



**T. C.
SİVAS CUMHURİYET ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**OKSİT KATALİZÖRLERİNİN VARLIĞINDA SÜPERKRİTİK
SU ATMOSFERİNDE FORMALDEHİTİN KATALİTİK
GAZLAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Hakan HATİPOĞLU
(201492121184)**

**Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı
Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ayten ATEŞ**

**SİVAS
HAZİRAN 2019**

Hakan HATİPOĞLU'nun hazırladığı ve “**OKSİT KATALİZÖRLERİNİN VARLIĞINDA SÜPERKRİTİK SU ATMOSFERİNDE FORMALDEHİTİN KATALİTİK GAZLAŞTIRILMASI**” adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı **Prof. Dr. Ayten ATEŞ**
Cumhuriyet Üniversitesi

Jüri Üyesi **Doç. Dr. Ali Özer**
Cumhuriyet Üniversitesi

Jüri Üyesi **Doç.Dr. Özlem Esen KARTAL**
İnönü Üniversitesi

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

Prof. Dr. İsmail ÇELİK

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

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



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



Bütün hakları saklıdır.

Kaynak göstermek koşuluyla alıntı ve gönderme yapılabilir.

© Hakan HATİPOĞLU, 2019

Çalışma sırasında bana destek olan annem Aynur HATİPOĞLU, babam Fedai HATİPOĞLU, danışmanım Prof. Dr. Ayten ATEŞ ve tüm arkadaşlarıma...

ETİK

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

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

Tarih

İmza

Hakan HATİPOĞLU

TEŞEKKÜR

Tezin her aŐamasında yardımlarını esirgemeyen, bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım danışman hocam Prof. Dr. Ayten ATEŞ'e çok teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olan, maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen aileme ve yanımda olan tım arkadaşlarıma çok teşekkür ederim.



ÖZET

OKSİT KATALİZÖRLERİNİN VARLIĞINDA SÜPERKRİTİK SU ATMOSFERİNDE FORMALDEHİTİN KATALİTİK GAZLAŞTIRILMASI

Hakan HATİPOĞLU

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ayten ATEŞ

2019, xv+ 78sayfa

Biyokütle gazlaştırmada, süperkritik su (SCW) hem asit hem de baz katalizör etkisi yaparak biyokütleyi CO, H₂, CO₂, CH₄ ve başka organik bileşiklere gazlaştırmaktadır. Bu sistemde H₂ oluşum hızı ve seçiciliği düşük olduğundan, katalizör kullanımı zorunlu olmaktadır. Bu çalışmada, sol-jel ile sentezlenmiş ZnO ve MoO₃ katalizörleri formaldehitin SCW’de gazlaştırılmasında (SCWG) test edilmiştir. ZnO ve MoO₃ katalizörlerinin SCWG ile yapısal ve morfolojik değişimleri incelenmiştir. Sentezlenmiş katalizörlerden ZnO’nun hegzagonal kristal yapıda olduğu ve MoO₃’ün ise ortorombik yapıda olduğu ve kristal yapısının SCWG ile değişmediği görülmüştür. ZnO’nun yüzey alanı 30.7 m²g⁻¹ iken SCWG gazlaştırma sonrası katalizörün yüzey alanı 11.65 m²g⁻¹’e düşmektedir. Fakat, MoO₃ zıt bir davranış göstermiş olup, formaldehitin SCWG’na maruz kalmış katalizörün yüzey alanını, partiküllerin yüksek basınç ve yüksek sıcaklıkta küçülmesinin bir sonucu olarak 35.38 m²g⁻¹’den 60.11 m²g⁻¹’e artmıştır. SEM görüntülerine göre ZnO tozu nano boyutta sahip olup, gazlaştırmadan sonra ZnO partiküllerinde aglomerasyon gözlenmiştir. Benzer davranış MoO₃ partiküllerinde de gözlenmiş olup, SCWG ile partiküllerde küçülmeler gözlenmiştir. H₂-TPR analizi sonucuna göre, her iki katalizörde de, yapıda defektlerin oluşumun bir sonucu olarak indirgeme özellikleri değiştiği belirlenmiştir. Formaldehitin ZnO katalizörü ile gazlaştırılmasında homojen gazlaştırmaya göre CO₂, CO ve CH₄ verimi düşmüş ve H₂ verimi artmıştır. MoO₃ katalizörünün varlığında ise, homojen gazlaştırma ile karşılaştırıldığında gazlaştırma mekanizmasının değişimin sonucu olarak CO₂ ve CH₄ yüzdesi artmış H₂ ve CO yüzdesi azalmıştır.

Anahtar kelimeler: SCW; ZnO; MoO₃; Formaldehit; Gazlaştırma; Sol-jel

ABSTRACT

CATALYTIC GASIFICATION OF FORMALDEHYDE IN SUPERCRITICAL WATER ATMOSPHERE IN THE PRESENCE OF OXIDE CATALYSTS

Hakan HATİPOĞLU

Master of Science Thesis, Department of Chemical Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Ayten ATEŞ

2019, xv+ 78pages

The presence of supercritical water (SCW) in the gasification of biomass leads to decomposition of biomass into CO, H₂, CO₂, CH₄ and other organic compounds by means of acid and base catalyst action of SCW. In this system, selectivity and formation rate of H₂ are lower and therefore it is necessary to use heterogeneous catalyst. In this study, ZnO and MoO₃ catalysts synthesized by sol-gel method were tested in gasification of formaldehyde in SCW (SCWG). Structural and morphological changes of ZnO and MoO₃ catalysts with SCWG were investigated. Based on the XRD results, ZnO synthesized has hexagonal crystal structure and MoO₃ has orthorhombic crystal structure. Their phase compositions were not changed under SCWG. The surface area of ZnO is 30.7 m²g⁻¹ and after SCWG of formaldehyde, its surface area decreased into 11.65 m²g⁻¹. However, MoO₃ showed opposite trend that its surface area increased with SCWG of formaldehyde from 35.38 m²g⁻¹ into 60.11 m²g⁻¹ via comminution of particles under the high pressure and temperature. Based on the SEM pictures, the ZnO synthesized has nano-sized particles and after the SCWG of formaldehyde, ZnO particles are agglomerated. Similar behaviour was observed in MoO₃ with nano-size and SCWG caused shrinkage of particles with soft agglomerates. According to H₂-TPR analysis results, it was determined that the reduction properties of both catalysts changed via formation of defects. The presence of ZnO in the SCWG of formaldehyde led to decrease in the formation of CO₂, CO, and CH₄ and increase in the formation of H₂. Compared to homogeneous gasification, in the presence of MoO₃ catalyst, percentages of CO₂ and CH₄ decreased and the percentages of H₂ and CO increased via changing of decomposition mechanism.

Keywords: SCW; ZnO; MoO₃; Formaldehyde; Gasification; Sol-gel.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

TEŞEKKÜR	vii
ÖZET.....	viii
ABSTRACT	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
SİMGELER DİZİNİ	xii
KISALTMALAR DİZİNİ	xii
1.GİRİŞ	1
1.1. Formaldehit	2
1.2. Süperkritik Su (SCW)	3
1.2.1. Reaksiyonda suyun rolü	5
1.2.2. Reaksiyona katılan su	5
1.2.2.1. Hidroliz reaksiyonuna katkılar	5
1.3. Süperkritik Su Atmosferinde Gazlaştırma (SCWG)	9
1.3.1. Süperkritik su atmosferinde katalitik gazlaştırma	12
1.4. Katalizör Hazırlama Yöntemleri	18
1.4.1. Sol-jel prosesi	18
1.4.2. Sol-jel yönteminin avantajları ve dezavantajları	22
1.5. Çinko Oksit (ZnO).....	24
1.6. Molibden trioksit (MoO ₃).....	25
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	27
3. MATERYAL VE METOD.....	36
3.1. Katalizörlerin Hazırlanması.....	36
3.1.1. Sol-jel yöntemi ile ZnO sentezi	36
3.1.2. Sol-jel yöntemi ile MoO ₃ sentezi	36
3.2. Katalizörlerin Karakterizasyonu.....	36
3.2.1. X ışını difraktometresi (XRD).....	36
3.2.2. Özgül yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımı analizleri.....	37
3.2.3. Termogravimetrik Analiz (TGA)	37
3.2.4. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi analizleri (FTIR).....	37
3.2.5. Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	39

3.3.6. H ₂ ile sıcaklık programlı indirgenme (H ₂ -TPR).....	39
3.3.7. O ₂ 'nin sıcaklık programlı desorpsiyonu (O ₂ -TPD).....	40
3.3.8. Zeta potansiyeli	40
3.4. Katalizörlerin Aktivite Testleri	40
3.5. Ürünlerin Analizi.....	41
3.5.1. Gaz kromatografisi (GC).....	41
3.5.2. Sıvı Ürünlerin Analizi	41
4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMALAR.....	43
4.1. Katalizörlerin Karakterizasyon ve Katalitik Aktivite Sonuçları	43
4.1.1. ZnO katalizörünün karakterizasyon sonuçları.....	43
4.1.1.1. X ışını difraktometresi (XRD)	43
4.1.1.2. Özgül yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımı analizleri (BET)	44
4.1.1.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	47
4.1.1.4. Termogravimetrik Analiz (TGA).....	48
4.1.1.5. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi analizleri (FTIR).....	49
4.1.1.6. H ₂ ile sıcaklık programlı indirgenme (H ₂ -TPR).....	50
4.1.1.7. O ₂ 'nin sıcaklık programlı desorpsiyonu (O ₂ -TPD).....	51
4.1.1.8. Zeta potansiyeli	52
4.1.2. MoO ₃ Katalizörünün Karakterizasyon Sonuçları.....	53
4.1.2.1. X ışını difraktometresi (XRD).....	53
4.1.2.2. Özgül yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımı analizleri (BET)	54
4.1.2.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	57
4.1.2.4. Termogravimetrik Analiz (TGA).....	57
4.1.2.5. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi analizleri (FTIR).....	58
4.1.2.6. O ₂ 'nin sıcaklık programlı desorpsiyonu (O ₂ -TPD)	59
4.1.2. Gaz ve sıvı ürünlerin analizi	60
5. SONUÇLAR VE YORUMLAR.....	64
KAYNAKLAR	68

ÖZGEÇMİŞ

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1.1 Saf suyun faz diyagramı	4
Şekil 1.2 Çeşitli sol-jel türevli ürünlerin şematik gösterimi	19
Şekil 2.1 SCW'deki HCHO reaksiyonu için basit ağ modeli	19
Şekil 3.1 Formaldehitin katalitik gazlaştırılmasında kullanılan kesikli reaktör sistemi	41
Şekil 4.1 Taze ve kullanılmış ZnO tozunun X- ışınları görünümü.....	44
Şekil 4.2 Taze ve kullanılmış ZnO katalizörünün adsorpsiyon- desorpsiyon izotermi	45
Şekil 4.3 Taze ve kullanılmış ZnO katalizörünün diferansiyel gözenek dağılımı.....	46
Şekil 4.4 a) Taze ve b) SCW'de formaldehitin katalitik gazlaştırılmasında kullanılmış ZnO katalizörünün SEM görüntüleri	47
Şekil 4.5 Taze ve kullanılmış ZnO katalizörünün TGA sonuçları.....	48
Şekil 4.6 Taze ve kullanılmış ZnO katalizörünün FTIR spektrum	50
Şekil 4.7 Taze ve kullanılmış ZnO katalizörünün H ₂ -TPR sonuçları	51
Şekil 4.8 Taze ve kullanılmış ZnO katalizörünün O ₂ -TPD sonuçları	52
Şekil 4.9 Taze ve kullanılmış ZnO katalizörünün zeta potansiyeli sonuçları.....	53
Şekil 4.10 Taze ve kullanılmış MoO ₃ tozunun X- ışınları görünümü	54
Şekil 4.11 Taze ve kullanılmış MoO ₃ katalizörünün adsorpsiyon- desorpsiyon izotermi	55
Şekil 4.12 Taze ve kullanılmış MoO ₃ katalizörünün diferansiyel gözenek dağılımı.....	56
Şekil 4.13 a) Taze ve b) SCW'de formaldehitin gazlaştırılmasında kullanılmış MoO ₃ katalizörünün SEM görüntüleri.....	57
Şekil 4.14 Taze ve kullanılmış MoO ₃ katalizörünün TGA sonuçları	58
Şekil 4.15 Taze ve kullanılmış MoO ₃ katalizörünün FTIR spektrum sonuçları.....	59
Şekil 4.16 Taze ve kullanılmış MoO ₃ katalizörünün O ₂ -TPD sonuçları.....	60
Şekil 4.17 SCW'de formaldehitin a) homojen b) ZnO katalizörü ve c) MoO ₃ katalizörü ile katalitik gazlaştırılması ile elde edilen gaz ürün verim grafiği	62

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1 Çalışmada kullanılan metal oksit katalizörlerinin yapı ve BET yüzey alanları.....	29
Çizelge 2.2 Bazı metal oksitlerin kararlı halleri ve kaynama noktaları.....	35
Çizelge 3.1 Bazı organik grupların frekans aralıkları.....	38
Çizelge 3.2 IR spektra ilişki tablosu	38
Çizelge 4.1 SJ ile sentezlenmiş ve SCW’de formaldehitin gazlaştırılmasında kullanılmış ZnO katalizörünün yüzey alanı, gözenek hacmi ve ortalama gözenek çapı	46
Çizelge 4.2 SJ ile sentezlenmiş ve SCW’de formaldehitin gazlaştırılmasında kullanılmış MoO ₃ katalizörünün yüzey alanı, gözenek hacmi ve ortalama gözenek çapı	56
Çizelge 4.3 SCW’de formaldehitin homojen, ZnO katalizörü ve MoO ₃ katalizörü ile katalitik gazlaştırılması ile elde edilen gaz ve sıvı ürün dağılım yüzdeleri	63

SİMGELER DİZİNİ

P_k	Kritik Basınç
T_k	Kritik Sıcaklık
k	Reaksiyon Hız Sabiti
z	Bir Metal İyonunun Yükü
χ_i	Metal İyonunun Genelleştirilmiş Negatifliği
χ_o	Bir Nötr Atomun Elektronegatifliği
V_{TC}	Toplam Gözenek Hacmi
P/P^o	0.99'da Adsorplanan Hacim
SBET	Çok Noktalı BET Yöntemi Kullanılarak Hesaplanan Yüzey Alanı
V_{Toplam}	P/P _o 'da Hesaplanan Toplam Gözenek Hacmi
V_{Mikro}	Ortalama Gözenek Çapı
D_p	Gözenek Çapı
2Θ	360°
g	Kütle
Pa	Basınç
w	Kütlece oran
m	Uzunluk (Metre)
°C	Sıcaklık (Santigrat derece)
K	Sıcaklık (Kelvin)
J	Enerji (Joule)
s	Zaman (Saniye)
dk	Zaman (Dakika)
M	Derişim (Molar)
N	Derişim (Normal)
ppm	Derişim

KISALTMALAR DİZİNİ

SCW	: Süperkritik Su
SCWG	: Süperkritik Su Gazlaştırma
HTW	: Normal Kaynama Noktasının Üzerindeki Su
SCWO	: Süperkritik Su Oksidasyonu
subSCW	: Süperkritik Sıcaklığının Altındaki Su
CVD	: Kimyasal Buhar Biriktirme
LED	: Işık Yayan Diyot
BET	: Brunauer, Emmett ve Teller
AC	: Aktif Karbon
XRD	: X Işını Difraktometresi
DR	: Dubinin-Radushkevich
BJH	: Barret, Joyner, Halenda
TGA	: Termogravimetrik Analiz
FTIR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopu
H₂-TPR	: H ₂ ile sıcaklık programlı indirgenme
O₂-TPD	: O ₂ 'nin Sıcaklık Programlı Desorpsiyonu
TPO	: Sıcaklık Programlı Oksidasyon
GC	: Gaz Kromatografisi
UV-vis	: Ultraviyole ve Görünür Işık Spektroskopisi
HPLC	: Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi

1.GİRİŞ

Fosil yakıtların artan fiyatları ve istenmeyen çevresel etkileri nedeniyle, yenilenebilir kaynaklardan enerji üretimi son yıllarda büyük ilgi görmektedir. Karbon dioksit salımı olmaması sayesinde, biyokütle gelecekte ki yakıtların üretimi için en umut verici kaynaklardan biri olarak kabul edilir. Biyokütle su içeriği ve yüksek kurutma maliyeti nedeniyle, geleneksel termokimyasal gazlaştırma teknolojileri için uygun bir besleme stoğu değildir. Süperkritik ve hidrotermal gazlaştırma işlemleri, ıslak biyokütlenin yararlı ürünlere dönüştürülmesi için cazip alternatifler sunar. Bu işlemler sırasında, biyokütle, suyla daha küçük moleküllere hidrolize olur. Bu nedenle, geleneksel termokimyasal işlemlerin aksine, biyokütlenin kurutulması gerekli değildir ve böylece yüksek kurutma maliyeti ve proseslerine gerek kalmaz. Sonuç olarak, bir besleme stoğunun %90 kadar su ile hidrotermal gazlaştırılması ekonomik olarak uygun bir işlem haline gelebilir. Ayrıca, bu teknolojinin yardımıyla, hidrojen veya metan yüksek bir basınçta üretilebilir, böylece son gaz ürününün basınçlandırılma ihtiyacı azalır (Azadi ve ark. 2009).

Biyokütle gazlaştırmada, süperkritik su (SCW) hem asit hem de baz katalizör etkisi yaparak biyokütleyi CO, H₂, CO₂, CH₄ ve başka organik bileşiklere gazlaştırmaktadır. Bu sistemde H₂ oluşum hızı ve seçiciliği düşük olduğundan, katalizör kullanımı zorunlu olmaktadır. Gazlaştırma veriminin artması sebebiyle SCW'de katalizör kullanılabilir. Süperkritik su gazlaştırma (SCWG)'da su içinde çözülmüş KOH ve NaOH gibi tuzları içeren katalizörler, homojen katalizörlerin çoğunun reaktör duvarında korozyona neden olduğu bilinmektedir. Bu nedenden dolayı araştırmacılar son yıllarda SCWG reaksiyonları için çevreye zararsız heterojen katalizörler geliştirmek için çalışmalara hız vermişlerdir (Lee ve Ihm 2009).

SCW'da heterojen katalizörlerin; kararlılığı ve mekaniksel yapısı korunamamakta olup, bu değişimler genellikle katalizörlerin SCW'da katı-katı dönüşümleridir. Katı katalizörlerin aglomerasyonu, faz dönüşümleri, katı bir çözeltinin oluşumu ve katı bileşenlerinin çözünmesi gibi yapısal değişimler de oluşmaktadır. Bu yapısal değişimlerinin derecesi katalizör bileşimine, imalat ya da hazırlama metoduna ve tepkime koşullarına bağlıdır (Watanabe ve ark. 2003). Katalizörlerin termal ve hidrotermal stabilitesi katalizörlerin hazırlama yöntemi, yüzey özellikleri ve kristal

yapısı ile değişmekte olup, bu konuda literatürde yeterli bilgi ve çalışma bulunmamaktadır. Sol-jel prosesinin içerdiği genel kimyasal reaksiyonlar, istenilen özelliklerde dizaynın ve kararlı fazın üretimi için başlangıç materyalinden son materyale kadar tüm proseste kontrole imkân verdiğiinden büyük öneme sahiptir (Metroke ve ark. 2001). Metal alkoksit ve metal klorür gibi inorganik ön başlatıcılar kolloid ya da jel oluşturmak için hidroliz ve kondenzasyon tepkimelerine maruz kalırlar. Yüksek saflık ve küçük parçacıklar için metal ön başlatıcılar metal halidlerden çok daha iyidirler. Kurutma ve kalsinasyonun orantılı seçimi ile yüksek yüzey alanı ve çok küçük oksit partikülleri elde edilmektedir (Wiśniewska ve ark. 2012).

Bu çalışmada basit bir organik bileşik olan formaldehit, SCW atmosferinde, düşük maliyet, güvenilirlik, tekrar kullanılabilirlik, basitlik ve sentezin oldukça ılımlı koşullarda olmasından dolayı sol-jel yöntemi kullanılarak sentezlenen çinko oksit (ZnO) ve molibden trioksit (MoO₃) katalizörleri kullanılarak katalitik olarak gazlaştırıldı. Sol-jel ile sentezlenen ve gazlaştırma deneylerinden sonra reaktörden toplanan ZnO ve MoO₃ katalizörlerinin yapısal ve morfolojik değişimleri incelendi. Homojen olarak, ZnO ve MoO₃ katalizörü kullanılarak gerçekleştirilen deneyler ile açığa çıkan gaz ve sıvı ürünler analiz edilerek birbiri ile kıyaslandı.

1.1. Formaldehit

Formaldehit; CH₂O formülüne sahip organik bir bileşiktir. Alifatik aldehytlerden olan formaldehitin diğer ismi metanaldır ve karbonil grubunun boş iki bağına birer adet hidrojen bağlanması ile meydana gelir. Zehirli kimyasallardan olan formaldehit; sıvı halde metanolün oksidasyonundan üretilir. Formaldehitin kaynama noktası -15 °C ve erime noktası -21 °C'dir. Kuvvetli elektrofilikliğinden dolayı oldukça reaktif bir özelliğe sahip, oda sıcaklığında hızla gaz haline geçebilen, yanabilen, suda çok iyi çözünen, renksiz, keskin kokulu, irrite edici, düşük moleköl ağırlıklı, zehirli bir gazdır (Smith 1992; Shaham ve ark. 1996).

Kullanım alanları

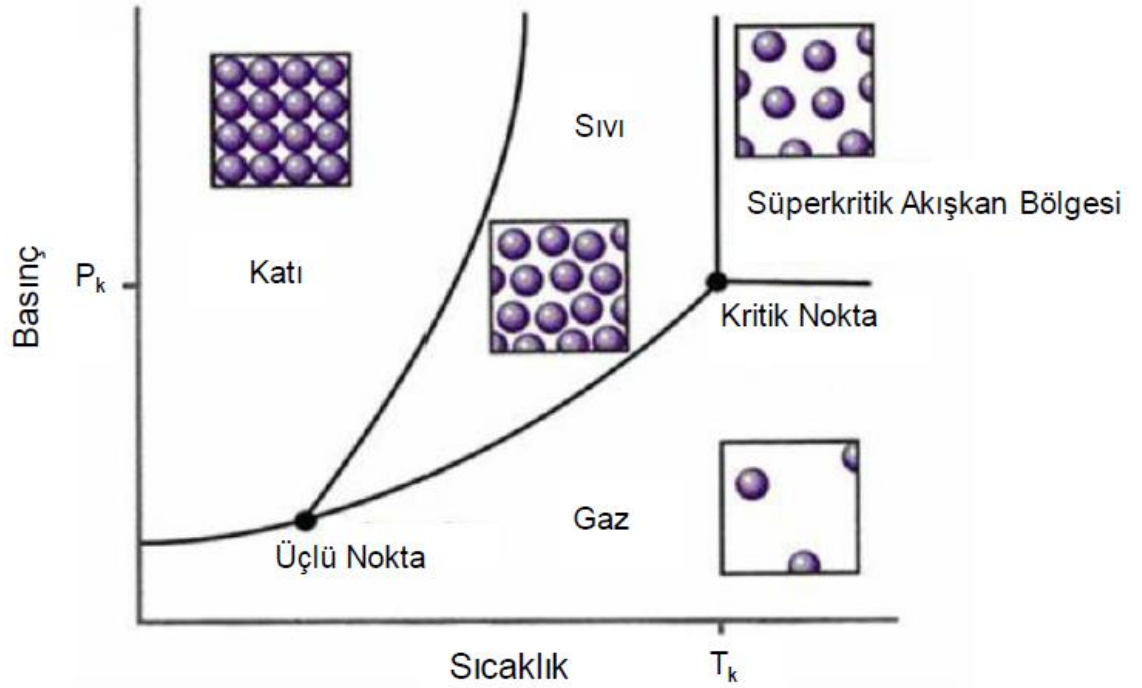
Formaldehit, yaygın olarak kullanılmakta olup organizmanın doğal yapısında da yer almaktadır. Endüstriyel olarak kontraplak, sunta, yalıtım malzemeleri, boya ve plastik malzemelerin yapımında, tekstil endüstrisinde, halı, mobilya, duvar kaplamalarında ve

ev temizlik ürünlerinde kullanılmaktadır (Blair ve ark. 1990; Smith 1992; Usanmaz ve ark. 2002). Formaldehit, proteinleri sertleştirerek çürümelerini önlemesinden dolayı biyolojik örnekleri saklamada ve mumyacılıkta, haşereleri ve birçok mikroorganizmayı öldürdüğü için dezenfektan olarak kullanılır (Schlink ve ark. 1999). Sigara ile her pakette ortalama olarak 0.38 mg kadar formaldehit alınmaktadır (Blair ve ark. 1986). Tıpta, formaldehit daha çok laboratuvarlarda, anatomide kadavranın tespiti ve saklanması, histoloji ve patoloji laboratuvarlarında dokuların fiksasyonunda, diş hekimliğinde kaplamaların yapısında, klinikte inatçı sistit tedavisinde ve bazı ilaçlarda da koruyucu madde olarak faydalanılmaktadır. Hemodiyaliz ünitesinde kullanılan solüsyonlar formalin içermektedir. Dizel araçların egzoz dumanında, fuel-oil, benzin ve doğal gazda, ağaç ve odunun yanmasıyla ortaya çıkan formaldehit ise hava kirliliğinin sebepleri arasında gösterilmektedir (Smith 1992; Khanzadeh ve ark. 1994; Cohen ve ark. 1998; Sarnak ve ark. 1999; Zararsız ve ark. 2006a)

1.2. Süperkritik Su (SCW)

Saf suyun kendine has özelliklerinin üzerinde olan kritik sıcaklığı 374.8 °C ve basıncı 22.1 MPa'dır. Saf suyun faz diyagramı Şekil 1.1'de verilmiştir. Süperkritik suyun yoğunluk, viskozite, dielektrik sabiti ve hidrojen bantları gibi temel özellikleri, suyun sıvı ve gaz özelliklerinden oldukça farklıdır. Hidrojen bağı, suyun makroskopik ve mikroskopik özellikleri arasındaki farkı yansıtmak için önemli bir faktördür. Sıcaklık artışı, oda sıcaklığında suyun kimyasal yapısını değiştirebilir veya yok edebilir. Normal sıcaklık ve basınçta, dielektrik sabiti, sudaki hidrojen bağının güçlü etkisinden dolayı nispeten büyüktür. Bununla birlikte, sıcaklık ve basınç arttıkça, suyun dielektrik sabiti hızlı bir düşüş göstermektedir. Dielektrik sabitinin değişimi, suyun çözünme kapasitesinin değişmesine neden olabilir. Sıcaklık artışı da su viskozitesinin değişmesine neden olabilir. Kritik noktada, suyun viskozitesi (2.98×10^{-5} Pa.s) buhara yakındır. Düşük viskoziteli su için yüksek bir difüzyon katsayısı sağlayabilir ve bu da yüksek reaksiyon hızı için mükemmel bir reaksiyon ortamı oluşturabilir. SCW'nin yoğunluğu ve iyon ürünü atmosfer koşullarındaki sudan daha düşüktür. Yoğunluk sıcaklık ve basınç ile değişir. İyon ürünü hem sıcaklık hem de yoğunluk ile ilgilidir, ancak yoğunluk daha büyük etkiye sahiptir. Yoğunluk ne kadar yüksek olursa, kritik noktanın altında iyon ürünü o kadar yüksek olur. Böyle bir durumda, iyonik reaksiyon

mekanizması tercih edilir. Öte yandan, su yoğunluğundaki azalma iyon ürününün düşmesine neden olur, çünkü sıcaklık artışı kritik noktanın üzerindedir, bu da serbest radikal mekanizmanın bu durumda tercih edildiğini gösterir (Henrikson ve ark., 2003).



Şekil 1.1 Saf suyun faz diyagramı

SCW atmosfer koşulları altında apolar organik çözücü gibi davranır, birçok organik bileşik ve gaz SCW içerisinde komple çözülmüş ve tek faz olmaktadır. Ancak bunun yanı sıra inorganik bileşiklerin çözünürlüğü SCW içerisinde oldukça düşüktür. Bu sebep ile SCW birçok potansiyel uygulamaya sahiptir.

SCW'deki reaksiyon, geleneksel gaz ve sıvı reaksiyon yöntemlerine göre birçok avantaja sahiptir:

- (i) Yüksek reaksiyon hızı sebebi ile yüksek konsantrasyonlu gaz halindeki ürün elde edilebilir (Kruse ve ark., 2005).
- (ii) Geleneksel reaksiyon sisteminde bulunan fazlar arası kütle transfer direnci gibi herhangi bir sınır olmadığından, reaksiyonlar tamamen ve çok hızlı ilerlemektedir (Kritzer ve Dinjus, 2001).
- (iii) Sıcaklık ve basınç gibi çalışma koşulları değiştirilerek su ve ürünler reaksiyon sonrası kolayca ayrılabilir. Ürünlerin distilasyon veya

ekstraksiyona göre ayrıştırılması daha kolaydır (Savage, 2000; Savage, 2009).

- (iv) Reaksiyon ortamında, gaz ve sıvılardakinden daha yüksek dispersiyon ve daha iyi ısı transferi sağlanmaktadır (Loppinet-Serani ve ark., 2008).
- (v) SCW'nin akışkanlığının iyi olması ve taşıma kapasitesi, kok üretimini düşürebilir. Böylece katalizör ömrünün uzamasını sağlayabilir (Matsumura ve ark., 2005; Kruse ve Gawlik, 2003; Saim ve Subramaniam, 1990).

Tüm bu avantajlardan dolayı; SCW, kendine özgü doğası ve çevresel uyumluluğu sebebi ile cazip ve potansiyel bir reaksiyon ortamı olarak kabul görmüştür.

1.2.1. Reaksiyonda suyun rolü

Yüksek sıcaklıktaki suyun yapısı (HTW), özellikle de süperkritik durumda, normal sıcaklıktaki suyun yapısından farklıdır. SCW'nin iyon ürünü, ortam sıcaklığındaki iyon ürününden iki kat daha fazladır. Yüksek konsantrasyonda H^+ ve OH^- iyonu SCW'de elde edilebilir ve böylece asidik veya bazik reaksiyonlar için uygun koşullar sağlamak mümkündür (Kritzer, 2004). SCWG, hidroliz ve piroliz reaksiyonu ile ilişkili bir süreçtir (Saim ve Subramaniam, 1990). Su, sadece reaksiyona katılan reaktant olarak değil aynı zamanda bir katalizör olarak SCW gazlaştırmada (SCWG)'de reaksiyon sürecinde önemli rol oynar. Bu nedenle, SCW reaksiyonunda suyun sağladığı avantajlar, homojen veya heterojen katalitik reaksiyonların araştırılması için vazgeçilmezdir.

1.2.2. Reaksiyona katılan su

Hidroliz reaksiyonuna katkılar

HTW veya SCW, sadece bir reaksiyon ortamı olarak değil, aynı zamanda bir reaktant olarak reaksiyona girer. Hidroliz reaksiyonunda, su ve tuz; organik bileşiklerin bağlanma derecesi üzerinde etkili olan asit veya alkali üretebilir. SCW veya HTW reaksiyonundaki suyun bu etkisini test etmek için model bileşiklere dayanan birçok deney gerçekleştirilmiştir. Ogunsola ve Berkowitz (Ogunsola ve Berkowitz, 1995) SCW aracılığıyla sağlanan protonların heterosiklinin doyumluğunu, alkil ve C–N radikalinin oluşumunu destekleyebileceğini belirtmişlerdir. SCW veya SCW ile etkileşim, normal hidroliz ile kıyaslandığında, kükürtün elimine edilmesini ve heterosiklin halkasının açılmasını hızlandırabilir.

Araştırmacılar (Benjamin ve Savage, 2004; Benjamin ve Savage, 2005) aminlerin ve amidlerin dönüşümünün piroliz ve hidrolizin birleşimi olduğunu belirtmişlerdir. “Piroliz mekanizması yüksek sıcaklıkta, yüksek su yoğunluğu durumunda ise hidroliz mekanizması daha fazla tercih edilir. Ayrıca, organik bileşiklerin subkritik suda reaksiyonu hidrolizatın otokataliziyle desteklenir hidroliz işleminde oluşan asit ve alkali reaksiyon yolunda katalitik etkiye neden olabilir” (Penninger ve ark., 1999; Penninger ve ark., 2000).

Hidrojen kaynağı

Su yapısı, yüksek sıcaklık koşullarında değişir, bu da molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağlarının gevşemesine yol açar. Su, hidrojen açığa çıkmasını mümkün kılar. Hidrojen sağlamak için su kapasitesi, pirolitik üretim dağılımı üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Hidrojenasyon, serbest radikaller üzerinde zincir sonlandırılmasında rol oynar; bu, polimer gibi organik bileşiklerin moleküler ağırlığını azaltarak çok sayıda küçük molekül bileşiği oluşturabilir. Watanabe ve ark. (1998), HTW'nin SCWG'deki polietilen hidrolizi deneyinde koklaşmayı azaltabileceğini ve yoğunlaşma ürününün oluşumunu sınırlandırabildiğini bulmuştur. Kruse ve ark. (2000), katekolün SCWG'sini araştırmış ve H₂ verimi artışının tepkime sürecindeki H₂O katkısı ile orantılı olduğunu bulmuştur. Aksine, katekolün artan konsantrasyonu (su konsantrasyonunun azaltılması anlamına gelir), H₂ üretimi ile ters orantılıdır. Sudan moleküllerin, reaktantın moleküller arası bağ kopuşunu hızlandırmak için hidrojen atomlarını serbest bıraktığı belirtilir. Buna ek olarak, su da su-gazı değişim reaksiyonu yoluyla H₂ üretebilir. Çok sayıda rapor bu olgunun varlığını doğrulamıştır. “Bu reaksiyon zayıf ekzotermiktir ve termodinamik olarak işlem sıcaklığında kısıtlıdır ancak önemli bir CO azaltma ve daha fazla hidrojen oluşumu sağlar” (Corbo ve Migliardini, 2009). Lee ve ark. (2002), katalizör olmadan SCWG’de glikoz (480-750 °C, 28 MPa, 10-50 s) üzerinde çalışmışlar, dönüşümün erken evresinde CO veriminin yüksek olduğunu gözlemlemişlerdir. Sıcaklık 650 °C'nin üzerinde olduğunda, su-gazı kayma reaksiyonunun başlaması ile birlikte CO konsantrasyonu düşmekte ve H₂ üretimi artmaktadır. Byrd ve ark. (2008), gliserolün SCWG'siyle ilgili bir araştırma yapmış ve CO₂ verimi prospektif denge değerinden düşük, H₂ verimi prospektif denge değerinden daha yüksek çıkmıştır. Su-gazı değişim reaksiyonunun, Ru/Al₂O₃ katalizörü ile sürecin geç safhasında cereyan ettiği belirtilmektedir.

Serbest radikallerin kaynakları

Serbest radikal mekanizma, iki fazdan oluşan yüksek sıcaklıkta organik bileşiklerin dönüşümüne hükmeder: bir indüksiyon periyodu (bir radikal havuz oluşumu) ve hızlı serbest radikal reaksiyon periyodu. Her iki adımda da reaksiyon kinetiğinde önemli bir rol oynar. İndüksiyon zamanı ve serbest radikal konsantrasyonu sıcaklığa, katalizörlere ve reaktantlara bağlıdır (Dink ve ark., 1996). Genel olarak, sıcaklığın indüksiyon döneminde büyük etkisi vardır. Al-Duri ve ark. (2008), azot bileşiklerinin yüksek sıcaklıkta degradasyonunun araştırılmasında indüksiyon zamanının 3.6 s ve 1.5 s'de 400 °C ve 450 °C olduğunu bildirmişlerdir. Sonuç olarak, serbest radikal oluşumunun sıcaklık ile kontrol edilebilir olduğu bulunmuştur.

Serbest radikal reaksiyonu için düşük su yoğunluğu tercih edilir. Henrikson ve ark. (2003), farklı su yoğunluğunun aynı sıcaklıkta SCW reaksiyonunu hızlandırabileceğini veya inhibe edebileceğini belirtmiştir. Suyun reaksiyonu hızlandırabilmesinin, yüksek su yoğunluğunda iyonik reaksiyon mekanizmasına bağlı olmasına rağmen, düşük su yoğunluğunda serbest radikal mekanizmasına bağlıdır.

SCW iyonizasyonundan üretilen H^+ ve OH^- , aromatik bileşiklerin heterolitik reaksiyonunu destekleyebilir. Aynı zamanda, birleştirme reaksiyonu da işlemde baskılanır. Hidroksil gruplarının değiştirilmesiyle, p-elektronlar delokalize olur ve bu da benzen halkasının kararsızlığına neden olur. Daha fazla süstitüsyon ve atak, halka bölünme reaksiyonuna yol açar ve daha düşük moleküler ağırlıklı bileşikler oluşturur (Dink ve ark., 1996).

SCW reaksiyonunda hidroksil radikalının en önemli ve etkili oksidan olduğu düşünülmektedir. Birçok durumda, hidroksil radikalının oluşumu, genel reaksiyon kinetiğinin bir kontrol aşamasıdır. Dagaut ve ark. (1996), SCW oksidasyon (SCWO) koşulunda tüp şeklindeki borusal akış reaktörü kullanılarak metanolün serbest radikal reaksiyon kinetik modelini oluşturdular. Metanolün reaksiyon kinetiklerinin H_2O_2 oluşumu ve ayrışması ile kontrol edildiğini ileri sürmüşlerdir. Çünkü H_2O_2 , metanol tüketimini kontrol eden hidroksil radikale ayrılabilir. Savage ve diğ. (1998), ayrıca hidroksil radikalının oluşumunun metanın SCWO reaksiyon kinetiğinde bir kontrol adımı olduğunu bildirmiştir.

Katalizör olarak su

Su molekülleri bir katalizör olarak da SCW reaksiyonunda yer alırlar. SCW, H⁺ ve OH⁻'i yüksek konsantrasyonda tutabilir ve bu da asit-baz katalitik reaksiyonlara elverişli mükemmel bir ortam oluşturur (Watanabe ve ark., 2003; Ikushima ve ark., 2001).

Organik bileşiklerin asit katalizli reaksiyonu, katalizör kullanmaksızın saf süperkritik sıcaklığın altındaki su (subSCW) ve SCW'de mevcuttur. Kuhlmann ve diğ. (1994) siklohekzen dehidrasyonunun katalizör eklenmeden subSCW durumunda oluştuğunu bildirmişlerdir. Reaksiyonun yüksek sıcaklıkta sudan üretilen H₃O⁺ ile kataliz edildiğini varsaymışlardır. Bu hipotez öncülüğünde Xu ve ark. (1997), tert-butil alkolün reaksiyonunun, herhangi bir katalizör eklenmeden su içinde 250 °C'de meydana geldiğini belirtmişlerdir.

Chandler ve diğ. (1997) Friedel-Craft alkilenmiş reaksiyonun katalizörsüz subSCW'de oluştuğunu bulmuşlardır. Sıcaklığın suyun iyonlaşması üzerinde büyük etkisi vardır. Su, subkritik sıcaklık durumunda etkili bir asit katalizörü olabilir. Ayrıca, Ikushima ve ark. (2000) SCW'nin kendisinin, hızlandırıcı Pinacol ve Beckmann düzenlemelerinde bir asit katalizörü olarak başarılı bir şekilde çalıştığını bildirmişlerdir.

SCW'de, atmosfer koşullarında birçok kimyasal reaksiyon meydana gelir. Daha önce meydana gelen tepkimeler sadece baz katalizör malzemelerinin eklenmesiyle mümkün olmaktadır. SCW'nin baz katalitik etkisini ifade etmek için, Ikushima ve ark. (2001) katalizör içermeyen benzaldehit-SCW iyonu orantısızlığı üzerine bir araştırma yürütmüşlerdir. Herhangi bir reaksiyon mekanizmasında ürün olarak alkol oluşturmak için iyon gereklidir ve SCW iyonunun SCW'da kullanılarak orantısız olarak katılması açıkça gösterilmiştir.

Etanol ve formik asit, ortam koşullarında büyük miktarda baz katalizör varlığında meydana geldiği bilinen, katalizör olmaksızın, subSCW (süperkritik koşulların altındaki su)'de, formaldehitin Cannizzaro tipi reaksiyonlarından üretilir (Tsuji ve ark., 1999).

Ramayya ve diğ. (1987), asetaldehitin aldol yoğunlaşma reaksiyonunun yüksek sıcaklıkta sudan üretilen OH⁻ ile kataliz edilebildiğini ortaya koymuştur. Molekül içi

Aldol yoğunlaşması bile, seyreltilmiş NaOH ile katalize edilebilir, ancak H₂SO₄ eklendikten sonra reaksiyon inhibe edilir (Bagnell ve ark., 1997).

1.3. Süperkritik Su Atmosferinde Gazlaştırma (SCWG)

Hidrotermal biyokütle gazlaştırması (%80 w/w) sulu biyokütleden hidrojen ve/veya metan üretmek için umut veren bir teknolojidir. Biyoatıkların çoğu %95'e kadar su içermektedir. Islak biyoatıklar için, üzerinde çok fazla çalışılmamış SCWG önemli bir alternatiftir. Çünkü bu yöntem oldukça pahalı olan kurutma işlemini gereksiz kılmaktadır ve %90 su içeren bir atık için %70 civarında verim sağlamaktadır.

Hidrotermal süreçler, lignoselülozik biyokütle veya ara ürünlerin yüksek su içeriği ile biyokütle işlemlerinden biyokimyasal ve biyoyakıtlara dönüştürülmesi için uygulanmıştır. Bu işlemler, sıvı fazda 100-600 °C sıcaklıklarda ve 1 ila 400 bar arasındaki basınçlarda uygulanır (Peterson ve ark., 2008).

Su, doğadaki önemli çözücülerden biridir ve süperkritik koşullarda çok önemli karakteristik özellikler göstermektedir. Suyun süperkritik sıcaklık ve basıncı sırasıyla 374.8 °C ve 22.1 MPa'dır. Bu sıcaklığın üzerinde su asidik özellik gösterir ve difüzyon hızı artar. Bunun yanında organik bileşikler süperkritik suda yüksek derece çözünebilir ve tamamen karışabilir. Ayrıca su-organik bileşikler arasında kimyasal reaksiyonda yüksek verim elde edilmektedir. Çünkü bu şartlar altında su ve organik maddeler ile elde edilen karışım ara yüzey içermemektedir. Bu da transferi kolaylaştırmaktadır. SCW çözünürlük, düşük viskozite, yüksek difüzyon yeteneğine bağlı olarak mükemmel transfer özellikleri ve hidroliz ya da oksidasyon için yeni reaksiyon özellikleri göstermekte, sonuç olarak kontrol mekanizmasını desteklemektedir. SCW'nin diğer bir avantajı ise klasik gazlaştırma metodunda olduğu gibi piroliz yerine, hidrolize izin vererek biyoatığın polimerik yapısını kırmasıdır. Ayrıca çok düşük miktarda kömürleşme ve katran ile yüksek oranda katı dönüşümü sağlamaktadır (Gasafi ve ark., 2003).

Organik bileşimlerin süperkritik nokta veya yakınında çözünürlüğü artar. Ayrıca yüksek reaktif özellik gösterir. Bunun yanı sıra karbonlaşma ve kok miktarı azalırken arzu edilen ürünün verimi artar. Klasik gazlaştırma ile karşılaştırılacak olursak, ıslak biyoatık/organik atıklar hidrotermal gazlaştırma ile aşağıdaki avantajları sağlar:

- (i) Daha yüksek termal etkinliği,
- (ii) Bir aşamada zengin hidrojen ve düşük CO içeriğinin üretilebilmesi,
- (iii) İis ve katran oluşumunu önleyerek yüksek katı dönüşümü sağlaması,
- (iv) S, N ve halojenler gibi heteroatomlar prosesi sıvı atık olarak terk ederler. Bu sayede yüksek maliyetli gaz arıtma prosesine gerek kalmaz,
- (v) CO₂ suda yüksek derecede çözünebildiği için yüksek basınç altında kolayca ayrılabilir,
- (vi) Hidrojenin yüksek basınçta depolanması sağlanabilir.

Suyun kullanılmasıyla oluşan başka bir avantaj ise asit ve baz kullanımından kaçınılmasıdır. Bu da ayırmanın daha etkili ve ucuz olacağı anlamına gelmektedir. Kritik bölge yakınlarında aşırı derecede sıkıştırılmış suyun çözünme yeteneği, ürün veya yan ürünleri farklı fazlara ayırmak için kullanılabilir. Bu sayede ayrı ve saf ürün elde edilebilir. Hidrotermal biyoatık gazlaştırma prosesindeki temel amaç, süperkritik veya süperkritik yakınındaki bölgede bulunan suyun kendine has davranış ve reaksiyon özelliklerinden yararlanmaktır. Kritik altı ve süperkritik bölgede su, biyoatık içindeki polimer yapıyı hızlı bir şekilde bozabilir. Ayrıca bunu takip eden reaksiyonlar kuru prosesler ile karşılaştırıldığında daha hızlı ve düşük sıcaklıkta gerçekleşir. Ara reaksiyonlar SCW içinde yüksek derecede çözünür ve bu sayede kül ve kömür oluşumu engellenmiş olur. Biyokütle kaynaklı reaktif ürünler sulandırılmış olur. Polimerizasyon reaksiyon hızı da kül ve kömür oluşumunu azaltmaya yardımcı olur. Bütün bunlar göz önüne alındığında hidrotermal gazlaştırma ile yüksek verime sahip gaz düşük sıcaklıkta üretilebilir.

SCWG'nin asıl amacı geleneksel gazlaştırma proseslerine kıyasla nispeten düşük sıcaklıklarda ıslak biyokütleden hidrojen üretmektir. Yukarıda belirtildiği gibi, doğal olarak yüksek su içeriğine sahip biyokütle hidrotermal süreçlerde dönüştürülebilir. Aslında, suyun bir çözücü olarak işlev görmesi nedeniyle, işlem için oldukça yüksek su içeriği gereklidir. Ek olarak su, su-gazı değişim reaksiyonu için gereklidir; su ile reaksiyon, yüksek H₂ verimine yol açar (1.1). Bu işlemin yüksek basınçta

gerçekleştirilmesinin başlıca nedeni suyun buharlaşmaması ve sistemi buhar olarak bırakmamasıdır.



Süperkritik su atmosferinde biyokütle gazlaştırmanın avantajları:

- (i) Islak biyokütlenin kurutulması gerekmez. Bu nedenle su buharlaştırma için gerekli olan maliyet ve enerjiye gerek yoktur. Fazla miktardaki su biyokütle ile tepkime vererek hidrojen üretimini destekler.
- (ii) Yanabilir ürün gazı yüksek basınçta elde edilebilir; daha fazla sıkıştırma için fazla enerji tüketmez.
- (iii) CO₂'nin kolay ayrılması mümkündür, çünkü CO₂, CH₄ ve H₂'den daha yüksek basınç ve ortam sıcaklığında suda çok daha fazla çözünürdür.
- (iv) Gaz fazında düşük bir CO içeriği, alkali tuz içeren besleme stoğu durumunda elde edilir. Genellikle, hızlı büyüyen bitkilerden alınan biyokütle, yeterince yüksek bir kül içeriğine sahiptir. Diğer durumlarda, tuzlar veya kül eklenmelidir.

SCWG çevreye zarar vermeyen bir prosesdir. Gasafı ve ark., (2003) bir yaşam döngüsü değerlendirme çalışmasında, SCWG'e örnek olarak kanalizasyon çamuru arıtımı, kullanılan diğer biyokütle dönüştürme teknolojileri ile karşılaştırılmıştır. Genel olarak, SCWG sürecinin kaynak tüketimi, toprak asitlenmesi, parçacık emisyonu ve ötrofikasyon açısından değerlendirilmesi çok olumludur. Yalnızca kaynakların tüketimi için SCWG süreci diğer biyolojik kütle dönüşüm teknolojileri arasındaki farkı telafi etmek için ilgili eşdeğer prosesler ile birlikte diğer kanalizasyon çamuru arıtma işlemlerinden daha kötü derecelendirilmiştir. Aslında bu doğal gazın ısıtma konusundaki yüksek tüketimden dolayıdır (Gasafı ve ark., 2003)

Yoshida ve ark. (2003), SCWG'de dahil olmak üzere, biyokütle dönüştürme teknolojilerine dayalı enerjiyle çalışan arabaların verimliliklerini ve toplam CO₂ emisyonlarını karşılaştırarak başka bir yaşam döngüsü değerlendirmesi sundu. Arabalar tarafından kullanılan enerji türleri elektrik, biyogaz, metanol ve hidrojen idi.

Gazla ve elektrikle çalışan otomobiller için SCWG'de dahil olmak üzere proses zincirinin, yüksek bir su içeriğine (sırasıyla, ağırlıkça > %30 ve ağırlıkça > %40 su) sahip olan biyokütlenin etkili olduğu bulundu. Maliyet açısından, diğer biyokütle dönüştürme işlemleri SCWG'ye göre daha caziptir. Yakıt hücrelerinin maliyeti düşerse, bu durum değişebilir. Isı değişiminin ve sermaye maliyetlerinin azaltılmasının SCWG'nin konumunu geliştireceği bilgisi verilmiştir (Yoshida ve ark., 2003).

1.3.1. Süperkritik su atmosferinde katalitik gazlaştırma

Katalizör olmadan SCW'deki organik maddelerin gazlaştırılması birçok araştırmada incelenmiştir. Katalizör içermeyen SCWG, su-gazı değişim reaksiyonunun düşük oranda olması nedeniyle genellikle yüksek CO konsantrasyonlarıyla sonuçlanır. Ayrıca, verimli sayılabilecek dönüşümleri gerçekleştirmek için çok yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duyulmaktadır.

Reaksiyon mekanizması, sıcaklığı düşürerek serbest radikalden iyonik hale geçer (Matsumura ve ark., 2006a; Matsumura ve ark., 2006b). Yüksek sıcaklıkta SCWG için sıcaklık aralığı 550 ile 700 °C arasındadır. Yüksek reaksiyon oranları sayesinde komple gazlaştırma, katalizör yokluğunda veya katran oluşumunu önlemek için karbon (örn., Hindistan cevizi kabuğu aktif karbonu) veya alkali tuzların kullanılmasıyla elde edilebilir (Osada ve ark., 2006a; Fang ve ark., 2004). Düşük sıcaklık (374-550 °C) SCWG için, nikel ve rutenyum gibi geçiş metali katalizörleri, daha düşük tepkime sıcaklıklarında enerji bariyerlerinin üstesinden gelmek için genellikle kullanılır (Osada ve ark., 2006b; Matsumura ve ark., 2006a; Elliott ve ark., 2006). SCWG genel olarak bir endotermik reaksiyondur. SCWG yüksek oranda suya sahip olduğundan, reaksiyon sıcaklığını olabildiğince azaltmak büyük önem taşımaktadır. Ayrıca, ısınmak için reaktörün atık suyunun ısıl enerjisini elde etmek de önemlidir (Kruse, 2008; Azadi ve ark., 2010).

Katı katalizörlerin performansları

SCW'de organik maddelerin gazlaştırılmasında, tepkimelerin hızlandırılması için üç tür heterojen katalizör kullanılmıştır: aktifleştirilmiş karbon, geçiş metalleri ve oksitler.

Aktif karbon

Ağaçlar, bitkiler, kabuklar, kömür ve odun gibi doğal kaynaklardan elde edilen karbonlar, bir katalizör desteği veya katalizör olarak kullanılmak üzere özelliklerini ayarlamak için yüksek sıcaklıkta inert gaz, karbon dioksit ve/veya buhar ile işlenebilirler. Karbonların fiziksel ve kimyasal özellikleri sadece arıtma şartlarından değil aynı zamanda karbon kaynağından etkilenir. Karbonun orta sıcaklıkta ve aktif atmosferde işlenmesi, çok yüksek yüzey alanlı aktif karbon üretimiyle sonuçlanır. Aksine, daha yüksek sıcaklıklarda inert bir atmosferde işleme ise düşük yüzey alanına neden olur. Aktive edilmiş karbonların gözenek boyutu ve yüzey alanı sırasıyla tipik olarak 0.5-1 nm ve 800-1500 m²/g arasında değişir. Aktif karbonu bir katalizör olarak kullanma fikri, muhtemelen daha önce kanıtlanmış performans düşürücü gazlaştırıcılarda katran kriting performansından kaynaklanmıştır. Aktif karbonun yüksek sıcaklık (örn., >600 °C) SCW uygulamaları için maliyet açısından en iyi bilinen heterojen katalizör olarak bilinmesine rağmen, SCWG bağlamında bir katalizör olarak kesin mekanizması hala bilinmemektedir. Karbon katalizörünün aktivitesi toplam yüzeyinin kuvvetli bir fonksiyonu olmadığı için (yani dış ve gözenek yüzeylerinin toplamı) karbon parçacıklarının sadece dış yüzeyinin gazlaştırmada yer aldığı sonucuna varılmıştır (Antal ve ark., 2000). Ayrıca, çeşitli kaynaklardan aktive edilmiş karbonlarda farklı minerallerin bulunması gazlaştırma oranını değiştirmemiştir. Düşük sıcaklıktaki SCW'de karbonu kullanmak gazlaştırma oranını artıracaktır (Yamaguchi ve ark., 2000). Bu nedenle, SCWG reaksiyonlarını katalizlemek için karbonun aktivitesi hakkında faydalı veriler, yüksek sıcaklık SCWG bölgesi ile sınırlıdır. Bununla birlikte, katalizör yokluğunda bile (genellikle %80'in üzerinde) yüksek sıcaklık SCW'de gazlaşmanın yüksek dönüşümü sebebiyle, katalizör olmayan ve karbon katalizörünü kullanan deneylerden elde edilen sonuçların karşılaştırılması zordur. Bununla birlikte, sürekli reaktörlerde karbonla kataliz edilmiş SCWG'den elde edilen gaz karışımları, daha az miktarda karbon monoksit içerir. Genel olarak, SCWG reaksiyonlarında, özellikle de katran kritingi ve su-gazı değişim reaksiyonlarında karbonun rolünü açıklamak ve pratik uygulamalarda yararlılığını daha iyi göstermek için daha temel araştırmalar yapılmalıdır. Aktive edilmiş karbon katalizörünün ayrılması ve geri kazanılması, katalizörün reaktörde askıya alınması durumunda önemli bir husustur (Yanagida ve ark., 2009).

Geçiş metalleri

Aktif karbon katalizörünün aksine, ayarlanabilen fizikokimyasal özelliklere sahip metal katalizörlerin geniş bir yelpazesi vardır; bu, katalitik ilgi sürecinin gereksinimlerini karşılayacak şekilde ayarlanabilir. SCWG prosesinde, metal katalizörler hem desteklenmiş hem de desteklenmeyen formlarda kullanılmıştır.

Desteksiz katalizörler:

Katalitik SCWG bağlamında, desteksiz metal katalizörleri iki grupta sınıflandırılabilir: toz ve düşük özgül yüzey alanlı iskelet yapıları (yani Raney katalizörleri). SCWG'de her iki formun uygulamaları aşağıda detaylı olarak ele alınmaktadır.

Tozlar ve teller

SCWG işlemi için katalizör olarak metal veya metal oksitleri toz veya tel olarak kullanan az sayıda araştırmacı vardır. Bu tür materyalleri laboratuvar deneylerinde kullanmanın arkasında iki amaç vardır: (i) SCWG reaksiyonlarını katalizlemek için farklı metallerin kendi iç kabiliyetini göstermek ve (ii) desteklenmeyen metal parçacıklarını büyük ölçekli gazlaştırma işleminde katalizör olarak kullanma ihtimalini incelemek. Çoğu durumda, metalik malzemelerin bu iki formunun spesifik yüzey alanları çok küçüktür (yani $\ll 1 \text{ m}^2/\text{g}$). Aslında, metal tozları ve telleri katalitik açıdan aktif olduğu sınırlı sayıda alana sahiptir. Nikel, nikel oksit (Yamamura ve ark., 2009), insonel (Chakinala ve ark., 2010), rutenyum (Resende ve Savage 2010), rutenyum oksit (Izumizaki ve ark., 2005) ve platin, SCW'de organik maddelerin gazlaştırılmasında katalizör olarak test edilmiştir. Kayda değer bir yüzey alanına sahip Pt-black, düşük sıcaklıklarda etilen glikolün gazlaştırılması için önemli bir performans göstermiştir (Shabaker ve ark., 2003). Bununla birlikte, platin veya diğer soy metallerin toz biçiminde yüksek fiyat ve düşük dağılımı göz önüne alındığında, bu tür materyallerin uygulanması, temel laboratuvar çalışmaları ile sınırlıdır. Pt-black hariç, diğer metal tozları düşük sıcaklıklarda önemsiz bir etki göstermiştir. Örneğin, selülozun tamamen gazlaştırılması RuO_2 tozunun mevcudiyetinde $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de sağlanmıştır.

350 °C'de aynı tepkimeler için kataliz edilmemiş deney üzerine hiçbir gelişme gözlemlenmemiştir (Yamamura ve ark., 2009). Dahası, lignin ve lignin içeren karışımlar RuO₂'nin katalitik etkilerini inhibe etmiştir (Izumizaki ve ark., 2005). Lignin alifatik zincirlerinin esnek yapısının RuO₂ katalizörünü ele geçirdiği ve katalitik etkilerini azalttığı hipotezi ileri sürülmüştür. Nanoteller, kılcal kuvars reaktörlerinde katalizör görevi yapmak için kullanılmıştır. Bu tür reaktörlerde, tepkenler ve katalizör arasındaki mesafe boru çapından daima daha azdır.

Raney (iskelet) katalizörleri

Raney katalizörleri, alüminyumun metal alüminyum alaşımından sızdırılmasıyla hazırlanır ve hedef metalin süngerimsi yapısı ile oluşturulur. Geri kalan malzeme tipik olarak birkaç yüz alüminyum içerir. Çeşitli iskelet katalizörleri arasında Raney nikel'i SCWG'de en aktif olarak kullanılır (Azadi ve ark., 2009). Birçok farklı Ni-Al fazının, alüminyumdan uzaklaşmak için bir çözücü ile işlenmesine rağmen, ilk alaşımdaki nikel ve alüminyum arasındaki oran, bu tür katalizörlerin aktivitesi üzerinde önemli bir rol oynamaktadır. Ni₂Al₃ (%59 Ni) ve Ni₃Al₂ (%42 Ni), Raney nikel katalizörlerinin sentezi için en yaygın olarak kullanılan oranlardır. Ni₂Al₃'ün bir alkali çözeltide çözünmesi Ni₂Al₃'den daha etkili bir şekilde gerçekleşir. Raney nikel katalizörlerinin geliştirilmesinin ilk aşamalarında, Ni-Al alaşımları, aşırı uzun süre sodyum hidroksit ile nispeten yüksek sıcaklıklarda muamele etmek için kullanılır. Raney nikelin spesifik yüzey alanı 50 ila 100 m²/g aralığındadır. Bununla birlikte, Raney nikelinin oda sıcaklığında bile yaşlanmaya ve kısmen aktif alanını ve depolanan hidrojenini kaybedebileceğine ve yüzeyde yavaşça nikel oksit oluşturduğuna dair kanıtlar vardır. Bu nedenle, iskelet nikel katalizörlerinin sentezden sonraki bir yıl içinde kullanılması önerilmektedir. Raney nikel genellikle gaz giderme suyunda bulamaç formda bulunur ve herhangi bir ön işlem yapılmadan kullanılmaktadır. Ayrıca hazırlama yöntemine bağlı olarak, Raney nikel yapısında önemli miktarda depolanmış hidrojen içerebilir. Bu miktar, katalizör yüzeyinde kimyasal adsorbe edilen hidrojen miktarından daha büyük olabilir (Ertl ve ark., 1999). Raney nikel katalizörü hidrotermal çevreye maruz kaldığında, depolanan hidrojeni serbest bırakabilir.

Karbon dönüşümü ve hidrojen verimi, besleme, besleme katalizör oranı ve besleme ile katalizör arasındaki temas süresine bağlıdır. Raney nikel SCWG işleminde çok çeşitli

çalışma şartlarında çeşitli beslemeler ile uygulanmıştır. Raney nikel ve diğer katalizörlerin aynı reaksiyonda olduğu zaman, Raney katalizörlerinin diğer katalizörlere kıyasla en yüksek dönüşüm oranına sahiplerdir. Yeni iskelet nikel katalizörü, C-O bağlarını parçalama konusunda önemli bir kabiliyete sahiptir. Bu nedenle, oksijenlenmiş bileşiklerin gazlaştırılması için kullanıldığında, üretilen hidrojenin bir kısmını tüketir ve metan bakımından zengin bir gaz karışımına neden olur. Daha düşük çalışma sıcaklıklarında ve yüksek besleme konsantrasyonlarında özellikle dengede yüksek metan konsantrasyonunu destekler. Gazlaştırmada amaç hidrojen üretimi ise, hidrojen seçiciliğini arttırmak için üç yaklaşım kullanılabilir. Öncelikle, tepkime süresi, esasen metanasyon oluşmadan önce maksimum miktarda hidrojen elde etmek üzere optimize edilebilir. Maksimum hidrojen verimi tam karbon gazlaştırmasına dönüşemez ve tam değeri, besleme türüne, konsantrasyona ve reaksiyon sıcaklığına bağlıdır. Bununla birlikte, bu strateji ile bağlantılı olarak her zaman bir risk vardır: kısmi karbon gazlaştırma, zaman içinde katran materyalinin oluşması nedeniyle daha hızlı katalizör deaktivasyonuna ve/veya reaktör tıkanmasına sebebiyet verebilir. Raney nikel katalizörünün düşük hidrojen verimini değiştirmek için ikinci strateji, yüksek C-C parçalama aktivitesini koruyacak şekilde yüzey kimyasını değiştirmek, ancak C-O bağını kırma kabiliyetini geciktirmektir. Yalnızca desteklenen katalizörler için geçerli olan hidrojen seçiciliğini artırmak için üçüncü strateji desteklerin kullanılması veya değiştirilmesidir. Örneğin, CeO_2 'nin alümina desteği eklenmesinin katalizörün seçiciliğini artırabileceği gösterilmiştir (Lu ve ark., 2010).

Desteklenen katalizörler

Desteklenen nikel katalizörler:

SCWG'yi katalizlemek için çok çeşitli desteklenmiş nikel katalizörleri kullanılmıştır. Organik bir besleme olmaksızın, nikelin SCW ile reaksiyona girerek nikel oksit ve hidrojen oluşturduğu saptanmıştır. Nikel oksit, SWG'de yer alan reaksiyonlar için hiçbir katalitik aktiviteye sahip değildir. Bu sebeple, nikel yüzeyinin azaltılması için minimum bir besleme konsantrasyonu gereklidir. CO bağlarını parçalamak için nikelin yüksek dönüşümü (Nørskov ve ark., 2009) nedeniyle, kesikli reaktörlerde yüksek karbon dönüşümleri her zaman düşük hidrojen seçiciliği ile ilişkiliyken, daha yüksek hidrojen seçiciliği sürekli bir reaktörde elde edilebilir. Aynı karbon dönüşümünde

katalizör kullanılır. Şimdiye kadar, desteklenen nikel katalizörlerin hidrojen seçiciliğini belirgin bir şekilde artırabilecek hiçbir yararlı destek bulunmamıştır. Tipik olarak, bir nikel/destek katalizörünün, hidrotermal koşullar altında belli bir türde biyokütle veya bir model bileşiğini gazlaştırmak için aktif olduğu keşfediliyorsa, aynı katalizör, benzer çalışma koşulları altında diğer organik beslemelerin ayrışması için etkili olacaktır. Bu kuralın büyük bir istisnası, oldukça çapraz bağlanmış biyopolimerlerin yanı sıra hümik maddeler olan ligninin gazlaştırılmasıdır.

Desteklenen rutenyum katalizörleri: Rutenyum, SCWG'de yer alan reaksiyonlar için aktif olarak kullanılır. Rutenyum ve diğer soy metal katalizörleri genellikle nikel katalizörlere kıyasla daha yüksek bir metal dağılımına sahiptir. Destek üzerindeki düşük metal yükleri, sınırlı yüzey hareketliliği ve dolayısıyla yüksek erime noktalarından dolayı sinterlenmeye karşı daha iyi dayanıklılık ve hafif indirgeme sıcaklıkları gibi avantajları vardır. SCWG için en sık kullanılan destekli rutenyum katalizörleri Ru/C, Ru/TiO₂ ve Ru/Al₂O₃'dür. Karbon, katı asidik özelliklere sahip olmayacak bir katalizör desteği olarak yaygın şekilde kullanılır. Bununla birlikte, metal-destek etkileşimi olmaması nedeniyle karbonların yüzeyinde yüksek dağılım metalleri oluşturmak ve korumak zordur. Genel olarak, karbon yüzeyine bir aktif metal bağlamak için iki yaklaşım vardır: aktif metalin sabitlenmesi ve metallerin önceden oluşturulmuş oksijen fonksiyonel gruplara tutturulması (Ertl ve ark., 1999). Farklı fonksiyonel grupların geniş çeşitleri karbon yüzeyi üzerinde mevcut olabilir ve hem katalizör hem de destek olarak karbonun performansı yüzeydeki bu fonksiyonel grupların tipleri ve konsantrasyonları ile ilişkilidir. Karbon yüzeyinde bulunan en bol atomlar hidrojen ve oksijendir. Aynı zamanda kimyasal buhar biriktirme (CVD) tekniklerinin, asit baz özelliklerini bastırmak için geleneksel oksit destekli bir katalizörün örtülmemiş yüzeyi üzerine karbon uygulamak için kullanılabileceği de ileri sürülmüştür. Rutenyum, hidrotermal sinterleşme kadar oksidasyona karşı nikelden daha dayanıklıdır. Rutil titanyum (Elliot ve ark., 2006) ve karbon (Waldner ve ark., 2007) üzerinde desteklenen rutenyum, uzun süreli fayda sağladığı onaylanmıştır. Bununla birlikte, çok düşük konsantrasyonlarda bile kükürt içeren bileşimlerin varlığı, metal yüzeyinde ardışık adsorpsiyon ve/veya katı hal tepkimesi ile katalizörü büyük ölçüde etkisiz hale getirir (Waldner ve ark., 2007; Osada ve ark., 2007). Bu durumu gidermek için çözüm, beslemeden katalitik yatağa iletmeden önce

hidrotermal tuz separatöründe sülfürü uzaklaştırmaktır (Stucki, 2009). SCW'de ayrışma reaksiyonlarını katalizlemek için platinyum ve paladyum (Youssef ve ark., 2011; Youssef ve ark., 2010) gibi diğer kıymetli metallerin de aktif olduğu bulunmuştur

Oksitler

SCWG'i katalizlemek için CaO (Zhang ve ark., 2010), ZrO₂ ve CeO₂ (Lu ve ark., 2006) gibi oksitler kullanılmıştır. Üretilen karbon dioksiti yakaladığı bilinen CaO; bu nedenle, hidrojen konsantrasyonunda bir artışa neden olmuştur (Zhang ve ark., 2010). Zirkonyanın SCWG glikozdaki hidrojen verimini arttığı bulunmuştur. CeO₂'i katalizör olarak kullanmak karbon gazlaştırma verimliliğini önemli ölçüde artırmamıştır (Lu ve ark., 2006). Boksitten alüminyum üretimi için Bayer prosesinin bir yan ürünü olan kırmızı çamur, SCWG için potansiyel bir katalizör olarak da kullanılmıştır. Kırmızı çamurda büyük miktarlarda demir oksitler (tipik olarak %30-60) ve daha az miktarda diğer oksitler (CaO ve NaO gibi) bulunur.

1.4. Katalizör Hazırlama Yöntemleri

Katalizör hazırlama kompleks bir çalışma alanıdır. Katı hal reaksiyonları, birlikte çöktürme, emdirme, sol-jel prosesi, hidrotermal sentez, püskürterek kurutma ve dondurarak kurutma kullanılan en sık yöntemlerdir (Campanati ve ark., 2003).

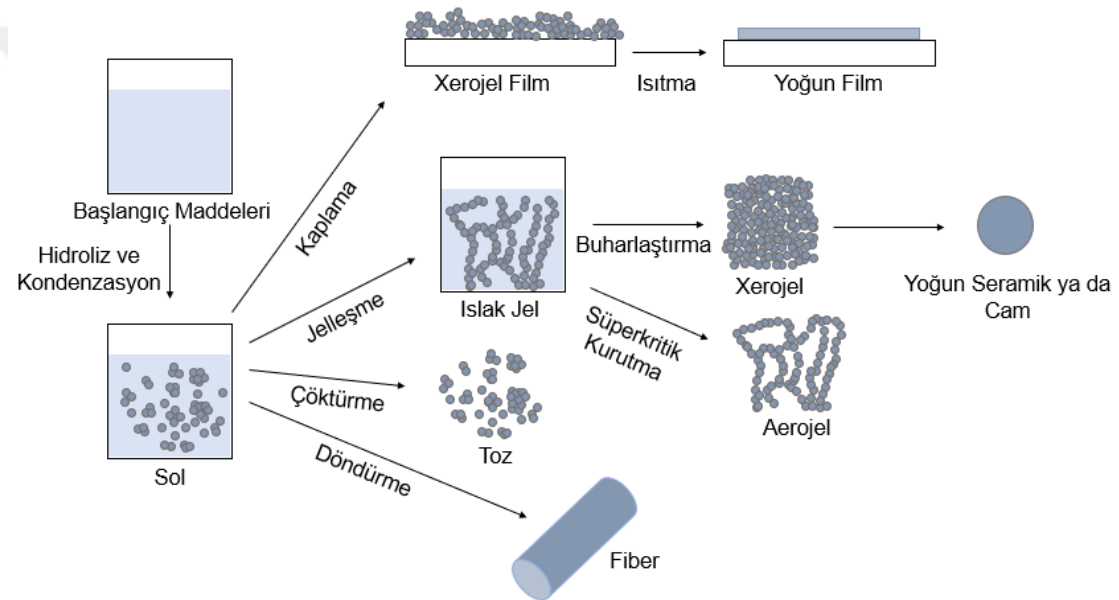
Bu çalışmada laboratuvar ölçekli sentez, maliyet, kristal yapı ve tanecik boyutu parametreleri göz önünde bulundurularak sol-jel prosesi ile katalizör sentezi gerçekleştirilmiştir.

1.4.1 Sol-jel prosesi

Sol-jel prosesi, bir sol ya da jeli orta basamak olarak kullanıp standart hazırlama metodlarından daha düşük sıcaklıklarda, çözeltiden katı bir materyalin hazırlanması esasına dayanır (Znaidi, 2010; Niederberger ve Pinna, 2009). Sol-jel prosesi ile, istenilen standartlarda (sertlik, optik transparanlık, kimyasal dayanıklılık, gözeneklilik ve kimyasal direnç vb.) homojen inorganik oksit malzemeler, inorganik camlara dönüşüm için ihtiyaç duyulan yüksek erime sıcaklığına gereksinim duymadan, oda

sıcaklığında elde edilebilmektedir (Li ve ark., 2004; Metroke ve ark., 2001; Maruszewski ve ark., 2003).

Sol-jel prosesinin ekstrem koşullara ihtiyaç duymadan, sıklıkla oda sıcaklığında gerçekleşebilmesi ve istenilen şekil, boyut ve formlarda ürünlerin elde edilebilmesi, sol-jel prosesinin çeşitli bilimsel ve mühendislik alanlarında yer almasını sağlamıştır (Li ve ark., 2004; Aurobind ve ark., 2006; Livage ve ark., 1998). Sol-jel prosesi koloidal süspansiyonun oluşumu yoluyla inorganik matrislerin üretimi ve bir grup jeli oluşturmak için solün jelleşmesi ve kurutma sonrası bu jelin xerojel (kuru jel) şekline dönüşmesi ile gerçekleşir (Aurobind ve ark., 2006). Çeşitli sol-jel türevli ürünlerin şematik gösterimi Şekil 1.2’de verilmiştir.



Şekil 1.2 Çeşitli sol-jel türevli ürünlerin şematik gösterimi (Niederberger ve ark., 2009).

Sol-jel işlemi uygun bir çözücü içerisinde, katalizör varlığında ve yokluğunda, bir metal-organik ön başlatıcının hidrolizini ve kondenzasyonunu içerir (Metroke ve ark., 2001; Mackenzie ve Bescher, 2007). Sol-jel ile katı materyallerin sentezlenmesi çoğunlukla yaş kimya reaksiyonlara dayanır. Fakat genel olarak sol-jel kimyası, hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonlarıyla oksit ağıdaki moleküller ön başlatıcıların transformasyonu ile gerçekleşmektedir (Znaidi, 2010; Livage ve ark., 1998). Asidik ya da bazik katalizör varlığında alkol-su çözeltisindeki alkoksit grupları, hidroliz ile aşamalı olarak uzaklaştırılır ve -M-O-M- bağlarını oluşturacak olan hidroksil grupları ile yer değiştirir. Jelleşme, tüm çözelti hacmini kapsayan bir ağ oluşturmak için

büyüyen polimer ağlarının bir araya gelmesiyle meydana gelir. Jelleşme sırasında hem viskozite hem de elastik modülü git gide artar. Sonrasında jel, xerogeli oluşturmak için buharlaştırmayla, ya da aerogel elde etmek için süperkritik akışkan ekstraksiyonuyla kurutulabilir (Mackenzie ve Bescher, 2007).

Sol-jel yöntemi laboratuvar koşullarında iyi uygulanabilen bir metottur ve bu metodun büyük ölçekli üretimler için de kullanımı giderek artmaktadır (Pierre, 1998). Sol-jel prosesinin içerdiği genel kimyasal reaksiyonlar, uygun dizaynın yapılması ve kararlı fazın üretimi için başlangıç materyalinden son materyale kadar tüm proseste kontrole imkân verdiğinden büyük öneme sahiptir (Li ve ark., 2004).

Sol-jel yönteminde gerçekleşen reaksiyonlar

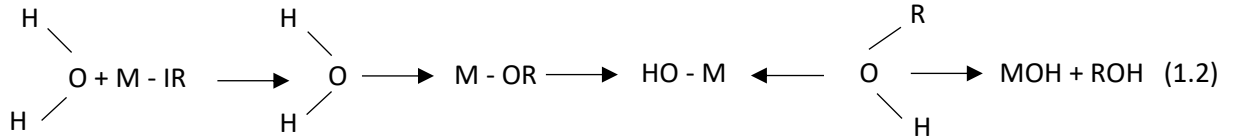
Sol-jel prosesinde gerçekleşen reaksiyonlarla homojen çözeltilerdeki moleküler ön başlatıcı birbirini izleyen dönüşümlere uğrarlar;

- A. Moleküler ön başlatıcının hidrolizi
- B. İyonların birbirini izleyen bimoleküler eklenmelerle polimerleşmesi, oluşan oksohidroksil ya da akua-köprüleri
- C. Dehidrasyon yoluyla kondenzasyon
- D. Çekirdeklenme
- E. Büyüme (Znaidi, 2010; Li ve ark., 2004; Aurobind ve ark.; 2006).

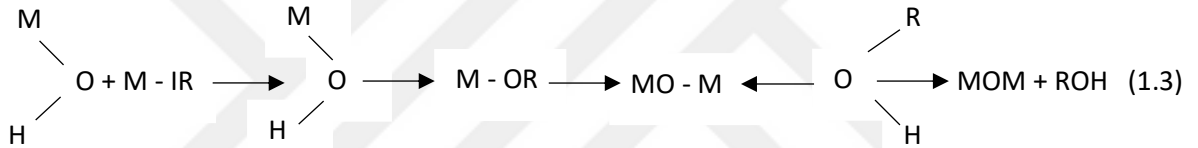
Hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları

Sol-jel prosesinde ilk olarak, çok saf olan başlangıç maddelerinin homojen çözeltileri hazırlanır. Sonrasında alkoksit su eklenmesi ve karıştırılmasıyla hidroliz işlemi gerçekleşir. Eğer çözelti pH'ı 7'den farklı ise hidroliz reaksiyonu önemli ölçüde hızlandırılmış olarak ilerler. Bu yüzden ortama asit ya da baz eklenmesi bu prosesi hızlandırır (Maruszewski ve ark., 2003). Reaksiyon, asidik ya da bazik koşullar altında alkoksit ön başlatıcılarının hidrolizi ve gözenekli bir jel oluşturmak için hidroksillenmiş monomerlerin poli-kondenzasyonu ile ilerler (Aurobind ve ark., 2006; Livage ve ark., 1998). Hidrolizden sonra solün asiditesi yaklaşık pH 7'ye doğru çekilir ve bu durum prosesi jelleşmeye teşvik eder. Bu aşamada mekanik olarak kararlı olmayan ıslak jel oluşur. Islak jelin kurutulmasıyla da xerogel meydana gelir. Xerogel stabil, şeffaf ve birçok organik çözücüde ve suda çözünmez özelliktedir (Maruszewski ve ark., 2003).

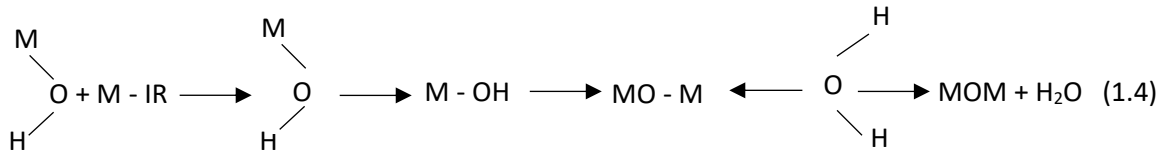
Asit ya da baz katalizör bulunmadığında, metal alkoksitler ilk olarak su moleküllerinin nükleofilik eklenmesiyle gerçekleşen hidroliz tepkimesini verirler. Bunu takiben, alkoksi grubuna sudan proton transferi şeklinde gerçekleşen alkolün ayrıldığı reaksiyon gerçekleşir (Niederberger ve Pinna, 2009; Wright ve Sommerdijk, 2001):



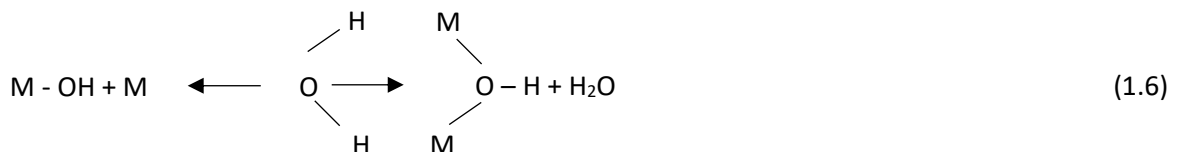
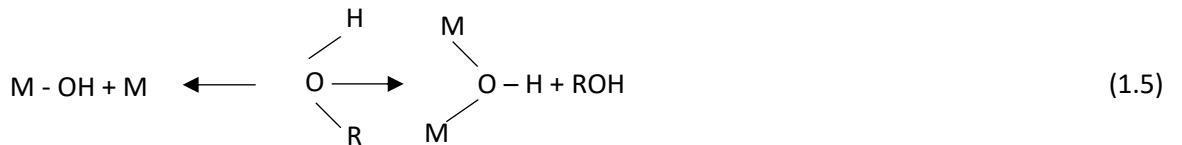
(1.2) reaksiyonundan başka, alkoksit ile MOH türlerinin reaksiyonu (alkoksilasyon):



ya da MOH türleri arasındaki reaksiyon (oksolasyon):



Ya da çözünen metal türlerinin sonuçta oluşan MOH türleriyle reaksiyonu (olasyon) izler.



Farklı proseslerin termodinamiği, ayrılan grubun kararlılığı ve kısmi yükü ve elektrofilik metalin kısmi pozitif yükü, hidrolizde gelen nükleofilin kısmi negatif yüküyle belirlenir (Wright ve Sommerdijk, 2001).

Sol-jel prosesini etkileyen faktörler:

- (i) Ön başlatıcının yapısı ve konsantrasyonu
- (ii) Çözücünün türü ve ortam pH
- (iii) Çözücüdeki türlerin konsantrasyonu
- (iv) Katkıların türü ve konsantrasyonu
- (v) Karışımın yaşlanma zamanı
- (vi) Sıcaklık
- (vii) Uygulanan ısısal işlemlerdir (Znaidi, 2010; Li ve ark., 2004; Pierre, 1998).

Sol-jel yöntemi kullanılarak elde edilen numunelerin kendine özgü özellikleri, gözenekliliği, yüzey alanı, polarite ve rijitliği, büyük ölçüde hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonlarının ilerlemesine ve ön başlatıcı seçimi, su-ön başlatıcı mol oranına (R), çözücüye ve eş çözücüye, basınca, sıcaklığa, yaşlanma, kurutma ve kalsinasyon koşullarına bağlıdır (Gupta ve Chaudhury, 2007).

1.4.1.2. Sol-jel yönteminin avantajları ve dezavantajları

Sol-jel prosesi materyallerin oksit bileşimlerine olanak sağlamakla birlikte yeni hibrit organik-inorganik malzemelerin üretimine de olanak tanır. Sol-jel prosesi, birçok avantaja sahiptir:

- (i) Yoğunlaşma dışındaki tüm basamaklarda ihtiyaç duyulan sıcaklıklar düşüktür, çoğunlukla oda sıcaklığına yakındır. Böylece malzemenin termal bozunma riski minimize edilmiş olur ve yüksek saflık ve stokiometri elde edilebilir (Pierre, 1998; Wright ve Sommerdijk, 2001; Mohammadi ve Fray, 2011; Hamadian ve ark., 2010).
- (ii) Metal alkoksitler ve karışım alkil/alkoksitler gibi ön başlangıç maddeler çoğunlukla uçucudur ve mikroelektronik endüstrisi için geliştirilen teknikler kullanılarak kolayca çok yüksek seviyelerde saflaştırılabilirler (örneğin: destilasyon ya da süblimleşme). Bu da yüksek saflıkta ürün elde edilmesini sağlar.

- (iii) Farklı metaller içeren organometalik ön başlangıç malzemeleri çoğunlukla karıştırılabildiğinden, homojen bir şekilde kontrollü katkılandırma kolayca yapılır (Li ve ark., 2004; Wright ve Sommerdijk, 2001).
- (iv) Prosesin kimyasal şartları ılımlıdır. Hidroliz ve yoğunlaşma asit ve bazlar ile kataliz edilir. Belirli yöntemlerle pH hassasiyeti olan organik yapılar ve hatta enzim içeren biyolojik türler ve bütün hücreler tutulabilir ve hala fonksiyonlarını sürdürebiliyor durumda olurlar.
- (v) Hem inorganik hem de organik polimer ağları içeren malzemeler üretilebilir.
- (vi) Tutulmuş organik türler, kontrollü boyut ve şekle sahip gözenekleri oluşturmak için kalıp olarak iş görebilirler. Daha sonra bu türlerin uzaklaştırılması (örneğin; ısı ya da kuvvetli asit işlemeyle), katalizör bölge olarak potansiyele sahip moleküller ayak izleri bırakır.
- (vii) Sıvı ön başlangıç maddeleri kullanıldığından beri, işleme veya eritmeye ihtiyaç olmaksızın, seramik malzemeleri çeşitli kompleks şekillerde dökmek ve fiberler ya da ince filmler üretmek mümkündür ((Li ve ark., 2004; Wright ve Sommerdijk, 2001; Mohammadi ve Fray, 2011).
- (viii) Materyallerin optik kalitesi optik parça uygulamalarında öncülük edecek kadar iyidir.
- (ix) Sol-jel prosesinin düşük sıcaklığı, çoğunlukla oksit materyallerin kristalizasyon sıcaklığının altındadır ve bu ürünün nadir amorf malzeme üretimine izin verir (Wright ve Sommerdijk, 2001).

Tüm bu avantajlara rağmen, sol-jel ile üretilen malzemeler için de sınırlamalar yok değildir. Ön başlangıç maddeleri genellikle pahalı ve neme duyarlıdır (Pierre, 1998; Wright ve Sommerdijk, 2001). Bu, optik kaplamalar gibi özel uygulamalar için büyük ölçeklerdeki üretimi sınırlar. Proses zaman alıcı ve çok aşamalıdır ve yaşlandırma ve kurutma işlemlerinin dikkatli yapılmasını gerektirir. Tam olarak sınırlayıcı bir etken olmamasına rağmen uzun ve sürekli bir üretimin planlandığı durumlarda, süreçteki materyalin toplam hacmi, daha hızlı süreçlere göre önemli ölçüde daha fazladır. Sonuç olarak yoğunlaşma sırasındaki boyutsal değişimler, kurutma sırasındaki çekme ve gerilme çatlakları yoğun dikkat gösterildiği halde üstesinden gelinemeyecek problemler değildir (Wright ve Sommerdijk, 2001).

1.5. Çinko Oksit (ZnO)

Çinko oksit (ZnO), sensör elemanı olarak kullanılan, teknolojik olarak önemli yarı iletken malzemelerden biridir. ZnO, birkaç on yıl boyunca, optik, elektrik ve piezo-elektrik özelliklerinden dolayı gaz sensörleri, saydam elektronikler ve yüzeysel akustik dalga cihazlarında kullanılmaktadır (Vanalakar ve ark., 2012a; Inamdar ve ark., 2007). Ayrıca, geniş bant aralıklı enerji nedeniyle, nanoyapılı ZnO boya duyarlı ve/veya kuantum nokta duyarlı güneş hücrelerinin inşasında kullanılır (Omar ve Abdullah, 2014; Vanalakar ve ark., 2012b).

Çeşitli yarı iletken metal oksitler arasında, ZnO, yüksek taşıyıcı hareketliliği, toksisite, mükemmel optik absorpsiyon ve yüksek stabilite gibi çekici özellikleri nedeniyle en çok incelenen yarı iletken malzemelerdir (Paraguay ve ark., 2000).

Çinko oksit ilavesi, betonun işlenmesine yardımcı olur ve ayrıca su direncini de arttırmadan dolayı beton üretiminde kullanılır.

Çinko oksit ayrıca antibakteriyel ve koku giderici özelliklere sahiptir. Bu nedenle bebek bezi döküntüleri, diğer deri tahrişleri ve hatta kepek gibi durumları tedavi etmek için bebek pudrası ve kremler gibi tıbbi uygulamalarda kullanılır. Ayrıca ZnO; sigara filtreleri, kahvaltılık gevrek, boya pigmentleri, boya kaplamaları, piezoelektrik (çinko oksit nanotellerin gerdirilmesi ve serbest bırakılmasıyla alternatif akımın sağlanması), lazer diyotları, ışık yayan diyotlar (LED) ve spintronik uygulamalarında da kullanılır.

Yüksek kaliteli ZnO gelecekte birçok uygulama için umut vadetmektedir. Tıbbi olmayan uygulamalara yönelik potansiyel ilerlemeler, mevcut tıbbi kullanımları bile aşmaktadır. ZnO nanorod sensörler, spintronik ve piezoelektrik uygulamalarında çokta uzak olmayan bir gelecekte yaygın olarak kullanılması düşünülen umut verici alanlardır (<https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=5818>).

Katalizör olarak nano ZnO ucuz, toksik olmayan, düşük korozyon, atıkların en aza indirilmesi, katalizörün geri dönüşümü, katalizörün kolay taşınması ve atılması nedeniyle son zamanlarda çeşitli organik dönüşümler için heterojen bir katalizör olarak kullanılır (Moghaddam ve ark., 2009). Güçlü metal-ZnO etkileşimleri foto-kataliz, foto-elektronik kataliz ve termo-kataliz dahil olmak üzere katalizde önemli rol oynar (Cheng ve ark., 2009, Liao ve ark., 2011). ZnO özellikle yüzey yapısına ilişkin

katalitik özellikleri nedeniyle katalitik işlemlerde taşıyıcı olarak kullanılır (Chen ve ark., 2015, Liao ve ark., 2011, Kuld ve ark., 2016).

1.6.Molibden trioksit (MoO₃)

MoO₃, en yüksek oksidasyon durumunda Mo (VI) merkezleri ile oda sıcaklığında kararlı modifikasyonu oluşturmaktadır. Dolayısıyla, MoO₃, yapı-aktivite korelasyonlarını incelemek için mevcut en basit ikili model sistem olacaktır. Propen oksidasyon koşullarında MoO₃'ün karakteristik defekt yapısına ilişkin ayrıntılı çalışmalar, yavaş oksidasyon kinetiğine neden olduğu ortalama Mo değerini hafifçe azalttığını ortaya koymuştur (Ressler ve ark., 2002; T. Ressler ve ark., 2003). Bununla birlikte, MoO₃, akrolein ya da akrilik aside karşı zayıf seçicilikle propen oksidasyonunda sadece ılımlı bir aktivite sergilemektedir. Ayrıca, altıgen MoO₃ gibi altı değerlikli molibdenin diğer ikili modifikasyonları, 623 K üzerindeki reaksiyon koşullarında stabil değildir (Ressler ve ark., 2008). Benzer şekilde, ortalama değerleri 6.0 ile 4.0 arasında olan (Mo₄O₁₁, Mo₈O₂₃ gibi) ikili yığın Mo oksitler, seçici oksidasyon koşulları altında MoO₃'e oksitlenir (Wachs, 2005).

Molibden trioksit, çelik ve korozyona dayanıklı alaşımlara katkı maddesi olarak hizmet eden molibden metali üretmek için kullanılır. İlgili dönüşüm, yüksek sıcaklıklarda MoO₃'ün hidrojen ile muamele edilmesini gerektirir:



Aynı zamanda, propilen ve amonyağın oksidasyonu ile akrilonitrilin endüstriyel üretiminde kullanılan ko-katalizörün bir bileşenidir.

Katmanlı yapısı ve Mo (VI)/Mo (V) kuplajının kolay olması nedeniyle MoO₃, elektrokimyasal cihazlar ve ekranlarda ilgi çekmektedir (Ferreira ve ark., 2000). Molibden trioksit, polimerlerde potansiyel bir anti-mikrobiyal ajan olarak da önerilmiştir. Su ile temasta bakteri etkin bir şekilde öldürebilen H⁺ iyonları oluşturur (Zollfrank ve ark., 2012).

Molibden oksit nanopartiküller zararlı olarak sınıflandırılır ve cildi ve gözleri etkileyebilir. Ayrıca kansere de neden olabilir. Molibden oksit nanopartikülleri toz halindedirler. MoO₃ nanopartiküllerin başlıca uygulama alanları; elektrokimyasal kapasitörlerde, kaplamalarda, nanotellerde, nano elyaflarda, plastiklerde ve tekstilde, özel alaşım ve katalizör uygulamalarında kullanılmaktadır. Ayrıca oksidasyon katalizörleri, parçalayıcı katalizörler, hidrojenasyon katalizörleri ve pigmentler, seramik ve cam üretiminde, molibden metal üretimi için hammadde olarak yer almaktadır (https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/molybdenum_trioxide).



2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Süperkritik su atmosferinde birçok organik reaksiyon herhangi bir katalizör olmadan meydana geldiği için, organik sentez için yeşil bir kimyasal ortam olarak belirtilmiştir (Ikushima ve ark., 2000; Chandler ve ark., 1998). Ikushima ve ark. (2000), normalde ortam sıcaklığında güçlü asit ile reaksiyona giren pinakol ve Beckmann'ın yeniden düzenlenmesinin, SCW'de, özellikle de kritik su noktasında herhangi bir katalizör olmadan çok hızlı ilerlediğini bildirmiştir. Chandler ve ark. (1997; 1998), güçlü bir asit katalizörü gerektiren bir reaksiyon, yani fenoller ve alkoller arasında Friedel-Crafts alkilasyonunun katalizör olmadan SCW'de meydana geldiğini bulmuşlardır. Ayrıca, normalde güçlü bir baz ile ilerleyen benzaldehidin Cannizzaro tipi reaksiyonunun, Ikushima ve diğ. tarafından herhangi bir katalizör olmaksızın ilerlediği de teyit edilmiştir (Ikushima ve ark., 2001). SCW'de hidroliz ve dehidrasyon (Akiya ve Savage, 2001; Xu ve Antal Jr., 1994) için benzer bir durum gözlemlenmiştir, yani SCW'de hidroliz ve dehidrasyon için asit veya baz katalizörüne ihtiyaç duyulur. Katalizör içermeyen bu organik sentez ve hidroliz prosesleri SCW'nin kritik sıcaklık ve basınçtaki reaksiyonlar için bir asit veya baz katalizörü olabileceğini ortaya koymuştur (Ikushima ve ark., 2000; Ikushima ve ark., 2001).

SCWG'de heterojen katalizörlerin kullanımı ile ilgili veriler sınırlıdır. Ding ve ark. (Ding ve ark., 1996)'ın yaptığı çalışmada, SCWG için katalizör geliştirmeyi ve teknolojiyi incelemeyi; SCW'de kullanılan katalizörler ve katalitik SCWG proseslerinde katalizörlerin etkilerini analiz etmek ve SCWG ile ilgili uygulamalar için bir katalizör geliştirme stratejisi rapor edilmiştir. Katalizör aktivitesi ve kararlılığı (reaksiyon kinetikleri, yüzey morfolojisi ve SCW'de katalizörlerin faz davranışı) üzerinde durulmuştur. Yapılan bu çalışma; faydalı bir veri tabanı sunmakla birlikte, katalizör seçimi için kılavuz görevi yapmaktadır. Ayrıca, SCW koşullarının katalizör yüzeyleri üzerindeki etkisinin, reaksiyon aktivitesinin, mekanizmalarının ve metal oksitlerin tercih edilen kristalin fazlarının anlaşılması, katalitik bir SCWG sisteminin etkili bir biçimde geliştirilmesi ve tasarımı için gerekli olduğu bildirilmiştir. Bu bilgi ile katalizörü, proses parametrelerini ve ürün dağılımını optimize etmenin mümkün olduğu ifade edilmiştir. Gelecekteki araştırmaların, SCW'de kütle transferi, reaksiyon kinetiği ve organik bileşiklerin mekanizmasının daha etkili bir şekilde anlaşılmasına

katkıda bulunacağı belirtilmektedir. Katalizörlerin aktivite ve stabilitesinin daha fazla araştırılması gereken bir konu olduğu da rapor edilmiştir.

Yeşil kimyasal reaksiyonlar için, SCW'de asit ve baz katalizörler kullanılmaktadır. Bununla birlikte, literatürde SCW'de hangi asit ve baz katalizörünün çalışabileceği hakkında çok az bilgi vardır. Son zamanlarda, ZrO₂'nin, asetik asit (Watanabe ve ark., 2001) ve biyokütlelerin gazlaştırılmasında (Watanabe ve ark., 2002) ile SCW'de katı bir baz katalizörü olduğu ortaya konmuştur. Tomita ve ark. (Tomita ve ark., 2002) propilenin genellikle asidik bir katalizöre ihtiyaç duyan 2-propanole hidrasyonunun SCW'de MoO₃ katalizörü ile ilerlediğini bildirmiştir. Bu sonuçlar bir metal oksidin homojen bir asit veya alkali yerine SCW'de bir asit veya baz katalizörü olarak çalışabileceğini düşündürmektedir.

SCW'de HCHO'nun gazlaştırılması hidroksit iyonu konsantrasyonu tarafından yönetilir. Katı asidite ve bazlık SCW'de H⁺ ve OH⁻ iyonları tarafından belirleniyorsa, HCHO'nun reaksiyonu katı asit ve baz katalizörleri ile kontrol edilebilir.

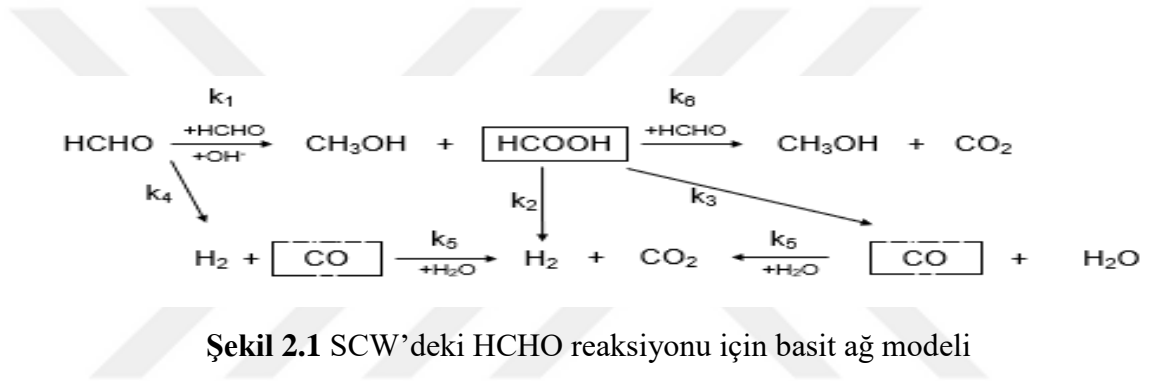
Yapılan literatür araştırmasında SCW atmosferinde katalitik gazlaştırmada farklı başlangıç maddeleri ve farklı katalizörler ile farklı basınç ve sıcaklıklarda yapılan çalışmalar incelenmiş, her bir çalışmadan elde edilen verilerde farklılıklar gözlemlenmiştir.

Watanabe ve ark. (Watanabe ve ark., 2003), katalizör varlığında ve katalizör olmadan homojen olarak HCHO'un gazlaştırmasını incelemiştir. Başlangıçta, SCW'de 673 K'de HCHO reaksiyonu için basit bir ağ modeli geliştirilirken, reaksiyonda HCHO ve OH⁻ konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir. Metal oksitler, hidrotermal ve termal kararlılık açısından seçilmiştir. Bu çalışmada CeO₂, MoO₃, TiO₂ ve ZrO₂ kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan metal oksit katalizörlerinin, yapı ve BET yüzey alanı bilgisi Çizelge 2.1'de listelenmiştir. ZrO₂ haricinde, metal oksitlerin yapılarının tepkimede öncesi ve sonrası değişmediği bildirilmiştir. ZrO₂ için, reaksiyon öncesi ZrO₂'nin monoklinik ve tetragonal karışımı, reaksiyon sonrasında saf monoklinik zirkonyaya dönüştüğü bildirilmiştir.

Çizelge 2.1 Çalışmada kullanılan metal oksit katalizörlerinin yapısı ve BET yüzey alanları

	BET (m ² /g)	HCHO reaksiyonundan önceki yapı	HCHO reaksiyonundan önceki yapı
CeO ₂	1.7	Kübik	Kübik
MoO ₃	4.9	Ortorombik	Ortorombik
TiO ₂ (anataz)	47	Anataz	Anataz
TiO ₂ (rutil)	6.8	Rutil	Rutil
ZrO ₂	68	Monoklinik ve tetragonal	Monoklinik

Gerçekleştirilen deneyler sonucunda, Şekil 2.1'de gösterildiği gibi, SCW'deki HCHO reaksiyonu için basit bir ağ modeli geliştirilmiştir.



Burada metanol, Bröll ve diğerleri tarafından önerildiği üzere, SCW'de Cannizzaro reaksiyonu yoluyla oluşur (Bröll ve ark., 1999). α -hidrojen içermeyen benzaldehid durumunda Cannizzaro tipi reaksiyon da katalizör içermeyen SCW'de gerçekleşir (Ikushima ve ark., 2001).



Burada k_1 hız sabitidir. Modelde, su konsantrasyonu sabit kabul edilir, çünkü su miktarı (yaklaşık 20 M) diğerlerinden önemli ölçüde daha yüksektir. Cannizzaro reaksiyonu (2.1) için OH konsantrasyonu dikkate alınır, çünkü Cannizzaro reaksiyonunun ürünü olan CH₃OH verimi, Şekil 2.1'de gösterildiği gibi OH konsantrasyonundan çok etkilenmiştir.

Yu ve Savage (1994) tarafından yapılan çalışmaya göre HCOOH iki yolla ayrışmıştır; bunlardan biri dekarboksilasyon (2.2) ve diğeri dehidrasyon (2.3):



Yu ve Savage'a göre k_2 ve k_3 'ün ön üslü faktörleri sırasıyla 108.4 ve 1011.6 s^{-1} ve aktivasyon enerjileri sırasıyla 115.3 ve 171.9 kJ/mol'dur. 673 K'de, $k_2 = 0.26$ ve $k_3 = 1.85 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ 'dir. Bu nedenle, deneysel koşullar altında, HCOOH'ın dekarboksilasyonu baskındır.

HCHO, gaz fazında CO ve H₂'ye dönüşür ve bu nedenle aşağıdaki reaksiyon dikkate alınmalıdır:



SCW'de, su-gazı değişim reaksiyonu ilerlemektedir:



Deneysel sonuçlarda H₂'nin verimi neredeyse her zaman CO₂'ninkinden daha düşüktür. Yukarıdaki reaksiyonlar, H₂ veriminin CO₂ verimi oranından daha yüksek olması gerektiğini göstermektedir (2.2, 2.4, 2.5). Hidrotermal koşullarda HCOOH'nin CH₃OH ve CO₂ (hidrit transfer reaksiyonu: 2.6) üretmek için HCHO ile reaksiyona girdiğini belirtilmektedir.



Hidrit transfer reaksiyonu yoluyla HCOOH, H₂ oluşturmadan CO₂'ye dönüşür. Bu nedenle, bu reaksiyon, H₂ veriminin CO₂ veriminden daha düşük olmasını açıklayabilir. Bazı araştırmacılar tarafından H₂ veriminin düşük olmasının sebebinin

olası bir başka reaksiyon, yani HCHO'nun CH₃OH'ye doğrudan hidrojenasyonu (Walker, 1964; Marrone ve ark., 1998) (2.7) olabileceği belirtilmiştir.



Elde edilen bileşikler, H₂, CO, CO₂, CH₃OH ve reaksiyona girmemiş HCHO ile az miktarda HCOOH idi. CH₃OH ve CO'nun verimi katalizör kullanıp kullanılmamasına, metal oksit türüne ve aynı zamanda OH konsantrasyonuna bağlıdır.

CH₃OH verimi artışının ve etkin OH konsantrasyonunun artması ile CO veriminin azalması, deney sonuçları ve model için aynıdır. Bununla birlikte, deney sonuçları ile düşük OH konsantrasyonunda model (MoO₃ ve TiO₂ (her iki anataz ve rutil) arasındaki HCHO verimi arasındaki tutarsızlık çok büyüktür. Tutarsızlık, HCHO'yu tüketen başka bir reaksiyon yolunun varlığını gösterebilir. Şu anda SCW'de HCHO reaksiyonunun birincil reaksiyon yolları olarak sadece Cannizzaro reaksiyonunu ve HCHO ayrışması düşünülmektedir.

CeO₂ ve ZrO₂'nin bazik ve MoO₃ ve TiO₂'nin SCW'de HCHO reaksiyonu için asidik katalizörler olduğu bildirilmiştir. Bir metal oksidin asitliği veya bazlık derecesi, elektronegatiflik gibi metal iyonunun doğasına bağlıdır. Bir metal iyonun (χ_i) genelleştirilmiş elektronegatifliği aşağıdaki denklemlerle hesaplanır (Tanaka ve Ozaki, 1967):

$$\chi_i = (1+2Z) \chi_o \quad (\text{Denk. 2.1})$$

burada Z bir metal iyonunun yükü ve χ_o bir nötr atomun elektronegatifliğidir (Z= 0). Bu çalışmada, Sanderson tarafından verilen nötr atomun elektronegatiflik değeri kullanılmıştır. Rutil TiO₂ ve anataz TiO₂ üzerindeki OH konsantrasyonunun nedenlerinden birinin yüzey alanının farkı olabileceği düşünülmüştür. Shimizu suyun ayrımsal adsorpsiyonundan dolayı metal oksit yüzeyinin hidroksil gruplarına (baz alanı) ve oksit asit gruplarına (asit bölgesi) sahip olduğunu bildirmiştir (Shimizu, 1978). Shimizu (Shimizu, 1978)'e göre hidroksil grupları metal iyonunun elektronegatiflik derecesine kadar olan bir metal oksit yüzeyinde bulunurken, oksit asit grubu 13'ün üzerinde bulunur. Busca (Busca, 1999), metal oksit katalizörünün asitliği ve bazikliği ile metal iyonunun özellikleri arasındaki ilişkiyi özetlemiştir. Sonuçlar,

bir metal iyonun yarıçapı küçük olduğunda ve elektronegatifliği büyük olduğunda bir metal oksit yüzeyinde yüksek asitlik bulunduğunu ortaya koymuştur.

Bu çalışmada, sistemde metal oksit katalizörleri ile çok miktarda su hep var olmuştur. Bu nedenle, metal oksit katalizörlerinin asitliği ve bazlık derecesinin su ile metal oksit arasındaki etkileşime bağlı olduğu düşünülmüştür. Shimizu (1978) ve Busca (1999) tarafından önerilen metal oksit katalizörlerinin asitliği ve bazlık derecesinin, bu çalışmada metal iyonunun elektronegatifliği ile ilişkili olduğu bulunmuştur.

Zhang ve ark. (2011) yaptıkları deneysel çalışmada, sürekli borusal akışlı bir reaktörde 600 °C ve 24 MPa altında toplam 17 heterojen katalizörde, 4 geçiş metali (Ni, Ru, Cu ve Co) ve muhtelif promoterlerin (örn. Na, K, Mg veya Ru), farklı malzemelerin kombinasyonları ile (γ -Al₂O₃, ZrO₂ ve AC), katalitik aktivite ve SCWG yoluyla glikozdan H₂ üretimi için kararlılıklarını incelemişlerdir. γ -Al₂O₃ üzerine yüklenmiş Ni (metalik formda) ve Ru'da (hem metalik hem de oksitlenmiş formlarda), 5-10 saatlik bir alıkonma süresi boyunca araştırılan tüm katalizörler arasında en yüksek aktivite ve H₂ seçiciliği gözlemlenmiştir. Ni₂O/ γ -Al₂O₃ ile (kütleye % 20 Ni içeren γ -Al₂O₃) yapılan deneylerde, homojen (1.8 mol/kg glikoz) deneylerden elde edilen verilere göre yaklaşık 20 kat daha yüksek (38.4 mol/kg glikoz) verim elde edilmiştir. Cu ve Co katalizörlerinin, glikoz SCWG reaksiyonları için çok daha az etkili olduğunu ortaya koymuşlardır. Katalizör destek malzemelerinin aktivite üzerindeki etkilerine bakıldığında sıralamanın γ -Al₂O₃ > ZrO₂ > AC olduğunu ifade etmişlerdir. Ayrıca, Mg ve Ru, Ni/ γ -Al₂O₃ katalizörü için etkili destekleyiciler olduğunu kok ve katran oluşumunu baskıladığını, K veya Ca promoterinin Ni₁₀/ γ -Al₂O₃'e eklenmesi, katran ve kok oluşumunu azaltma açısından olumlu etkiler gösterdiğini belirtmişlerdir. Ni'nin metalik formu, SCWG reaksiyonu için aktif bölge iken, metalik Ru ve RuO₂, SCWG reaksiyonlarının katalizlenmesi için karşılaştırılabilir şekilde aktif olduğunu, γ -Al₂O₃ destekli ikili metalik katalizörlerin aktivitelerinin bileşen faaliyetlerinden tahmin edilebileceğini rapor etmişlerdir.

Sınağ ve ark. (2004) gerçekleştirdikleri deneysel çalışmada, sıcaklığın ve farklı katalizörlerin (w %1 Raney nikeli ve w %0.5 K₂CO₃) SCW'de glikozun gazlaştırılması işlemi sırasında ürün dağılımı üzerine etkisini araştırmışlardır. Sulu çözelti içindeki glikoz (% 5 (wt.)), 500 °C'ye kadar 1 veya 3 K/dk ile ısıtılmış ve daha sonra reaktör, 1 saat boyunca bu sıcaklıkta tutulmuştur. Glikozun SCW'de 500 °C, 30

MPa ve 1 saat reaksiyon süresinde katalitik gazlaştırılması sırasında açığa çıkan gaz halindeki ürünler, H₂, CO₂, CH₄ ve C₂H₆'dır. Daha fazla CH₄, bir hidrojenasyon katalizörü olan nikelin varlığında oluşmaktadır. H₂ ve/veya CH₄ oluşumunun CO₂ oluşumu ile bağlantılı olduğu bildirilmiştir. Gaz verimi, Raney nikeli ve K₂CO₃ ilavesiyle ve ayrıca yüksek ısıtma hızıyla arttırılmıştır. Bu durumda formik asit verimi de artmış ve furfural verimi azalmıştır. Formik asidin, su- gazı değişim reaksiyonunun bir ara ürünü olduğu düşünülmüştür. Formik asit veriminin yüksek olmasının sebebinin, yüksek gaz verimine yol açan su-gazı değişim reaksiyonu ile ilgili yüksek bir aktiviteye neden olabileceği düşünülmüştür. Furfurallar reaksiyondan sonra polimerize olabilir veya katran olarak bulunabilir; bu nedenle istenmeyen ürünler olarak kabul edilebilirler. Bunlar muhtemelen subSCW koşullarda oluştuğu, ancak yapılan deneylerde reaksiyonun başlamasından 1 saat sonra 500 °C'de bulunabileceği gözlemlenmiştir. Katalizörlerin ve hızlı ısıtmanın, SCW'de biyokütlenin gazlaştırılmasını optimize etmek için yararlı araçlar olabileceği ifade edilmiştir. K₂CO₃ kullanımının fenol içeriğini arttırdığı, Raney nikelinin ise fenollerin verimini düşürdüğü belirtilmiştir. Asetik asit veriminin, her iki katalizörün varlığında azaldığı ve hızlı ısıtmada arttığı yapılan deneylerle görülmüştür. Katalizörlerin asetik asidin dekarboksilasyonunu, hızlı ısıtmanın ise asetik asit oluşumunu arttırdığı düşünülmüştür. Deneylerden sonra Ni, Cr ve Mo'dan oluşan katı bir faz oluştuğu görülmüştür. Bu metallerin, reaktör duvarının bileşenleri olduğu bildirilmiştir. Bu durum, yukarıda verilen koşullar altında glikoz dönüşümü sırasında korozyonun meydana geldiğini açıkça ortaya koymuştur. Bu korozyon ürününün reaksiyonu da etkileyebileceği rapor edilmiştir.

Rana ve ark. (2018) gerçekleştirdikleri deneysel çalışmada çözücü ortam olarak alkali su kullanılarak kraft lignini çevreye zarar vermeyen bir HTW işleminde düşük molekül ağırlıklı fenolik monomerlere dönüştürmüşlerdir. SBA-15 ile desteklenen MoO₃'i, Kraft ligninin hidrotermal işlem altında depolimerizasyonu için katalitik etkinliğinin araştırılması için uygulamışlardır. Guaikol ve katekolün subkritik suda en bol bulunan fenolik monomerler olduğu, katekolün ise 350 °C'de bazik subkritik sudaki baskın monoaromatik fenolik monomer olduğunu gözlemlemişlerdir. Bazalize edilmiş bir reaksiyonda MoO₃'ün, lignin repolimerizasyonunu en aza indirip, kömür oluşumunu azalttığı ve böylece düşük molekül ağırlıklı bileşiklerin oluşumunu sağladığı rapor

edilmiştir. Sentezlenen katalizör yalnızca oksijen içeriğini düşürmüş, aynı zamanda düşük molekül ağırlıklı fenolik monomerler ile zenginleştirilmiş yüksek biyo-yağ verimleri (ağırlıkça %~56.40) üretirmiş, hidroliz ve hidrojenoliz işlemini geliştirmiştir. En önemlisi, katalizör altında, kömür oluşumu ağırlıkça %8.60'a düşmüştür. Ayrıca, biyo-yağın HHV'si, Kraft lignin için 19.05 MJ/kg'dan depolimerizasyon ürünleri için 32.00 MJ/kg'a yükselmiştir.

Cao ve ark., (2017) 12 çeşit geçiş metal oksitinin (V_2O_5 , Cr_2O_3 , MnO_2 , Fe_2O_3 , Co_2O_3 , CuO , ZnO , ZrO_2 , MoO_3 , SnO_2 , WO_3 ve CeO_2) glikozun SCWG'e üzerine katalitik etkisini kuvars kapiller reaktörler ile test etmişlerdir. Sonuçlar, çoğu metal oksidin gazlaştırma verimliliğini artırarak gazlaştırmayı desteklediğini göstermiştir. Katalizörler arasında en etkili olanlar Cr_2O_3 , CuO ve V_2O_5 rapor edilmiştir. Bununla birlikte, gazlaştırma verimliliği Fe_2O_3 , ZnO ve ZrO_2 gibi birkaç metal oksitle azaltılmıştır. Muhtemelen, metal oksitlerin eklenmesi reaktörün küçük olmasından dolayı reaktörün bir bölümünü işgal etmesi ve reaktiflerin ve ara maddelerin kütle transferini inhibe etmesi nedeniyle olduğunu bildirmişlerdir. Metal oksitlerin varlığının gaz ürün bileşimini etkilemiştir. Gaz ürünündeki H_2 oranı, ZrO_2 ve SnO_2 hariç çoğu metal oksitle azalmıştır, bunun sebebi metal oksitler ile reaksiyona girerek belirli bir miktarda H_2 tüketilmiştir. Çoğu metal oksitler, gaz ürünündeki CO fraksiyonunu azaltmada önemli bir etki göstermiştir. Özellikle, MnO_2 ve CuO , ürünündeki CO fraksiyonunu sırasıyla %1.34 ve %1.12'ye düşürmüştür. Sadece ZrO_2 ve WO_3 katalizörleri, CO oranını, sırasıyla %31.98 ve %28.59'a yükselmiştir. V_2O_5 , CuO ve ZrO_2 hariç tüm metal oksitler gaz ürünündeki CH_4 verimini artırmıştır.

Ding ve ark., (1996) yaptıkları çalışmada, iyon değiştirilmiş zeolitler, desteklenmiş aktif metaller ve geçiş metali oksitleri gibi oksidasyon katalizörleri kapsamlı olarak incelemişlerdir. Desteklenen aktif metal katalizörleri ve zeolitler SCW ve SCWG ortamlarında uygun görünmemektedir. Örneğin, oksitler üzerinde desteklenen aktif metal katalizörleri (Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 gibi) yüzey üzerinde çok dağınıktır. Bu aktif metaller, bir bariyer olmadıkça topaklanma potansiyeline sahiptir. SCWG'de desteklenen platin katalizörler kullanıldığında, platin metal oksit veya hidroksit formuna dönüşmektedir. Platin oksidin erime noktası $450\text{ }^\circ\text{C}$ olduğundan, SCW ortamlarında kolayca mobilize edilebilir ve toplanabilir (Frisch ve ark., 1994).

Tersine, bazı metal oksitler yüksek erime noktalarına, kimyasal stabiliteye ve zehirlenmeye karşı dirence sahiptirler. Bu oksitler, şiddetli oksidatif ve hidrotermal koşullara dayanabilir.

Bazı metal oksitlerin kararlı hallerini ve kaynama noktalarını Çizelge 2.2'de özetlemiştir. Bu sonuçlar SCW'deki metal oksitlerin kimyasal ve fiziksel stabilitesinin fizikokimyasal özelliklerinin bir fonksiyonu olduğunu rapor edilmiştir.

Çizelge 1.2 Bazı metal oksitlerin kararlı halleri ve kaynama noktaları (Dink ve ark., 1996)

Oksit Formu	Erime Noktası(°C)	Kararlı Form	Oksit Formu	Erime Noktası(°C)	Kararlı Form
Ag ₂ O	230(decompd)		Mn ₃ O ₄	1564	Mn ₂ O ₃
α-Al ₂ O ₃	2015		MoO ₃	795	MoO ₃ (O ₂ >75%)
B ₂ O ₃	450		Na ₂ O	1275(subl)	
BaO	1918		Nb ₂ O ₃	1485	Nb ₂ O ₃ (O ₂ >30%)
BeO	2530		NiO	1984	NiO
BL ₂ O ₃	825		P ₂ O ₅	580	
CaO	2614		PbO	886	PbO-Pb ₂ O ₃
CdO	1500		PtO ₂	450	
CeO ₂	2600	CeO ₂	ReO ₂	1000(decompd)	ReO ₂
Co ₂ O ₃	895(decompd)	Co ₃ O ₄ -CoO	Rh ₂ O ₃	1100(decompd)	Rh ₂ O ₃
Cr ₂ O ₃	2266	Cr ₂ O ₃ (>500 °C)	Sb ₂ O ₃	656	Sb ₂ O ₃
CuO	1326	Cu ₂ O-CuO	SeO ₂	340	
FeO	1369	FeO(O ₂ <27%)	SiO ₂	1723	SiO ₂
Fe ₂ O ₃	1565	Fe ₂ O ₃ (O ₂ >30%)	SnO ₂	1630	SnO-SnO ₂
GeO ₂	1115	GeO ₂	SrO	2430	
HfO ₂	2758	Monoklinik	TeO ₂	395(decompd)	
HgO	500(decompd)		ThO ₂	3220	ThO ₂
In ₂ O ₃	850(vol)		TiO ₂	1830	TiO ₂ (anataz)
IrO ₂	1100(decompd)		Tl ₂ O ₃	717	
K ₂ O ₃	350(decompd)	K ₂ O+sıvı	UO ₂	2878	UO ₂ -U ₄ O ₉
La ₂ O ₃	2307		V ₂ O ₅	690	V ₂ O ₅
Li ₂ O	1700		WO ₃	1473	WO ₂ -WO ₃
MgO	2852		Y ₂ O ₃	2410	
MnO ₂	535(decompd)	MnO ₂ -Mn ₂ O ₃	ZnO	1975	ZnO
Mn ₂ O ₃	1080(decompd)	Mn ₂ O ₃	ZrO ₂	2700	ZrO ₂

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Katalizörlerin Hazırlanması

3.1.1. Sol-jel yöntemi ile ZnO sentezi

100 g çinko asetat dehidrat ($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$; Merck), 25 ml etilen glikol karışımı manyetik karıştırıcıda 150 °C, 15 dk'da 400 rpm'de ısıtıldı. Yapışkan renksiz bir jel oluşturuldu ve oda sıcaklığında soğumaya bırakıldı. Bu jel 25 ml gliserolde ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$; Merck) çözüldü. Çözeltiye 200 ml n-propanol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$; Sigma Aldrich, %99) eklendi. Çözeltinin jel formuna gelip gelmediğini belirlemek için birkaç damla su eklendi. Oluşan jele 1 mol trietilen amin ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$; Merck) eklendiğinde, jelin rengi açık sarıya dönüştü. Çözücü döner buharlaştırıcıda 92 °C'de vakum pompası ile uzaklaştırıldı. Jel 80 °C'de etüvde kurutuldu ve 350 °C'de 6 saat boyunca kalsine edildi. Beyaz ZnO tozu elde edildi (Chu ve ark., 2000).

3.1.2. Sol-jel yöntemi ile MoO₃ sentezi

8.2 ml molibden izopropoksit ($\text{Mo}([\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3)_3$; Alfa Aesar) ve 8.5 ml molibden triklorür ($\text{MoCl}_3(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$; Alfa Aesar) bir beherde karıştırıldı. Vakumlu buharlaştırıcı ile 80 °C'de izopropoksit uzaklaştırıldı. Vakumdan sonra elde edilen siyah katı çökelek üzerine 31.3 ml asetonitril ($\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$; Sigma Aldrich, %99.9), 7.2 ml distile su ve 1.8 ml nitrik asit (HNO_3 ; Sigma Aldrich, %70) eklendi ve oda sıcaklığında 200 rpm'de karıştırıldı. Elde edilen karışım tüplere alındı. Tüplerin ağzı kapatılarak ışıksız bir ortamda 3 hafta bekletildi. 3 hafta sonunda çözeltiler santrifüjlendi. 400 °C'de 2 saat boyunca kalsine edildi. Açık mavi MoO₃ tozu elde edildi (Dong ve ark., 1998).

3.2. Katalizörlerin Karakterizasyonu

3.2.1. X ışını difraktometresi (XRD)

Taze ve kullanılmış katalizör örneklerine ait kalitatif kristal faz analizleri Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Nanofotonik Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde bulunan XRD (Rigaku SmartLab) cihazı ($\lambda = 1.540593 \text{ \AA}$) ile Cu-K α radyasyonu kullanılarak $2\theta = 5-65$ aralığında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen X-ışınları difraksiyon görünümlerinden MDI-Jade 6 programı kullanılarak fazlar belirlenmiştir.

3.2.2. Özgül yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımı analizleri

Taze ve kullanılmış katalizörlerin yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek boyut dağılımı yüksek çözünürlüklü yüzey alanı ölçüm cihazında (Quantachrome, AUTOSORB 1C) 77 K'de belirlenmiştir. Adsorpsiyon öncesinde katalizörlerdeki nem ve uçucu maddeleri uzaklaştırmak için 250 °C' de numunelere 1.3 Pa'a ulaşınca kadar vakum uygulanmış ve katalizörler bu koşullar altında 8 saat boyunca degaz işlemine tabi tutulmuştur. Yüzey alanı, gözenek hacmi ve mikro gözenek hacmi sırasıyla çok noktalı BET (Brunauer, Emmett ve Teller), t-plot ve DR (Dubinin–Radushkevich) yöntemleri ile belirlenmiştir. Gözenek boyut dağılımı Kelvin denklemini temel alan Barrett, Joyner, Halenda (BJH) yöntemi ile belirlenmiştir. Toplam gözenek hacmi (V_T) adsorpsiyon ve desorpsiyonun aynı anda gerçekleştiği nokta olana $P/P^0=0.99$ 'da, adsorplanmış hacim olarak alınmıştır.

3.2.3. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Sentezlenmiş ve reaksiyonda kullanılmış örneklerin termogravimetrik analizi (TGA-LecoTGA) hava atmosferinde 800 °C'e kadar 10 °C/dk ısıtma hızı ile gerçekleştirilmiştir.

3.2.4. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi analizleri (FTIR)

Taze ve kullanılmış numunelerin FTIR analizleri, numune başına 64 tarama kullanılarak Bruker Optics- Alpha marka cihaz ile ATR kullanılarak analiz edilmiştir. FTIR spektrumları $450-4000\text{ cm}^{-1}$ aralığında elmas kristalli ATR ile sağlanmıştır. FTIR analizlerinin değerlendirilmesinde kullanılan IR spektra ilişki tablosu ve bazı organik grupların frekans aralıklarını gösteren tablolar sırası ile Çizelge 3.1 ve Çizelge 3.2'de verilmiştir.

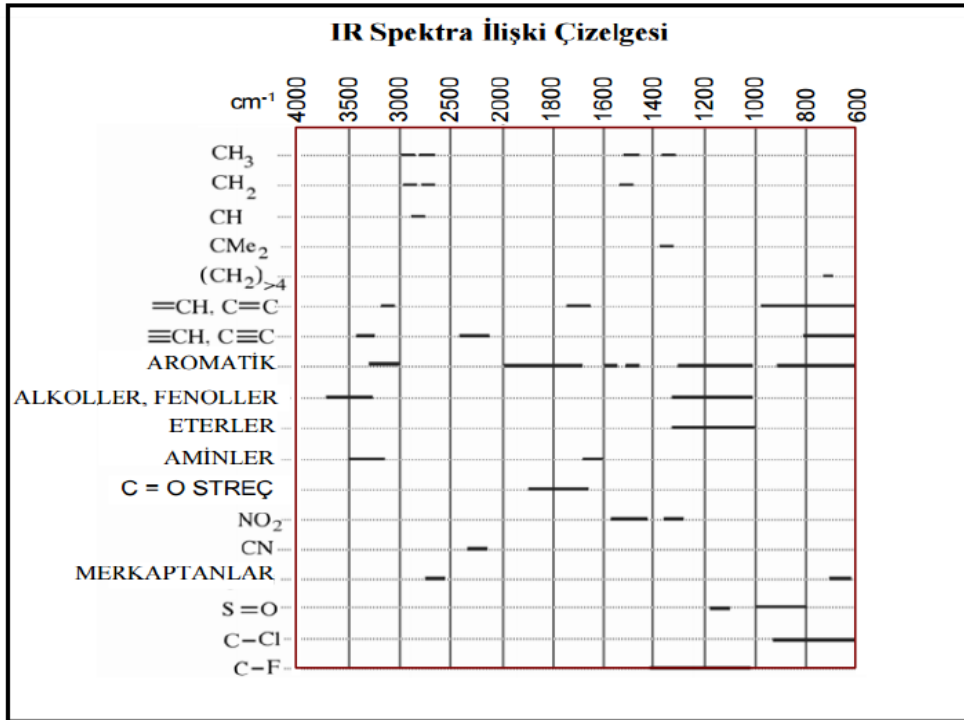
Çizelge 3.1 Bazı organik grupların frekans aralıkları
(<http://www.analyticalspectroscopy.net/ap3-5.htm>)

Bağ	Bileşiğin Tipi	Dalga sayısı, [cm ⁻¹]	Şiddet [a.u]
C-H	Alkan	2850-2970	k
C-H	Alken (> C=C <H)	3010-3095;675-995	o,k
C-H	Alkin (-C≡C - H)	3300	k
C-H	Aromatik halka	3010-3100; 690-900	o,k
	Monomerik alkol, fenol	3590-3650	d
	H-bağlı alkol, fenol	3200-3600	d
O-H	Monomerik karboksilik asit	3500-3650	o
	H-bağlı karboksilik asit	2500-2700	g
N-H	Amin,amid	3300-3500	o
C=C	Alken	1610-1680	d
C=C	Aromatik halka	1500-1600	d
C≡C	Alkin	2100-2260	d
C-N	Amin,amid	1180-1360	k
C≡N	Nitril	2210-2280	k
C-O	Alkol,eter,karboksilik asit,ester	1050-1300	k
C=O	Aldehit,keton,karboksilik asit,ester	1690-1760	k
NO ₂	Nitro bileşikleri	1500-1570;1300-1370	k

k: kuvvetli o: orta d: değişken g:geniş

Çizelge 3.2 IR spektra ilişki tablosu

(<http://www.analyticalspectroscopy.net/ap3-5.htm>)



3.2.5. Taramalı elektron mikroskopu (SEM)

Taze ve kullanılmış katalizörlerin tane yapısı, tane şekli, faz oluşumları ve yüzey morfolojilerinin mikro yapısal analizleri Sivas Cumhuriyet Üniversitesi İleri Teknoloji ve Araştırma merkezinde bulunan taramalı elektron mikroskopu (SEM, Model TESCAN MIRA3 XMU, Çek Cumhuriyeti) kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3.3.6. H₂ ile sıcaklık programlı indirgenme (H₂-TPR)

Taze ve kullanılmış katalizörlerin redoks özellikleri, H₂ ile sıcaklık programlı indirgenmesi ile kemisorpsiyon sisteminde (Micromeritics, Autochem II-2920) belirlenmiştir. Numuneler, indirgeyici gaz akımının numuneyi geçmesine izin veren bir U şekilli kuvarz reaktörde gerçekleştirilmiştir. 0.1 g örnek 2 saat boyunca 400 °C'de saf O₂ ile ısıtılmış ve sonra 50 °C'e soğutulmuştur. O₂ gazı, argon içinde % 5 (w/w) H₂ içeren (50 Ncm³ dk⁻¹) gaz ile yer değiştirilmiş ve sıcaklık 10 °C dk⁻¹ ısıtma hızı ile 900 °C'e kadar artırılmıştır.

3.3.7. O₂'nin sıcaklık programlı desorpsiyonu (O₂-TPD)

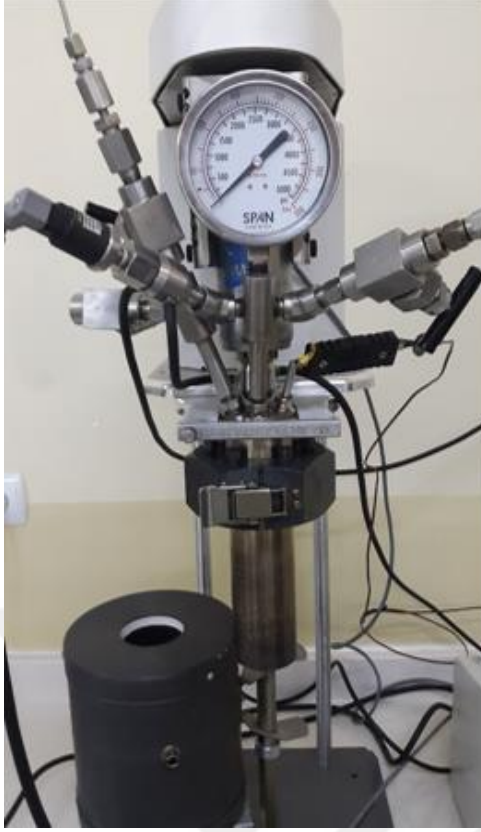
Taze ve kullanılmış katalizörlerin sıcaklık programlı oksidasyonu (TPO) kemisorpsiyon sisteminde (Micromeritics, Autochem II-2920) oksijenin sıcaklık programlı desorpsiyonu (O₂-TPD) ile belirlenmiştir. Numuneler, oksitleyici gaz akımının numuneyi geçmesine izin veren bir U şekilli kuvars reaktörde gerçekleştirilmiştir. 0.1 g örnek 2 saat boyunca 400 °C'de %10 (v./v.) O₂ içeren helyum ile ısıtılmış ve sonra 50 °C'e soğutulmuştur. Gaz saf helyum (25 Ncm³ dk⁻¹) ile yer değiştirilmiş ve sıcaklık 10 °C dk⁻¹ ısıtma hızı ile 900 °C'e kadar artırılmıştır.

3.3.8. Zeta potansiyeli

Taze ve kullanılmış katalizörlerin zeta potansiyelleri Malvern Zetasizer-(Nano-Z) cihazı ile belirlenmiştir. Zeta potansiyeli- pH verileri grafiğe geçirilerek taze ve kullanılmış katalizörlerin izoelektrik noktaları belirlenmiştir.

3.4. Katalizörlerin Aktivite Testleri

Süperkritik suda formaldehitin katalitik gazlaştırılması, 100 ml iç hacme sahip kesikli bir reaktör (Parr 4591) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deneyle 1.0 gram katalizör ile 40 gram reaktant (w %20 formaldehit (Sigma Aldrich %80 su) ile tepkimeye sokularak gerçekleştirilmiştir. Reaktörün içinde hava azot gazı ile süpürülmüş ve 10 bar basınca ulaşmaya kadar azot beslemesi yapılmıştır. Sistemin tüm vanaları kapatılmış, 20 dakika boyunca herhangi bir kaçak olup olmadığı takip edilmiştir. SCW'de katalitik gazlaştırma deneyleri 30 dakika süre ile 400 °C'de gerçekleştirilmiştir. Formaldehitin katalitik gazlaştırılmasında kullanılan kesikli reaktör sistemi Şekil 3.1'de gösterilmiştir.



Şekil 3.1 Formaldehitin katalitik gazlaştırılmasında kullanılan kesikli reaktör sistemi

3.5. Ürünlerin Analizi

3.5.1. Gaz kromatografisi (GC)

Formaldehitin SCW’de katalitik gazlaştırılması ile elde edilen gaz ürünler reaktöre online bağlı gaz kromatografisi (Agilent 2920) kullanılarak analiz edilmiştir.

3.5.2. Sıvı Ürünlerin Analizi

Girdi ve ürünlerde formaldehit analizleri spektrofotometrik olarak Jaman ve ark. (2015)’in yöntemine göre analiz edilmiştir. Bu yöntemde 15 g amonyum asetat ($C_2H_7NO_2$; Sigma Aldrich) 100 ml’lik erlende 0.3 ml asetil aseton ($C_5H_8O_2$; Merc) ve 0.2 ml asetik asit (CH_3COOH ; Sigma Aldrich) ile hazırlanmış ve buna Nash’in çözeltisi ismi verilmiş olup, karanlıkta siyah şişede muhafaza edilmiştir. 0.1 N potasyum hidroksit (KOH; Sigma Aldrich) ve 0.1 N hidroklorik asit (HCl; Sigma Aldrich) ile distile suyun pH’ı 6.0-6.5 aralığına ayarlanmıştır. pH’ı 6.0-6.5 olan distile su ile bilinen formaldehit (CH_2O ; Sigma Aldrich) derişimli (1-5 ppm) çözeltiler hazırlanmıştır. 2 ml formaldehit çözeltisine 2 ml Nash çözeltisi eklenerek, karışım 60

°C’de 30 dk ısıtılmıştır. Sarı renge dönüşen örneklerin absorbanları 415 nm’de UV-vis spektrofotometresinde okunmuştur. HPLC analizleri Shimadzu (Shimadzu, Nexera X2, LC-30AD) marka cihaz ile AgilentHi-Plex H (8 % crosslinked) 7.7x 300 mm, 8µm) kolon kullanılarak RI detektörü kullanılarak H₂O hareketli faz ile 0.6 ml/dk akış hızında 25 °C’de 25 dk analiz süresi ile gerçekleştirilmiştir. 13.5 dk’da metanol piki ve 18.5 dk’da formik asit piki gözlenmiştir.



4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMALAR

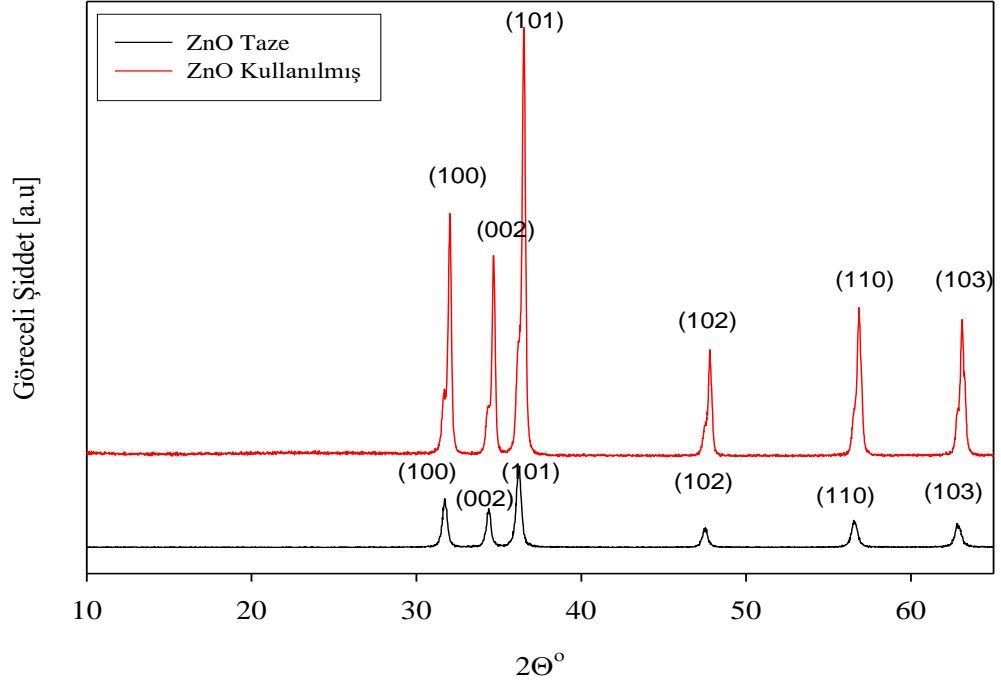
4.1. Katalizörlerin Karakterizasyon ve Katalitik Aktivite Sonuçları

4.1.1. ZnO katalizörünün karakterizasyon sonuçları

4.1.1.1. XRD

Sol- gel ile sentezlenip 350 °C’de kalsine edilen ve SCW’de formaldehitin katalitik gazlaştırılması sonucu reaktörden toplanıp kurutulan ZnO tozunun X-ışınları görünümü Şekil 4.1’de verilmiştir. X-ışınları analizi neticesinde taze ZnO tozuna ait pikler MDI Jade 6 analiz programı analiz edilmiş ve $2\Theta = 31.721, 34.380, 36.258, 47.539, 56.579, 62.799$ ’da gözlenen piklerin ZnO (PDF= 79-2205) kristallerine ait olduğu tespit edilmiştir. Taze ZnO tozunun hegzagonal kristal yapıda olduğu bulunmuştur. Piklerdeki keskinlik ve şiddet taze ZnO tozunun nano kristal yapıda olduğunu göstermektedir. Elde edilen veriler Lu ve Yeh’in (2000) ve Sıağ ve ark. (2011) gerçekleştirdiği ZnO tozunun XRD analiz sonuçları ile uyumludur.

Kullanılmış ZnO tozlarına ait X-ışını verileri MDI Jade 6 analiz programı analiz edilmiş ve $2\Theta = 32.022, 34.681, 36.520, 47.801, 56.842, 63.101$ ’de gözlenen piklerin ZnO (PDF= 75-0576) kristallerine ait olduğu tespit edilmiştir. Gazlaştırma sonrası elde edilen ZnO tozunun da hegzagonal yapıda olduğu belirlenmiştir. X ışınları görünümü incelendiğinde, gazlaştırmada kullanılan ZnO tozunun piklerinin, taze ZnO tozu piklerine göre daha keskin ve şiddetli olduğu görülmüştür. Bu durum ZnO tozunun hidrotermal koşullarda hegzagonal yapısının değişmediğini ancak kristal boyutunun arttığını göstermektedir.



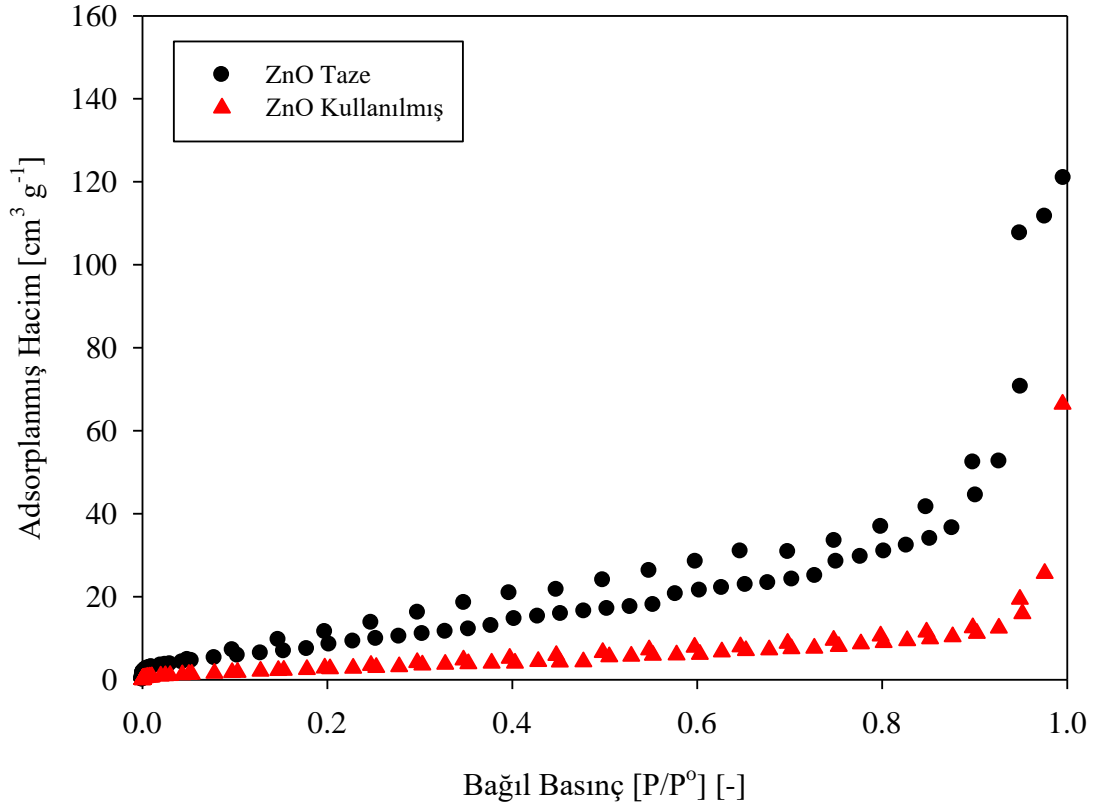
Şekil 4.1 Taze ve kullanılmış ZnO tozunun X-ışınları görünümü

4.1.1.2. Özgül yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımı analizleri (BET)

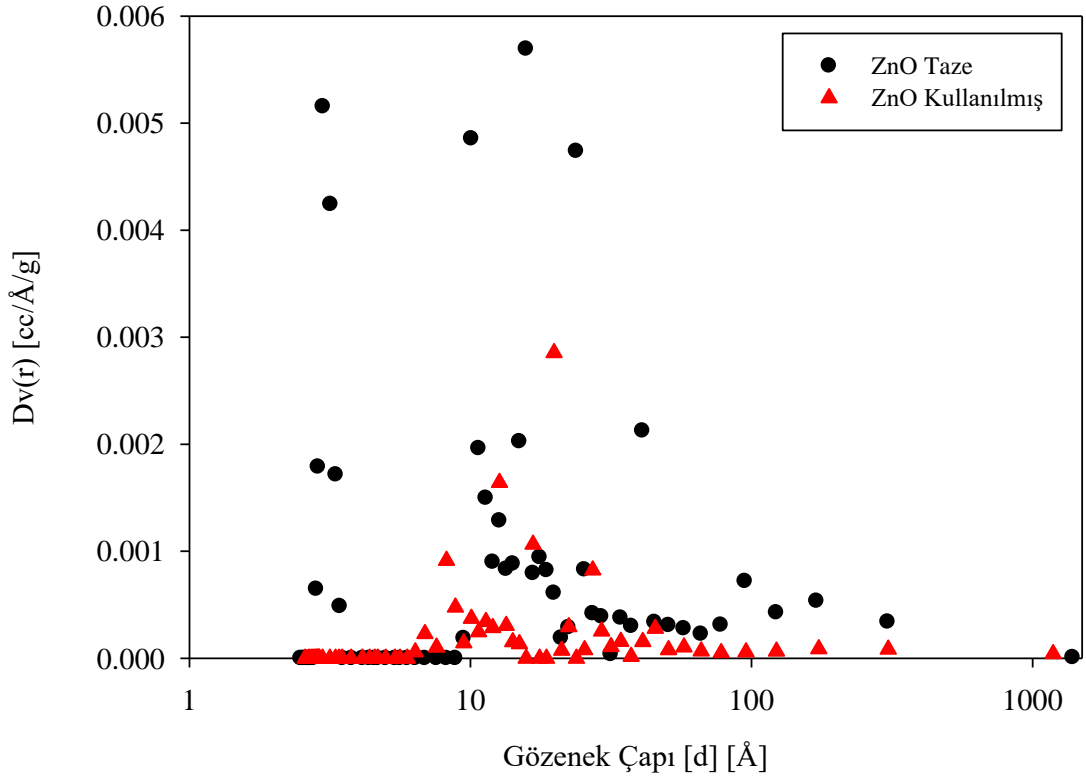
Taze ve kullanılmış sol-jel ile sentezlenmiş ZnO katalizörünün adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve diferansiyel gözenek dağılımı sonuçları sırası ile Şekil 4.2 ve Şekil 4.3'te verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi ZnO katalizörünün N_2 adsorpsiyon hacmi SCW'de formaldehitin gazlaştırılması sonrası azalmaktadır. Bu durum Çizelge 4.1'de verilen yüzey alanı sonuçları ile uyumludur. Çizelge 4.1'de belirtilen yüzey alanı sonuçlarına göre sol-jel ile üretilmiş ZnO'nun toplam gözenek hacmi ve ortalama gözenek çapı ticari ZnO örneğinden daha yüksek bulunmuştur.

SJ yöntemi ile sentezlenmiş katalizörün yüzey alanı $30.7 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ iken formaldehitin katalitik gazlaştırılması sonrası ZnO katalizörünün yüzey alanı $11.65 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 'e düşmektedir. Şekil 4.3'e bakıldığında SCW'deki formaldehitin gazlaştırılması sonrası ZnO'nun gözenek hacmi ve çapında da bir azalma görülmektedir. Bu durum hidrotermal koşullar altında ZnO katalizörünün; metal aglomerasyonu, koklaşma ya da kristal çözünmenin bir sonucu olabileceğini SEM sonuçları desteklemektedir. Elde

edilen veriler Khoshhesab ve ark.'larının (2012) ZnO tozu ile gerçekleştirdikleri çalışmada ulaştıkları BET sonuçları ile uyumludur.



Şekil 4.2 Taze ve kullanılmış ZnO katalizörünün adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi



Şekil 4.3 Taze ve kullanılmış ZnO katalizörünün diferansiyel gözenek dağılımı

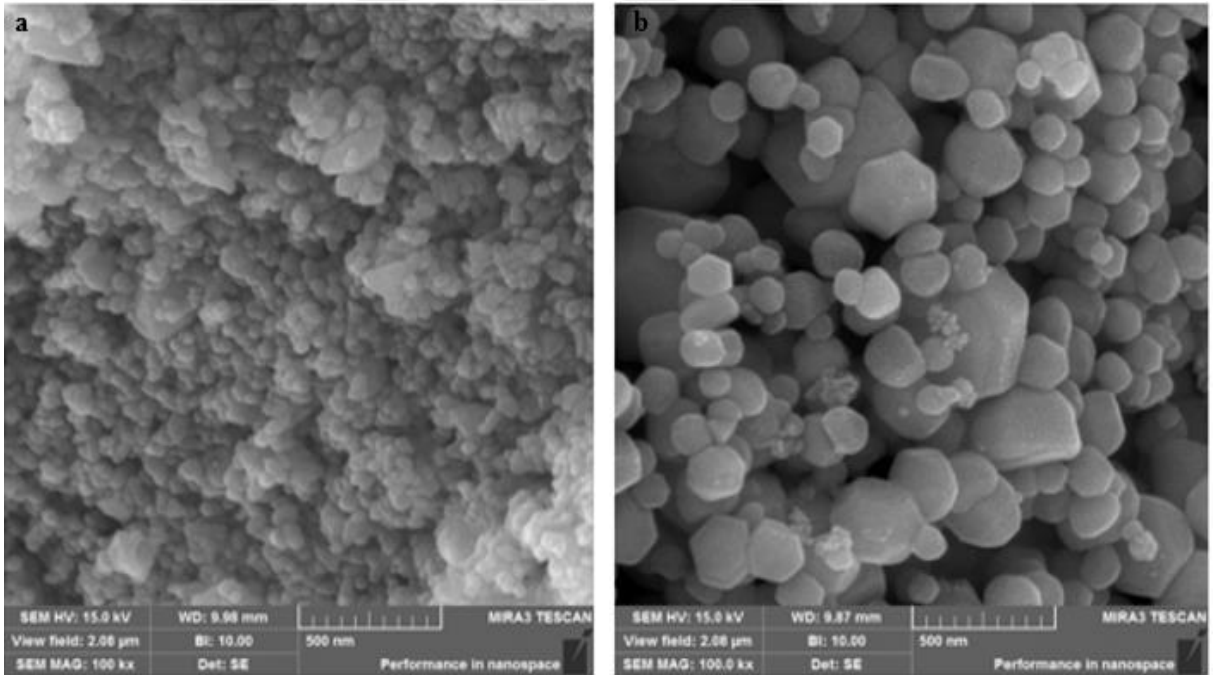
Çizelge 4.1 SJ ile sentezlenmiş ve SCW’de formaldehitin gazlaştırılmasında kullanılmış ZnO katalizörünün yüzey alanı, gözenek hacmi ve ortalama gözenek çapı

Örnek	S_{BET}^a (m^2g^{-1})	V_T^b (cm^3g^{-1})	V_{Mikro} (cm^3g^{-1})	D_p (Å) ^c
ZnO-Ticari	9.7	0.04	-	167
ZnO-Taze	30.7	0.18	0.01	121.9
ZnO-Kullanılmış	11.65	0.10	0.003	176.8

^a Çok noktalı BET yöntemi kullanılarak hesaplanmış yüzey alanı; ^b $P/P^0 = 0.99$ 'da adsorplanmış hacim; ^c DFT ile belirlenmiş ortalama gözenek çapı

4.1.1.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taze ve SCW’de formaldehitin katalitik gazlaştırılmasında kullanılmış ZnO katalizörünün SEM görüntüleri Şekil 4.4’te verilmiştir. SEM görüntülerinde de görüldüğü gibi taze ZnO tozu nano boyutta olup formaldehitin SCW’de katalitik gazlaştırılmasından sonra ZnO partiküllerinde meydana gelen altıgen büyüme XRD sonuçları ile desteklenmektedir. Ayrıca ZnO partiküllerinde yumuşak ve sert aglomereler görülmektedir. Formaldehitin SCW’de katalitik gazlaştırılması sonrası ZnO tane boyutunun büyümesi, Çizelge 4.5’de görülen BET sonuçlarındaki yüzey alanı ve gözenek hacmindeki azalma ile desteklenmektedir. Ayrıca katalizör yüzeyinde karbon biriktiği düşünülmektedir. Katalizör yüzeyinde karbon birikmesinin, katalizör deaktivasyonunun ve aglomerasyonunun sebebi; hidrokarbonun reaktant olarak kullanılması ve katalizörde meydana gelen aglomerasyon ve partikül kabalaşması ile açıklanabilir.

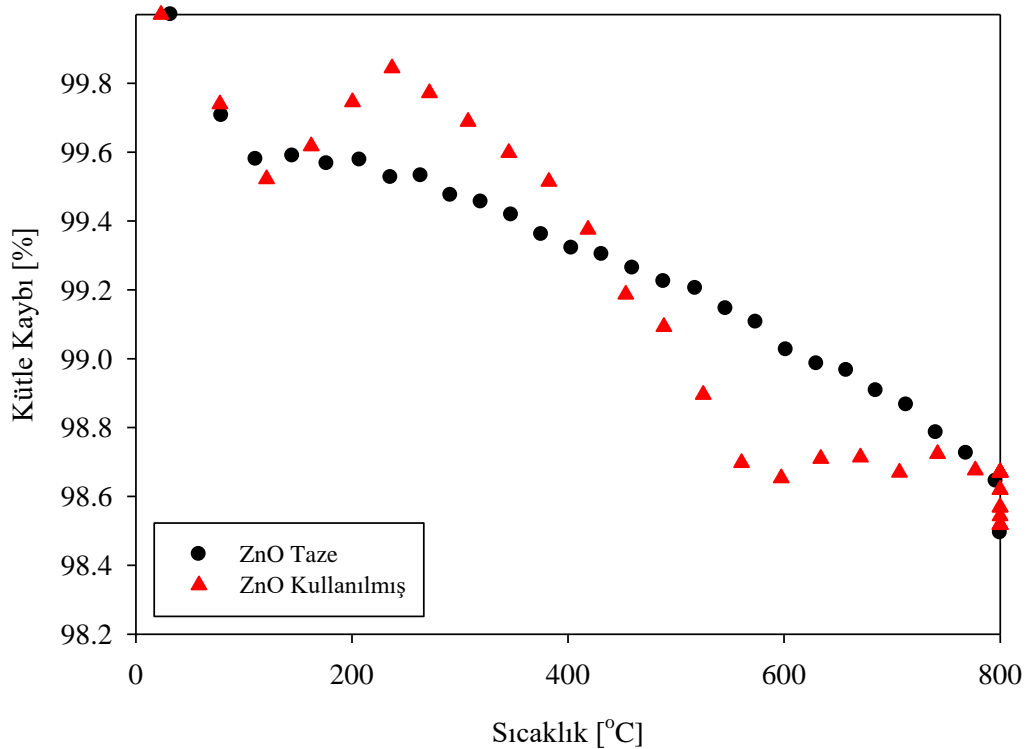


Şekil 4.4 a) Taze ve b) SCW’de formaldehitin katalitik gazlaştırılmasında kullanılmış ZnO katalizörünün SEM görüntüleri

4.1.1.4. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Malzemenin kütlesi, mekanik veya kimyasal süreçlerden etkilenerek değişime uğrayabilir. Kütleli değişimler termogravimetrik analiz (TGA) yönteminde bir basamak şeklinde tespit edilmektedir. Taze ZnO tozunun kütle kaybının 60 °C civarlarında başlayıp 100 °C'ye kadar lineer olarak düştüğü, 100-800 °C aralığında ise ayrı bir lineer kütle kaybına uğradığı Şekil 4.5'de görülmektedir.

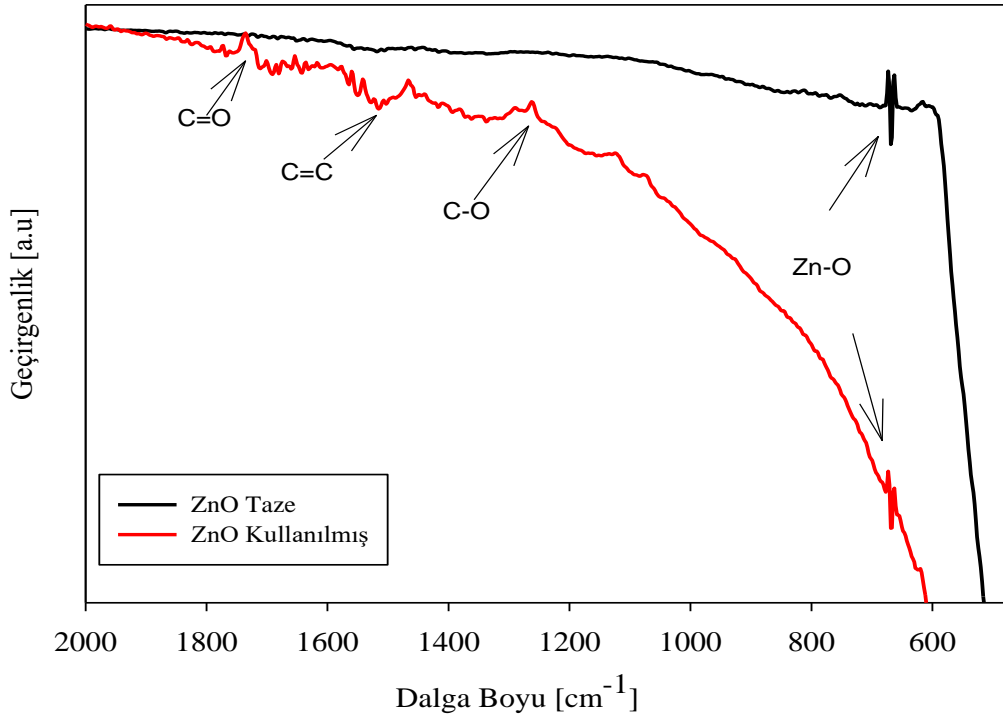
SCW'de formaldehitin katalitik gazlaştırılmasında kullanılan ZnO katalizörünün 50 ile 100 °C aralığında bir kütle kaybı yaşadığı, 100-275 °C aralığında numunenin terazi kefesine değmesi sebebi ile kütleli bir artış olduğu, 275-600°C sıcaklık aralığında ağırlık kaybının sona erdiği görülmektedir. Gerçekleşen bu kütle kayıplarının nedenleri; uçucu maddelerin sistemi terk etmeleri, buharlaşma, gaz absorbe etme, kalsinasyon reaksiyonları (termal parçalanma) veya çevre ile etkileşim sonucu oluşan oksidasyon reaksiyonlarıdır. Elde edilen veriler Thirumavalavan ve ark. (2013) tarafından ZnO tozu ile gerçekleştirdikleri TGA analizinde elde ettikleri sonuçlar ile desteklenmektedir.

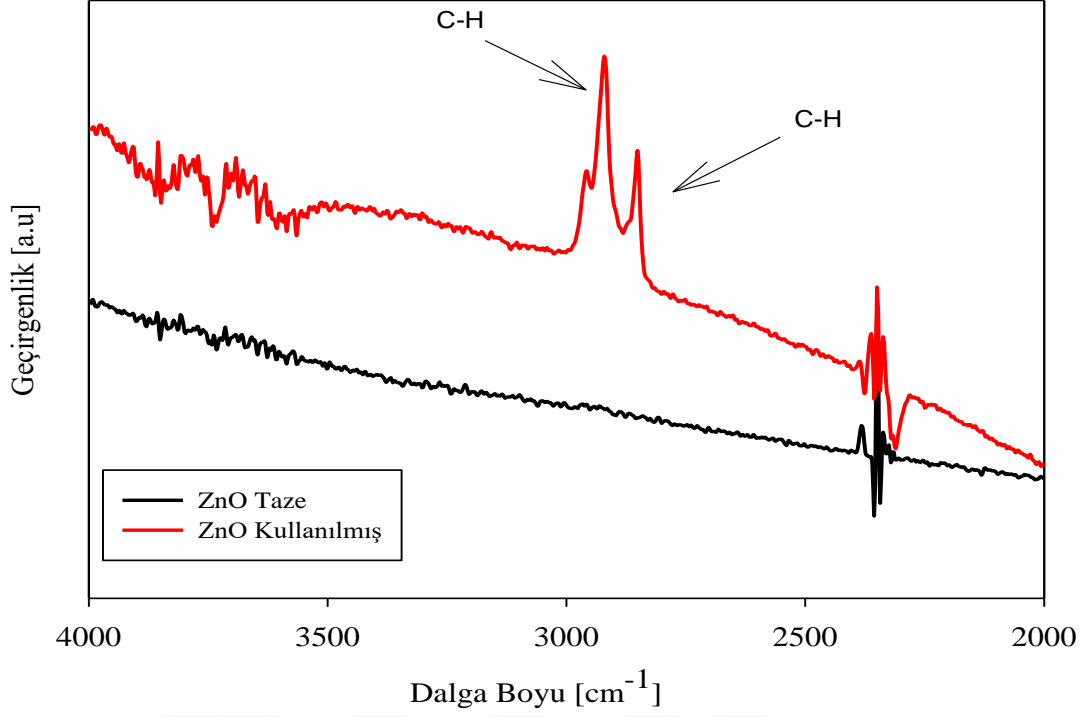


Şekil 4.5 Taze ve kullanılmış ZnO katalizörünün TGA sonuçları

4.1.1.5. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi analizleri (FTIR)

Taze ve formaldehitin SCW’de gazlaştırılması sonrası toplanan ZnO örneklerinin FTIR spektrum sonuçları Şekil 4.6’da gösterilmiştir. Taze ve kullanılmış ZnO spektrumlarındaki 675 cm^{-1} ’deki pik Zn–O gerilim titreşimlerini göstermektedir (Shadpour ve Maryam, 2012). Andrés ve ark. (1990) sentezledikleri ZnO örneklerini sırasıyla 300, 400 ve 500 °C’de kalsine etmişler ve 400 °C’de kalsine edilen numunenin Zn-O titreşimi 457 cm^{-1} ’de bir pik verirken, 500 °C’de kalsine edilen numunenin Zn-O pikinin 439 cm^{-1} ’e kaydığını görmüş ve ZnO partiküllerine etki eden kalsinasyon sıcaklığının IR pikinin daha düşük dalga boyuna doğru genişlemesi ve kaymasına neden olabileceğini belirtmişlerdir. Şekil 4.6’da görüldüğü gibi, kullanılmış ZnO’da 1265 cm^{-1} ’de C-O, 1510 cm^{-1} ’de C=C, 1730 cm^{-1} ’de C=O, 2850 ve 2920 cm^{-1} ’de C–H bandı gerilim titreşimleri var iken taze ZnO’da bu gerilim titreşimleri gözlenmemiştir. Bu sonuçlar Xiong ve ark. (2006) yaptığı çalışmanın sonuçlarını desteklemektedir. Yapıda gözlenen karbon pikleri yüzeyde oluşan kok ile ilişkili ya da ZnO’nun hidrotermal reaksiyon koşullarında C ve H’i adsorpsiyonu ile ilişkili olabilmektedir.

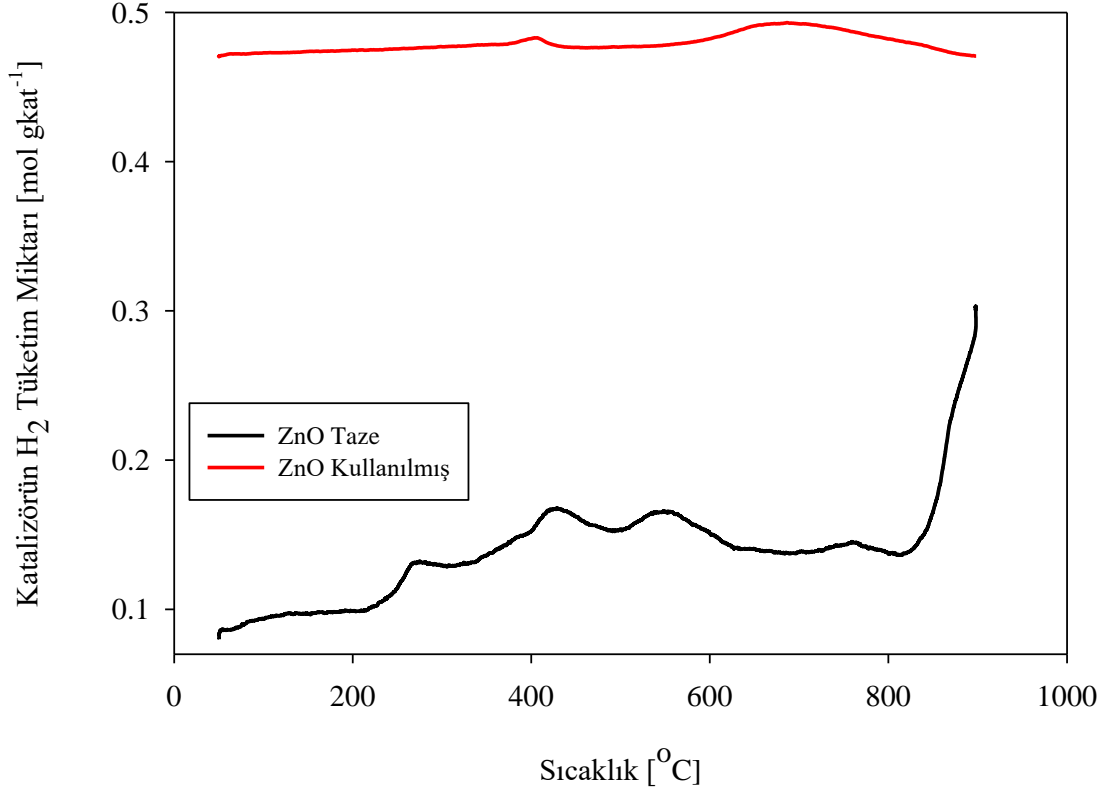




Şekil 4.6 Taze ve kullanılmış ZnO katalizörünün FTIR spektrum

4.1.1.6. H₂ ile sıcaklık programlı indirgenme (H₂-TPR)

Taze ve kullanılmış ZnO katalizörünün H₂ ile sıcaklık programlı indirgenme grafiği Şekil 4.7’de verilmiştir. Şekil 4.7’de görüldüğü gibi, taze katalizör 270, 430, 550 ve 760 °C’de oksijen desorpsiyon piki verirken formaldehitin SCW’de katalitik gazlaştırılması reaksiyonundan sonra katalizör üzerinde yapılan H₂ indirgeme testlerinde 410 ve 690 °C civarında ortaya çıkan oksijen desorpsiyon pikleri, hidrotermal koşullarda katalizör yüzeyindeki indirgeme özelliklerinin değişimi ile açıklanabilmektedir.

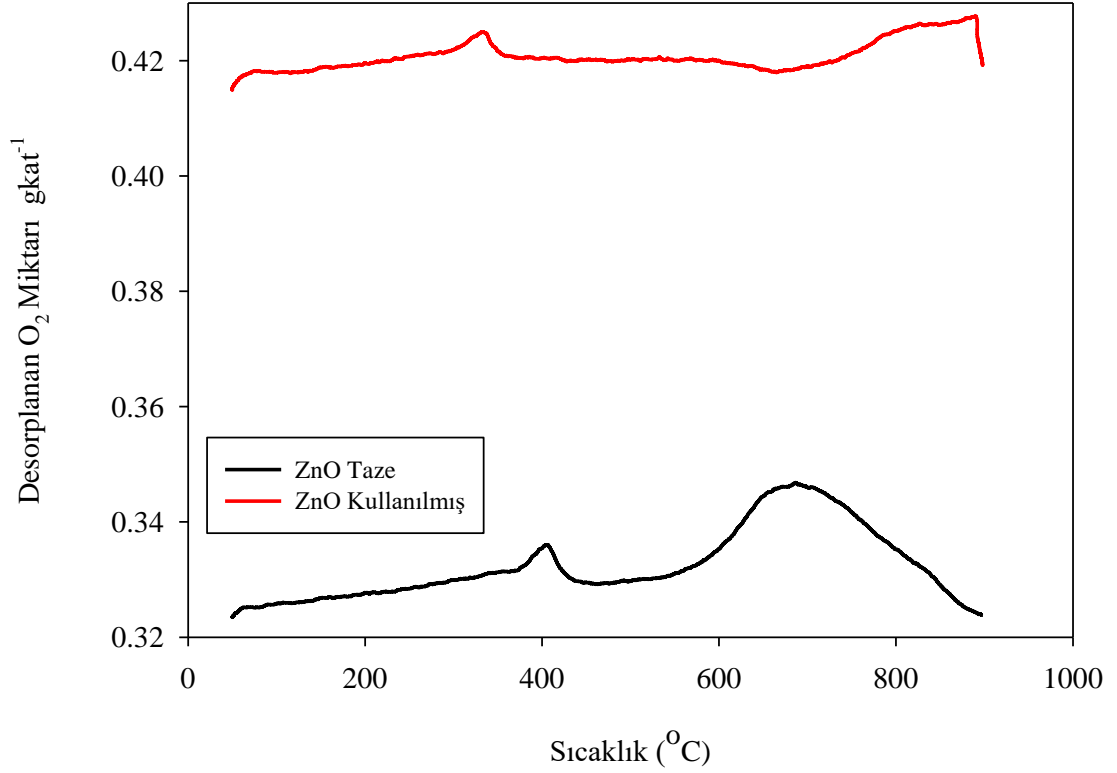


Şekil 4.7 Taze ve kullanılmış ZnO katalizörünün H₂-TPR sonuçları

4.1.1.7. O₂'nin sıcaklık programlı desorpsiyonu (O₂-TPD)

Sol-jel ile üretilmiş ZnO ve SCW'de formaldehitin katalitik gazlaştırılmasında kullanılmış ZnO katalizörünün O₂'nin sıcaklık programlı desorpsiyonu sonuçları Şekil 4.8'de verilmiştir. Taze ZnO katalizörü 410 °C'de, kullanılmış ZnO katalizörü ise 330 °C'de bir oksijen desorpsiyon piki vermektedir. Taze ZnO'da 700 °C'de ikinci bir oksijen desorpsiyon piki gözlenmektedir. Ancak, bu yüksek sıcaklık piki, SCW'de formaldehitin katalitik gazlaştırması sonrası kaybolmaktadır. Bu durum, katalizör yüzey özelliklerin hidrotermal koşullarda indirgeme özelliklerindeki değişimler ile

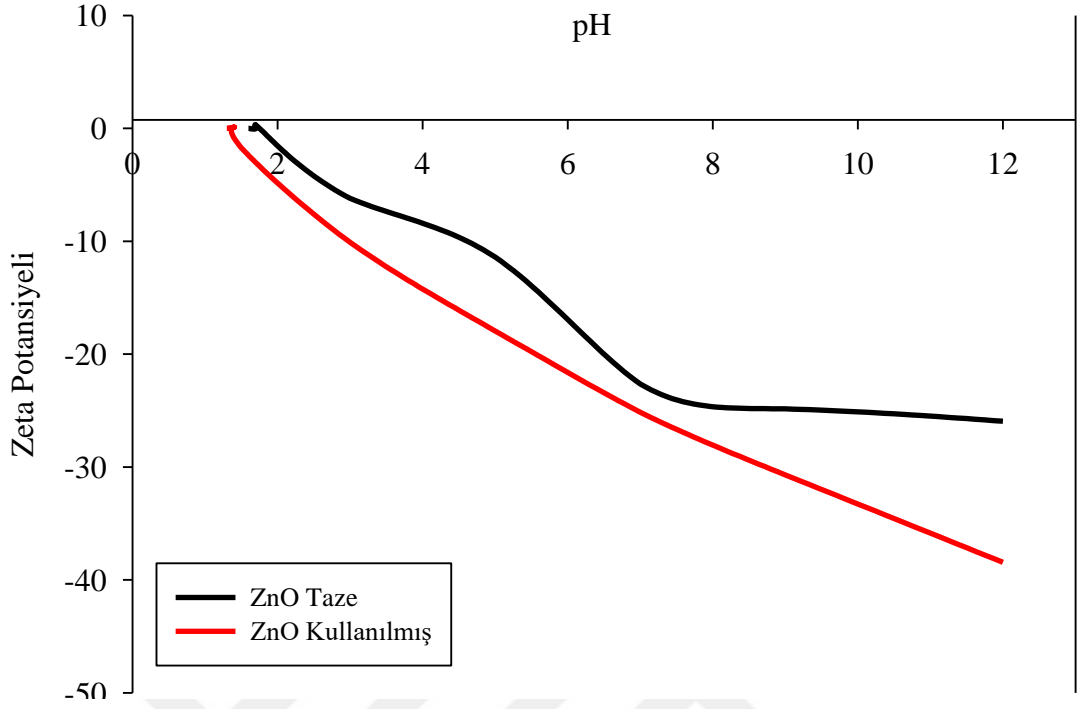
açıklanabilmektedir.



Şekil 4.8 Taze ve kullanılmış ZnO katalizörünün O₂-TPD sonuçları

4.1.1.8. Zeta potansiyeli

Sol-gel yöntemi ile sentezlenen ve formaldehitin gazlaştırılması sonrasında reaktörden toplanan ZnO katalizörünün zeta potansiyeli sonuçları Şekil 4.9'da verilmiştir. Zeta potansiyelinin sıfır olduğu nokta kolloidal taneciğin izoelektrik noktasıdır (Marsalek, 2014). Taze katalizörün izoelektrik noktası 1.6 gazlaştırmadan sonra ise 1.3 hesaplanmıştır.



Şekil 4.9 Taze ve kullanılmış ZnO katalizörünün zeta potansiyeli sonuçları

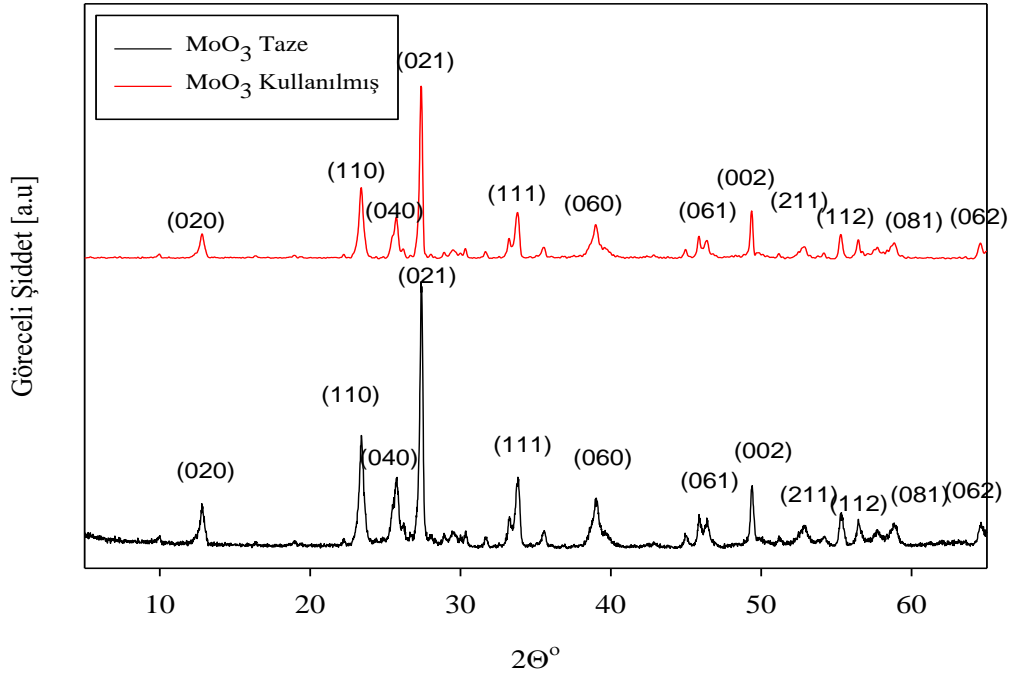
4.1.2. MoO₃ Katalizörünün Karakterizasyon Sonuçları

4.1.2.1. X ışını difraktometresi (XRD)

Sol-gel ile sentezlenip 400 °C’de kalsine edilen ve SCW’de formaldehitin katalitik gazlaştırılması sonucu reaktörden toplanıp kurutulan MoO₃ tozunun X-ışınları görünüşleri Şekil 4.10’da verilmiştir. X-ışınları analizi neticesinde taze MoO₃ tozuna ait pikler MDI Jade 6 analiz programı analiz edilmiş ve 2 Θ = 12.801, 23.401, 25.778, 27.382, 33.260, 33.821, 39.020, 45.862, 46.382, 55.320’de gözlenen piklerin MoO₃ (PDF= 76-1003) kristalleri olduğu tespit edilmiştir. Taze MoO₃ tozunun ortorombik kristal yapıda olduğu bulunmuştur. Piklerdeki keskinlik ve şiddet taze MoO₃ tozunun kristal yapıda olduğunu göstermektedir. Oueslati ve ark.’nın (2010) MoO₃ tozu ile yapmış oldukları XRD çalışmasındaki sonuçlar ile uyumludur.

Kullanılmış MoO₃ tozlarına ait X-ışını verileri MDI Jade 6 analiz programı analiz edilmiş ve 2 Θ =12.988, 23.613, 25.932, 27.584, 29.702, 33.973, 39.269, 49.539’de gözlenen piklerin MoO₃ (PDF= 75-0912) kristalleri olduğu tespit edilmiştir.

Gazlaştırma sonrası elde edilen MoO₃ tozunun da ortorombik yapıda olduğu belirlenmiştir. X ışınları görünümleri incelendiği zaman gazlaştırmada kullanılmış MoO₃ tozunun piklerinin, taze MoO₃ tozu piklerine göre keskinliğinin ve şiddetinin azaldığı görülmüştür. Bu durum MoO₃ tozunun hidrotermal koşullarda ortorombik yapısının değişmediğini ancak mikro kristal yapısının azaldığını göstermektedir.



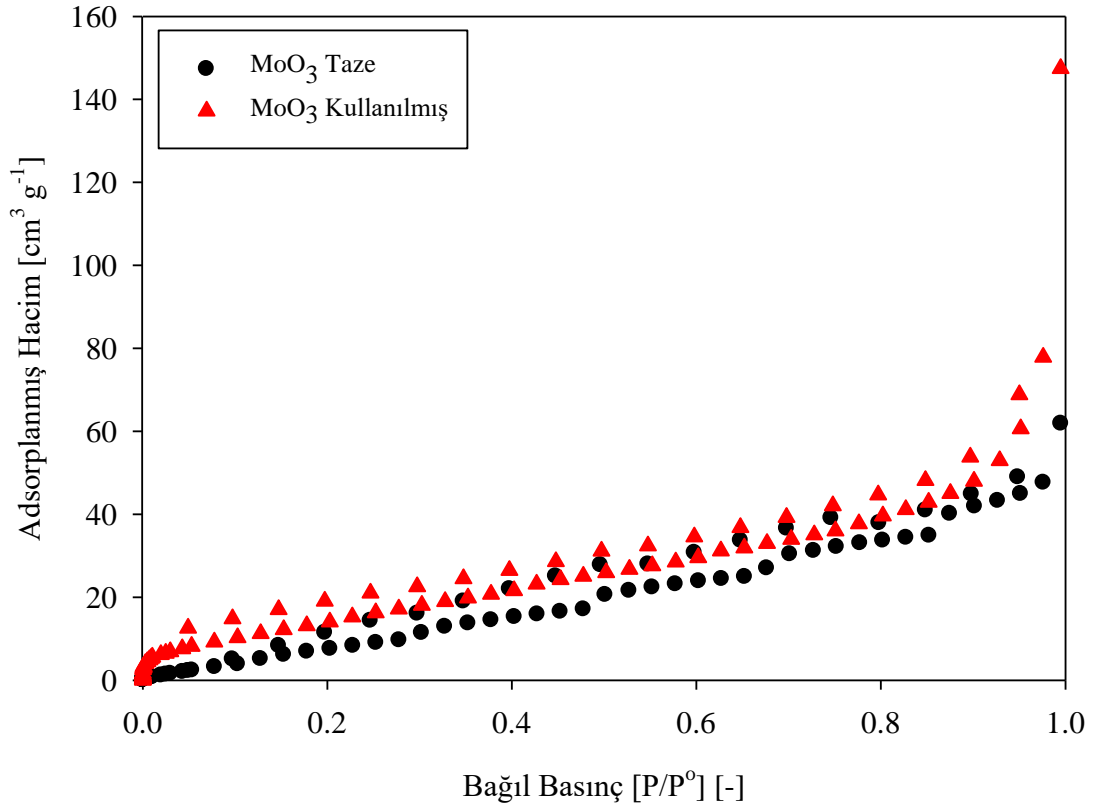
Şekil 4.10 Taze ve kullanılmış MoO₃ tozunun X-ışınları görünümü

4.1.2.2. Özgül yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımı analizleri (BET)

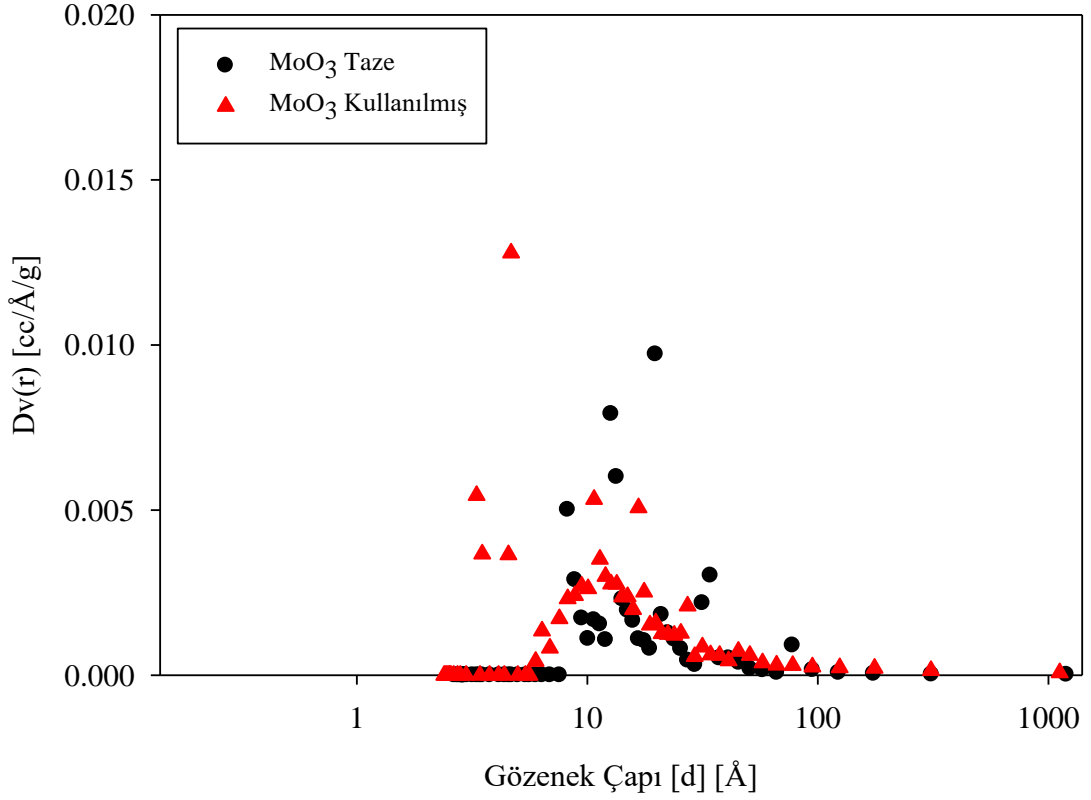
Taze ve kullanılmış SJ ile sentezlenmiş MoO₃ katalizörünün adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve diferansiyel gözenek dağılımı sonuçları sırası ile Şekil 4.11 ve Şekil 4.12’de verilmiştir. Şekil 4.11’de görüldüğü gibi MoO₃ katalizörünün N₂ adsorpsiyon hacmi SCW’de formaldehitin gazlaştırılması sonrası artmaktadır. Bu durum Çizelge 4.2’de verilen yüzey alanı sonuçları ile uyumludur.

SJ yöntemi ile sentezlenmiş katalizörün yüzey alanı 35.38 m²g⁻¹ iken formaldehitin katalitik gazlaştırılması sonrası MoO₃ katalizörünün yüzey alanı 60.11 m²g⁻¹’e artmaktadır. Şekil 4.12’ye bakıldığında SCW’deki formaldehitin gazlaştırılması sonrası MoO₃’nun gözenek hacmi ve çapında da bir artış görülmektedir. Bu durum

hidrotermal koşullar altında MoO_3 katalizörünün gözeneklerinde yeni defektlerin ve mikro gözeneklerin oluşumu ile açıklanabilir. Bruckman ve ark. (1987) MoO_3 'ün hidrotermal koşulların MoO_3 üzerinde morfolojik bir etkiye sahip olduğunu ve yeni defektlerin oluştuğunu bildirmişlerdir ki bu da elde edilen sonuçlarla uyumludur.



Şekil 4.11 Taze ve kullanılmış MoO_3 katalizörünün adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi



Şekil 4.12 Taze ve kullanılmış MoO₃ katalizörünün diferansiyel gözenek dağılımı

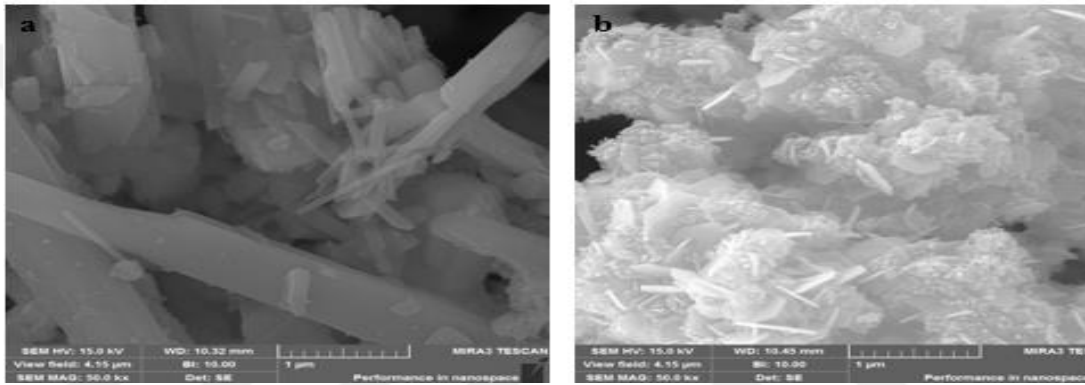
Çizelge 4.2 SJ ile sentezlenmiş ve SCW’de formaldehitin gazlaştırılmasında kullanılmış MoO₃ katalizörünün yüzey alanı, gözenek hacmi ve ortalama gözenek çapı

Örnek	S _{BET} ^a (m ² g ⁻¹)	V _T ^b (cm ³ g ⁻¹)	V _{Mikro} (cm ³ g ⁻¹)	D _p (Å) ^c
MoO ₃ -Ticari	7.3	4.2	-	230
MoO ₃ -Taze	35.38	0.22	0.018	76.08
MoO ₃ - Kullanılmış	60.11	0.23	0.01	127.5

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

4.1.2.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

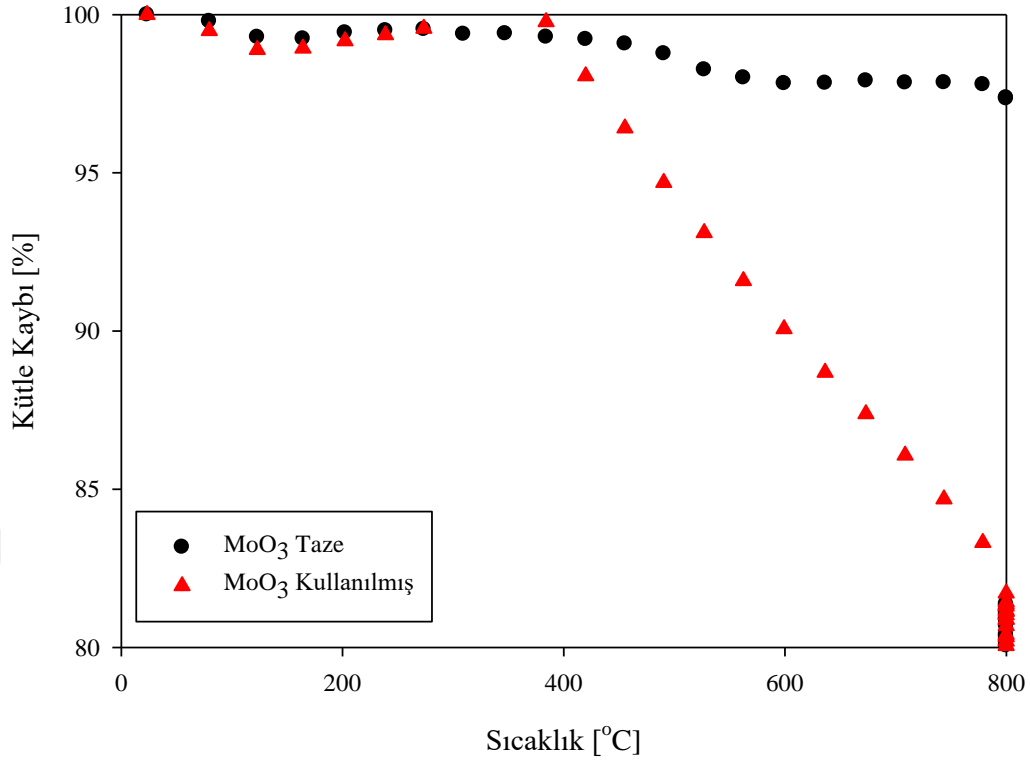
Taze ve SCW'de formaldehitin katalitik gazlaştırılmasında kullanılmış MoO_3 katalizörünün SEM görüntüleri Şekil 4.13'te verilmiştir. SEM görüntülerinde de görüldüğü gibi taze MoO_3 tozu nano boyutta olup formaldehitin SCW'de katalitik gazlaştırılmasından sonra MoO_3 çekirdeklerinde küçülme ile birlikte yumuşak aglomereler görülmektedir. Gerçekleştirilen reaktör testleri sonrası MoO_3 'ün tanecik boyutundaki azalmalar MoO_3 partiküllerinin hidrotermal koşullar altında değişime uğradığını göstermektedir. Elde edilen verileri BET yüzey alanı sonuçları da desteklemektedir.



Şekil 4.13 a) Taze ve b) SCW'de formaldehitin gazlaştırılmasında kullanılmış MoO_3 katalizörünün SEM görüntüleri

4.1.2.4. Termogravimetrik Analiz (TGA)

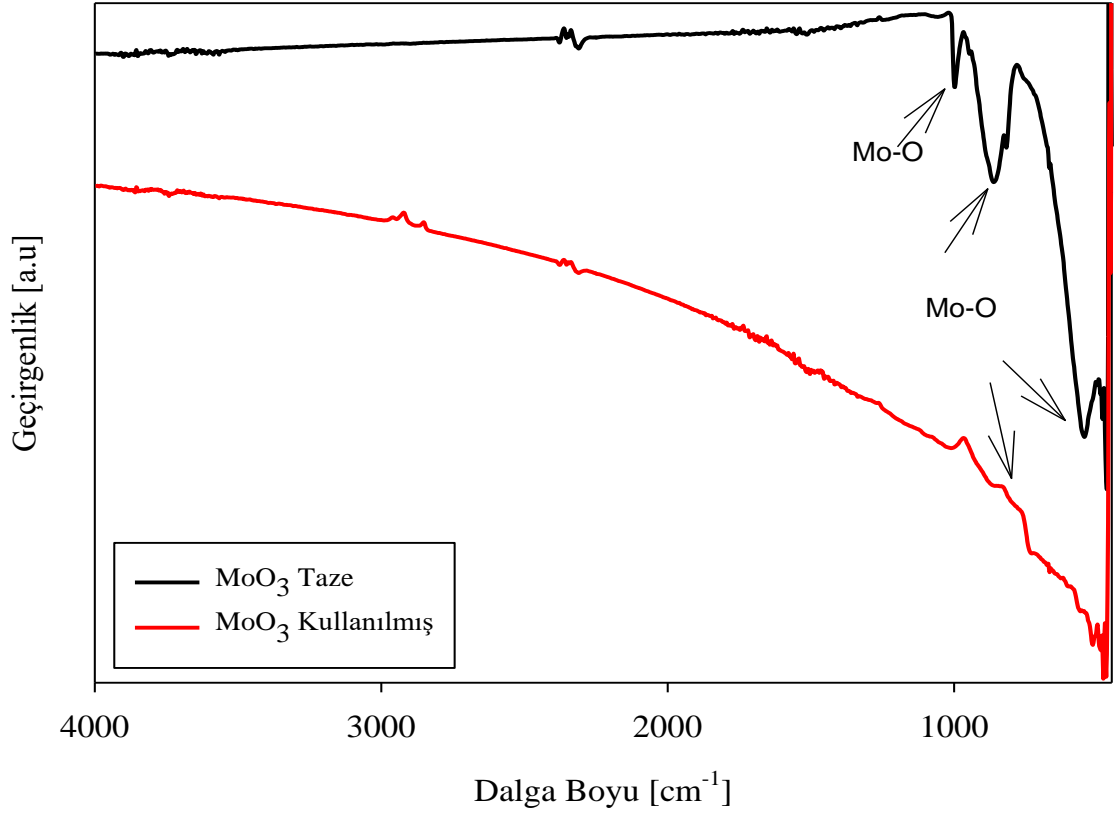
Taze MoO_3 tozunun yaklaşık olarak %2'lik bir kütle kaybına uğradığı Şekil 4.14'te görülmektedir ki bu da Dong ve Dunn'un (1998) 500 °C'ye kadar gerçekleştirdikleri analizde 150, 275 ve 400 °C'de meydana gelen kütle kaybı ile uyumludur. SCW'de formaldehitin katalitik gazlaştırılmasında kullanılan MoO_3 katalizörünün 420-600 °C sıcaklık aralığında ağırlık kaybının sona erdiği görülmektedir. Kullanılmış MoO_3 katalizörünün daha fazla kütle kaybına uğramasının sebebi hidrotermal koşullarda yüzeyinde biriken uçucu maddelerin sistemi terk etmeleri, buharlaşma, gaz absorbe etme, kalsinasyon reaksiyonları (termal parçalanma) veya çevre ile etkileşim sonucu oluşan oksidasyon reaksiyonlarıdır.



Şekil 4.14 Taze ve kullanılmış MoO₃ katalizörünün TGA sonuçları

4.1.2.5. Fourier dönüştümlü kızılötesi spektroskopisi analizleri (FTIR)

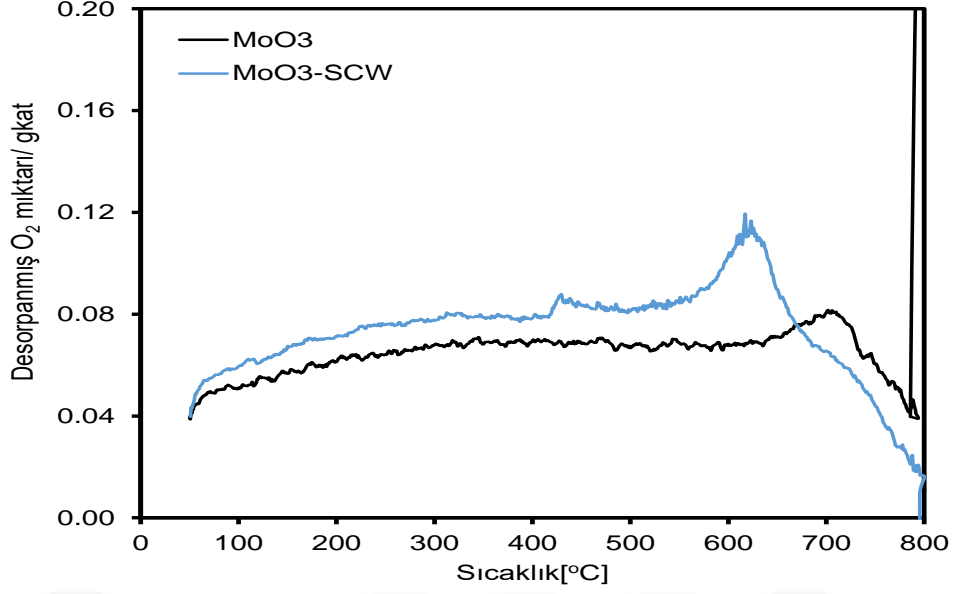
Taze ve kullanılmış MoO₃ örneklerinin FTIR spektrumları Şekil 4.15'te verilmiştir. Taze MoO₃ tozunda 550, 865 ve 1010 cm⁻¹'de gözlenen gerilim titreşimleri Mo–O gerilim titreşimlerini göstermektedir. Formaldehitin SCW'de katalitik gazlaştırılmasında kullanılan MoO₃'ün spektrumunda 960 cm⁻¹'de zayıf bir Mo–O piki gözlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Wongkrua ve ark. (2013) elde ettiği bulgular tarafından desteklenmektedir.



Şekil 4.15 Taze ve kullanılmış MoO₃ katalizörünün FTIR spektrum sonuçları

4.1.2.6. O₂'nin sıcaklık programlı desorpsiyonu (O₂-TPD)

Sol-jel ile üretilmiş MoO₃ ve SCW'de formaldehitin katalitik gazlaştırılmasında kullanılmış MoO₃ katalizörünün TPD sonuçları Şekil 4.16'da verilmiştir. Taze MoO₃ katalizörü 710 °C'de, kullanılmış MoO₃ katalizörü ise 660 °C'de bir oksijen desorpsiyon piki vermektedir. Kullanılmış MoO₃'de 430 °C'de ikinci bir oksijen desorpsiyon piki gözlenmektedir. Bu durum, katalizör yüzey özelliklerinin hidrotermal koşullarda indirgeme özelliklerindeki değişimler ile açıklanabilmektedir.



Şekil 4.16 Taze ve kullanılmış MoO₃ katalizörünün O₂- TPD sonuçları

4.1.2. Gaz ve sıvı ürünlerin analizi

Formaldehitin SCW'de homojen olarak gazlaştırılması ile CO₂, H₂, CO, O₂, CH₄, CH₃OH ve HCOOH ürünlerinin açığa çıktığı GC ve HPLC analizleri sonucunda bulunmuştur.

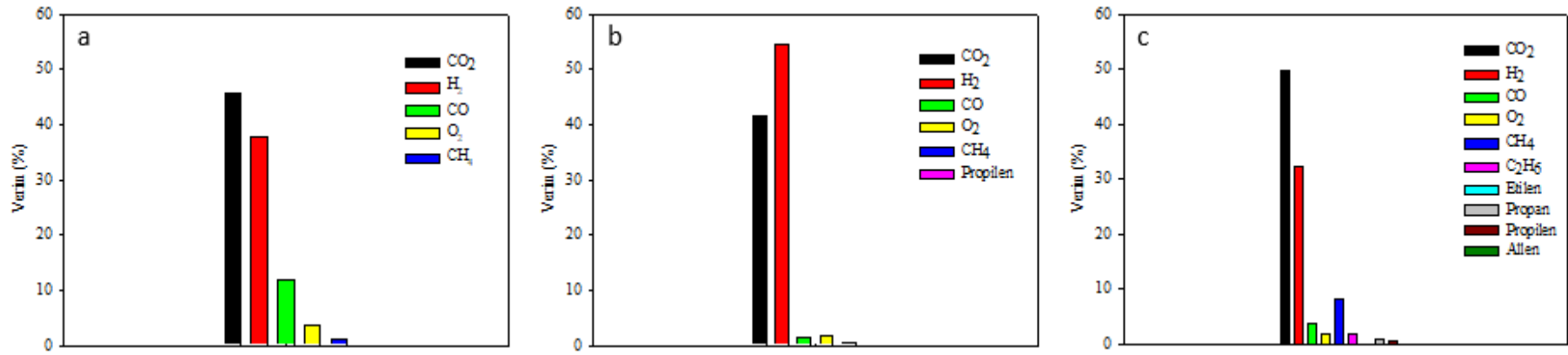
ZnO katalizörü kullanılarak yapılan formaldehitin katalitik gazlaştırılması sonucu açığa çıkan gaz ve sıvı ürünler ise CO₂, H₂, CO, O₂, CH₄, propilen, CH₃OH ve HCOOH olarak, MoO₃ katalizörü kullanılarak yapılan formaldehitin katalitik gazlaştırılması sonucu açığa çıkan gaz ve sıvı ürünler ise CO₂, H₂, CO, O₂, CH₄, C₂H₆, etilen, propan, propilen, allen, CH₃OH ve HCOOH olarak belirlenmiştir. SCW'de formaldehitin homojen ve katalitik gazlaştırılması ile elde edilen gaz ürünlerin yüzde (%) dağılımları Şekil 4.17'de, gaz ve sıvı ürünlerin oranları ise Çizelge 4.3'te verilmiştir.

Homojen gazlaştırmada en yüksek gaz ürün verimi %45.68 ile CO₂ olarak hesaplanmıştır. Bu durum SCW'de formaldehitin homojen olarak gazlaştırılması reaksiyonunun; dekarboksilasyon (2.2), su-gazı değişim reaksiyonu (2.5.) ve/veya hidrit transfer reaksiyonu tarafından yönetildiği şeklinde yorumlanmıştır. CH₃OH, Bröll ve ark (1999) tarafından önerildiği üzere, süper kritik suda meydana gelen Cannizzaro reaksiyonu sonucunda oluşur.

SCW atmosferinde formaldehitin ZnO katalizörü ile yapılan katalitik gazlaştırılması homojen gazlaştırma ile kıyaslandığında CO₂, CO, O₂, ve CH₄ veriminin düştüğü, ayrıca eser miktarda propilenin açığa çıktığı gözlenmiştir. H₂ verimi yaklaşık 1.5 kat artarak %37.8'den %54.7'e çıkmıştır. CH₃OH ve HCOOH veriminin düştüğü gözlenmiştir. Elde edilen veriler ışığında ZnO katalizörünün; SCW atmosferinde, 400 °C'de, 30 dakika alıkonma süresinde, formaldehitin katalitik gazlaştırılmasında, dekarboksilasyon (2.2), HCHO ayrışma reaksiyonu (2.4) ve su-gazı değişim reaksiyonunu (2.5) destekleyerek, H₂ verimini artırmak için uygun bir katalizör olduğu düşünülmüştür.

SCW atmosferinde formaldehitin MoO₃ katalizörü ile yapılan katalitik gazlaştırılması homojen olarak yapılan gazlaştırma ile karşılaştırıldığında CO₂ ve CH₄ veriminin arttığı, buna ek olarak etilen, propan, propilen ve allen organik bileşiklerinin açığa çıktığı not edildi. H₂, CO ve O₂ veriminde bir düşüş gözlemlendi. Homojen gazlaştırmaya göre CH₃OH verimi düşerken, HCOOH veriminin arttığı görülmektedir. MoO₃ katalizörünün hibrit transfer reaksiyonu (2.6) ya da formaldehitin hidrojenasyonu tepkimelerini (2.7) destekleyerek metanasyon tepkimesinin SCW'de MoO₃ katalizörü kullanılarak formaldehitin katalitik gazlaştırma reaksiyonunu yönetmesini sağladığı sonucuna varılmıştır.

Elde edilen ürünler ve reaksiyonun hangi basamaklar tarafından yürütüldüğü Osada ve ark., (2004) ve Watanabe ve ark., (2003) tarafından gerçekleştirilen formaldehitin SCWG'nda elde edilen veriler tarafından desteklenmektedir.



Şekil 4.17 SCW’de formaldehitin a) homojen b) ZnO katalizörü ve c) MoO₃ katalizörü ile katalitik gazlaştırılması ile elde edilen gaz ürün verim grafiği

Çizelge 4.3 SCW’de formaldehitin homojen, ZnO katalizörü ve MoO₃ katalizörü ile katalitik gazlaştırılması ile elde edilen gaz ve sıvı ürün dağılım yüzdeleri

Örnek	m _{kat} (g)	CH ₂ O (%)	m _{Toplam} (g)	T (°C)	t (dk)	CO ₂	H ₂	CO	O ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C _{CH₂O} (g/L)	C _{CH₃OH} (mol/L)	C _{CH₃COOH} (mol/L)	%X	pH
Homojen	-	20	40	400	30	45.68	37.83	11.76	3.64	1.08	-	17.40	5.64	0.83	91.0	2.88
MoO ₃	1.0	20	40	400	30	49.92	32.26	3.93	1.93	8.36	1.96	17.10	1.68	1.32	91.5	1.41
ZnO	1.0	20	40	400	30	43.24	53.84	1.80	0.65	0.42	-	14.90	3.58	0.74	92.6	2.45

X: Formaldehit Dönüşümü (%)

5. SONUÇLAR VE YORUMLAR

Gerçekleştirilen çalışma boyunca literatürde yaygın olarak kullanılan çinko oksit ve molibden trioksit katalizörlerinin sol-jel yöntemi ile sentezi gerçekleştirilmiştir. Katalizörün hazırlama yönteminin; partikül boyutuna, katalizör bileşimine ve kristal büyüklüğüne ve hidrotermal aktivite ve stabilitesine etkisi belirlenmiştir. Üretilmiş ZnO ve MoO₃ süperkritik su atmosferinde biyokütle model çözültisi olarak formaldehitin katalitik gazlaştırılmasında test edilmiş ve böylece katalizörlerin en yüksek verimin gerçekleştiği reaksiyon koşulları tespit edilip iki katalizörün davranış şekli hakkında genel bir kanıya varılmıştır.

Sol-gel ile sentezlenip 350 °C’de kalsine edilen taze ZnO tozuna ait X-ışınları analizi neticesinde oluşan fazın ZnO olduğu formaldehitin katalitik gazlaştırılması sonucu yapılan analizde de fazın korunarak ZnO olduğu tespit edilmiştir. Taze ZnO tozunun hegzagonal kristal yapıda olduğu ZnO tozunun hidrotermal koşullarda hegzagonal yapısının değişmediğini ancak partikül boyutunun arttığı belirlenmiştir.

Sol- jel yöntemi ile sentezlenmiş katalizörün yüzey alanı 30.7 m²g⁻¹ iken formaldehitin katalitik gazlaştırılması sonrası ZnO katalizörünün yüzey alanı 11.65 m²g⁻¹’e düşmektedir. SCW’deki formaldehitin gazlaştırılması sonrası ZnO’nun gözenek hacmi ve çapında da bir azalma görülmektedir. Bu durum hidrotermal koşullar altında ZnO katalizörünün; metal eglomerasyonu, koklaşma ya da kristal çözünmenin bir sonucu olabileceğini SEM sonuçlarında desteklemektedir.

SEM görüntülerinde de görüldüğü gibi taze ZnO tozu nano boyutta olup formaldehitin SCW’de katalitik gazlaştırılmasından sonra ZnO partiküllerinde büyüme ile yumuşak ve sert aglomereler görülmektedir. Gazlaştırma sonrası katalizör yüzeyinde karbon biriktiği düşünülmektedir. Katalizör deaktivasyonunun ve aglomerasyonunun sebebi; hidrokarbonun reaktant olarak kullanılması ve katalizörün sinterlenmesi ile açıklanabilir.

TGA analizi sonucunda elde edilen verilerde taze ZnO ve gazlaştırılmada kullanılan ZnO katalizöründe gerçekleşen kütle kayıplarının nedenleri; uçucu maddelerin sistemi

terk etmeleri, buharlaşma, gaz absorbe etme, kalsinasyon reaksiyonları (termal parçalanma) veya çevre ile etkileşim sonucu oluşan oksidasyon reaksiyonlarıdır.

Taze ve kullanılmış ZnO spektrumlarındaki 675 cm^{-1} 'deki pik Zn–O gerilim titreşimlerini göstermektedir. Kullanılmış ZnO'da 1510 cm^{-1} 'de C=C, 1730 cm^{-1} 'de C=O, 2850 ve 2920 cm^{-1} 'de C–H bandı gerilim titreşimleri var iken taze ZnO'da bu gerilim titreşimleri gözlenmemiştir. Yapıda gözlenen karbon pikleri yüzeyde oluşan kok ile ilişkili ya da ZnO'nun hidrotermal reaksiyon koşullarında C ve H'i adsorpsiyonu ile ilişkili olabilmektedir.

Taze katalizör ve formaldehitin SCW'de katalitik gazlaştırılması reaksiyonundan sonra katalizör üzerinde yapılan H_2 indirgeme testlerinin sonucunda hidrotermal koşullarda katalizör yüzeyindeki indirgeme özelliklerinin değiştiği belirlenmiştir.

Taze ZnO katalizörü $410\text{ }^\circ\text{C}$ 'de, kullanılmış ZnO katalizörü ise $330\text{ }^\circ\text{C}$ 'de bir oksijen desorpsiyon piki vermektedir. Taze ZnO'da $700\text{ }^\circ\text{C}$ 'de ikinci bir oksijen desorpsiyon piki gözlenmektedir. Ancak, bu yüksek sıcaklık piki, SCW'de formaldehitin katalitik gazlaştırılması sonrası kaybolmaktadır. Bu durum, katalizör yüzey özelliklerinin hidrotermal koşullarda indirgeme özelliklerindeki değişimler ile açıklanabilmektedir.

Taze MoO_3 'ün fazı MoO_3 , yapısı ortorombiktir ve gazlaştırılmada kullanılmış MoO_3 tozunun hidrotermal koşullarda MoO_3 fazının, ortorombik yapısının değişmediği ancak partikül büyüklüğü azalmıştır.

SJ yöntemi ile sentezlenmiş katalizörün yüzey alanı $35.38\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ iken formaldehitin katalitik gazlaştırılması sonrası MoO_3 katalizörünün yüzey alanı $60.11\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 'e artmaktadır. SCW'deki formaldehitin gazlaştırılması sonrası MoO_3 'nun gözenek hacmi ve çapında da bir artış görülmektedir. Bu durum hidrotermal koşullar altında MoO_3 katalizörünün gözeneklerinde yeni defektlerin ve mikro gözeneklerin oluşumu ile açıklanabilir.

Taze MoO₃ tozu nano boyutta olup formaldehitin SCW'de katalitik gazlaştırılmasından sonra MoO₃ çekirdeklerinde küçülme ile birlikte yumuşak aglomereleler görülmektedir. Gerçekleştirilen reaktör testleri sonrası MoO₃'ün tanecik boyutundaki azalmalar MoO₃ partiküllerinin hidrotermal koşullar altında değişime uğradığını göstermektedir.

Taze MoO₃ tozunun yaklaşık olarak %2'lik bir kütle kaybına uğramıştır. SCW'de formaldehitin katalitik gazlaştırılmasında kullanılan MoO₃ katalizörünün 420-600 °C sıcaklık aralığında ağırlık kaybının sona erdiği görülmektedir. Kullanılmış MoO₃ katalizörünün daha fazla kütle kaybına uğramasının sebebi hidrotermal koşullarda yüzeyinde biriken uçucu maddelerin sistemi terk etmeleri, buharlaşma, gaz absorbe etme, kalsinasyon reaksiyonları (termal parçalanma) veya çevre ile etkileşim sonucu oluşan oksidasyon reaksiyonlarıdır.

Taze MoO₃ tozunda 550, 865 ve 1010 cm⁻¹'de gözlenen gerilim titreşimleri Mo-O gerilim titreşimlerini göstermektedir. Formaldehitin SCW'de katalitik gazlaştırılmasında kullanılan MoO₃'ün spektrumunda 960 cm⁻¹'de zayıf bir Mo-O piki gözlenmiştir. Bu durum hidrotermal koşullarda Mo-O bağlarının zayıflamasıyla açıklanabilir.

Taze ve kullanılmış MoO₃ katalizörlerinin TPD sonuçlarındaki farklılıklar katalizör yüzey özelliklerinin hidrotermal koşullarda indirgeme özelliklerindeki değişimler ile açıklanabilmektedir.

Formaldehitin SCW'de homojen olarak gazlaştırılması ile CO₂, H₂, CO, O₂, CH₄, CH₃OH ve HCOOH ürünleri açığa çıkmaktadır.

ZnO katalizörü kullanılarak yapılan formaldehitin katalitik gazlaştırılması sonucu açığa çıkan gaz ve sıvı ürünler ise CO₂, H₂, CO, O₂, CH₄, propilen, CH₃OH ve HCOOH olarak, MoO₃ katalizörü kullanılarak yapılan formaldehitin katalitik gazlaştırılması sonucu açığa çıkan gaz ve sıvı ürünler ise CO₂, H₂, CO, O₂, CH₄, C₂H₆, etilen, propan, propilen, allen, CH₃OH ve HCOOH olarak belirlenmiştir.

Homojen gazlaştırmada en yüksek gaz ürün verimi %45.6 ile CO₂ olarak hesaplanmıştır. Bu durum SCW'de formaldehitin homojen olarak gazlaştırılması reaksiyonunun; dekarboksilasyon (2.2), su-gazı değişim reaksiyonu (2.5.) ve/veya hidrit transfer reaksiyonu tarafından yönetildiğini göstermektedir.

SCW atmosferinde formaldehitin ZnO katalizörü ile yapılan katalitik gazlaştırılması homojen gazlaştırma ile kıyaslandığında CO₂, CO, O₂, ve CH₄ veriminin düştüğü, ayrıca eser miktarda propilenin açığa çıktığı gözlenmiştir. H₂ verimi yaklaşık 1.5 kat artarak %37.8'den %54.7'e çıkmıştır. CH₃OH ve HCOOH veriminin düştüğü gözlenmiştir. Elde edilen veriler ışığında ZnO katalizörünün; SCW atmosferinde, 400 °C'de, 30 dakika alıkonma süresinde, formaldehitin katalitik gazlaştırılmasında, dekarboksilasyon (2.2), HCHO ayrışma reaksiyonu (2.4) ve su-gazı değişim reaksiyonunu (2.5) destekleyerek, H₂ verimini artırmak için uygun bir katalizör olduğu düşünülmüştür.

SCW atmosferinde formaldehitin MoO₃ katalizörü ile yapılan katalitik gazlaştırılması homojen olarak yapılan gazlaştırma ile karşılaştırıldığında CO₂ ve CH₄ veriminin arttığı, buna ek olarak etilen, propan, propilen ve allen organik bileşiklerinin açığa çıktığı not edildi. H₂, CO ve O₂ veriminde bir düşüş gözlemlendi. Homojen gazlaştırmaya göre CH₃OH verimi düşerken, HCOOH veriminin arttığı görülmektedir. MoO₃ katalizörünün hibrit transfer reaksiyonu (2.6) ya da formaldehitin hidrojenasyonu tepkimelerini (2.7) destekleyerek metanasyon tepkimesinin SCW'de MoO₃ katalizörü kullanılarak formaldehitin katalitik gazlaştırma reaksiyonunu yönetmesini sağladığı sonucuna varılmıştır.

KAYNAKLAR

- Akiya, N., and Savage, P., E.** (2001). Kinetics and Mechanism of Cyclohexanol Dehydration in High-Temperature Water. *Ind. Eng. Chem. Res.* 40, 1822–1831
- Al-Duri, B., Pinto, L., Ashraf-Ball, N., Santos, R.** (2008). Thermal abatement of nitrogen-containing hydrocarbons by non-catalytic supercritical water oxidation (SCWO). *Journal of Materials Science*, 43(4), 1421–8.
- Andrés, V. M., Mifsud A., Sernad C. J.** (1990). Formation of rod-like zinc oxide microcrystals in homogeneous solutions. *J Chem Soc Faraday Trans.* 86, 959–963.
- Antal, M.J., Allen, S.G., Schulman, D., Xu, X.** (2000). Biomass gasification in supercritical water. *Ind Eng Chem*, 39, 4040–53.
- Aurobind, S.V., Amirthalingam, K.P., Gomathi, H.** (2006). Sol-gel based surface modification of electrodes for electro analysis. *Advances in Colloid and Interface Science*, 121, 1–7.
- Azadi P., Syes K.M., Farnood R.** (2009). Catalytic gasification of biomass model compound in near-critical water. *Applied Catalysis A: General*, 358, 65–72.
- Azadi, P., Otomo, J., Hatano, H., Oshima, Y., Farnood, R.** (2010). Hydrogen production by catalytic near-critical water gasification and steam reforming of glucose. *Int J Hydrogen Energy*, 35, 3406–14.
- Azadi, P., Syed, K.M., Farnood, R.** (2009). Catalytic gasification of biomass model compound in nearcritical water. *Appl Catal A*, 358, 65–72.
- Bagnell, L., Bliese, M., Cablewski, T., Strauss, C.R., Tsanaktsidis, J.** (1997). Environmentally benign procedures for the preparation and isolation of 3-methylcyclopent-2-en-1-one. *Australian Journal of Chemistry*, 50(9), 921–6.
- Benjamin, K.M., Savage, P.E.** (2004). Hydrothermal reactions of methylamine. *The Journal of Supercritical Fluids*, 31(3), 301–11.
- Benjamin, K.M., Savage, P.E.** (2005). Detailed chemical kinetic modeling of methylamine in supercritical water. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44(26), 9785–93.
- Blair, A., Stewart, P.A., Hoover, R.N.** (1986). Mortality among industrial workers exposed to formaldehyde. *J Natl Cancer Inst*, 76, 1071–1084.
- Blair, A., Stewart, P.A., Hoover, R.N.** (1990). Mortality from lung cancer among workers employed in formaldehyde industries. *Am J Ind Med*, 17, 683–699.
- Bolt, H.M.** (1987). Experimental toxicology of formaldehyde. *J Cancer Res Clin Oncol*, 113, 305–309.
- Bröll, D., Kaul, C., Kramer, A., Krammer, P., Richter, T., Jung, M., Vogel, H., Zehner, P.** (1999). *Chemistry in Supercritical Water*, 38(20), 2998–3014.
- Bruckman, K., Grabowski, R., Haber, J., Mazurkiewicz, A., Sloczynski, J., Wiltowski, T.** (1987). The Role of different MoO₃ crystal faces in elementary steps of propene oxidation. *Catal Today*. 104, 71–9.
- Busca, G.** (1999). The surface acidity of solid oxides and its characterization by IR spectroscopic methods. An attempt at systematization. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1, 723–736.
- Byrd, A.J., Pant, K.K., Gupt, R.B.** (2008). Hydrogen production from glycerol by reforming in supercritical water over Ru/Al₂O₃ catalyst. *Fuel*, 87(2008), 2956–60. 5.

- Campanati, M., Fornasari, G. ve Vaccari, A.** (2003), Fundamentals In the Preparation of Heterogeneous Catalysts, *Catalysis Today*, 77, 299–314.
- Cao, C., Zhang, Y., Cao, W., Jin, H., Guo, L., Huo, Z.** (2017). Springer Science+Business Media New York. *Catal Lett.* 147, 828–836.
- Chakinala, A.G, Brilman, D.W.F., Van, Swaaij, W.P.M., Kersten, S.R.A.** (2010). Catalytic and non-catalytic supercritical water gasification of microalgae and glycerol. *Ind Eng Chem*, 49, 1113-22.
- Chandler, K., Deng, F., Dillow, A., K., Liotta, C., L., Eckert, C., A.** (1997). Alkylation reactions in near critical water in the absence of acid catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.* 36, 5175.
- Chandler, K., Deng, F., Dillow, A.K., Liotta, C.L., Eckert, C.A.** (1997). Alkylation reactions in near-critical water in the absence of acid catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36(12), 5175–9.
- Chandler, K., Liotta, C., L., Eckert, C., A., Schiraldi, D.** (1998). Tuning alkylation reactions with temperature in near-critical water. *AIChE J.* 44, 2080-2087.
- Chen, Y., Zhao, H., Liu, B., Yang, H.** (2015). Charge separation between wurtzite ZnO polar surfaces and their enhanced photocatalytic activity. *Appl. Catal. B.* 163, 189–197.
- Cheng, S., Yan, D., Chen, J., Zhuo, R., Feng, J., Li, H., Feng, H., Yan, P.** (2009) Soft-template synthesis and characterization of ZnO and ZnO hollow spheres. *J. Phys. Chem. C.* 113, 13630–13635.
- Chu, S. Y., MinYan, T., LiChen, S.** (2000). Analysis of ZnO varistors prepared by the sol-gel method. *Ceramics International.* 26, 733-737.
- Cohen, B.I., Pagnillo, M.K., Musikant, B.L., Deutsch, A.S.** (1998). Formaldehyde evaluation from endodontic materials. *Oral Health*, 88, 37-9.
- Corbo, P., Migliardini, F.** (2009) Natural gas and biofuel as feedstock for hydrogen production on Ni catalysts. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 18(1), 9–14.
- Dagaut, P., Cathonnet, M., Boettner, J.C.** (1996). Chemical kinetic modeling of the supercritical- water oxidation of methanol. *The Journal of Supercritical Fluids*, 9(1), 33–42.
- Ding, Z., Y., Frisch, M., A., Li, L., Gloyna E., F.** (1996). Catalytic Oxidation in Supercritical Water. *Ind. Eng. Chem. Res.* 35, 3257-3279.
- Ding, Z., Y., Frisch, M., A., Li, L., Gloyna, F., E.** (1996). Catalytic Oxidation in Supercritical Water. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, 3257-3279.
- Ding, Z.Y., Frisch, M.A., Li, L., Gloyna, E.F.** (1996). Catalytic oxidation in supercritical water. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 35(10), 3257–79.
- Dong, W., Dunn, B.** (1998). Sol-gel synthesis and characterization of molybdenum oxide gels. *J. Non-Cryst Solids.* 225, 135-140.
- Elliott, D.C., Hart, T.R., Neuenschwander, G.G.** (2006). Chemical processing in high-pressure aqueous environments. 8. Improved catalysts for hydrothermal gasification. *Ind Eng Chem*, 45, 3776-81.
- Ertl, G., Knozinger, H., Weitkamp, J.** (1999). Preparation of solid catalysts. 1st ed. Wiley-VCH.
- Fang, Z., Minowa, T., Smith, R.L., Ogi, T., Kozinski, J.A.** (2004). Liquefaction and gasification of cellulose with Na₂CO₃ and Ni in subcritical water at 350°C. *Ind Eng Chem*, 43, 2454-63.

- Ferreira, F. F., Souza Cruz, T. G., Fantini, M. C. A., Tabacniks, M. H., de Castro, S. C., Morais, J., de Siervo, A., Landers, R., Gorenstein, A.** (2000). Lithium insertion and electrochromism in polycrystalline molybdenum oxide films. *Solid State Ionics*, 357, 136–137.
- Gasafi, E., Meyer, L., Schebek, L.** (2003). Using life-cycle assessment in process design: supercritical water gasification of organic feedstocks. *J Ind Ecol* 7:75–91.
- Gupta, R., Chaudhury, N. K.** (2007). Entrapment of biomolecules in sol-gel matrix for applications in biosensors: Problems and future prospects. *Biosensors and Bioelectronics*, 22, 2387–2399.
- Hamadani, M., Reisi-Vanani, A., Majedi A.** (2010). Sol-Gel Preparation and Characterization of Co/TiO₂ Nanoparticles: Application to the Degradation of Methyl Orange. *J. Iran. Chem. Soc.*, 7, 52-58.
- Henrikson, J.T., Chen, Z., Savage, P.E.** (2003). Inhibition and acceleration of phenol oxidation by supercritical water. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42(25), 6303–9.
- Ikushima, Y., Hatakeda, K., Sato, O., Yokoyama, T., Arai, M.** (2001). Structure and base catalysis of supercritical water in the noncatalytic benzaldehyde disproportionation using water at high temperatures and pressures. *Angewandte Chemie International Edition*, 40(1), 210–3.
- Ikushima, Y., Hatakeda, K., Sato, O., Yokoyama, T., Arai, M.** (2000). Acceleration of synthetic organic reactions using supercritical water: noncatalytic Beckmann and pinacol rearrangements. *Journal of the American Chemical Society*, 122(9), 1908–18.
- Ikushima, Y., Hatakeda, K., Sato, O., Yokoyama, T., Arai, M.** (2000). Acceleration of Synthetic Organic Reactions Using Supercritical Water: Noncatalytic Beckmann and Pinacol Rearrangements. *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 1908–1918.
- Ikushima, Y., Hatakeda, K., Sato, O., Yokoyama, T., Arai, M.** (2001). Structure and Base Catalysis of Supercritical Water in the Noncatalytic Benzaldehyde Disproportionation Using Water at High Temperatures and Pressures. *Angew Chem Int Ed Engl*. 40, 210-213.
- Inamdar, A. I., Mujawar, S. H., Patil, P. S.** (2007). The influences of complexing agents on growth of zinc oxide thin films from zinc acetate bath and associated kinetic parameters. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2, 797–808.
- Izumizaki, Y., Park, K.C., Tachibana, Y., Tomiyasu, H., Fujii, Y.** (2005). Organic decomposition in supercritical water by an aid of ruthenium (IV) oxide as a catalyst - Exploitation of biomass resources for hydrogen production. *Prog Nucl Energy*, 47, 544-52.
- Jaman, N., Sazedul, H. Md., Chakraborty S. C., Hoq Md. E., Seal H.P.** (2015). Determination of formaldehyde content by spectrophotometric method in some fresh water and marine fishes of Bangladesh. *Int. J. Fish. and Aquatic Stud.*, 2(6), 94-98.
- Khanzadeh, F.A., Vaquerano, M.U., Khanzadeh, M.A., Bisesi, M.S.** (1994). Formaldehyde exposure, acute pulmonary response and exposure control options in a gross anatomy laboratory. *Am J Indust Med*, 26, 61-8.
- Khoshhesab, Z.M., Sarfaraz, M., Houshyar, Z.** (2012). Influence of urea on precipitation of zinc oxide nanostructures through chemical precipitation in ammonium hydrogencarbonate solution. *Synth. React. Inorg. Met. Org. Nano Met. Chem.* 42, 1363–1368.
- Kritzer, P.** (2004). Corrosion in high-temperature and supercritical water and aqueous solutions: a review. *The Journal of Supercritical Fluids*, 29(1–2), 1–29.

- Kritzer, P., Dinjus, E.** (2001). An assessment of supercritical water oxidation (SCWO): existing problems, possible solutions and new reactor concepts. *Chemical Engineering Journal*, 83(3), 207–14.
- Kruse, A.** (2008). Supercritical water gasification. *Biofuels, Bioprod Bioref*, 2, 415–37.
- Kruse, A., Gawlik, A.** (2003). Biomass conversion in water at 330–410 °C and 30–50 MPa. Identification of key compounds for indicating different chemical reaction pathways. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42(2), 267–79.
- Kruse, A., Krupka, A., Schwarzkopf, V., Gamard, C., Henningsen, T.** (2005). Influence of proteins on the hydrothermal gasification and liquefaction of biomass. 1. Comparison of different feedstocks. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44(9), 3013–20.
- Kruse, A., Meier, D., Rimbrecht, P., Schacht, M.** (2000). Gasification of pyrocatechol in supercritical water in the presence of potassium hydroxide. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39(2000), 4842–8.
- Kuhlmann, B., Arnett, Edward, M., Siskin, M.** (1994). Classical organic reactions in pure superheated water. *Journal of Organic Chemistry*, 59(11), 3098–101.
- Kuld, S., Thorhauge, M., Falsig, H., Elkjær, C. F., Helveg, S., Chorkendorff, I., Sehested, J.** (2016). Quantifying the promotion of Cu catalysts by ZnO for methanol synthesis. *Science*, 352, 969–974.
- Lee In-Gu, Ihm Son-Ki.** (2009). Catalytic Gasification of Glucose over Ni/Activated Charcoal in Supercritical Water. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48, 1435–1442.
- Lee, I.G., Kim, M.S., Ihm, S.K.** (2002). Gasification of glucose in supercritical water. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41(5), 1182–8.
- Li, W., Fries, D.P., Malik, A.** (2004). Sol–gel stationary phases for capillary electro chromatography. *Journal of Chromatography A*, 1044, 23–52.
- Liao, F., Huang, Y., Ge, J., Zheng, W., Tedsree, K., Collier, P., Hong, X., Tsang, S. C.** (2011). Morphology-dependent interactions of ZnO with Cu nanoparticles at the materials' interface in selective hydrogenation of CO₂ to CH₃OH. *Angew. Chem. Int. Ed.* 50, 2162–2165.
- Livage, J., Beteille, F., Roux, C.** (1998). Sol- Gel Synthesis Of Oxide Materials. *Acta mater.*, 46, 3, 743-750.
- Loppinet-Serani, A., Aymonier, C., Cansell, F.** (2008). Current and foreseeable applications of supercritical water for energy and the environment. *CHEMSUSCHEM* 2008, 1, 486–503.
- Lu, C. H., Yeh, C. H.** (2000). Influence of hydrothermal conditions on the morphology and particle size of zinc oxide powder. *Ceram. Int.* 26, 351-357.
- Lu, Y., Li, S., Guo, L., Zhang, X.** (2010). Hydrogen production by biomass gasification in supercritical water over Ni/Al₂O₃ and Ni/ CeO₂-Al₂O₃ catalysts. *Int J Hydrogen Energy*, 35, 7161-8.
- Lu, Y.J., Guo, L.J., Ji, C.M., Zhang, X.M., Hao, X.H., Yan, Q.H.** (2006). Hydrogen production by biomass gasification in supercritical water: a parametric study. *Int J Hydrogen Energy*, 31, 822-31.
- Mackenzie, J. D., Bescher, E.P.** (2007). Chemical Routes in the Synthesis of Nanomaterials Using the Sol–Gel Process. *Acc. Chem. Res.*, 40 (9), 810–818.
- Marrone, P., A., Gschwend, P., M., Swallow, K., C., Peters, W., A., Tester, J., W.** (1998). Product distribution and reaction pathways for methylene chloride hydrolysis and oxidation under hydrothermal conditions. *J. Supercrit. Fluids* 12, 239-254
- Marsalek, R.** (2014). Particle size and Zeta Potential of ZnO. *APCBEE Procedia*. 9, 13–17.

- Maruszewski, K., Strek W., Jasiorski, M.** 2003. Technology and Applications of Sol-Gel Materials. *Radiation Effects & Defects in Solids*, 158, 439–450.
- Maruszewski, K., Strek, W., Jasiorski, M.** (2003). Technology and Applications of Sol-Gel Materials. *Radiation Effects & Defects in Solids*, 158, 439–450.
- Matsumura, Y., Minowa, T., Potic, B., Kersten, R.A., Prins, S., Swaij, W.P.Mv.W.** (2005). Biomass gasification in near- and super-critical water: status and prospects. *Biomass and Bioenergy*, 29(2005), 269–92. 24.
- Matsumura, Y., Sasaki, M., Okuda, K., Takami, S., Ohara, S., Umetsu, M.,** (2006a). Supercritical water treatment of biomass for energy and material recovery. *Combust Sci Technol*, 178, 509-36.
- Matsumura, Y., Yanachi, S., Yoshida, T.** (2006b). Glucose decomposition kinetics in water at 25 MPa in the temperature range of 448- 673 K. *Ind Eng Chem*, 45, 1875-9.
- Metroke T.L., Parkhill R.L., Knobbe E.T.,** (2001). *Progress in Organic Coatings*, 41, 233–238.
- Metroke, T.L., Parkhill, R.L., Knobbe E.T.** (2001). Passivation of metal alloys using sol-gel derived materials a review. *Progress in Organic Coatings*, 41, 233–238.
- Moghaddam, F. M., Saeidian, H., Mirjafary, Z., Sadeghib. A.** (2009). *J. Iran Chem. Soc.* 6, 317.
- Mohammadi, M. R., Fray, D. J.** (2011). Sol-gel derived nanocrystalline and mesoporous barium strontium titanate prepared at room temperature. *Particuology*, 9, 235–242.
- Niederberger, M., Pinna, N.** (2009). *Metal Oxide Nanoparticles in Organic Solvents.* Springer Dordrecht Heidelberg London, New York, 7-16.
- Nørskov, J.K., Bligaard, T., Rossmeisl, J., Christensen, C.H.** (2009). Towards the computational design of solid catalysts. *Nat Chem*, 1,37- 46.
- Ogunsola OM, Berkowitz N.** (1995). Removal of heterocyclic S and N from oil precursors by supercritical water. *Fuel*, 74(10), 1485–90.
- Omar, A., Abdullah, H.** (2014). Electron transport analysis in zinc oxide-based dye-sensitized solar cells: a review. *Renew. Sust. Energy Rev.* 31,149–157.
- Osada, M., Hiyoshi, N., Sato, O., Arai, K., Shirai, M.** (2007). Reaction pathway for catalytic gasification of lignin in presence of sulfur in supercritical water. *Energy Fuels*, 21:1854-8.
- Osada, M., Sato, T., Watanabe, M., Shirai, M., Arai, K.** (2006a). Catalytic gasification of wood biomass in subcritical and supercritical water. *Combust Sci Technol*, 178, 537-52.
- Osada, M., Sato, T., Watanabe, M., Shirai, M., Arai, K.** (2006b). Catalytic gasification of wood biomass in subcritical and supercritical water. *Combust Sci Technol*, 178, 537-52.
- Oueslati, A., Hlel, F., Guidara, K., Gargouri, M. J.** (2010). *Alloys Compd.* 492, 508–514.
- Paraguay, F., Miki-Yoshida, D. M., Morales, J., Solis, J., Estrada, W.** (2000). Influence of Al, In, Cu, Fe and Sn dopants on the response of thin film ZnO gas sensor to ethanol vapour. *Thin Solid Films.* 373, 137-140.
- Penninger J.M.L., Kersten R.J.A., Baur H.C.L.** (1999). Reactions of diphenylether in supercritical water—mechanism and kinetics. *The Journal of Supercritical Fluids*, 16(2), 119–32.
- Penninger, J.M.L., Kersten, R.J.A., Baur, H.C.L.** (2000). Hydrolysis of diphenylether in supercritical water: effects of dissolved NaCl. *The Journal of Supercritical Fluids*, 17(3), 215–26.

- Peterson, A.A., Vogel, F., Lachance, R.P., Freoling, M., Antal, Jr, M.J., Tester, J.W.** (2008). Thermochemical biofuel production in hydrothermal media: a review of sub- and supercritical water technologies. *Energy Environ Sci*, 1:32.
- Pierre, A. C.** (1998). *Introduction to Sol-Gel Processing*. Kluwer Academic Publishers, Boston, Dordrecht, London.
- Ramayya, S., Brittain, A., DeAlmeida, C., Mok, W., Antal, Jr, M.J.** (1987). Acid-catalysed dehydration of alcohols in supercritical water. *Fuel*, 66(10), 1364–71.
- Rana, M., Islam, M., N., Agarwal, A., Taki, G., Park, S, J., Dong, S., Jo, Y., T., J., Park, H.** (2018). Production of Phenol-Rich Monomers from Kraft Lignin Hydrothermolysates in Basic-Subcritical Water over MoO₃/SBA-15 Catalyst. *Energy Fuels*. 32, 11564–11575.
- Resende, F.L.P., Savage, P.E.** (2010). Effect of metals on supercritical water gasification of cellulose and lignin. *Ind Eng Chem*, 49, 2694-700.
- Ressler, T., Jentoft, R. E., Wienold, J., Neisius, T.** (2002). Bulk Structural Investigation of the Reduction of MoO₃ with Propene and the Oxidation of MoO₂ with Oxygen. *Journal of Catalysis*. 210, 67–83.
- Ressler, T., Walter, A., Huang, Z. D., Bensch, W.** (2008). Structure and properties of a supported MoO₃-SBA-15 catalyst for selective oxidation of propene. *J. Catal.* 254, 170–179.
- Ressler, T., Wienold, J., Jentoft, R. E., Girgsdies, F.** (2003). Evolution of Defects in the Bulk Structure of MoO₃ During the Catalytic Oxidation of Propene. *Eur. J. Inorg.Chem.* 2, 301-312.
- Saim, S., Subramaniam, B.** (1990). Isomerization of 1-hexene on platinum/g-alumina catalyst at subcritical and supercritical reaction conditions: pressure and temperature effects on catalyst activity. *The Journal of Supercritical Fluids*, 3, 214.
- Sarnak, M.J., Long, J., King, A.J.** (1999). Intravesicular formaldehyde instillation and renal complications, *Clin nephrol*, 51, 122- 25.
- Savage, P.E.** (2000). Heterogeneous catalysis in supercritical water. *Catalysis Today*, 62(2-3), 167–73.
- Savage, P.E.** (2009). A perspective on catalysis in sub- and supercritical water. *The Journal of Supercritical Fluids*, 47(3), 407–14.
- Savage, P.E., Yu, J., Stylski, N., Brock, E.E.** (1998). Kinetics and mechanism of methane oxidation in supercritical water. *The Journal of Supercritical Fluids*, 12 (2), 141–53.
- Schlink, K., Janßen, K., Nitzsche, S., Gebhard, S., Hengstler, J.G., Klein, S., Oesch, F.** (1999). Activity of O⁶-methylguanine DNA methyltransferase in mononuclear blood cells of formaldehyde-exposed medical students, *Arch Toxicol*, 73, 15-21.
- Shabaker, J.W., Huber, G.W., Davda, R.R., Cortright, R.D., Dumesic, J.A.** (2003). Aqueous-phase reforming of ethylene glycol over supported platinum catalysts. *Catal Lett*, 88,1-8.
- Shadpour, M. Maryam, M.** (2012). Use of silane coupling agent for surface modification of zinc oxide as inorganic filler and preparation of poly(amide-imide)/zinc oxide nanocomposite containing phenylalanine moieties. *Bulletin of Materials Science*. 35, 333–339.
- Shaham, J., Bomstein, Y., Meltzer, A., Kaufman, Z., Palma, E., Ribak, J.** (1996). DNA-protein crosslinks, a biomarker of exposure to formaldehyde in vitro and in vivo studies. *Carcinogenesis*, 17, 121- 125.
- Shimizu, K.** (1978). *Metal Oxide and its Catalytic Ability*, Kodansha, Japan.

- Sinağ, A., Kruse, A., Rathert, J.** (2004). Influence of the Heating Rate and the Type of Catalyst on the Formation of Key Intermediates and on the Generation of Gases During Hydrolysis of Glucose in Supercritical Water in a Batch Reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43, 502-508.
- Sinağ, A., Yumak, T., Balci, V., Kruse, A.** (2011). Catalytic hydrothermal conversion of cellulose over SnO₂ and ZnO nanoparticle catalysts, *J. of Supercritical Fluids*. 56, 179–185.
- Smith, A.E.** (1992). Formaldehyde. *Occup Med*, 42, 83-88.
- Stucki, S., Vogel, F., Ludwig, C., Haiduch, A.G., Brandenberger, M.** (2009). Catalytic gasification of algae in supercritical water for biofuel production and carbon capture. *Energ Environ Sci*, 2, 535-41.
- Tanaka, K., Ozaki, A.** (1967). *J. Catal.* 8, 1.
- Thirumavalavan, M., Huang, K. L., Lee, J. F.** (2013). Preparation and Morphology Studies of Nano Zinc Oxide Obtained Using Native and Modified Chitosans. *Materials*. 6, 4198-4212.
- Tomita, K., Koda, S., Oshima, Y.** (2002). Catalytic Hydration of Propylene with MoO₃/Al₂O₃ in Supercritical Water. *Ind. Eng. Chem. Res.* 41, 3341–3344.
- Tsujino, Y., Wakai, C., Matubayashi, N., Nakahara, M.** (1999). Noncatalytic Cannizzaro-type reaction of formaldehyde in hot water. *Chemistry Letters*, (4), 287–8.
- Url-1** <<https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=5818>>, alındığı tarih: 21.02.2018
- Url-2** <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/molybdenum_trioxide>, alındığı tarih: 21.02.2018
- Url-3** <<http://www.analyticalspectroscopy.net/ap3-5.htm>>, alındığı tarih: 18.05.2017
- Usanmaz, S.E., Akarsu, E.S., Vural, N.** (2002). Neurotoxic effects of acute and subacute formaldehyde exposures in mice. *Envir Toxicol Pharmacol*, 11, 93-100.
- Vanalakar, S. A., Mali, S. S., Pawar, R. C., Dalavi, D. S., Mohalkar, A. V., Deshamukh, H. P., Patil, P. S.** (2012). Farming of ZnO nanorod-arrays via aqueous chemical route for photoelectrochemical solar cell application. *Ceram. Int.* 38, 6461–6467.
- Vanalakar, S. A., Pawar, R. C., Tarwal, N. L., Mali, S. S., Moholkar, A. V., Kim, J. H., Patil, P. S.** (2012). Photoelectrochemical properties of CdS nanoparticles sensitized ZnO nanorod arrays: effect of nanorod length. *J. Appl. Phys.* 112, 044302–044305.
- Wachs, I.E.** (2005). Recent conceptual advances in the catalysis science of mixed metal oxide catalytic materials. *Catal. Today*. 100, 79-94.
- Waldner, M.H., Krumeich, F., Vogel, F.** (2007). Synthetic natural gas by hydrothermal gasification of biomass selection procedure towards a stable catalyst and its sodium sulfate tolerance. *J Supercrit Fluids*, 43:91-105.
- Walker, J., K.** (1964). Formaldehyde, Reinhold, New York.
- Watanabe M., Osada M., Inomata H., Arai K., Kruse A.**, (2003). *APPL CATAL A-GEN*, 245, 333-341.
- Watanabe, M., Hirakoso, H., Sawamoto, S., Tadafumi, A., Arai, K.** (1998). Polyethylene conversion in supercritical water. *The Journal of Supercritical Fluids*, 13(1–3), 247–52.
- Watanabe, M., Inomata, H., Smith, Jr., R., L., Arai, K.** (2001). Catalytic decarboxylation of acetic acid with zirconia catalyst in supercritical water. *Appl. Catal. A General*, 219(1-2), 149-56.

- Watanabe, M., Osada, M., Inomata, H., Arai, K., Kruse, A.** (2003). Acidity and basicity of metal oxide catalysts for formaldehyde reaction in supercritical water at 673 K. *Applied Catalysis A General*, 245(2), 333–41.
- Watanabe, M., Osada, M., Inomata, H., Arai, K., Kruse, A.** (2003). Acidity and basicity of metal oxide catalysts for formaldehyde reaction in supercritical water at 673 K. *Applied Catalysis A: General*, 245, 333–341
- Watanabe, W., Inomata, H., Arai, K.** (2002). Catalytic hydrogen generation from biomass (glucose and cellulose) with ZrO₂ in supercritical water. *Biomass Bioenergy* 22, 405-410.
- Wiśniewska M., Chibowski S., Urban T., J.** (2012). *Ind. Eng. Chem.*, 18, 263.
- Wongkrua, P., Thongtem, T., Thongtem, S.** (2013). Synthesis of h- and α-MoO₃ by Refluxing and Calcination Combination: Phase and Morphology Transformation, Photocatalysis, and Photosensitization. *Journal of Nanomaterials*. Article ID 702679, 8.
- Wright, J. D., Sommerdijk, N. A. J. M.** (2001). *Sol-gel materials: chemistry and applications*, Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam.
- Xiong, G., Pal, U., Serrano, J. G., Ucer, K. B., Williams, R. T.** (2006). Photoluminescence and FTIR study of ZnO nanoparticles: the impurity and defect perspective *phys. Stat. Sol. C*, 10, 3577–3581.
- Xu, X., Antal, Jr., M., J.** (1994). Kinetics and mechanism of izobutane formation from t-butanol in hot liquid water. *AIChE J.* 40, 1524-1534.
- Xu, X., Antal, M.J., Anderson, D.G.M.** (1997). Mechanism and temperature-dependent kinetics of the dehydration of tert-butyl alcohol in hot compressed liquid water. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36(1), 23–41.
- Yamaguchi, A., Hiyoshi, N., Sato, O., Bando, K.K., Osada, M., Shirai, M.** (2009). Hydrogen production from woody biomass over supported metal catalysts in supercritical water. *Catal Today*, 146, 192-5.
- Yamamura, T., Mori, T., Park, K.C., Fujii, Y., Tomiyasu, H.** (2009). Ruthenium(IV) dioxide-catalyzed reductive gasification of intractable biomass including cellulose, heterocyclic compounds, and sludge in supercritical water. *J Supercrit Fluids*, 51, 43-9.
- Yanagida, T., Minowa, T., Shimizu, Y., Matsumura, Y., Noda, Y.** (2009). Recovery of activated carbon catalyst, calcium, nitrogen and phosphate from effluent following supercritical water gasification of poultry manure. *Bioresour Technol*, 100, 4884-6.
- Yoshida, Y., Dowaki, K., Matsumura, Y., Matsuhashi, R., Li, D., Ishitani, H.,** (2003). Comprehensive comparison of efficiency and CO₂ emissions between energy conversion technologies-position of supercritical water gasification in biomass technologies. *Biomass Bioenerg* 25:257–272.
- Youssef, E.A., Elbeshbishy, E., Hafez, H., Nakhla, G., Charpentier, P.** (2010). Sequential supercritical water gasification and partial oxidation of hog manure. *Int J Hydrogen Energy*, 35, 11756-67.
- Youssef, E.A., Nakhla, G., Charpentier, P.A.** (2011). Oleic acid gasification over supported metal catalysts in supercritical water: hydrogen production and product distribution. *Int J Hydrogen Energy*, 36, 4830-42.
- Zararsiz, I., Sönmez, M.F., Yilmaz, H.R.** (2006). Effects of omega- 3 essential fatty acids against formaldehyde-induced nephropathy in rats. *Toxicol Ind Health*, 22, 223-229.

- Zhang, L., Champagne, P., Xu, C.** (2011). Screening of supported transition metal catalysts for hydrogen production from glucose via catalytic supercritical water gasification. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, 16, 9591-9601.
- Zhang, R., Jiang, W., Cheng, L., Sun, B., Sun, D., Bi, J.** (2010). Hydrogen production from lignite via supercritical water in flow-type reactor. *Int J Hydrogen Energy*, 35, 11810-5.
- Znaidi, L.** (2010). Sol-gel-deposited ZnO thin films: A review. *Materials Science and Engineering B*, 174, 18-30.
- Zollfrank, C., Gutbrod, K., Wechsler, P., Guggenbichler, J. P.** (2012). Antimicrobial activity of transition metal acid MoO₃ prevents microbial growth on material surfaces. *Materials Science and Engineering: C*. 47, 32.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Hakan HATİPOĞLU
Doğum Yeri ve Tarihi : 16.02.1990 - İzmir
Ev Adresi : Menderes Mh. 1149/1 Sk. No:25 Da:1
Gaziemir-İzmir
Tel : 0(507) 3095280
Mail : hakanhatipoglou@gmail.com



EĞİTİM

(2015-2019) Sivas Cumhuriyet Üniversitesi-Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı-
Yüksek Lisans

TÜBİTAK Projesi Tez Konusu: Süperkritik Su Atmosferinde Formaldehitin
Katalitik Gazlaştırılması

(2010-2014) Sivas Cumhuriyet Üniversitesi-Kimya Mühendisliği-Lisans

(2007-2010) Afyon Kocatepe Üniversitesi-Kimya Teknolojileri-Meslek Yüksek
Okulu

(2004-2007) Gaziemir Lisesi

STAJLAR

2014 Ağustos-Eylül (45 gün) Anadolu Tıp Teknolojileri

2009 Haziran-Ağustos (2 ay) İzmir Tepecik Eğitim ve Araştırma Hastanesi

YAYINLAR

- Süperkritik Suda Formaldehitin Dekompozisyonu Üzerine Katalizör Morfolojisinin Etkisi-ULUSAL KİMYA MÜHENDİSLİĞİ KONGRESİ-2016
- Biochar derived from industrial tea waste: Characterization and Ni(II) removal potential Bioresource Technology-BIORESOURCE TECHNOLOGY-2017

SERTİFİKALAR

- Kalite Yönetim Sistemi ISO 9001:2008-TSC Akademi
- Çevre Yönetim Sistemi ISO 14001:2004-TSC Akademi
- Gıda Güvenliği Yönetim Sistemi ISO 22000:2005-TSC Akademi
- İş Sağlığı ve Güvenliği Yönetim Sistemi OHSAS 18001:2007-TSC Akademi

BİLGİSAYAR BİLGİSİ

- Matlab (İyi Düzeyde)
- Polymath (İyi Düzeyde)
- MS Office (Çok İyi Düzeyde)
- MS Windows (Çok İyi Düzeyde)

YABANCI DİL BİLGİSİ

İngilizce: Okuma (İyi Düzeyde), Yazma (İyi Düzeyde), Konuşma (İyi Düzeyde)

DİĞER

- B Tipi Sürücü Ehliyeti (2011)-Aktif
- Askerlik yapıldı (2019)

İLGİ ALANLARI

Bilim ve Teknoloji, Sinema, Yürüyüş yapmak, Fotoğraf çekmek, Voleybol (Lisanslı sporcu)

REFERANSLAR

Sivas Cumhuriyet Üniversitesi	Prof. Dr. Ayten ATEŞ	(05325155224)
Sivas Cumhuriyet Üniversitesi	Prof. Dr. Sevil ÇETİNKAYA	(05055671933)
Sivas Cumhuriyet Üniversitesi	Prof. Dr. Ünsal AÇIKEL	(05323922274)