ve bu sıcaklıktan itibaren katalizörde oksit yapısının oluşumuna bağlı olarak ağırlık artışı meydana gelmiştir.

PVP miktarı artırılarak belirtilen oran 2'ye çıkarıldığında ise ağırlık kaybı yaklaşık % 8 olarak bulunmuştur. Organik kalıntılar bundan önceki katalizörlere kıyasla daha düşük sıcaklıkta (537°C'de) tamamen uzaklaştırılmıştır. Şekil 4.11'deki Sıcaklık (°C) - % TG grafiği incelendiğinde çok küçük miktarda da olsa ağırlık artışının (1:1) oranında PVP içeren katalizörden daha fazla olduğu görülmektedir.

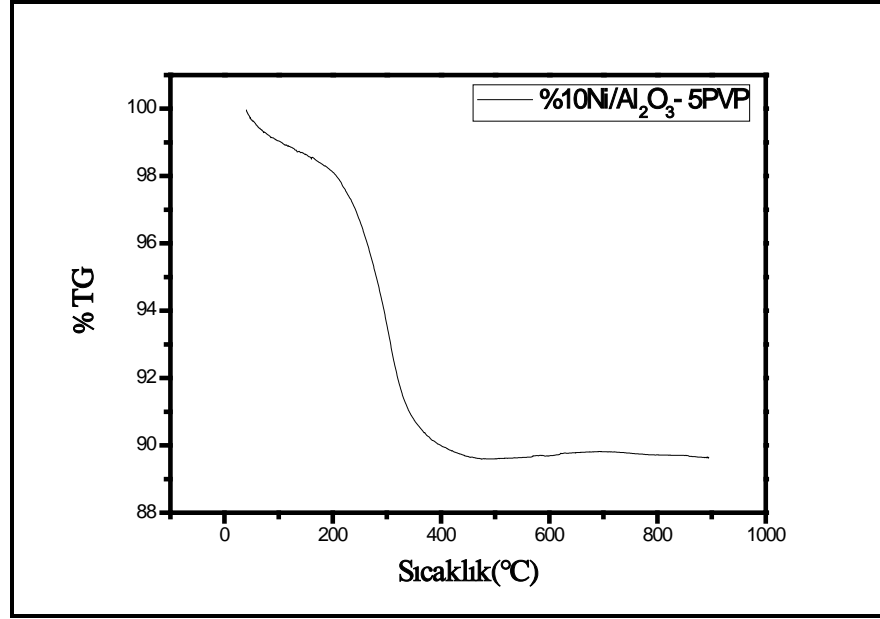


Şekil 4.10: % 10NiAl₂O₃-1PVP katalizörüne ait Sıcaklık (°C) - % TG grafiği



Şekil 4.11: % 10NiAl₂O₃-2PVP katalizörüne ait Sıcaklık (°C) - % TG grafiği

Ağırlıkça PVP/metal tuzu oranı (5:1) olan katalizöre ait Sıcaklık (°C) - % TG grafiği Şekil 4.12'de verilmiştir. Toplam ağırlık kaybı %11 olarak tespit edilirken organik kalıntıların tamamen uzaklaştırılmasının diğerlerine göre en düşük sıcaklıkta (501°C) gerçekleşmiştir. Ağırlık artışı ihmal edilecek kadar düşük miktarda olmuştur.

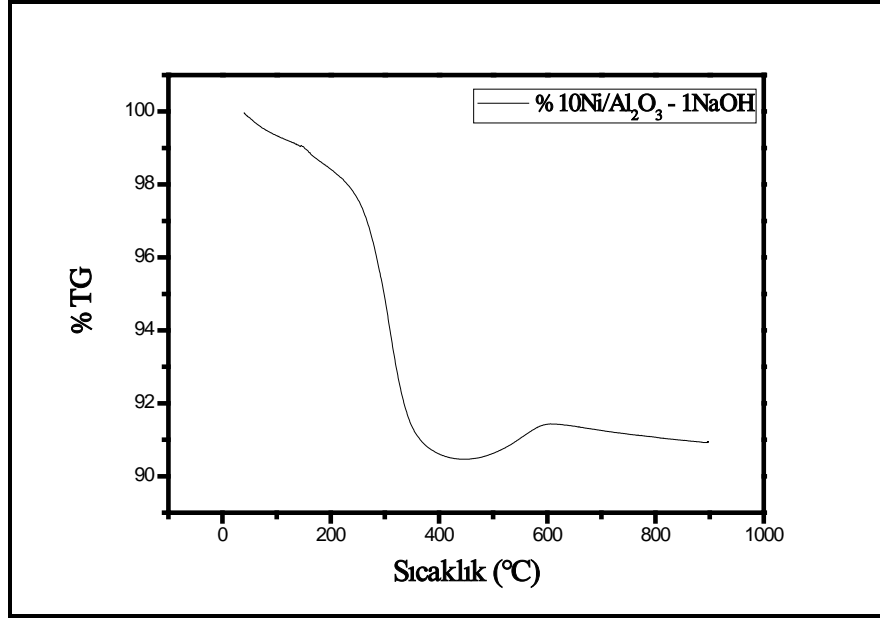


Şekil 4.12: %10NiAl₂O₃-5PVP katalizörüne ait Sıcaklık (°C) - % TG grafiği

4.3.2. NaOH Miktarının Değişiminin Etkisinin İncelendiği Katalizörlere Ait Sıcaklık (°C) - %TG Grafikleri

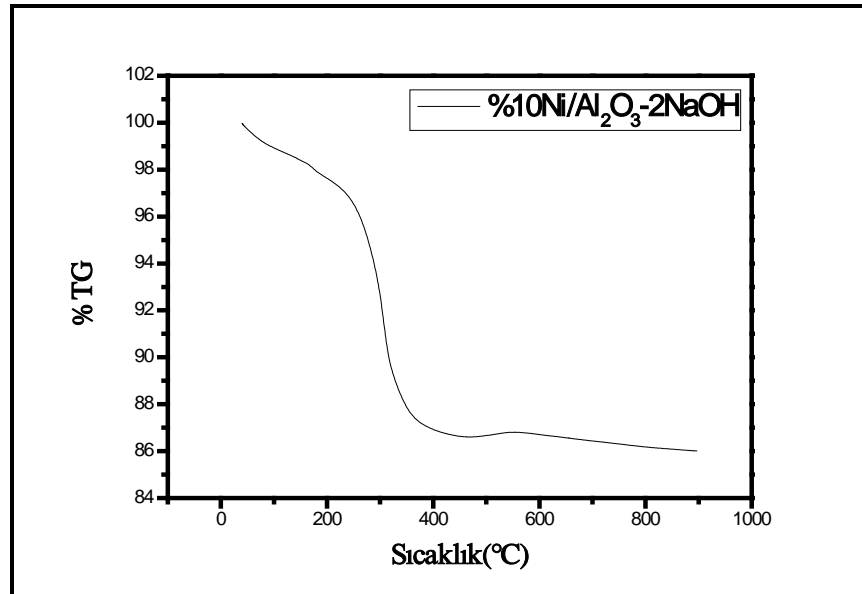
Bir önceki bölümde PVP kullanılarak hazırlanan numunelerden ağırlıkça PVP/Ni: 2 olan örnek temel alınarak molce NaOH/Metal tuzu oranları (1:1), (2:1), (4:1) olacak şekilde katalizörler sentezlenmiştir. Bu katalizörlerde de yalnızca PVP kullanımının etkisinin araştırıldığı katalizörlerde olduğu gibi termogravimetrik analiz yapılmış, Sıcaklık (°C) - % TG eğrileri oluşturulmuştur. Ortama NaOH ilave edilmesi sıcaklık artışına bağlı olarak gerçekleşen ağırlık artışını etkilemiş ve artmasına neden olmuştur. Ayrıca organik kalıntıların uzaklaştırılmasından sonra NaOH miktarının artışının tersine azalan oranda ağırlık artışı meydana gelmiştir. Bu % 1'i geçmeyen ağırlık artışlarının NiO oluşumundan kaynaklandığı düşünülmektedir.

Şekil 4.13'de molce NaOH/metal tuzu oranı (1:1) olan katalizörün Sıcaklık (°C) - % TG eğrisi bulunmaktadır. % 10 ağırlık kaybı olan %10NiAl₂O₃-1NaOH örneğinde PVP'nin bozunma sıcaklığına çok yakın bir sıcaklıkta (545°C) organik kalıntıların tamamı uzaklaştırılmıştır.



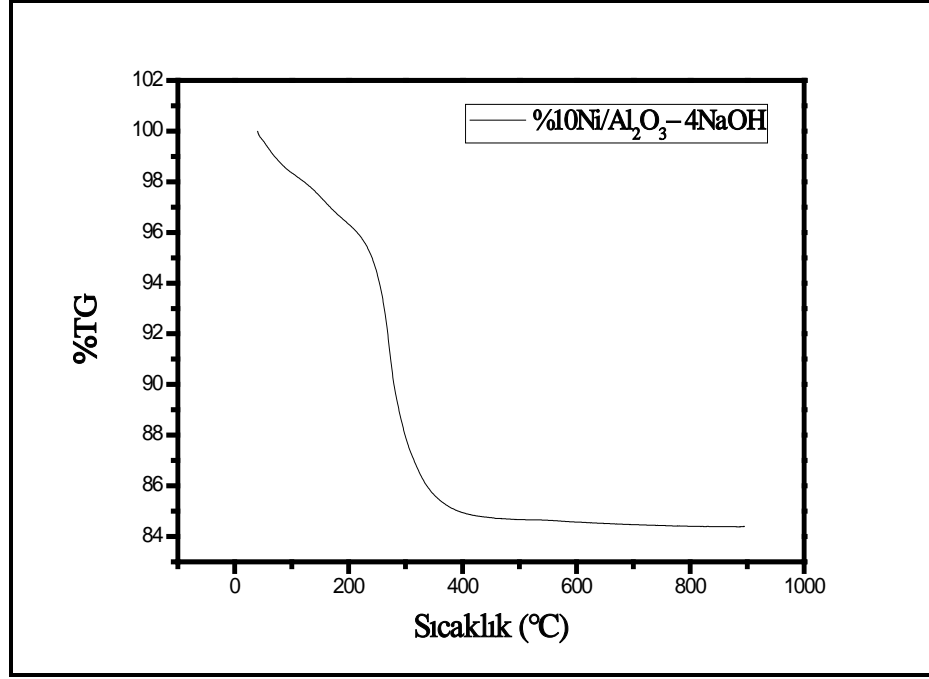
Şekil 4.13: %10NiAl₂O₃-1NaOH katalizörüne ait Sıcaklık (°C) - % TG grafiği

NaOH miktarı iki katına çıktığında ise ağırlık kaybı daha düşük bir sıcaklıktan (476°C) itibaren sabit kalarak organik kalıntılar tamamen uzaklaştırılmıştır. Şekil 4.14'de görüldüğü gibi % ağırlık kaybında (% 14) artış varken, oksit yapısının oluşumuna bağlı ağırlık artışı çok düşük miktarda olmuştur.



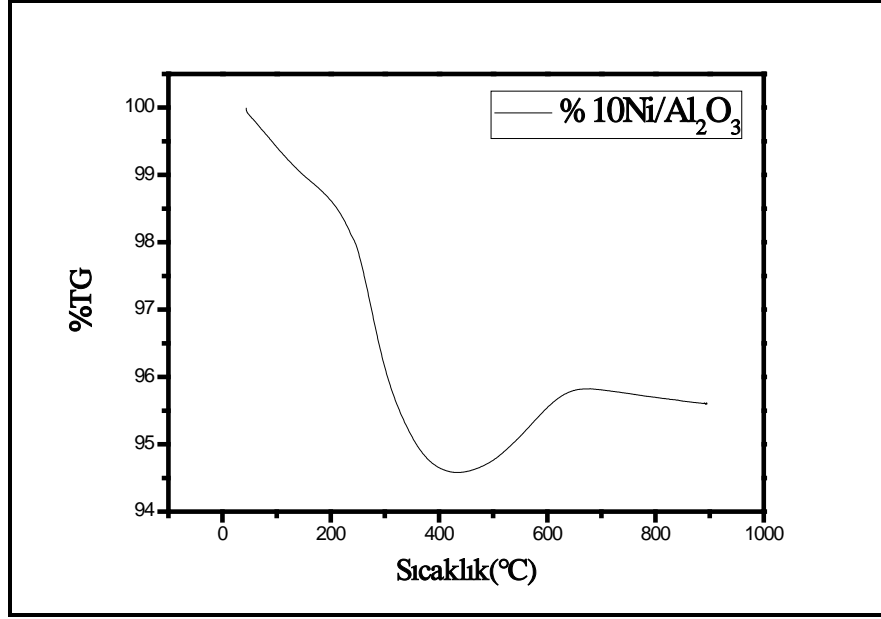
Şekil 4.14: %10NiAl₂O₃-2NaOH katalizörüne ait Sıcaklık (°C) - % TG grafiği

NaOH/metal tuzu mol oranı 4 olduğunda ise Şekil 4.15’de görüldüğü gibi en yüksek ağırlık kaybı (% 16) gerçekleşirken, neredeyse hiç ağırlık artışı meydana gelmemiştir.



Şekil 4.15: %10Ni/Al₂O₃-4NaOH katalizörüne ait Sıcaklık (°C) - % TG grafiği

Katalizörlerde meydana gelen ağırlık kayıplarında PVP ve NaOH etkisini daha iyi anlamak için diğerleriyle aynı şartlarda sentezlenmiş PVP ve NaOH içermeyen katalizöre de termogravimetrik analiz yapılmıştır. Şekil 4.16’da görüldüğü gibi katalizörler arasında en düşük miktarda ağırlık kaybı (% 6) gerçekleşmiş ve diğerlerinde olduğu gibi NiO oluşumuna bağlı olarak yaklaşık % 1’lik ağırlık artışı meydana gelmiştir.



Şekil 4.16: %10NiAl₂O₃ katalizörüne ait Sıcaklık (°C) - % TG grafiği

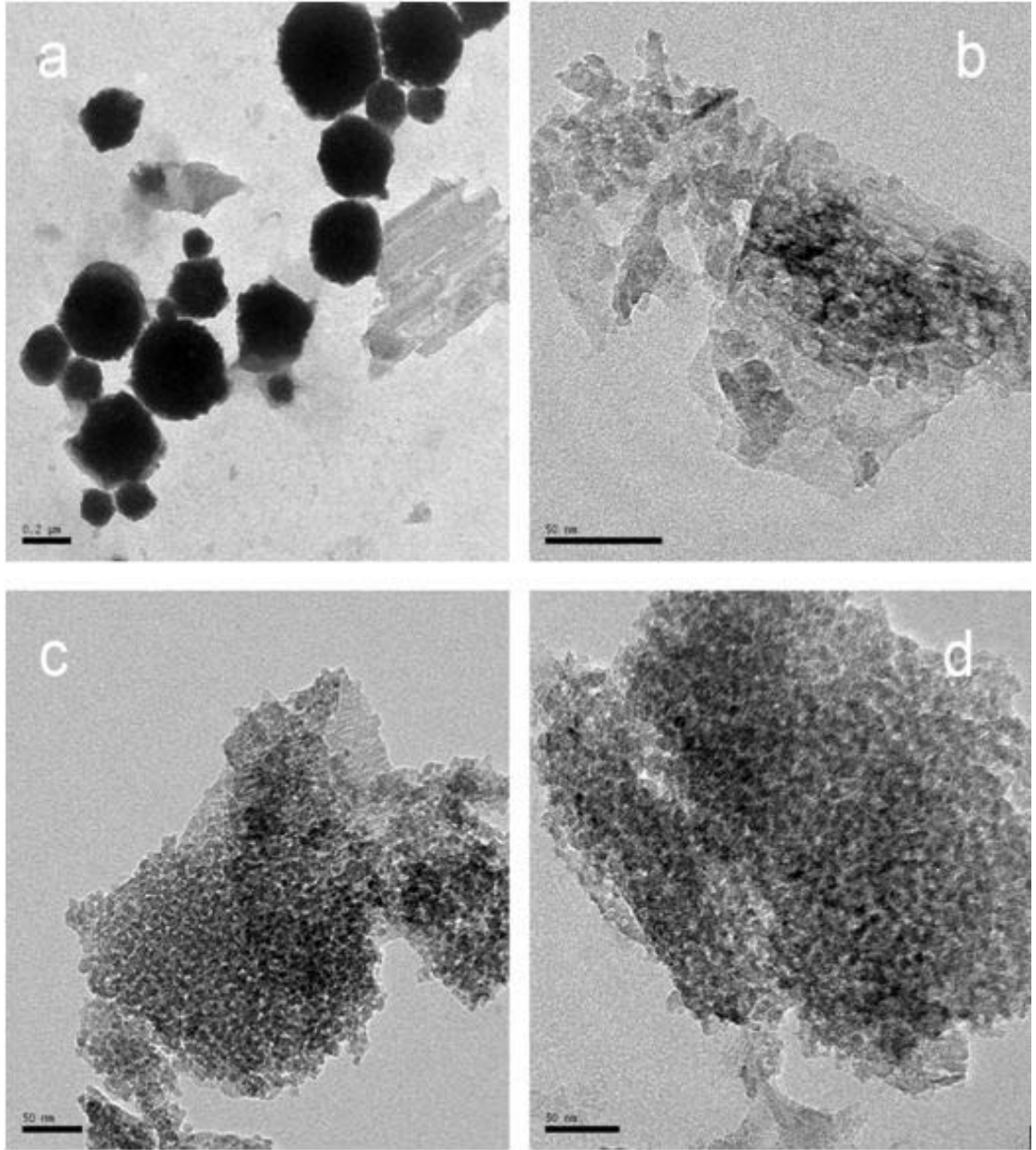
4.4. YÜKSEK ÇÖZÜNÜRLÜKLÜ GEÇİRİMLİ ELEKTRON MİKROSKOBU (HRTEM) ANALİZLERİ

Katalizörlerin partikül boyutlarını doğru bir şekilde tespit etmek amacıyla reaksiyon öncesi, H₂ ile ön işlem sonrası ve reaksiyon sonrası olmak üzere numunelere HRTEM analizi yapılmıştır. Numunelerin tamamı değil, en düşük kristalit boyutu, en iyi metal yüklemesi, en yüksek aktivite ve seçimlilik gösteren ve farklı parametrelerin etkisinin araştırıldığı numuneler incelenmiştir.

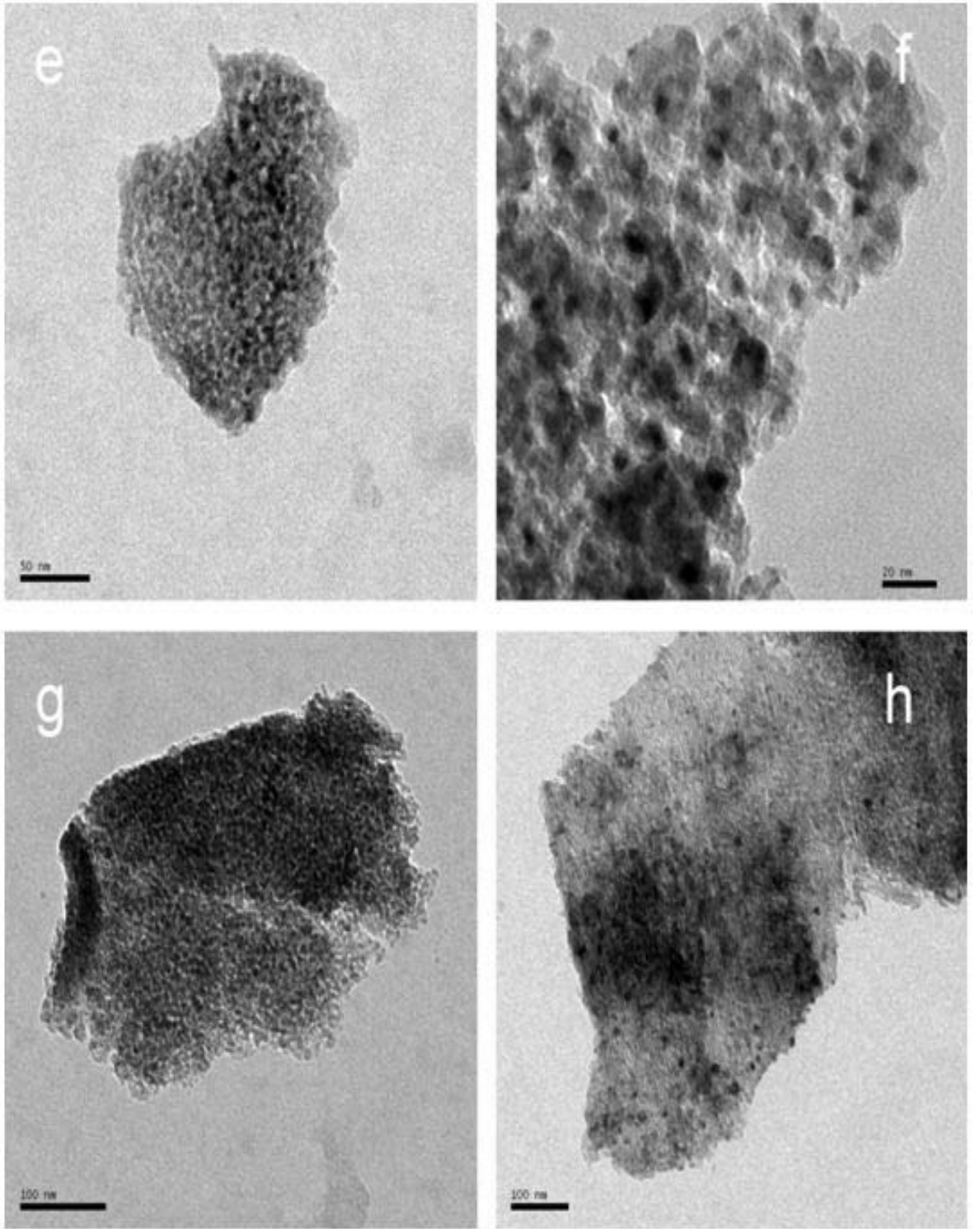
Tablo 4.11 : HRTEM analizi yapılan katalizörlerin partikül ve kristalit boyutları

Katalizör	Kristalit Boyutu (nm)	Partikül Boyutu (nm)	Açıklama
%10Ni/Al ₂ O ₃ -0,02M	6,90	247	Nitrat tuzu, EG, 24sa ön karıştırma, Modifiye polioli yöntemi, reaksiyon öncesi
%10Ni/Al ₂ O ₃	13,10	9,00	0,05M Asetat tuzu, EG, 24sa ön karıştırma, polioli

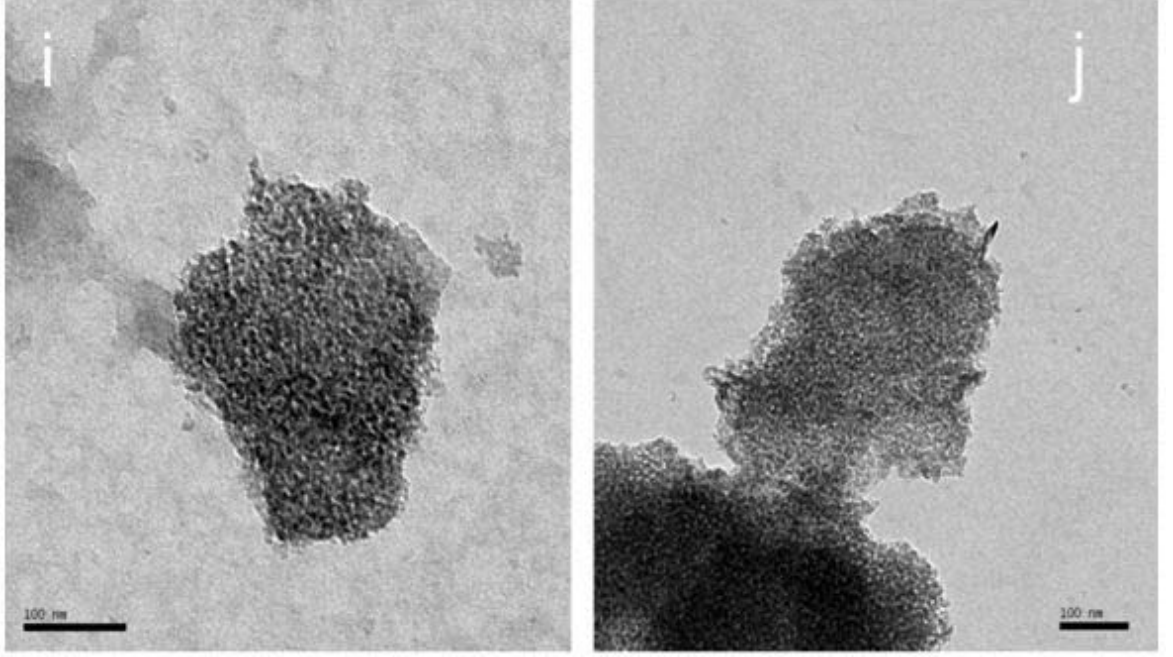
yöntemi, reaksiyon öncesi			
% 10Ni/Al ₂ O ₃ - 1PVP	10,34	8,50	0,05M Asetat tuzu, EG, 24sa ön karıştırma, polioliol yöntemi, reaksiyon öncesi
% 10Ni/Al ₂ O ₃ - 2PVP	9,04	8,00	0,05M Asetat tuzu, EG, 24sa ön karıştırma, polioliol yöntemi, reaksiyon öncesi
% 10Ni/Al ₂ O ₃ - 5PVP	8,01	8,85	0,05M Asetat tuzu, EG, 24sa ön karıştırma, polioliol yöntemi, reaksiyon öncesi
% 10Ni/Al ₂ O ₃ - 2PVP	—	9,00	0,05M Asetat tuzu, EG, 24sa ön karıştırma, polioliol yöntemi, H ₂ ile ön işlem sonrası
% 10Ni/Al ₂ O ₃ - 2PVP	—	7,00	0,05M Asetat tuzu, EG, 24sa ön karıştırma, polioliol yöntemi, reaksiyon sonrası
% 10Ni/Al ₂ O ₃ - 5PVP	—	14,03	0,05M Asetat tuzu, EG, 24sa ön karıştırma, polioliol yöntemi, reaksiyon sonrası
% 10Ni/Al ₂ O ₃ - 2NaOH	13,50	10,00	0,05M Asetat tuzu, EG, 24sa ön karıştırma, (PVP/Ni:2), polioliol yöntemi, reaksiyon öncesi
% 10Ni/Al ₂ O ₃ - 2NaOH	—	13,00	0,05M Asetat tuzu, EG, 24sa ön karıştırma, (PVP/Ni:2), polioliol yöntemi, H ₂ ile ön işlem sonrası
% 10Ni/Al ₂ O ₃ - 4.1hid	8,00	11,30	0,05M Asetat tuzu, EG, 24sa ön karıştırma, (PVP/Ni:2), (NaOH/Ni:2), polioliol yöntemi, reaksiyon öncesi



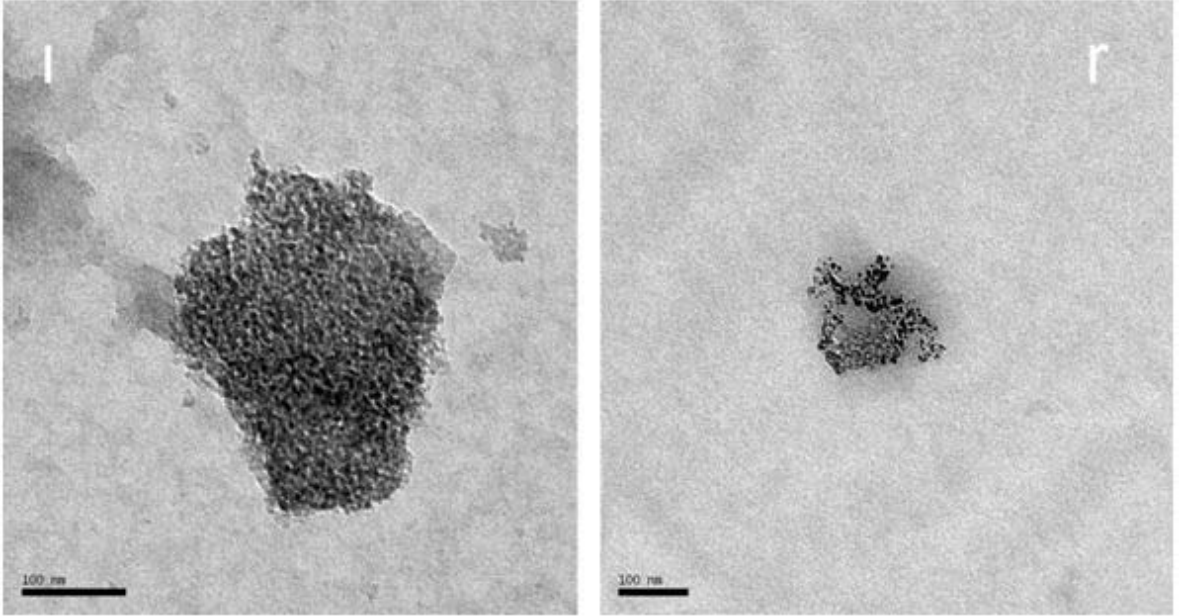
Şekil 4.17: Katalizörlerin HRTEM görüntüleri **(a)**: 0,02M Nitrat tuzu kullanarak, 24 sa ön karıştırmayla EG kullanılarak sentezlenen %10Ni/Al₂O₃ katalizörü. **(b)**: 0,02M Asetat tuzu kullanarak, 2,5 sa ön karıştırmayla EG kullanılarak sentezlenen %10Ni/Al₂O₃ katalizörü. **(c)**: 0,05M Asetat tuzu kullanarak, 24 sa ön karıştırmayla EG kullanılarak sentezlenen %10Ni/Al₂O₃ katalizörü. **(d)**: 0,05M Asetat tuzu kullanarak, 24 sa ön karıştırmayla, PVP/Ni:1 olan, EG kullanılarak sentezlenen %10Ni/Al₂O₃ katalizörü.



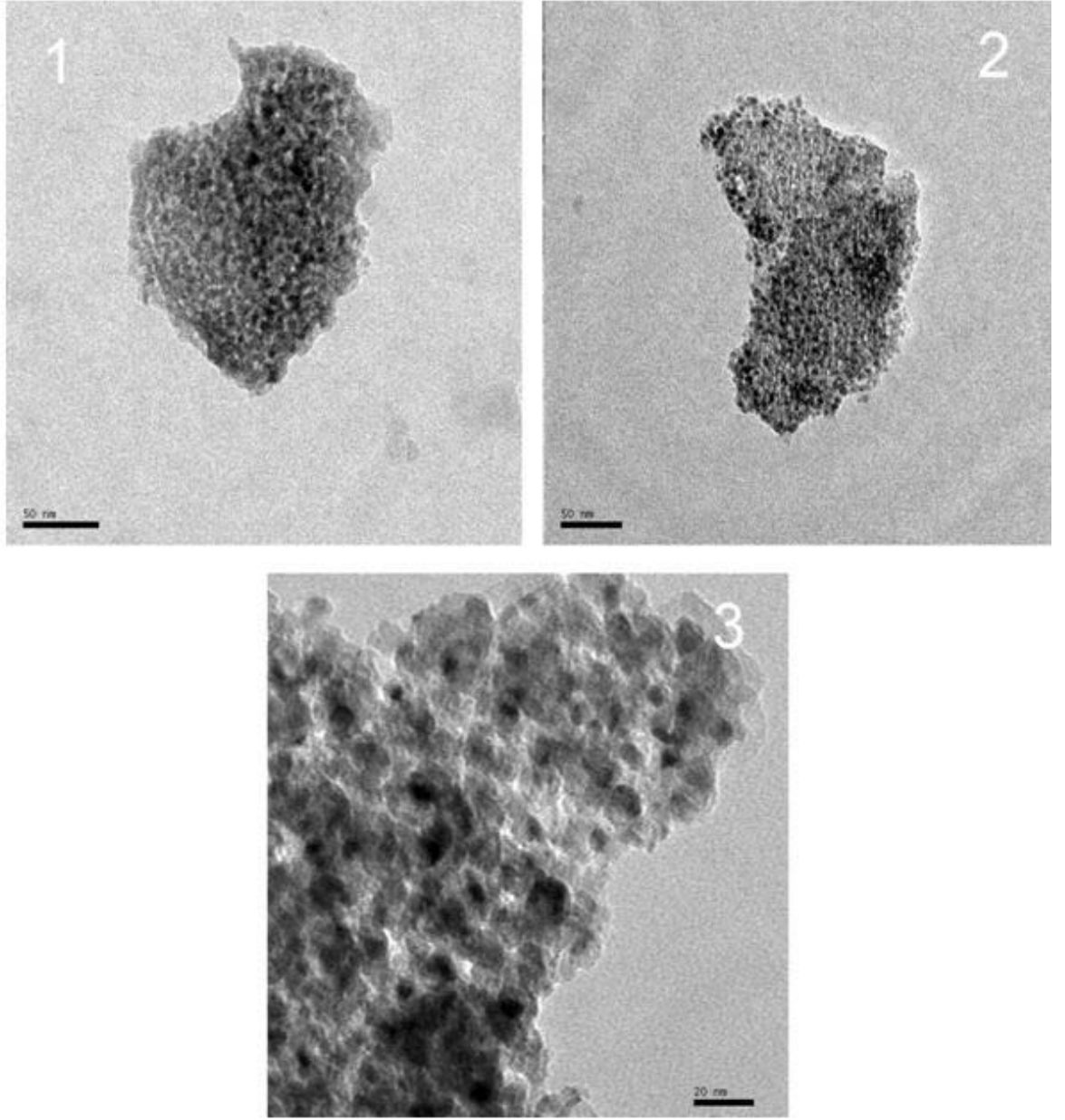
Şekil 4.18: Katalizörlerin HRTEM görüntüleri **(e)**: 0,05M Asetat tuzu kullanarak, 24 sa ön karıştırmayla, PVP/Ni:2 olan, EG kullanılarak sentezlenen %10Ni/Al₂O₃ katalizörü. **(f)**: 0,05M Asetat tuzu kullanarak, 24 sa ön karıştırmayla, PVP/Ni:2olan, EG kullanılarak sentezlenen %10Ni/Al₂O₃ katalizörü (reaksiyon sonrası). **(g)**: 0,05M Asetat tuzu kullanarak, 24 sa ön karıştırmayla, PVP/Ni:5 olan, EG kullanılarak sentezlenen %10Ni/Al₂O₃ katalizörü. **(h)**: 0,05M Asetat tuzu kullanarak, 24 sa ön karıştırmayla, PVP/Ni:5 olan, EG kullanılarak sentezlenen %10Ni/Al₂O₃ katalizörü (reaksiyon sonrası).



Şekil 4.19: Katalizörlerin HRTEM görüntüleri **(i)**: 0,05M Asetat tuzu kullanarak, 24 sa ön karıştırmayla, PVP/Ni:2 ve NaOH/Ni:2 olan, EG kullanılarak sentezlenen %10Ni/Al₂O₃ katalizörü. **(j)**: 0,05M Asetat tuzu kullanarak, 24 sa ön karıştırmayla, PVP/Ni:2, NaOH/Ni:2 ve N₂H₄/Ni:4.1 olan, EG kullanılarak sentezlenen %10Ni/Al₂O₃ katalizörü.



Şekil 4.20: Katalizörlerin HRTEM görüntüleri **(l)**: 0,05M Asetat tuzu kullanarak, 24 sa ön karıştırmayla, PVP/Ni:2 ve NaOH/Ni:2 olan, EG kullanılarak sentezlenen %10Ni/Al₂O₃ katalizörü. **(r)**: 0,05M Asetat tuzu kullanarak, 24 sa ön karıştırmayla, PVP/Ni:2 ve NaOH/Ni:2 olan, EG kullanılarak sentezlenen %10Ni/Al₂O₃ katalizörü ((H₂ ile ön işlem sonrası).



Şekil 4.21: Katalizörlerin HRTEM görüntüleri **(1)**: 0,05M Asetat tuzu kullanarak, 24 sa ön karıştırmayla, PVP/Ni:2 olan, EG kullanılarak sentezlenen %10Ni/Al₂O₃ katalizörü (H₂ ile ön işlem öncesi). **(2)**: 0,05M Asetat tuzu kullanarak, 24 sa ön karıştırmayla, PVP/Ni:2 olan, EG kullanılarak sentezlenen %10Ni/Al₂O₃ katalizörü (H₂ ile ön işlem sonrası). **(3)**: 0,05M Asetat tuzu kullanarak, 24 sa ön karıştırmayla, PVP/Ni:2 olan, EG kullanılarak sentezlenen %10Ni/Al₂O₃ katalizörü (Reaksiyon sonrası).

HRTEM sonuçları incelendiğinde sentez parametrelerinin morfoloji ve yapıdaki boyut değişimleri üzerindeki etkisi açıkça görülmektedir. Bunun yanında H₂ ile ön işlem yapılmasının da partikül morfoloji ve boyutuna olan etkisi incelenmiştir. Şekil 4.20 ve

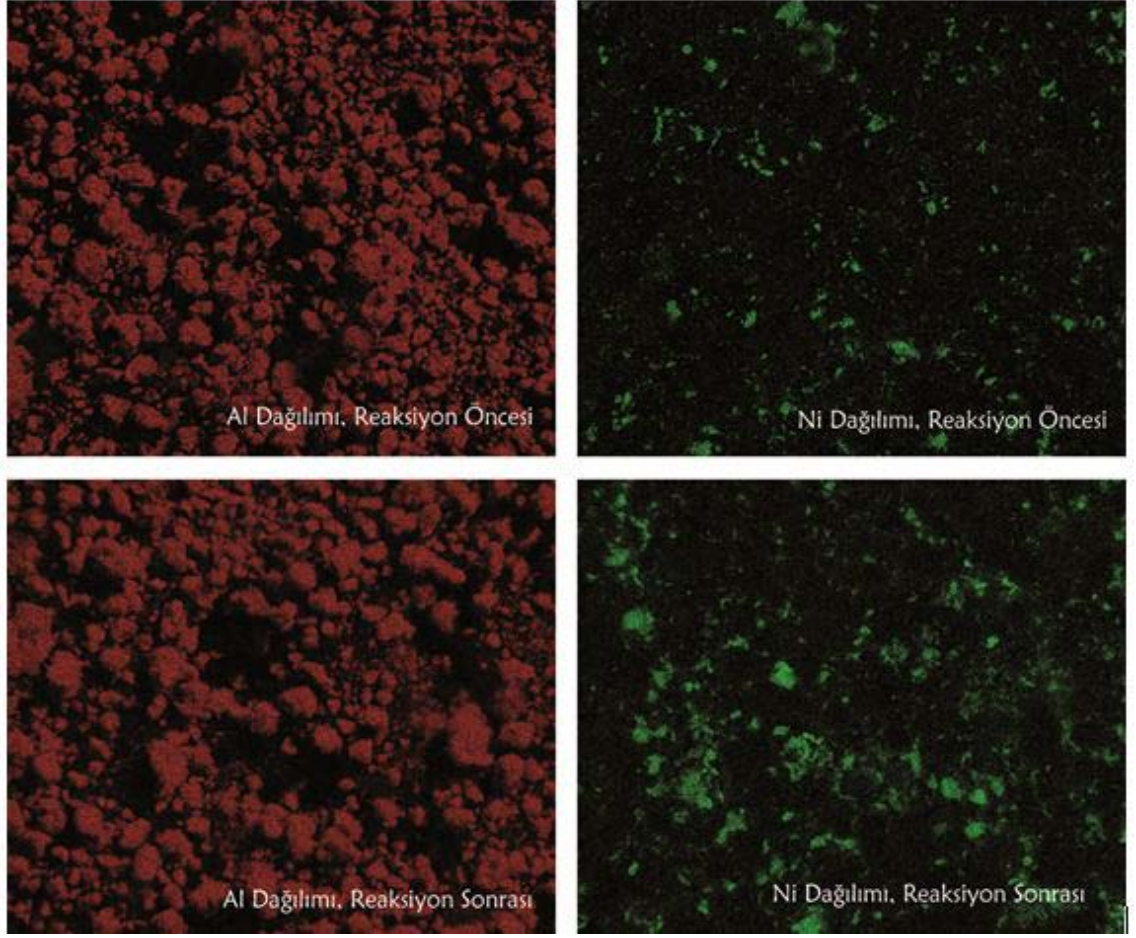
Şekil 4.21’de sentezlenen katalizörlerin ısı işlemler öncesinde ve sonrasında morfolojileri değişmemiştir. Ancak hidrojen ile yapılan ön işlem sonrasında hesaplanan partikül boyutu ile hiçbir ısı işlem görmemiş halindeki kristalit boyutu, bu katalizörün ön işlem uygulanmamış halindeki partikül boyutundan daha uyumludur. Ön işlem sonrası HRTEM görüntülerinden görüldüğü gibi morfolojide bir değişim söz konusu olmazken; Ni partikülleri daha belirgin hale gelmiş ve partikül boyutunun hesaplanması daha kolay ve doğru olmuştur. Katalizörler hidrojenle ön işlem sonrasında reaksiyona girdiklerinden, ön işlem sonrasındaki boyut ve morfolojileri ile bu boyutların kristalit boyutları ile uyumlu olması büyük önem taşımaktadır.

4.5. SEM-EDS ANALİZİ SONUÇLARI

SEM-EDS analizi SEM görüntülerinin analizinden çok sentezlenen katalizörlerdeki bileşenlerin dağılımının haritalama ile gösterilmesi için kullanılmıştır. En önemlisi de yapılan EDS analizleri ile yapıdaki elementlerin miktarları tespit edilmiştir. Bu analizle tespit edilen element miktarları destek üzerine gerçekleştirilen metal yüklemesi hakkında da bilgi vermektedir. Reaksiyon sonrasında karbonlaşmanın olup olmadığı da EDS analizlerinden anlaşılmaktadır. Tez kapsamında bu amaçla yapılan çalışmalardan reaksiyon öncesi ve reaksiyon sonrası olmak üzere %10Ni/Al₂O₃-2PVP katalizörüne ait haritalama görüntüleri Şekil 4.22’de verilmektedir. Her iki görüntüde de numunenin belirli bir bölgesi değil, genel bir görüntüsü üzerinden EDS analizi ve haritalama yapılmıştır. Haritalama sonuçları incelendiğinde yer yer küçük Ni kümelerinin olduğu görülse de genel olarak alümina destek üzerine Ni dağılımı iyi bir şekilde gerçekleşmiştir. EDS sonuçları incelendiğinde yapılan hesaplamalar sonucunda bulunan element miktarları Tablo 4.12’de verilmiştir (Reaksiyon öncesi numune için).

Tablo 4.12 : %10Ni/Al₂O₃-2PVP katalizörüne ait EDS analizi sonucu (Reaksiyon öncesi)

Element	Ağırlıkça (%)	Atomik (%)
Al K	79,57	89,45
Ni K	20,43	10,55

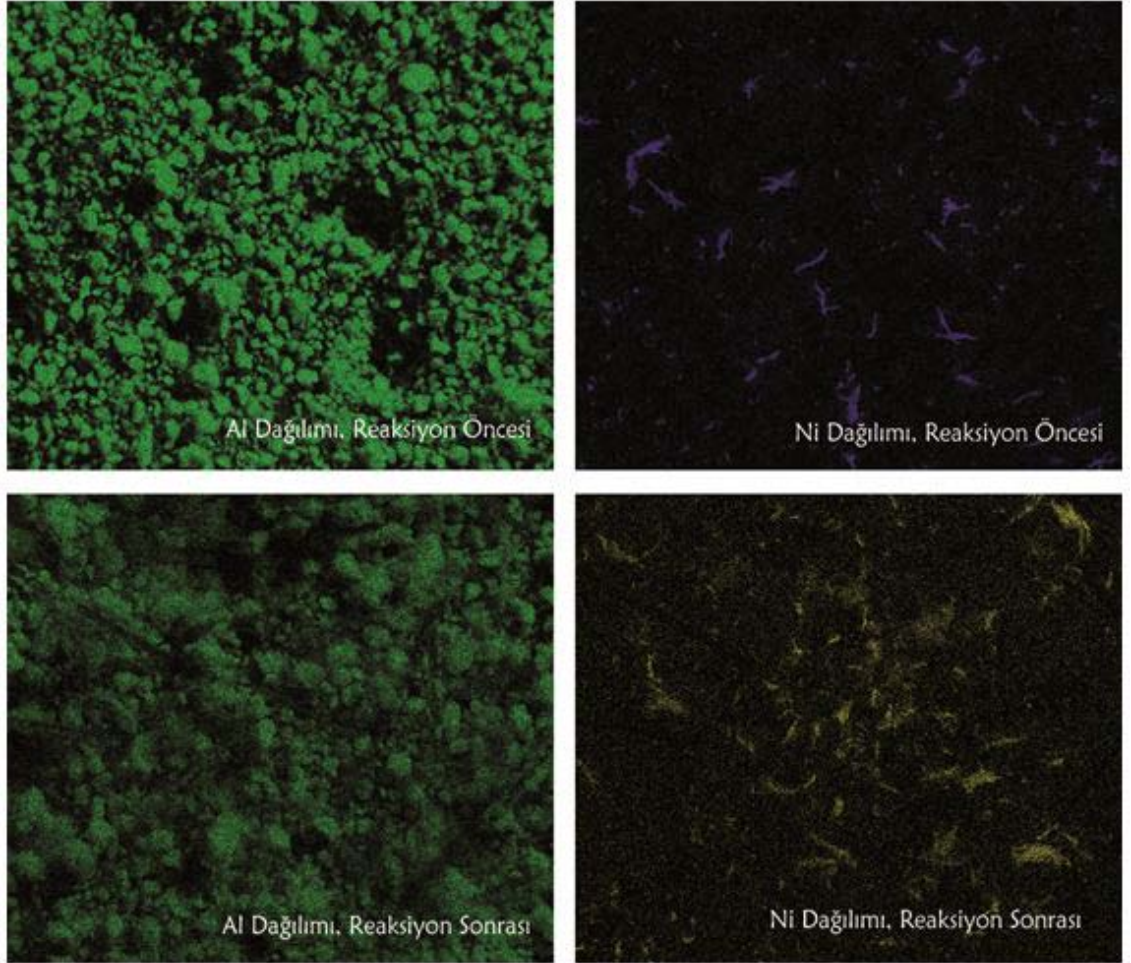


Şekil 4.22: %10Ni/Al₂O₃-2PVP katalizörüne ait haritalama görüntüleri

Şekil 4.23’de de reaksiyon öncesi ve reaksiyon sonrası olmak üzere %10Ni/Al₂O₃-5PVP katalizörüne ait haritalama görüntüleri verilmiştir. Bu katalizörlerde de bazı yerlerde Ni kümeleri görülse de destek üzerine Ni dağılımı iyi bir şekilde gerçekleşmiştir. Bu katalizöre ait EDS analizi sonuçları Tablo 4.13’de verilmiştir (Reaksiyon öncesi numune için).

Tablo 4.13 : % 10Ni/Al₂O₃-5PVP katalizörüne ait EDS analizi sonucu (Reaksiyon öncesi)

Element	Ağırlıkça (%)	Atomik (%)
Al K	89,10	94,68
Ni K	10,90	5,32

Şekil 4.23: % 10Ni/Al₂O₃-5PVP katalizörüne ait haritalama görüntüleri

4.6. KATALİTİK AKTİVİTE VE SEÇİMLİLİK SONUÇLARI

Katalizörlerin aktivite ve seçimlik sonuçları tablolar halinde sunulmuştur. Elde edilen sonuçlar 600°C'den itibaren termodinamik dengeye yakın sonuçlar gösterirken 500°C'de elde edilen sonuçlar termodinamik değerlerin biraz üzerinde olmuştur. Bunun nedeni katalizör yatağı kuvars parçacıklarla seyreltilmesine ve oksidant olarak hava kullanılmasına rağmen katalizör yüzeyindeki sıcaklığın ölçülenden daha yüksek olması olabilir. Hazırlanan katalizörlerin bazı katalizörler hariç çoğunluğu 800°C'de % 85-92 dönüşüm gösterirken, H₂ seçimliliklerinin büyük çoğunlukla % 90-97 aralığında değiştiği görülmüştür. 800°C'de termodinamik olarak elde edilebilecek maksimum dönüşüm % 92 iken, H₂ seçimliliği % 97 olmaktadır. Dönüşümler yüksek olmasına rağmen maksimum dönüşüme yakın sonuçların elde edilememesinin nedeni yüksek besleme hızında (157500 l/kg sa) çalışılmasıdır.

4.6.1. PVP İçeriğinin Değişiminin ve PVP'nin Eklenme Zamanının Etkisinin İncelendiği Katalizörlere Ait Aktivite ve Seçimlilik Sonuçları

Tablo 4.7'de kristalit boyutu ve hazırlanma şartları verilen, PVP içermeyen ve farklı oranlarda PVP içeren katalizörlere aktivite ve seçimlilik testleri yapılmıştır. Artan PVP miktarına bağlı olarak aktivite ve seçimlilik değerleri artmıştır. En iyi sonuçlar ağırlıkça PVP/metal tuzu oranı (2:1) ve (5:1) olan katalizörlerde elde edilmiştir. PVP'nin katılma zamanları farklı fakat miktar olarak aynı olan katalizörlerde ise PVP'si sonradan katılan katalizörde diğerine göre aktivite ve seçimlilikte az da olsa artış olmuştur.

Tablo 4.14 : 0,05M asetat tuzu ve EG kullanılarak, 24 sa ön karıştırma ile hazırlanan katalizöre ait aktivite ve seçimlilik sonuçları

Katalizör	Reaksiyon sıcaklığı (°C)	CH ₄ Dönüşümü (%X _{CH4})	H ₂ Seçimliliği (%S _{H2})	CO Seçimliliği (%S _{CO})	H ₂ /CO
%10Ni/Al ₂ O ₃ -H ₂ ile ön işlem yapılmadığında-	500	Tekrarlanabilir	sonuçlar	elde	edilememiştir.
	600	51,15	72,80	51,00	2,90
	700	65,52	81,90	73,00	2,24
	800	79,50	91,30	88,40	2,10

Reaksiyon koşulları: CH₄/O₂/N₂=2:1:4 (105 ml/dk) GHSV (l/kg sa)=157500 Basınç: 1atm
 Not: İndirgenmiş katalizör kullanılarak 500°C'den başlayarak 800°C'ye her 100°C'de bir ölçüm alınarak çıkmıştır.

Tablo 4.15 : 0,05M asetat tuzu, PVP ve EG kullanılarak, 24 sa ön karıştırma ile hazırlanan katalizöre ait aktivite ve seçimlilik sonuçları

Katalizör	Reaksiyon sıcaklığı (°C)	CH ₄ Dönüşümü (%X _{CH4})	H ₂ Seçimliliği (%S _{H2})	CO Seçimliliği (%S _{CO})	H ₂ /CO
% 10Ni/Al ₂ O ₃ - 0,5PVP -4 saat H ₂ ile ön işlem-	500	51,10	72,45	51,45	2,81
	600	51,30	70,90	52,30	2,71
	700	55,21	72,30	60,20	2,40
	800	64,50	79,50	73,34	2,16

Reaksiyon koşulları: CH₄/O₂/N₂=2:1:4 (105 ml/dk) GHSV (l/kg sa)=157500 Basınç: 1atm
Not: İndirgenmiş katalizör kullanılarak 500°C'den başlayarak 800°C'ye her 100°C'de bir ölçüm alınarak çıkmıştır.

Tablo 4.16 : 0,05M asetat tuzu, PVP ve EG kullanılarak, 24 sa ön karıştırma ile hazırlanan katalizöre ait aktivite ve seçimlilik sonuçları

Katalizör	Reaksiyon sıcaklığı (°C)	CH ₄ Dönüşümü (%X _{CH4})	H ₂ Seçimliliği (%S _{H2})	CO Seçimliliği (%S _{CO})	H ₂ /CO
% 10Ni/Al ₂ O ₃ - 1PVP - H ₂ ile ön işlem -	500	51,10	77,40	42,11	3,68
	600	59,42	83,10	59,57	2,80
	700	75,80	90,00	82,10	2,20
	800	90,00	96,50	92,80	2,07

Reaksiyon koşulları: CH₄/O₂/N₂=2:1:4 (105 ml/dk) GHSV (l/kg sa)=157500 Basınç: 1atm
Not: İndirgenmiş katalizör kullanılarak 500°C'den başlayarak 800°C'ye her 100°C'de bir ölçüm alınarak çıkmıştır.

Tablo 4.17 : 0,05M asetat tuzu, PVP ve EG kullanılarak, 24 sa ön karıştırma ile hazırlanan katalizöre ait aktivite ve seçimlilik sonuçları

Katalizör	Reaksiyon sıcaklığı (°C)	CH ₄ Dönüşümü (%X _{CH4})	H ₂ Seçimliliği (%S _{H2})	CO Seçimliliği (%S _{CO})	H ₂ /CO
% 10Ni/Al ₂ O ₃ - 2PVP - 4 saat H ₂ ile ön işlem -	500	46,60	71,00	30,11	4,70
	600	56,84	83,12	53,60	3,10
	700	75,88	89,88	80,30	2,24
	800	91,00	96,00	93,45	2,04

Reaksiyon koşulları: CH₄/O₂/N₂=2:1:4 (105 ml/dk) GHSV (l/kg sa)=157500 Basınç: 1atm
Not: İndirgenmiş katalizör kullanılarak 500°C'den başlayarak 800°C'ye her 100°C'de bir ölçüm alınarak çıkmıştır.

Tablo 4.18 : 0,05M asetat tuzu, PVP ve EG kullanılarak, 24 sa ön karıştırma ile hazırlanan katalizöre ait aktivite ve seçimlilik sonuçları

Katalizör	Reaksiyon sıcaklığı (°C)	CH ₄ Dönüşümü (%X _{CH4})	H ₂ Seçimliliği (%S _{H2})	CO Seçimliliği (%S _{CO})	H ₂ /CO
% 10Ni/Al ₂ O ₃ - 5PVP - 4 saat H ₂ ile ön işlem-	500	45,30	68,14	29,11	4,70
	600	57,34	80,53	55,55	2,90
	700	72,20	80,53	55,55	2,90
	800	92,00	95,00	94,01	2,01

Reaksiyon koşulları: CH₄/O₂/N₂=2:1:4 (105 ml/dk) GHSV (l/kg sa)=157500 Basınç: 1atm
Not: İndirgenmiş katalizör kullanılarak 500°C'den başlayarak 800°C'ye her 100°C'de bir ölçüm alınarak çıkmıştır.

Tablo 4.19 : 0,05M asetat tuzu, PVP ve EG kullanılarak, 24 sa ön karıştırma ile hazırlanan katalizöre ait aktivite ve seçimlilik sonuçları (PVP oranının değişiminin ve katılma zamanının etkisinin incelenmesi)

Katalizör	Reaksiyon sıcaklığı (°C)	CH ₄ Dönüşümü (%X _{CH4})	H ₂ Seçimliliği (%S _{H2})	CO Seçimliliği (%S _{CO})	H ₂ /CO
% 10Ni/Al ₂ O ₃ - snr2PVP -4 saat H ₂ ile ön işlem -	500	47,71	70,12	32,40	4,33
	600	59,22	81,75	58,00	2,82
	700	77,40	91,96	82,17	2,24
	800	92,00	97,00	94,30	2,04

Reaksiyon koşulları: CH₄/O₂/N₂=2:1:4 (105 ml/dk) GHSV (l/kg sa)=157500 Basınç: 1atm
Not: İndirgenmiş katalizör kullanılarak 500°C'den başlayarak 800°C'ye her 100°C'de bir ölçüm alınarak çıkmıştır.

4.6.2. NaOH İçeriğinin Değişiminin Etkisinin İncelendiği Katalizörlere Ait Aktivite ve Seçimlilik Sonuçları

Tablo 4.6'da hazırlanma koşulları ve özellikleri verilen, ağırlıkça sabit PVP/Ni:2 oranında, değişen NaOH (mol)/metal tuzu (mol) oranlarına sahip katalizörlere aktivite ve seçimlilik testleri yapılmıştır. Molce NaOH/Ni:(2) olduğunda aktivite açısından en yüksek değerlere ulaşıldığı görülmektedir. NaOH aşırısında (4:1) oranında ise aktivite değerinde düşüş gözlemlenmektedir.

Tablo 4.20 : 0,05M asetat tuzu, PVP, NaOH ve EG kullanılarak, 24 sa ön karıştırma ile hazırlanan katalizöre ait aktivite ve seçimlilik sonuçları (Uzun Reaksiyon Süresiyle Hazırlama)

Katalizör	Reaksiyon sıcaklığı (°C)	CH ₄ Dönüşümü (%X _{CH4})	H ₂ Seçimliliği (%S _{H2})	CO Seçimliliği (%S _{CO})	H ₂ /CO
% 10Ni/Al ₂ O ₃ -1NaOH - 4 saat H ₂ ile ön işlem-	500	40,38	61,30	19,30	6,40
	600	46,90	68,94	36,35	3,80
	700	62,40	81,40	66,00	2,50
	800	86,00	90,50	90,60	2,00

Reaksiyon koşulları: CH₄/O₂/N₂=2:1:4 (105 ml/dk) GHSV (l/kg sa)=157500 Basınç: 1atm
Not: İndirgenmiş katalizör kullanılarak 500°C'den başlayarak 800°C'ye her 100°C'de bir ölçüm alınarak çıkmıştır.

Tablo 4.21 : 0,05M asetat tuzu, PVP, NaOH ve EG kullanılarak, 24 sa ön karıştırma ile hazırlanan katalizöre ait aktivite ve seçimlilik sonuçları (Uzun Reaksiyon Süresiyle Hazırlama)

Katalizör	Reaksiyon sıcaklığı (°C)	CH ₄ Dönüşümü (%X _{CH4})	H ₂ Seçimliliği (%S _{H2})	CO Seçimliliği (%S _{CO})	H ₂ /CO
% 10Ni/Al ₂ O ₃ - 2NaOH - 4 saat H ₂ ile ön işlem-	500	48,46	69,86	38,55	3,62
	600	61,65	78,05	64,00	2,44
	700	74,76	85,75	80,54	2,13
	800	88,00	90,60	91,64	2,00

Reaksiyon koşulları: CH₄/O₂/N₂=2:1:4 (105 ml/dk) GHSV (l/kg sa)=157500 Basınç: 1atm
Not: İndirgenmiş katalizör kullanılarak 500°C'den başlayarak 800°C'ye her 100°C'de bir ölçüm alınarak çıkmıştır.

Tablo 4.22 : 0,05M asetat tuzu, PVP, NaOH ve EG kullanılarak, 24 sa ön karıştırma ile hazırlanan katalizöre ait aktivite ve seçimlilik sonuçları (Uzun Reaksiyon Süresiyle Hazırlama)

Katalizör	Reaksiyon sıcaklığı (°C)	CH ₄ Dönüşümü (%X _{CH4})	H ₂ Seçimliliği (%S _{H2})	CO Seçimliliği (%S _{CO})	H ₂ /CO
% 10Ni/Al ₂ O ₃ -4NaOH - 4 saat H ₂ ile ön işlem-	500	44,17	68,03	27,60	4,93
	600	54,75	77,20	51,19	3,01
	700	68,63	83,95	73,42	2,30
	800	85,52	91,05	89,97	2,02

Reaksiyon koşulları: CH₄/O₂/N₂=2:1:4 (105 ml/dk) GHSV (l/kg sa)=157500 Basınç: 1atm
Not: İndirgenmiş katalizör kullanılarak 500°C'den başlayarak 800°C'ye her 100°C'de bir ölçüm alınarak çıkmıştır.

4.6.3. İndirgeme Ajanı Hidrazinin İçeriğinin Değişiminin Etkisinin İncelendiği Katalizörlere Ait Aktivite ve Seçimlilik Sonuçları

Tablo 4.8’de hazırlanma koşulları ve özellikleri verilen, ağırlıkça sabit PVP/Ni:2 ve molce sabit NaOH / metal tuzu oranlarına sahip katalizörlere aktivite ve seçimlilik testleri yapılmıştır. Bu katalizörlerde hidrazin oranının değişiminin (molce hidrazin/nikel tuzu : 4.1 ve 8.2 olacak şekilde) etkisi incelenmiştir. En uygun PVP ve NaOH konsantrasyonlarında modifiye poliol yöntemiyle sentezlenmiş bu iki katalizörde hidrazin miktarının artmasıyla aktivite ve seçimlilikte azalma gözlemlenmektedir.

Tablo 4.23 : 0,05M asetat tuzu, PVP, NaOH, Hidrazin ve EG kullanılarak, 24 sa ön karıştırma ile hazırlanan katalizöre ait aktivite ve seçimlilik sonuçları (Uzun Reaksiyon Süresiyle Hazırlama)

Katalizör	Reaksiyon sıcaklığı (°C)	CH ₄ Dönüşümü (%X _{CH4})	H ₂ Seçimliliği (%S _{H2})	CO Seçimliliği (%S _{CO})	H ₂ /CO
% 10Ni/Al ₂ O ₃ - 4,1hid - Uzun Reaksiyon Süresi ile hazırlama - 4 saat H ₂ ile ön işlem-	500	48,85	72,19	38,80	3,72
	600	58,14	78,00	58,43	2,70
	700	69,90	84,36	75,64	2,23
	800	82,50	89,35	87,91	2,03

Reaksiyon koşulları: CH₄/O₂/N₂=2:1:4 (105 ml/dk) GHSV (l/kg sa)=157500 Basınç: 1atm
Not: İndirgenmiş katalizör kullanılarak 500°C’den başlayarak 800°C’ye her 100°C’de bir ölçüm alınarak çıkmıştır.

Tablo 4.24 : 0,05M asetat tuzu, PVP, NaOH, Hidrazin ve EG kullanılarak, 24 sa ön karıştırma ile hazırlanan katalizöre ait aktivite ve seçimlilik sonuçları (Uzun Reaksiyon Süresiyle Hazırlama)

Katalizör	Reaksiyon sıcaklığı (°C)	CH ₄ Dönüşümü (%X _{CH4})	H ₂ Seçimliliği (%S _{H2})	CO Seçimliliği (%S _{CO})	H ₂ /CO
% 10Ni/Al ₂ O ₃ – 8,2hid - Uzun Reaksiyon Süresi ile hazırlama - 4 saat H ₂ ile ön işlem-	500	43,32	64,84	35,89	3,61
	600	49,56	70,31	51,50	2,73
	700	58,00	77,23	66,59	2,32
	800	72,50	85,10	82,63	2,06

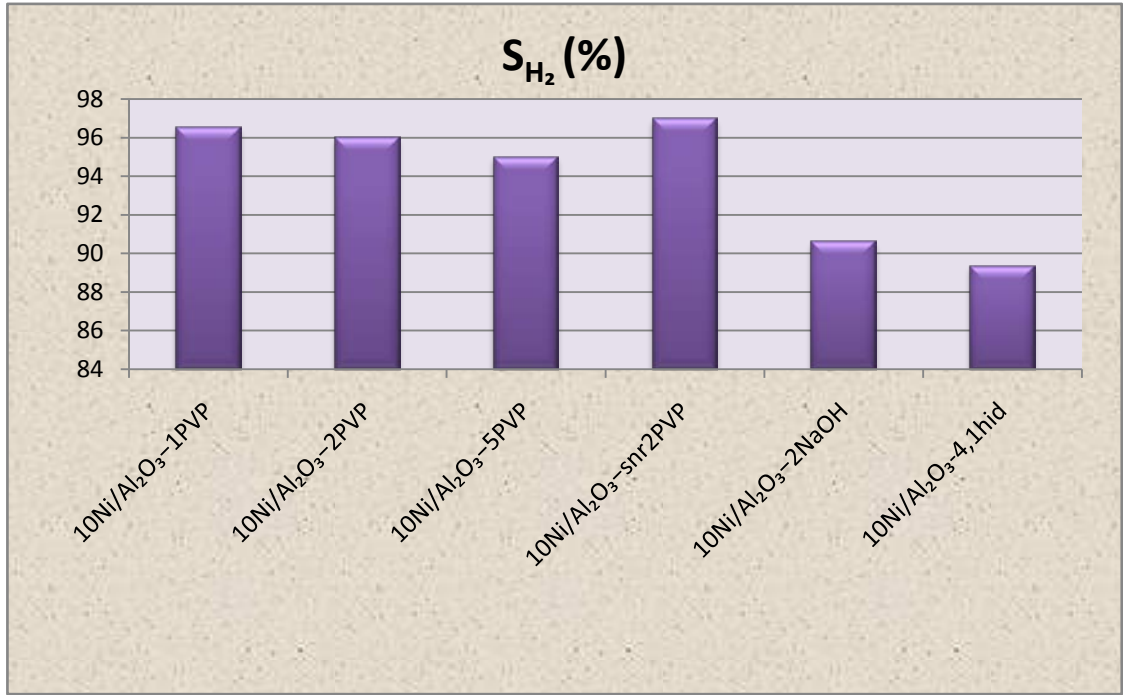
Reaksiyon koşulları: CH₄/O₂/N₂=2:1:4 (105 ml/dk) GHSV (l/kg sa)=157500 Basınç: 1atm
Not: İndirgenmiş katalizör kullanılarak 500°C’den başlayarak 800°C’ye her 100°C’de bir ölçüm alınarak çıkmıştır.



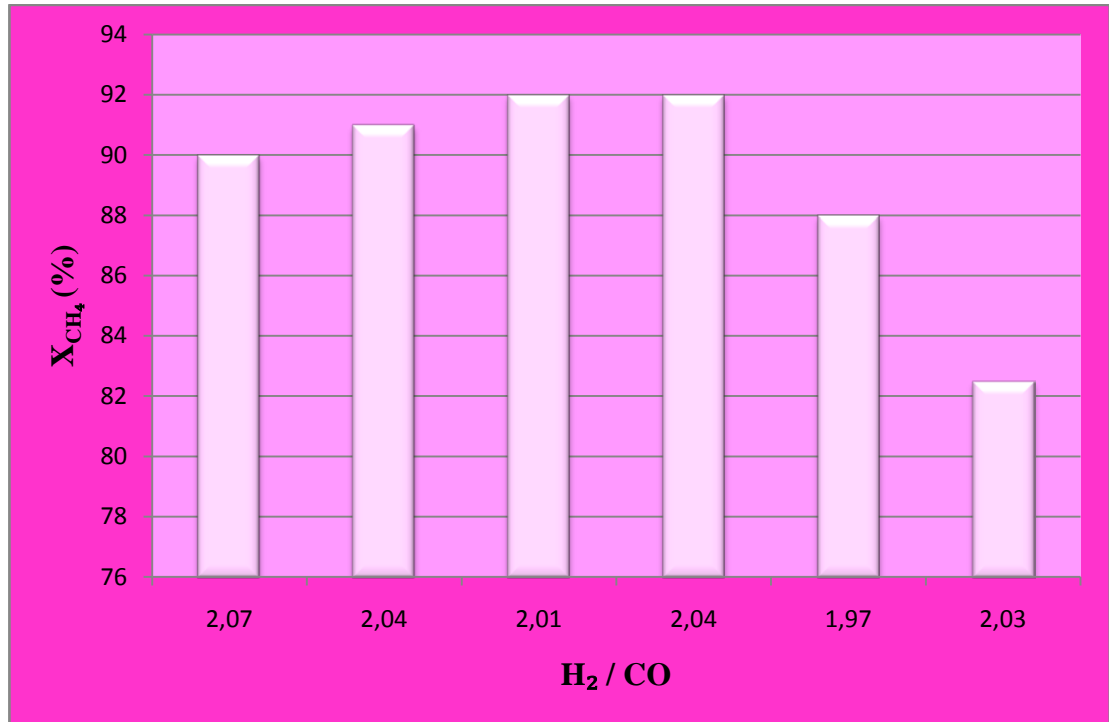
Şekil 4.24: Test edilen katalizörlerden en iyi aktivite gösterenlerin 800°C’de gösterdikleri CH₄ dönüşümleri

Şekil 4.24’de 800°C’deki metan dönüşümleri verilen katalizörlerin hidrojen seçimlilikleri incelendiğinde; en yüksek hidrojen seçimliliği değerleri % 10 Ni/Al₂O₃-1PVP ve % 10 Ni/Al₂O₃-snr2PVP katalizörleriyle (Şekil 4.25) elde edilmiştir. Şekil 4.26’da ise bu katalizörlere ait X_{CH_4} (%) değerlerine karşılık gelen H₂/CO oranları verilmiştir.

Reaksiyon sisteminin daha iyi ortaya konması, yöntem ve bulgular kısmının daha iyi yorumlanıp anlaşılması açısından Şekil 4.27’de reaksiyon ve karakterizasyon sürecini gösteren bir şema verilmiştir.



Şekil 4.25: Test edilen katalizörlerden en iyi aktivite gösterenlerin 800°C'de gösterdikleri H₂ seçimlilikleri



Şekil 4.26: Test edilen katalizörlerden en iyi aktiviteye sahip olanların 800°C'deki S_{CH_4} (%) değerlerine karşılık gelen H₂/CO oranları



Şekil 4.27: Poliöl yöntemiyle katalizör hazırlama ve karakterizasyon akış şeması

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tez çalışmasında, poliol yöntemi parametrelerinin Ni/ γ -Al₂O₃ katalizörlerinin yapısal özellikleri ile katalitik etkinlikleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. Nano boyutta parçacık büyüklüğüne sahip, homojen şekilli ve dar parçacık boyut dağılım aralığına sahip Ni esaslı katalizörlerin sentezlenmesi için kullanılan poliol prosesi kapsamında yöntem parametreleri üzerinde sistematik bir şekilde çalışılmıştır. Tez çalışmasında hazırlanan alumina destekli nikel katalizörler önemli bir hidrojen üretim prosesi olan metanın katalitik kısmi oksidasyon reaksiyonunda test edilerek diğer karakterizasyon testleri sonuçlarıyla birlikte en uygun sentez parametreleri tespit edilmiştir. Sentezlenen katalizörlerin önemli bir bölümünün H₂ ve CO seçicilikleri ile CH₄ dönüşümleri, H₂/CO değerleri hesaplanmıştır. Metan kısmi oksidasyonunda kullanılan Ni katalizörler literatürdeki çalışmalarda kullanılan geleneksel katalizör hazırlama yöntemlerinden farklı olarak poliol yöntemiyle kalsinasyon, sıcaklık programlı indirgeme gibi ek işlemlerle uzun reaksiyon sürelerine gerek olmaksızın hazırlanabilmiştir.

Poliol yöntemiyle sentezlenen katalizörlerin glikol içerisinde sıcaklığa ya da kullanılan indirgeyici ajan türüne bağlı olarak indirgenmesi reaksiyon ortamının renk değişimi ile gözlemlenmiştir. Şekil 4.27'den de görüldüğü gibi başlangıçta yeşil olan çözelti rengi kademeli olarak önce griye, daha sonra fümeye dönüşür ve indirgenme işleminin tamamlandığı anlaşılır. Modifiye poliol yöntemi ile yapılan sentezlerde ise indirgeyici ajan ilavesini takiben 2-3 dk içerisinde indirgenme işlemi başlamış ve çözelti rengi hızlı bir şekilde füme-siyah arası bir renk olmuştur. Her iki yöntemde de reaksiyon, füme renk oluşumunun hemen ardından değil, metal tuzlarının tamamının indirgenebilmesi için bir süre sonra sonlandırılmıştır. Reaksiyon ilerleyişini etkileyen en önemli parametreler arasında yer alan metal tuzu türü ve glikol türünün etkilerini incelemek için metal tuzu olarak nikel asetat ve nitrat tuzları ile örnekler hazırlanmıştır. Farklı başlangıç tuzlarıyla yapılan denemelerin XRD sonuçları değerlendirildiğinde, sentez yöntemi hariç diğer şartlar değiştirilmediğinde elde edilen son ürünün türü ve morfolojisi kullanılan tuzun anyonuna bağlı olarak değişmiştir. Nitrat tuzuyla sentezlenenler katalizörlerde kristalit boyutu düşük olsa da partiküllerin aşırı büyüüp, kümeleştiği görülmüştür. Nikel nitrat tuzuyla hazırlanan katalizörler için modifiye

poliol yönteminin tercih edilmesi de hızlı indirgeme sağladığından kristalit boyutu düşük olmuştur. Fakat partiküllerin aşırı büyümesinin önüne geçilememiştir. NO_3^- anyonu oksidatif yapısından ötürü ortamın indirgenebilirliği düşürmüştür. Kuvvetli yükseltgen olan Nikel nitrat hekza hidrat tuzunun yapısında bulunan su da reaksiyon sırasında azeotrop oluşturduğundan etilen glikolün kaynama noktasına ulaşmasını engellemiştir. Bu yüzden nitrat tuzu kullanılarak gerçekleştirilen tüm sentezler modifiye poliol yöntemi kullanılarak gerçekleştirilebilmiştir. Nikel nitrat tuzunun yerine nikel asetat tetra hidrat tuzu kullanıldığında ise oldukça iyi disperse olmuş ve hem kristalit boyutu hem de partikül boyutu $\sim \leq 10$ nm olan katalizörler sentezlenmiştir. Asetat tuzuyla yapılan sentezlerde hem poliol metodu hem de modifiye poliol metodu başarılı bir şekilde uygulanmıştır. İndirgeyici bir ajana gerek duyulmaksızın 188-192°C gibi etilen glikolün kaynama sıcaklığına çok yakın sıcaklık aralığına kolayca ulaşılmıştır. Asetat tuzuyla daha yüksek konsantrasyonda (0,05 M) ve poliol yöntemiyle çalışılmış olmasına rağmen, nitrat tuzuyla daha düşük konsantrasyonda (0,02 M) ve modifiye poliol yöntemiyle hazırlanmış ve diğer hazırlama şartları aynı olan katalizörden (partikül boyutu 247 nm) daha düşük partikül boyutu (9,00 nm) elde edilmiştir. Asetat tuzuyla yapılan diğer çalışmalarda da hem morfoloji hem de katalitik etkinlik açısından istenen sonuçların elde edilmesinden ötürü katalizör sentezleri asetat tuzu kullanılarak yapılmıştır. Reaksiyon mekanizmasını etkileyen bir diğer önemli parametre olan glikol türünün etkisini incelemek amacıyla ise farklı glikol türleriyle çalışılmıştır. Gerek poliol yöntemiyle gerekse modifiye poliol yöntemiyle yapılan çalışmalarda kullanılan her iki metal tuzu için etilen glikol ve 1,2-propandiol ile indirgeme reaksiyonu gerçekleştirilirken, trietilen glikol ve dietilen glikol ile metal tuzlarının indirgenmesi mümkün olmamıştır. Bunun nedeni bu glikollerin kaynama noktasının (287°C), 1,2-propandiol (188°C) ve etilen glikole (198°C) göre daha yüksek olması ve hem asetat hem de nitrat tuzlarının yapısındaki su nedeniyle belirli sıcaklığın (188-192°C) üzerine çıkılamamasıdır. Modifiye poliol yöntemiyle nitrat tuzu kullanılarak aynı konsantrasyonda (0,02 M) ve ön karıştırma (2,5 sa süresinde hazırlanmış katalizörlerin XRD sonuçları değerlendirildiğinde propandiol kullanıldığında kristalinitenin arttığı, pik genişliklerinin azaldığı kristalit boyunun arttığı (9,03 nm) görülmüştür. Etilen glikol kullanılarak sentezlenen katalizörün kristalit boyutu (7,60 nm) ise daha küçük olmuştur. Literatür çalışmaları incelendiğinde de en çok kullanılan glikol türünün etilen glikol

olduğu görülmektedir. Park ve diğ. (2007) de çalışmalarında dietilen glikolün redüklenme yeteneğinin yetersiz kaldığını, bu yüzden de indirgeyici ajan kullanılması gerektiğini belirtmişlerdir. Ayrıca poliöl prosesinin temeli olan redüksiyon reaksiyonunun termodinamiğinin anlaşılması için yapılan çalışmalarda da etilen glikol kullanılmıştır. Bonet ve diğ. (1999) yaptıkları çalışmada metal bileşiklerinin etilen glikol içerisindeki indirgenmesini elektrokimyasal açıdan incelemişlerdir. Sıcaklık arttıkça etilen glikolün oksidasyon potansiyeli düşmüş, metal tuzlarının indirgenmesi kolaylaşmıştır.

Destek kullanılarak katalizör sentezlemede metalin destek üzerine teorik olarak hesaplanan değere eş miktarda yüklenebilmesi ve düşük boyutta olabilmesi ile aktif yüzey alanlarının fazlalığı katalizör aktivitesini etkilemektedir. Bu amaçla teorik olarak hedeflenen nikel yüklemesine (% 10) ulaşmak için uzun ön karıştırma sürelerinde çalışılmıştır. Sentezlenen katalizörlerin tamamına yakını alumina destek, Ni tuzu ve varsa partikül koruyucusu ile birlikte 24 sa'lik bir ön karıştırma işlemini takiben hazırlanmıştır. Aynı özelliklere sahip, yalnızca karıştırma süresi değişmiş katalizörlerin XRD sonuçları da bu durumdan az da olsa etkilenmiştir. Ön karıştırma süresi arttıkça az da olsa pik genişliklerinin arttığı dolayısıyla da kristalit boyutunun düştüğü görülmüştür. Tüm hazırlama koşulları aynı olmak şartıyla karıştırma süreleri 2,5 sa ve 24 sa olacak şekilde hazırlanan katalizörlerin kristalit boyutları sırasıyla 13,50 ve 13,10 olmuştur.

Kristalit ve partikül boyutunu etkileyen önemli parametrelerden biri de uygun metal konsantrasyonunun seçimidir. Metal tuzu konsantrasyonu, metal türlerinin indirgenme hızını ve süresi ile boyut ve morfolojisini etkilemektedir. Çok düşük konsantrasyonlarda çalışıldığında düşük sıcaklıkta düşük çekirdeklenme hızına bağlı olarak partiküller aşırı büyüyecek ve boyut dağılım aralığı da genişleyecektir. Dolayısıyla optimum konsantrasyon aralığı seçilmelidir. Literatür incelendiğinde Tütünoğlu (2007) çalışmasında en uygun metal konsantrasyonunun 0,02M-0,1 M aralığı olduğunu belirtirken, Choi ve diğ. (2009) 0,05-0,1M konsantrasyon aralığında çalışmışlardır. Bai ve diğ. (2009) ise metal tuzu derişimini 0,05 M olacak şekilde tercih etmişlerdir. Diğer literatür çalışmaları da uygun konsantrasyon değerinin 0,05M-0,1 M aralığı olduğunu

doğruladığından bu aralıkta çalışılması kararlaştırılmıştır. Konsantrasyon etkisini gözlemlemek amacı ile PVP katılmaksızın Ni asetat tuzu konsantrasyonu 0,02 M, 0,05M ve 0,1M olacak şekilde katalizörler sentezlenmiştir. XRD analizi sonuçlarına göre Ni konsantrasyonu arttıkça kristalinitenin düştüğü pik genişliklerinin azaldığı görülmüştür. Dolayısıyla da kristalit boyutu gittikçe azalmıştır. Ancak katalitik açıdan incelendiğinde 0,02 M ve 0,1 M konsantrasyona sahip olacak şekilde hazırlanan katalizörlerin aktivite ve selektiviteleri 0,05 M metal konsantrasyonuna sahip katalizör kadar yüksek değildir. Literatürde de en çok çalışılan derişim değerinin 0,05 M olması nedeni ile çalışmalara bu konsantrasyonda devam edilmiştir. 0,02 M olan asetat tuzu ile yapılmış örneklerden yalnızca 2,5 sa ön karıştırma ile hazırlanmış örneğe HRTEM analizi yapılmış ve net bir görüntü alınamamıştır. Partiküller küresel ya da çubuk şeklinde olmayıp, partikül boyutu hesaplamak mümkün değildir. 0,05 M konsantrasyon ile hazırlanmış örneklerde ise ilerleyen kısımlarda görüleceği gibi farklı parametrelerin etkilerini incelemek amacıyla yapılan HRTEM analizleri yorumlanmıştır.

Redüksiyon sonucu oluşan partiküllerin boyut ve morfolojisini, destek üzerine yüklenmesini etkileyen bir diğer önemli parametre olan partikül koruyucu kullanımının etkisini araştırmak için partikül koruyucu bileşik kullanılarak farklı özellikte katalizörler sentezlenmiştir. Poliol prosesi kapsamında yapılan çalışmalarda en çok kullanılan partikül koruyucu PVP olduğundan, yüzey koruyucu kullanılarak yapılan sentezlerde PVP tercih edilmiştir. PVP içeriğinin (PVP/Ni tuzu oranının) etkisini incelemek için yapılan çalışmalarda XRD ve HRTEM analizlerinin sonuçlarına göre PVP miktarı arttıkça partikül boyutunun ve kristalit boyutunun azaldığı ve 10 nm'nin altına indiği görülmüştür. PVP kullanılmaksızın 0,05 M konsantrasyonda ve 24 sa ön karıştırma ile hazırlanan katalizörde de partikül boyutu 9 nm (<10 nm) olmasına rağmen kristalit boyutu 13,10 nm olarak hesaplanmıştır. Kristalit boyutu ile partikül boyutu arasındaki bu fark PVP kullanılmaması nedeniyle homojen bir yapı elde edilememesinden kaynaklanmıştır. PVP kullanılarak yapılan sentezlerde partikül boyutları ile kristalit boyutları biraz daha uyumluluk göstererek, PVP/Ni oranı 1'den 5'e arttıkça kristalit boyutu 10,34 nm'den 8,01 nm'ye düşmüştür. Partikül boyutu da PVP/Ni:1'den 2'ye artınca azalma (8,50 nm→8,00 nm) eğiliminde olmuştur. Ancak; PVP/Ni:5 olduğunda partikül boyutunda reaksiyon şartlarına bağlı olarak az da olsa bir artış meydana

gelmiştir. HRTEM sonuçları incelendiğinde tespit edilen partikül boyutları ile XRD sonuçlarından hesaplanan kristalit boyutları arasında belirgin bir fark görülmemesinin sebeplerinden biri nikel asetat tuzu tercih edilmesi diğeri de PVP kullanılmasıdır. Kullanılan partikül koruyucu indirgeme sonucu oluşan Ni çekirdeklerinin büyüme evresinden sonra kümeleşmelerini ve dolayısıyla aşırı büyümelerini engellemiştir. Bu durumda daha küçük boyutlu ve küresel şekle sahip partiküllerin eldesini sağlamıştır. Ancak PVP ile yapılan sentezlerde destek üzerine metal yüklemesinde AAS analiziyle bulunan değerler ile teorikte hedeflenen yükleme miktarları arasında fark bulunmaktadır. Bu durumun PVP'nin ortamın viskozitesini artırması ve çözeltinin karışma hızını etkilemesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. PVP aşırısı desteğin porlarını tıkadığından nikel tuzunun bir kısmı çözücüde kalarak destek üzerinde indirgenmek yerine çözücüde indirgenmiştir. Yıkama işlemleri sırasında da bu Ni partikülleri çözücü faz ile beraber ayrılmıştır. Optimum PVP miktarından (ağırlıkça PVP/Ni:2) (% 7,90 yükleme yapılabilmiş) sonra, PVP aşırısında (ağırlıkça PVP/Ni:5) yüklemenin teorik değerden büyük ölçüde uzaklaştığı ve diğer PVP oranlarına kıyasla en düşük yüklemenin (% 5,40) elde edildiği görülmüştür. Diğer PVP içeren örneklere bakıldığında lineer bir değişimden çok reaksiyonun uygulanma şartlarına, partikül boyut ve morfolojisine göre metal yüklemesinin değiştiği görülmüştür. PVP miktarı en yüksek katalizör hariç diğerleri arasında en düşük kristalit ve partikül boyutuna sahip katalizörün (PVP/Ni:2 olan katalizör), en yüksek Ni yüklemesine (% 7,90) sahip olduğu görülmüştür. Partikül boyutunda meydana gelen azalma ve daha önceden belirtilen sebepler (reaksiyon şartları, karıştırma etkinliği gibi) bu duruma etki etmiştir.

PVP kullanımından kaynaklandığı düşünülen % metal yüklemesindeki düşüşün etkisini belirlemek ve bunu önlemek amacıyla PVP ön karıştırma sürecinde değil de ön karıştırmanın sonunda reaksiyon karışımı ısıtılmaya başlandığı anda ilave edilmiştir. Bunun için hem boyut hem yükleme açısından optimum sonuçlar veren PVP/Ni oranında (2) çalışılmıştır. Reaksiyon sırasında PVP sonradan katıldığı için reaksiyon karışımı içerisine homojen dağılımı pek mümkün olmamıştır. Ayrıca aynı oranda PVP içeren örneğe kıyasla indirgeme daha zor ve uzun sürede gerçekleşmiştir. XRD analizi yapılan bu katalizörün diğer PVP oranlarındaki katalizörlere kıyasla daha düşük kristalit boyutuna sahip olduğu görülmüştür. Ancak hazırlanması sırasında belirtilen zorluklarla

karşılaşılması yüzünden PVP'nin diğer örneklerde olduğu gibi ön karıştırma sürecinde reaksiyon ortamına ilave edilmesi daha uygun olacaktır.

Literatür çalışmaları incelendiğinde katalitik kısmi oksidasyon reaksiyonu için katalizörlerdeki Ni yükleme miktarının % 10 olması gerektiği görülmüştür. Bu nedenle bu yükleme miktarı ile çalışılmıştır. Katalitik kısmi oksidasyon prosesi dışında farklı reaksiyonlar için de poliöl yöntemiyle alümina destek kullanarak çeşitli katalizörler sentezlenmiş ve Ni yükleme miktarları incelenmiştir. Boudjahem ve diğ. (2004a) yaptıkları çalışmada düşük Ni yüklemesinde (< % 5), nikel atomlarının yüksek orandaki miktarının destekle yakından bağlantılı olduğu belirtilmiştir. Bu yoğun etkileşimin hem partiküllerin boyutunu düşüreceğini hem de yükleme miktarını artıracaklarını söylemişlerdir. En fazla % 5 Ni yüklemesi olacak şekilde modifiye poliöl yöntemi ile Ni/SiO₂ katalizörü sentezlemişler ve bunun üzerindeki yüklemelerde yükleme veriminde düşüşün ve aşırı büyümenin olabileceğini belirtmişlerdir. Tez kapsamında hazırlanan katalizörlerde ise daha yüksek yükleme miktarında (% 10) ister modifiye poliöl yöntemi olsun, ister poliöl yöntemiyle olsun aşırı büyüme olmamış katalizörler sentezlenebilmiştir. Destek üzerine yükleme veriminde (AAS sonuçları açısından) onların da belirttiği gibi yükleme aşırısında metal destek ilişkisinin azalması sonucunda Ni yüklemesi teorik değerinin biraz altında olsa da katalitik etkinliği oldukça iyi ve geniş aktif yüzeylere sahip katalizörler sentezlenmiştir. AAS sonuçlarından tespit edilen Ni yüklemesi ile teorik yükleme arasındaki fark sadece (%) metal yüklemesine değil, kullanılan PVP miktarına ve PVP'nin çözeltinin viskozitesi ile karıştırma hızını etkilemesine de bağlıdır. PVP içeriğindeki artışa bağlı olarak PVP aşırısında (PVP/Ni: 0 → 5) yükleme veriminde % 74'den % 54'e bir azalma olmuştur (%10Ni/Al₂O₃ -2PVP katalizörü hariç). Ancak bu durum katalitik etkinliği olumsuz etkilememiştir.

Destekli Ni katalizörlerin sentezinde yüklemeye etki eden diğer faktör desteğin türü ve yapısıdır. Literatür çalışmaları incelendiğinde Lu ve diğ. (2009a) yaptıkları çalışmada metal tuzu türü ile desteğin por çapı ve dolayısıyla yüzey alanının metalin indirgenmesini ve destek üzerine yüklenmesini etkilediğini belirtmişlerdir. Bu çalışmada da tez çalışmasında olduğu gibi alümina destek kullanılmış ve desteğin por çapının ve por hacminin iki şekilde azaldığını gözlemlemişlerdir. Bu durum destek

üzerine yapılacak yüklemenin istenen değerden daha düşük olmasına neden olmaktadır. Bunlardan birincisi, indirgenmiş metal atomlarının porlara yerleşmesi ve poliöl prosesinin adımlarından biri olan büyüme adımının por içerisinde gerçekleşmesinden ötürü ilerleyen redüksiyon zamanlarında metal atomlarının yerleşebilecek por bulamamasıdır (por hacminin küçülmesinden kaynaklanmaktadır). Metallerin asetat ve nitrat tuzu kullanıldığında ortaya çıkan bir durumdur. Diğer sebep ise; metal partiküllerinin porları bloke etmesidir. Bu durum klorür tuzu kullanıldığında nitrat ve asetat tuzlarına oranla daha çok görülmektedir. Çalışmalarında Cu-Co metal partikülleri desteğin porlarını bloke ettiğinden yükleme miktarı beklenenden daha düşük olmuştur. Daha önceden belirtilen sebeplerin yanı sıra tez kapsamında sentezlenen katalizörlerdeki gerçek ve teorik Ni yükleme değerleri arasındaki farkın diğer sebepleri burada olduğu gibi porların bloke olması veya por hacminin küçülmesidir.

Poliöl prosesinde partikül boyut ve morfolojisi, Ni yüklemesi ile katalitik etkinliğe etki eden bir diğer faktör NaOH/Ni tuzu oranıdır. Poliöl ortamının alkalinitesi indirgenme hızını ve reaksiyon süresini önemli ölçüde etkilemiştir. Tez kapsamında; modifiye poliöl yöntemiyle hem nitrat tuzuyla hemde asetat tuzuyla farklı konsantrasyonlarda nikel içeren katalizörlerin hazırlanması ile asetat tuzu kullanılarak poliöl yöntemiyle yapılan bazı sentezlerde NaOH kullanılmıştır. Asetat tuzu kullanılarak PVP/Ni oranı (2) sabit olacak şekilde poliöl yöntemiyle yapılan sentezlerde farklı NaOH oranları çalışılarak, bunların kristalit ve partikül boyutu ile morfolojiyi, nasıl etkiledikleri incelenmiştir. XRD sonuçlarına göre NaOH kullanıldığında sentezinde alkali kullanılmayan örneklerdeki kristalit boyutuna kıyasla kristalit boyutu artmış (9,04 nm→15,20 nm) fakat kendi içerisinde NaOH konsantrasyonu arttıkça kristalit boyutu 13,50 nm'ye düşmüştür. NaOH/Ni oranı 2 ve 4 iken ise kristalit boyutu aynı olmuştur. Şişman ve diğ. (2008) de çalışmalarında artan NaOH miktarına karşılık partikül boyutunun düştüğünü gözlemlemişlerdir. AAS analizi sonuçları incelendiğinde ise NaOH miktarındaki artışın metal yüklemesini azalttığı görülmüştür. NaOH/Ni oranı 2 ve 4 olan örneklerde yükleme verimi sırasıyla % 60 ve % 50 olmuştur. NaOH ön karıştırma süresince değil çözeltinin ısıtılması sırasında (60°C'de) ilave edilmesine rağmen redüksiyon işlemi diğer tüm özellikleri aynı ve NaOH ilave edilmemiş örneğe kıyasla daha uzun sürede ve zor gerçekleşmiştir. NaOH miktarı arttıkça Ni(OH)₂

oluşumu için gerekli olan pH'a (10-12 arası) ulaşmak daha kolay olsa da indirgeme işleminin tamamlanması için gereken süre uzamıştır. AAS analizindeki gerçek ve teorik yükleme değerleri arasındaki fark ise ilave edilen NaOH ile PVP yüzünden metal destek etkileşiminin azalmasına bağlı olarak Ni tuzunun bir kısmının çözeltide kalıp burada indirgenmesinden kaynaklanmaktadır. Bu örnekler arasında NaOH/Ni oranı 2 olan örneğe yalnızca HRTEM analizi yapılmış ve aşırı büyüme ya da kümeleşme görülmemiştir. Bu analiz sonrasında partikül boyutu 10,00 nm olarak tespit edilmiştir.

Ni asetat tuzu kullanılarak modifiye poliol yöntemiyle yapılan sentezlerde ise; poliol yöntemiyle yapılan sentezlerde hem katalitik testler hem de diğer karakterizasyon testleri açısından en iyi sonucu veren NaOH/Ni oranı (2) kullanılmıştır. PVP/Ni oranı (2) da sabit olan bu katalizörlerde değişen hidrazin miktarının etkisi incelenmiştir. Modifiye poliol yöntemiyle kristalit boyutunun düşürülerek aktif yüzey alanlarının ve bu sayede katalitik etkinliğin artırılması amaçlanmıştır. Ayrıca indirgeme sıcaklığı ve süresi daha düşük olacağından enerji ve zaman tasarrufu da sağlanmıştır. Molce hidrazin/Ni tuzu oranı 4,1 ve 8,2 olacak şekilde sentezlenmiş örneklerin XRD sonuçları incelendiğinde aynı koşullarda sentezlenmiş, hidrazin içermeyen örneklere kıyasla kristalinitenin düştüğü, pik genişliklerinin artarak kristalit boyutlarının düştüğü gözlemlenmiştir. Kendi içerisinde de hidrazin miktarı arttıkça kristalit boyutunda 8,00 nm'den 7,20 nm'ye olan bir azalma gözlemlenmiştir. Bu durum hidrazin miktarı arttıkça indirgenmenin hızlanmasına ve kısa sürede çok sayıda ama küçük boyutlu çekirdekler oluşmasına bağlıdır. Wu ve diğ. (2003) düşük hidrazin konsantrasyonu olarak tanımlanan aralıkta çalışıldığında ($[N_2H_5OH]/[Ni] < 12$), Ni tuzunun redüksiyon hızının düşük olduğunu ve dolayısıyla redüksiyon ilerledikçe partiküllerin büyüdüğünü belirtmişlerdir. Bu konsantrasyon değerinin altında indirgemenin çok zor olacağını belirtmelerine rağmen tez çalışmasında daha düşük hidrazin oranlarında (4,1 ve 8,2 gibi) hem de alumina destek ve PVP varlığında 2-3 dk'da indirgeme işlemi başlamıştır. AAS sonuçları incelendiğinde ise kristalit boyutu düştükçe Ni yükleme miktarı % 6,8'den ($[N_2H_5OH]/[Ni] : 4,1$ iken) 7,4'e ($[N_2H_5OH]/[Ni] : 8,2$ iken) çıkmıştır. Bu iki katalizörden Hidrazin/Ni oranı 4,1 olan örneğe HRTEM analizi de yapılmıştır. Reaksiyonun hızlı gerçekleşmesine bağlı olarak oluşan çekirdeklerde kümeleşme olmamış ve aşırı büyüme görülmemiştir. Katalitik açıdan incelendiğinde ise modifiye

poliol yöntemiyle sentezlenen katalizörler, NaOH-PVP ya da sadece PVP kullanılarak hazırlanan katalizörlerden biraz daha düşük performans göstermiştir. Hidrazin miktarı arttıkça aktivite ve seçimlilikte azalma olmuştur. Aynı oranda PVP içeren ama NaOH ve hidrazin içermeyen katalizörlerde CH₄ dönüşümü % 91,00 ve H₂ seçimliliği % 96 iken, NaOH ve hidrazin ilave edildiğinde CH₄ dönüşümü en fazla % 82,50 ve H₂ seçimliliği ise en fazla 89,35 olmuştur. NaOH ve hidrazin içeren, ya da bunlardan herhangi birini içeren örneklerde böyle bir sonuçla karşılaşılması nedeniyle sadece PVP kullanmanın katalitik aktivite açısından daha iyi olacağı düşünülmektedir.

Hazırlanan katalizörler genel olarak değerlendirildiğinde; XRD grafiklerinde NiO ve NiAl₂O₄ fazlarının oluşmadığı alümina ve Ni fazına ait piklerin olduğu görülmektedir. Bu durum reaksiyon ortamında poliol prosesi gereği metal tuzlarının başarılı bir şekilde metale indirgenmediğini göstermektedir. Bu sayede ilave bir indirgeme işlemine gerek duymadan katalizörler doğrudan kullanılabilmiştir. Difraktogramlarda tespit edilen Al₂O₃ fazı ise alümina destekten kaynaklanmaktadır. Ayrıca başka fazların olmayışı reaksiyon sırasında başka yan ürünlerin oluşmadığını, çözeltide bulunan diğer bileşenlerin de yıkama ve santrifüjleme işlemi ile kolaylıkla uzaklaştırıldığını göstermektedir. Katalizörlerde yer alan organik kalıntıların indirgenme reaksiyonu sonrasında ne kadar etkin olarak uzaklaştırılabildiğinin bir başka ölçüsü de bazı örneklere yapılan TG analizidir. Termogravimetrik analizler ile yapıda bulunan yıkamayla uzaklaştırılamamış etilen glikol, PVP gibi organik kalıntıların (%) olarak ne kadarının hangi sıcaklıkta bozunduğu verilmektedir. Bu analizler ile ayrıca katalitik testler öncesinde yapılan hidrojenle ön işleme yapıdaki safsızlıkların giderilip giderilemeyeceği de test edilmiş olmaktadır. TG analizleri için katalizörlerin dışında tek başına PVP'nin analizi de yapılmıştır. Analiz sonucunda yaklaşık 542°C'den sonra % TG' de değişim görülmemektedir. Bu durum belirtilen sıcaklıktan itibaren PVP'nin tamamının uzaklaştırıldığını göstermektedir. Katalizörlere yapılan termogravimetrik analizlerde ise gerçekleşen ağırlık kayıplarının; sadece PVP olan örneğin tamamen bozunduğu sıcaklıktan daha düşük bir sıcaklıkta ve daha az miktarda gerçekleştiği görülmüştür. Bu durum; reaksiyon sonrası organik kalıntıların yıkama işlemiyle büyük oranda uzaklaştırılabildiğini göstermektedir. PVP miktarının değişiminin incelendiği katalizörlerde PVP miktarı arttıkça (PVP/Ni:2 olan katalizör hariç) ağırlık kaybı

artmaktadır. Ağırlık kaybının % 11'i geçmemesi yıkama ve santrifüjleme işlemi ile organik kalıntıların başarılı bir şekilde uzaklaştırılabildiğini göstermektedir. Belirli bir sıcaklıktan sonra katalizörlerde meydana gelen ağırlık artışının ise yüksek sıcaklığa bağlı olarak oluşan NiO'den kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu setteki katalizörlerde meydana gelen ağırlık artışı yaklaşık % 1 olarak bulunmuştur. PVP/Ni:2 olan katalizördeki ağırlık kaybının PVP/Ni:5 olan katalizöre kıyasla daha düşük olması reaksiyon şartlarından ve yıkamanın daha etkin olarak gerçekleştirilebilmiş olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu katalizörler dışında sabit PVP/Ni oranında (2), NaOH kullanılarak gerçekleştirilen sentezlerde ise artan NaOH (1'den 4'e) oranına bağlı olarak ağırlık kayıpları artmıştır. Ayrıca artan bu oranla beraber ağırlık kaybı sadece PVP kullanılan örneğe kıyasla giderek daha düşük bir sıcaklıkta sabit kalmıştır. NaOH'li örneklerdeki ağırlık kayıpları sadece PVP içeren örneklerdeki ağırlık kayıplarından daha fazla olmuştur. Bu durum ortama NaOH ilave edilmesi ve NaOH'i yıkamayla uzaklaştırmanın biraz daha zor olmasından kaynaklanmaktadır. Wu ve diğ. (2003) yaptıkları çalışmada PVP gibi çözünebilir bir organik bileşiğin yıkamayla uzaklaştırılmasının zor olacağı belirtilmiştir. Tez kapsamında yapılan çalışmalarda ise organik kalıntıların aseton ve destile su aşırısı ile santrifüjleme ile uzaklaştırılabildiği görülmektedir. Katalitik sonuçların değerlendirilmesinde de belirtileceği gibi reaksiyon öncesi yapılan hidrojenle ön işlem sonucunda da yapıdaki organik kalıntılar ve safsızlıklar giderilmiştir. Ayrıca hidrojenle ön işlem sonrasında reaksiyon öncesi 30 dk N₂ akımına bırakılan katalizörlerin yüzeyleri bu gaz akışıyla temizlenerek reaksiyona hazır hale gelmesi sağlanmıştır.

Çalışmanın son kısmında metanın katalitik kısmi oksidasyonu için poliöl yöntemiyle sentezlenen Ni/Al₂O₃ katalizörlerinin aktivite ve seçimlilikleri; bir önceki bölümde belirtilen şartlar dahilinde yapılan analizlerle belirlenmiştir. Kısmi oksidasyon reaksiyonu öncesi katalizörlere hidrojenle ön işlem yapılmıştır. Hidrojenle ön işlem yapılması katalizörlerin aktivite ve seçimliliklerini etkilemiştir. Hidrojenle ön işlem yapılmadan kullanılan katalizörlerin bazı sıcaklıklar için aktivite ve selektiviteleri termodinamik açıdan dengenin oldukça altında kaldığından ve en önemlisi de tekrarlanabilir sonuç vermediğinden bulgular kısmında verilmemiştir. Bunun yanında reaksiyonun hemen öncesinde hidrojenle yapılan ön işlemin devamında katalizörler 30

dk N₂ akımına bırakılmıştır. Genel olarak incelendiğinde ise hidrojen ile ön işlem yapılan ve reaksiyonda test edilen katalizörlerde aktivite ve seçimlilik açısından termodinamik açıdan uygun sonuçlar elde edilmiştir. Boudjahem ve diğ. (2002) de çalışmalarında Ni/SiO₂ katalizörünü hidrazin varlığında emdirme-poliol yöntemiyle hazırlamışlar ve H₂ ile yapılan ön işlemin bu katalizörlere olan etkisini incelemişlerdir. Bu işlemin süresinin ve sıcaklığının katalizörlerin aktivite ve dayanıklılığını etkilediğini belirtmişlerdir. TEM sonuçlarına göre H₂ ile ön işlem yapılması metal partiküllerinin desteğe homojen dağılımını sağladığını söylemişlerdir. Sentezlenen katalizörlerin ön işlemde sonra aktif ve seçimli hale geldiği görülmüştür. Tez dahilinde hazırlanan katalizörlerde de H₂ ile ön işlem sonucunda metan kısmi oksidasyon reaksiyonu için hazır hale gelmişlerdir. Ayrıca tez kapsamında sentezlenen % 10 Ni/Al₂O₃-2PVP katalizörüne H₂ ile ön işlem sonrası yapılan HRTEM analizi sonuçları incelendiğinde de bu çalışmada olduğu gibi metal partiküllerinin destek üzerine daha iyi dağıldığı görülmüştür. HRTEM görüntüsünden hesaplanan partikül boyutu (9,00 nm) ile ön işlem öncesi hesaplanan kristalit boyutu (9,04 nm) uyumluluk göstermiştir. Ni partiküllerinin parçacık sınırları ön işlem sonrası daha belirgin hale geldiğinden partikül boyutu daha doğru ve kolay bir şekilde tespit edilmiştir. Lu ve diğ. (2009b) çalışmasında da sentezlenen katalizörler 450°C'de 4 saat hidrojenle işlem sonrası reaksiyonda test edilmiştir. Bulgular kısmında verilen sonuçlar arasında PVP içermeyen 24 sa'lik ön karıştırmayla, 0,05M nikel asetat tuzu konsantrasyonunda hazırlanmış örnek hariç tüm katalizörlerde H₂ ile ön işlem yapılmıştır. PVP içermeyen (kristalit boyutu 13,10 nm, partikül boyutu 9,00 nm) ve PVP içeriğinin değişiminin incelendiği (kristalit boyutları 10,34-8,01 nm arasında değişmekte) katalizörlerde PVP/Ni oranı arttıkça aktivite ve seçimlilik değerlerinde artma görülmüştür. PVP içermeyen örnekte 800°C'de aktivite % 79,50 iken, PVP/Ni oranı 1, 2, 5 şeklinde arttığında metan dönüşümü sırasıyla % 90, % 91, % 92 olmuştur. H₂ seçimlilikleri de sırasıyla % 96,50, % 96,00, % 95,00 olmuştur. Bu artış PVP miktarı arttıkça kristalit boyutunun ve partikül boyutunun (partikül çapı 8,00 nm'ye kadar azalmıştır.) düşmesi ile katalizör yüzey alanının genişlemesinden kaynaklanmaktadır. PVP'nin katılma zamanının etkisinin incelendiği % 10 Ni/Al₂O₃-snr2PVP katalizöründe (PVP/Ni:2) ise aynı oranda PVP içeren % 10 Ni/Al₂O₃-2PVP katalizörüne kıyasla daha yüksek dönüşüm (% 92,00) ile H₂ (% 97) ve CO (% 94,30) seçimlilik değerleri elde edilmiştir. Ancak indirgeme sürecinde yaşanan sıkıntılar (süre

ve karıştırma zorluğu) nedeniyle PVP'yi ön karıştırma sırasında ilave etmek daha uygun olacaktır.

Katalitik açıdan incelenen katalizörlerde NaOH içeriğinin değişiminin de katalizörlerin davranışına olan etkisi incelenmiştir. Bu katalizörler ile aynı oranda PVP içeren katalizör (PVP/Ni:2) kıyaslandığında NaOH ilavesinin katalitik etkinliğe beklendiği kadar yüksek bir katkısının olmadığı görülmüştür. 800°C'deki en yüksek metan dönüşüm (% 88,00) değeri NaOH/Ni oranı 2 olduğunda elde edilmiştir. Bunun sebeplerinden biri katalizörün kristalit boyutu NaOH/Ni :1 olan katalizöre (15,20 nm) kıyasla daha düşük (13,50 nm) olarak hesaplanması ve yine bu katalizörün redüksiyonun gerçekleşme hızı da NaOH/Ni :4 olan katalizöre göre daha kolay olmasıdır. Bu durumda NaOH/Ni oranları sırasıyla 1, 2, 4 olan katalizörlerin 800°C'deki metan dönüşümleri sırasıyla % 86,00, % 88,00, 85,52 olarak değişmiştir. H₂ seçimliliğinde ise lineer bir artış gözlemlenmiş ve bu değerler % 90,50, % 90,60, % 91,05 olarak tespit edilmiştir. Dolayısıyla en uygun NaOH/Ni oranı 2 olacaktır. Bunun yanı sıra NaOH oranının incelendiği katalizörlerde PVP etkisinin incelendiği katalizörlerde olduğu gibi H₂ ile ön işlem sonrası HRTEM analizi yapılmıştır. Bu analiz sonucunda Ni partikülleri daha belirgin hale geldiğinden partikül boyutu ölçümü daha kolay olmuştur. Bu örnek için 13,00 nm olarak hesaplanan partikül boyutu XRD sonuçlarından bulunan kristalit boyutuyla (13,50 nm) uyumluluk göstermiştir.

NaOH kullanımının yanı sıra indirgeyici ajan kullanımının ve modifiye poliol yönteminin de etkisini incelemek amacıyla hidrazin kullanılarak sentezlenmiş katalizörler kısmi oksidasyon reaksiyonunda test edilmiştir. Hidrazin kullanılarak elde edilen sentez ürünleri oldukça düşük kristalit boyutlu (8,00 nm gibi) bir katalizör olsa da dönüşüm % 82,50, seçimlilik % 89,35 olmuştur. Hidrazin içeriğinin iki katına çıkmasıyla kristalit boyutu 7,20 nm'ye düşse bile dönüşüm % 72,50, seçimlilik % 85,10 olarak hesaplanmıştır. Dönüşümde meydana gelen bu azalma modifiye poliol yöntemi ile Ni yüklemesinin azalmasından ve reaksiyon şartlarından kaynaklanmaktadır. Hidrazin kullanılarak hazırlanan katalizörler (PVP/Ni: 2 ve NaOH/Ni:2 olacak şekilde) hem sadece NaOH (NaOH/Ni:2 ve PVP/Ni:2 olacak şekilde) kullanılarak hazırlanan katalizörden hem de sadece PVP (PVP/Ni:2 olacak

şekilde) içeren katalizörden daha düşük dönüşüm ve seçicilik değerlerine sahip olmuşlardır.

Belirli bir metal yükleme değerini sağlamak şartıyla katalizörün gazla temas eden aktif kısımları ne kadar fazla ise katalitik etkinlik de o kadar yüksek olmaktadır. Tez kapsamında hazırlanan katalizörlerde % 79 yükleme verimliliğine ulaşılabilmektedir. Benzer bir çalışmada Lu ve diğ. (2009) polioli yöntemiyle sentezledikleri Cu-Co/Al₂O₃ katalizörlerinde alümina destek üzerine metal yüklemesini artırmak için 12 sa ön karıştırma yapmalarına rağmen yükleme veriminde % 63'ün üzerine çıkamamışlardır. Bu tez çalışmasında aynı sentez yöntemiyle % 54 Ni yükleme veriminde bile metan dönüşümünde % 92'e, H₂ seçiciliğinde ise % 95'e kadar çıkmıştır. Bu durum polioli yöntemiyle ve kullanılan hazırlama prosedürüyle oldukça aktif ve seçimli katalizörlerin sentezinin mümkün olduğunu göstermektedir.

Katalizörlerde önceki bölümde de belirtildiği gibi dönüşümler yüksek olmasına rağmen maksimum dönüşüme yakın sonuçlar elde edilememesinin sebebi yüksek besleme hızında (157500 l/kg sa) çalışılmasıdır. Bu yüksek besleme hızına (N₂= 60 ml/dk, O₂=15 ml/dk, CH₄=30 ml/dk) rağmen % 79 Ni yüklemesinde bile yüksek dönüşümler görülmesi, polioli yöntemiyle metan kısmi oksidasyonu reaksiyonu için uygun katalizörlerin sentezlenebileceğini göstermektedir. Kim, Song ve diğ. (2004) yaptıkları çalışmada teoride % 10, gerçekte % 7,2 Ni yüklemesi için (N₂= 20 ml/dk, O₂= 5 ml/dk, CH₄= 10 ml/dk) daha düşük besleme hızında bile 800°C'de en fazla % 85'e dönüşüme ulaşılabilmektedir. Oysaki daha önce belirtildiği gibi daha düşük bir yükleme miktarında (% 5,4) ve daha yüksek besleme hızında bile bu tez çalışmasında çok daha yüksek metan dönüşümü (% 92) gösteren katalizörlerin sentezi yapılabilmektedir.

Reaksiyon sonrası bazı numunelere yapılan HRTEM analizlerinde aşırı büyüme ya da kümeleşme görülmemiştir. Bu numunelerde toplam ısıtma işlem süresi 7-8 saat olmasına rağmen reaksiyon sonrası hesaplanan partikül boyutunda belirgin bir değişim olmamıştır. Bununla birlikte SEM cihazında yapılan EDS analizlerinde karbonlaşma görülmemiştir. Uzun reaksiyon süresine rağmen bu katalizörlerde reaksiyon sonrasında karbonlaşma olmaması polioli yöntemiyle kararlı Ni katalizörlerin hazırlanabileceğini

göstermektedir. SEM-EDS analizleri ile yapılan haritalama işlemi ile reaksiyon işlemi öncesi ve sonrasında alınan görüntülerde (Şekil 4.22 ve Şekil 4.23) destek üzerindeki Ni dağılımının oldukça iyi olduğu görülmüştür.

SONUÇLAR

- Poliol yöntemi kullanılarak farklı proses parametreleri ile yüksek katalitik etkinlik gösteren Ni/Al₂O₃ katalizörleri sentezlenebilmiştir.
- Proses parametreleri incelendiğinde Ni esaslı katalizörlerin sentezi için en uygun metal konsantrasyon değerinin 0,05 M olduğu tespit edilmiştir.
- Gerek literatür gerekse yapılan çalışmalar sonucunda metal tuzu türleri ile glikol türleri incelendiğinde ise en uygun metal tuzunun asetat tuzu, glikol türünün ise etilen glikol olduğu belirlenmiştir.
- Destek üzerine daha fazla metal yüklemesi yapabilmek, PVP'nin çözelti içerisinde homojen dağılımını sağlayabilmek için uzun ön karıştırma süresi (24 sa) ile çalışmak daha uygun olacaktır.
- NaOH ve hidrazin gibi farklı proses parametreleriyle kristalit ve partikül boyutlarında değişme görülse de tüm analiz sonuçları incelendiğinde sadece PVP kullanmanın daha uygun olacağı görülmüştür. En uygun PVP/Ni oranı ağırlıkça (2) olarak tespit edilmiştir. Eğer NaOH ve hidrazin de kullanılacaksa bunların oranları da molce sırasıyla NaOH/Ni :2 ve N₂H₄/Ni :4,1 olmalıdır.
- Literatür çalışmaları incelendiğinde metanın kısmi oksidasyonu için en uygun Ni yüklemesinin % 10 olduğu belirtilmiştir. Bu yüzden tez kapsamında hazırlanan katalizörlerde bu yükleme değeri ile çalışılmıştır. Hazırlanan katalizörler teorik olarak % 10, gerçekte daha düşük Ni yüklemesine sahip olsalar bile oldukça yüksek aktivite (% 92) ve hidrojen seçicilik (% 95) değerleri elde edilmiştir.
- Bütün karakterizasyon sonuçlarına göre metanın kısmi oksidasyonu için en uygun katalizör % 91 metan dönüşümü ve %96 H₂ seçiciliğiyle %10 Ni/Al₂O₃-2PVP olacaktır.

KAYNAKLAR

AÇIKGÖZ, V., 2009, Geleceğin Enerjisi: Hidrojen, *Kimya Mühendisliği Dergisi*, 173, 34-36.

BAI, L., YUAN, F., TANG, Q., 2008, Synthesis of Nickel Nanoparticles with Uniform Size Via a Modified Hydrazine Reduction Route, *Materials Letters*, 62, 2267-2270.

BAI, L., FAN, J., CAO, Y., YUAN, F., ZUO, A., TANG, Q., 2009, Shape-Controlled Synthesis of Ni Particles Via Polyol Reduction, *Journal of Crystal Growth*, 311, 2474-2479.

BLIN, B., FIÉVET, F., BEAUPERE, D., FIGLARZ, M., 1989, Double oxidation of glycol ethylene in a new process of powder metallurgy elaboration, *New Journal Of Chemistry*, 13, 67-71.

BLOSI, M., ALBONETTI, S., DONDI, M., MARTELLI, C., BALDI, G., 2011, Microwave-assisted Polyol Synthesis of Cu Nanoparticles, *Journal of Nanoparticle Research*, 13:127-138.

BODKER, F., MORUP, S. AND LINDEROTH, S., 1994, Surface Effects in Metallic Iron Particles, *Physical Review Letters*, Volume 72, No: 2, Page 282.

BONET, F., GUÉRY, C., GUYOMARD, D., HERRERA URBINA, R., TEKAIAELHISSEN, K., TARASCON, J.M., 1999, Electrochemical Reduction of Noble Metal Compounds in Ethylene Glycol, *International Journal of Inorganic Materials*, 1, 47-51.

BONET, F., GRUGEON, S., DUPONT, L., HERRERA URBINA, R., GUÉRY, C., TARASCON, J.M., 2003, Synthesis and Characterization of Bimetallic Ni–Cu Particles, *Journal of Solid State Chemistry*, 172, 111-115.

BOUDJAHM, A.G., MONTEVERDI, S., MERCY, M., GHANBAJA, D., BETTAHAR, M.M., 2002, Nickel Nanoparticles Supported On Silica Of Low Surface Area. Hydrogen Chemisorption And TPD And Catalytic Properties, *Catalysis Letters*, 84, 115-122.

BOUDJAHM, A.G., MONTEVERDI, S., MERCY, M., BETTAHAR, M.M., 2003, Acetylene Cyclotrimerization Over Ni/SiO₂ Catalysts In Hydrogen Atmosphere, *Applied Catalysis*, 250, 49-64.

BOUDJAHM, A.G., MONTEVERDI, S., MERCY, M., BETTAHAR, M.M., 2004, Study Of Support Effects On The Reduction Of Ni²⁺ Ions In Aqueous Hydrazine, *Langmuir*, 20, 208-213.

BOUDJAHM, A.G., MONTEVERDI, S., MERCY, M., BETTAHAR, M.M., 2004, Nanonickel Particles Supported on Silica. Morphology Effects on Their Surface and Hydrogenating Properties, *Catalysis Letters*, 97(3-4), 177-183.

CHAKROUNE, N., VIAU, G., RICOLLEAU, C., FIÈVET-VINCENT, F., FIÈVET, F., 2003, Cobalt-Based Anisotropic Particles Prepared By The Polyol Process, *Journal Of Materials Chemistry*, 13, 312-318.

CHENG, H., YUE, B., WANG, X., LU, X., DING, W., 2009, Hydrogen Production from Simulated Hot Coke oven Gas by Catalytic Reforming over Ni/Mg(Al)O catalysts, *Journal of Natural Gas Chemistry*, 18, 225-231.

CHETTIBI, M., BOUDJAHM, A.G., BETTAHAR, M., 2010, Synthesis Of Ni/SiO₂ Nanoparticles for Catalytic Benzene Hydrogenation, *Transition Metal Chemistry*, 10, 11243-11249.

CHOI, J.Y., LEE, Y.K., YOON, S.M., LEE, H.C., KIM, B.K., KIM, J.M., 2003, A Chemical Route to Large-Scale Preparation of Spherical and Monodisperse Ni Powders, *The American Ceramic Society*, 88, 3020-3023.

CHOI, J.H., KIM, D.H., YOON, J.C., KIM, Y.J., 2009, Synthesis Conditions in Tailoring Morphology of Reticular Particles in Porous Nickel Powders Prepared by Template-Assisted Polyol Process, *Journal of Alloys and Compounds*, 487, L8-L11.

CHOW, G., KURIHARA, L.K., SCHOEN, P.E., 1996, "Synthesis of Nanostructured Composite Particles Using Polyol Process", U.S. Patent Application No: 08/645397.

COUTO, G.G., KLEIN, J.J., SCHREINER, W.H., DANTE, H.M., OLIVERIA, A.J.A., ZARBIN, A.J.G., 2007, Nickel Nanoparticles Obtained by a Modified Polyol Process: Synthesis, Characterization, and Magnetic Properties, *Journal of Colloid and Interface Science*, 311, 461-468.

DAJIANG, M., YAOQIANG, C., JUNBO, Z., ZHENLING, W., DI, M., MAOCHU, G., 2007, Catalytic Partial Oxidation Of Methane Over Ni/CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃, *Journal Of Rare Earths*, 25, 311-315.

DEMAZEAU, G., 1999, Solvothermal Processes: A Route to The Stabilization of New Materials, *Journal of Materials Science*, 9, 15-18.

DEMAZEAU, G., 2008, Solvothermal Reactions: an Original Route for The Synthesis of Novel Materials, Novel Routes of Advanced Materials Processing and Applications, *Journal of Materials Science*, 43, 2104-2114.

DERXLER, K.E., 1992, *Nanoscale Structural Components*, In: Components and Systems, Chapter 9, John Wiley & Sons, Inc., New York, USA, 253-273.

DUCAMP-SANGUESA, C., HERRERA-URBINA, R., FIGLARZ, M., 1992, Polyol Mediated Synthesis of Nanoscale Functional Materials, *Journal of Solid State Chemistry*, 100, 272-280.

ENGER, B.C., LODENG, R., HOLMEN, A., 2008, A review of catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas with emphasis on reaction mechanisms over transition metal catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 346, 1-27.

FERNANDEZ, Y., MENENDEZ, J.A., ARENILLAS, A., FUENTE, E., PENG, J.H., ZHANG, Z.B., 2009, Microwave-assisted Synthesis of CuO/ZnO and CuO/ZnO/Al₂O₃ Precursors Using Urea Hydrolysis, *Solid State Ionics*, 180, 1372-1378.

FIEVET, F., LAGIER, J.P., BLIN, BEAUDOIN, B., FIGLARZ, M., 1989, Homogeneous and Heterogeneous Nucleations in the Polyol Process for the Preparation of Micron and Sub-micron Size Metal Particles, *Solid State Ionics*, 32/33, 198-205.

GONCALVES, G., LENZI, M.K., SANTOS, O.A.A., JORGE, L.M.M., 2006, Preparation and Characterization of Nickel Based Catalysts on Silica, Alumina and Titania Obtained by Sol-gel Method, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352, 3697-3704.

GUTIÉRREZ, J.B., SALDIVAR, GARCIA, A.J., LOPEZ, H.F., 2008, Synthesis of Co-50Ni Nanocrystals Obtained by a Modified Polyol Method, *Materials Letters*, 62, 939-942.

GÜRKAYNAK ALTINÇEKİÇ, T., 2007, *Nanoboyutlu Bakır İçeren İkili Katalizörlerin Hazırlanması ve Tanımlanması*, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

GÜRMENT, S., EBİN, B., 2008, Nanopartiküller ve Üretim Yöntemleri -1, *Metalurji Dergisi*, 150, 1300-4824.

HARPNESS, R., PENG, Z., LIU, X., POL, V.G., KOLTYPIN, Y., GEDANKEN, A., 2005, Controlling the Agglomeration Anisotropic Ru Nanoparticles by the Microwave-Polyol Process.

HENCH, L.L., WEST, J.K., 1990, The Sol-Gel Process, *Chemical Review*, 90, 33-72.

HENNING, D.F.K., 2001, Dielectric Materials for Sintering in Reducing Atmospheres, *Journal of European Ceramic Society*, 21, 1637-1642.

HINOTSU, T., JEYADEVAN, B., CHINNASAMY, C.N., SHINODA, K., TOHJI, K., 2004, Size and Structure Control of Magnetic Nanoparticles by Using a Modified Polyol Process, *Journal of Applied Physics*, 95, 7477-7479.

IBRAHİM, A.M., ABD EL-LATIF, M.M., MAHMOUD, M.M., 2010, Synthesis and Characterization of Nano-sized Cobalt Ferrite Prepared Via Polyol Method Using

Conventional and Microwave Heating Techniques, *Journal of Alloys and Compounds*, 506, 201-204.

JEAN, J.H., CHANG, C.R. and CHEN, Z.C., 1997, Effect of Densification Mismatch on Camber Development During Cofiring of Nickel-Based Multilayer Ceramic Capacitors, *Journal of American Ceramic Society*, 80(9), 2401-2406.

JI, Y., LI, W., XU, H., CHEN, Y., 2001, Catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas over Ni/ γ -Al₂O₃ catalyst in a fluidized-bed, *Applied Catalysis*, 213, 25-31.

KALYAN KAMAL, S.S., SAHOO, P.K., PREMKUMAR, M., RAO RAMA, N.V., KUMAR, T.J., SREEDHAR, B., SINGH, A.K., RAM, S., CHANDRA SEKHAR, K., 2009, Synthesis of Cobalt Nanoparticles by a Modified Polyol Process Using Cobalt Hydrazine Complex, *Journal of Alloys and Compounds*, 474, 214-218.

KIM, J.-H., SUH, D. J., PARK, T.-J., and KIM, K.-L., 2000, Effect of Metal Particle Size on Coking During CO₂ Reforming of CH₄ over Ni-Alumina Aerogel Catalysts, *Applied Catalysis A*, 197, 191-200.

KIM, H.K., LEE, Y.B., CHOI, E.Y., PARK, H.C., PARK, S.S., 2004, Synthesis of Nickel Powders from Various Aqueous Media Through Chemical Reduction Method, *Materials Chemistry and Physics*, 86, 420-424.

KIM, P., KIM, Y., KIM, H., SONG, I.K., YI, J., 2004, Synthesis and characterization of mesoporous alumina with nickel incorporated for use in the partial oxidation of methane into synthesis gas, *Applied Catalysis A: General*, 272, 157-166,

KIM, H.K., PARK, H.C., LEE, S.D., HWA, W.J., HONG, S.S., LEE, G.D., PARK, S.S., 2005, Preparation of Submicron Nickel Powders by Microwave-Assisted Hydrothermal Method, *Materials Chemistry and Physics*, 92, 234-239.

KIM, K.M., LEE, J.H., YOON, S.M., LEE, H.C., LEE, Y.K., CHOI, J.Y., 2006, Preparation of Mono-disperse Ni powders Via The Reduction of Hydrazine Complexes: The Effect of Source Materials and Impurities, *Journal of Electroceramics*, 17, 339-343.

KIM, C.W., CHA H.G., KIM, Y.H., JADHAV, A.P., JI, E.S., KANG, D.I., KANG, Y.S., 2009, Surface Investigation and Magnetic Behavior of Co Nanoparticles Prepared via a Surfactant-Mediated Polyol Process, *Journal of Physical Chemistry*, 113, 5081-5086.

KOMARNENI, S., ROY, R., LI, Q.H., 1992, Microwave-Hydrothermal Synthesis of Ceramic Powders, *Materials Research Bulletin*, 27, 1395-1405.

KUMAR, S., KUMAR, S., PRAJAPAT, J.K., 2009, Hydrogen Production by Partial Oxidation of Methane: Modelling and Simulation, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 6655-6668.

KUMBUR, H., ÖZER, Z., ÖZSOY, H.D., AVCI, E.D., 2005, Türkiye’de Geleneksel ve Yenilenebilir Enerji Kaynaklarının Potansiyeli ve Çevresel Etkilerinin Karşılaştırılması, *YEKSEM’05 III. Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu ve Sergisi*, 19-21 Ekim, 2005, Mersin, 32-38.

LARCHER, D., and PATRICE , R., 2000, Preparation of Metallic Powders and Alloys in Polyol Media: A Thermodynamic Approach, *Journal of Solid State Chemistry*, 154, 405-411.

LEE, Y.M., QIN, G.W., LEE, C.G., KOO, B.H., KEW, Y.M., SHIMADA, Y., KITAKAMI, O., 2007, Effect of Reaction Time on Formation of CoNi Particles Prepared via the Polyol Method, *Metals and Materials International*, 13, 3, 207-210.

LEE, Y.M., PARK, C.W., CHOI, H.K., KOO, B.H., LEE, C.G., 2008, Effect of Nucleation Agents On Synthesis Of CoNi Alloy Particles Via Polyol Process, *Metals And Materials International*, 14, 117-121.

LERCHER, J.A., BITTER, J.H., HALLY, W., NIESSEN, W., SESHAN, K., 1996, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 101, 463.

LI, D., KOMARNENI, S., 2006, Microwave-Assisted Polyol Process for Synthesis of Ni Nanoparticles, *The American Ceramic Society*, 00, 1-8.

LI, G., HU, L., HILL, J.M., 2006, Comparison of Reducibility and Stability of Alumina –Supported Ni Catalysts Prepared by Impregnation and Co-Precipitation, *Applied Catalysis*, 301, 16-24.

LI, Y.D., LI, C.W., WANG, H.R., LI, L.Q., QIAN, Y.T., 1999, Preparation of Nickel Ultrafine Powder and Crystalline Film by Chemical Control Reduction, *Materials Chemistry and Physics*, 59, 88.

LIM, P.Y., LIU, R.S., SHE, P.L., HUNG, C.F., SHIH, H.C., 2006, Synthesis of Ag Nanospheres Particles in Ethylene Glycol by Electrochemical-Assisted Polyol Process, *Chemical Physics Letters*, 420, 304-308.

LIU, X.M., FU, S.Y., HUANG, C.J., 2005, Fabrication and Characterization of Spherical Co/Ni Alloy Particles, *Materials Letters*, 59, 3791-3794.

LIZ-MARZÁN, L.M., 2004, Nanometals Formation and Color, *Materials Today*, February, 26-31.

LU, C.Y., TSENG, H.H., WEY, M.Y., LIU, L.Y., CHUANG, K.H., 2009, Effects Of The Ratio Of Cu/Co And Metal Precursors On The Catalytic Activity Over Cu-Co/Al₂O₃ Prepared Using The Polyol Process, *Materials Science And Engineering B*, 157, 105-112.

LU, C.Y., TSENG, H.H., WEY, M.Y., LIU, L.Y., KUO, J.H., CHUANG, K.H., 2009, Al₂O₃ –Supported Cu-Co Bimetallic Catalysts Prepared With Polyol Process For Removal Of BTEX And PAH In The Incineration Flue Gas, *Fuel*, 88, 340-347.

LUNA, C., MORALES, M.P., SERNA, C.J., VÁZQUEZ, M., 2003, Effects of Surfactants On The Particle And Self-Organization Of Co Nanocrystals, *Materials Science & Engineering*, 23, 1129-1132.

LUTHER, W., 2004, International Strategy and Foresight Report on Nanoscience and Nanotechnology, *VDI Technologie Zentrum for Risoe National Laboratory*, March 2004 Düsseldorf, 47.

MIYAZAKI, A., TAKESHITA, K., AIKA, K., NAKANO, Y., 1998, Formation of Ruthenium Colloid in Ethylene Glycol, *Chemistry Letters*, 0366-7022, 361-362.

MIYAZAKI, A., BALINT, I., AIKA, K., NAKANO, Y., 2001, Preparation of Ru Nanoparticles Supported on γ -Al₂O₃ and Its Novel Catalytic Activity for Ammonia Synthesis, *Journal of Catalysis*, 204, 364–371.

MOON, Y.T., PARK, H.K., KIM, D.K. and KIM, C.H., 1995, Preparation of Monodisperse and Spherical Zirconia Powders by Heating of Alcohol-Aqueous Salt-Solutions, *Journal of American Ceramic Society*, 78, 2020-2026.

MOSHKALYOV, S.A., MOREAU, A.L.D., GUTTIÉRREZ, H.R., COTTA, M.A., SWART, J.W., 2004, Carbon nanotubes growth by chemical vapour deposition using thin film nickel catalyst, *Materials Science and Engineering B*, 112, 147-153.

OMRANI, A.D., BOUSNINA, M.A., SMIRI, L.S., TAIBI, M., LEONE, P., SCHOENSTEIN, F., JOUINI, N., 2010, Elaboration of Nickel Nanoparticles by Modified Polyol Process and Their Spark Plasma Sintering, Characterization and Magnetic Properties of the Nanoparticles and the Dense Nano-Structured Material, *Materials Chemistry and Physics*, 123, 821-828.

ÖZDEMİR, H., 2007, *Metanın Kısmi Oksidasyon Reaksiyonu için Nikel Esaslı Katalizörlerin Sentezlenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

PARK, H.K., MOON, Y.T., KIM, D.K., KIM, C.H., 1996, Formation of Monodisperse Spherical TiO₂ Powders by Thermal Hydrolysis of Ti(SO₄)₂, *Journal of American Ceramic Society*, 79, 2727-32.

PARK, B.K., JEONG, S., KIM, D., MOON, J., LIM, S., KIM, J.S., 2007, Synthesis and Size Control of Monodisperse Copper Nanoparticles by Polyol Method, *Journal of Colloid and Interface Science*, 311, 417-424.

POUL, L., AMMAR, S., FIEVET, F., 2001, Metastable solid solutions in the system ZnO-CoO: synthesis by hydrolysis in polyol medium and study of the morphological characteristics, *Solid State Science*, 3, 31-42.

POUL, L., AMMAR, S., JOUNI, N., FIEVET, F., VILLAIN, F., 2003, Synthesis of Inorganic Compounds (Metal, Oxide, and Hydroxide) in Polyol Medium: A Versatile Route Related to The Sol-Gel Process, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 26, 261-265.

REYES, S.C., SINFELT, J.H., FEELEY, J.S., 2003, Evolution of Processes for Synthesis Gas Production, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 42, 1588-1597.

SALES, E.A., BENHAMIDA, B., CAIZERGUES, V., LAGIER, J.P., FIEVET, F., VERDURAZ, F.B., 1998, Alumina-Supported Pd, Ag And Pd-Ag Catalysts: Preparation Through The Polyol Process, Characterization And Reactivity In Hexa-1,5-Diene Hydrogenation, *Applied Catalysis*, 172, 273-283.

SEO, Y.S., JUNG, Y.S., YOON, W.L., JANG, I.G., LEE, T.W., 2010, The Effect of the Ni Content on Highly, Active Ni-Al₂O₃ Catalyst Prepared by the Homogeneous Precipitation Method, *International Journal of Hydrogen Energy*, 1-9.

SHENGMING, J., LIANGSHENG, Y., YING, Z., GUANZHOU, Q., CUIFENG, W., 2006, Study on thermodynamics and oxidation mechanism of ethylene glycol in the preparation of nanometer nickel powders, *Materials Research Bulletin*, 41, 2130-2136.

SOUMARE, Y., DAKHLAOUI-OMRANI, A., SCHOENSTEIN, F., MERCONE, S., VIAU, G., JOUNI, N., 2011, Nickel Nanofibers and Nanowires: Elaboration by Reduction in Polyol Medium Assisted by External Magnetic Field, *Solid State Communications*, 151: 284-288.

ŞİŞMAN, İ., TÛTÛNOĞLU, Ç., AYDIN, A.O., 2008, Surfactant-Assisted Polyol Preparation of Nickel Powders with Different Morphologies, *Central European Journal of Chemistry*, 6(2), 253-257.

TANG, S., JI, L., LIN, J., ZENG, H.C., TAN, K.L., LI, K., 2000, CO₂ reforming of methane to synthesis gas over sol-gel-made Ni/ γ -Al₂O₃ catalysts from organometallic precursors, *Journal of Catalysis*, 194, 424-430.

TSENG, H.H., LIN, H.Y., KUO, Y.F., SU, Y.T., 2010, Synthesis, Characterization, And Promoter Effect Of Cu-Zn/ γ -Al₂O₃ Catalysts On NO Reduction With CO, *Chemical Engineering Journal*, 160, 13-19.

TSUJI, M., NISHIZAWA, Y., MATSUMOTO, K., KUBOKAWA, M., MIYAMAE, N., TSUJI, T., 2006, Effects of Chain Length of Polyvinylpyrrolidone for the Synthesis of Silver Nanostructures by a Microwave-Polyol Method, *Materials Letters*, 60, 834-838.

TÛTÛNOĞLU, Ç., 2007, *Nanoteknolojik Prosesler ile Nikel Tozu Üretimi*, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

UNG, D., VIAU, G., RICOLLEAU, C., WARMONT, F., GREDIN, P., FIÈVET, F., 2005, CoNi Nanowires Synthesized By Heterogeneous Nucleation in Liquid Polyol, *Advanced Materials*, 3, 338-344.

WANG, D., SUN, D., YU, H., MENG, H., 2008, Morphology Controllable Synthesis Of Nickel Nanopowders By Chemical Reduction Process, *Journal Of Crystal Growth*, 310, 1195-1201.

WU, S.Z. and CHEN, D.H., 2003, Synthesis and Characterization of Nickel Nanoparticles by Hydrazine Reduction in Ethylene Glycol, *Journal of Colloid and Interface Science*, 259, 282-286.

WU, Z.G., MUNOZ, M., MONTERO, O., 2010, The Synthesis of Nickel Nanoparticles by Hydrazine Reduction, *Advanced Powder Technology*, 21, 165-168.

YING, Z., SHENGMING, J., GUANZHOU, Q., MIN, Y., 2005, Preparation Of Ultrafine Nickel Powder by Polyol Method and Its Oxidation Product, *Materials Science & Engineering B*, 122, 222-225.

YING, Z., SHENGMING, J., GUANZHOU, Q., MIN, Y., 2005, Preparation of Ultrafine Nickel Powder by Polyol Method and its Oxidation Product, *Materials Science & Engineering B*, 122, 222-225.

YORK, A.P.E., XIOA, T., GREEN, M., 2003, Brief Overview Of The Partial Oxidation Of Methane To Synthesis Gas, *Topics in Catalysis*, 22, 345.

YU, K., KIM, D.J., CHUNG, H.S., LIANG, H., 2003, Dispersed Rodlike Nickel Powder Synthesized by Modified Polyol Process, *Materials Letters*, 57, 3992-3997.

ZHANG, Y., XIONG, G., SHENG, S., YANG, W., 2000, Deactivation Studies over NiO/ γ -Al₂O₃ Catalysts for Partial Oxidation of Methane to Syngas, *Catalysis Today*, 63, 517-522.

ZHANG, W.W., CAO, Q.Q., XIE, J.L., REN, X.M., LU, C.S., ZHOU, Y., YAO, Y.G., MENG, Q.J., 2003, Structural, Morphological and Magnetic Study of Nanocrystalline Cobalt-Nickel-Copper Particles, *Journal of Colloid and Interface Science*, 257, 237-243.

ZHANG, X., YIN, H., CHENG, X., JIANG, Z., ZHAO, X., WANG, A., 2006, Modifying Effects Of Polyethylene Glycols And Sodium Dodecyl Sulfate On Synthesis Of Ni Nanocrystals In 1,2-Propanediol, *Applied Surface Science*, 252, 8067-8072.

ZHANG, L., WANG, X., TAN, B., OZKAN, U.S., 2008, Effect on preparation method on structural characteristics and propane steam reforming performance of Ni-Al₂O₃ catalysts, *Journal of Molecular Catalysis A:Chemical*, 297, 26-34.

ZHENG, H.G., LIANG, J.H., ZENG, J.H., 2001, Preparation of Nickel Nanopowders in Ethanol-Water System, *Materials Research Bulletin*, 36, 947-952.

ZHU, N., 2001, *A Feasibility Study of Methane Reforming By Partial Oxidation*, PhD Thesis, Curtin University of Technology.

ZHU, Y.J., HU, X.L., 2003, Preparation of Powders of Selenium Nanorods and Nanowires by Microwave-Polyol Method, *Materials Letters*, 58, 1234-123.

ÖZGEÇMİŞ

20 Haziran 1987 tarihinde Lüleburgaz'da doğdu. İlk ve orta öğrenimini İstanbul'da tamamladı. 2005 yılında Adile Mermerci Anadolu Lisesi'nden mezun oldu ve aynı yıl İstanbul Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nü kazandı. 2009 yılında bu bölümden mezun olarak İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Proses ve Reaktör Tasarımı Programı'nda yüksek lisans eğitimine başladı ve öğrenimine devam etmektedir. Kimya Mühendisliği lisans eğitiminin yanı sıra 2007 yılında İstanbul Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde yandal programında eğitime başladı ve 2010 yılında bu bölümden mezun oldu. Mühendislik eğitimleri ile birlikte 2006 yılında Anadolu Üniversitesi İşletme Fakültesi İşletme Bölümü'nde eğitime başladı ve öğreniminin son dönemindedir. Yüksek lisans eğitimi süresince 3642 no'lu 'Hidrojen Üretim Sistemleri için Etkin Katalizörlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu' İ.Ü. BAP projesi ile 110M446 no'lu 'Metan kısmi oksidasyon reaksiyonu için nanoboyutlu Ni-Co/Al₂O₃ katalizörlerin poliol yöntemi ile hazırlanması ve karakterizasyonu' TÜBİTAK projelerinde görev aldı.