

**HİDROJEN SÜLFÜRÜN ELEMENTEL KÜKÜRDE
SEÇİCİ OKSİDASYONU İÇİN Ni, V, Ce İÇEREN KATALİZÖRLERİN
GELİŞTİRİLMESİ**

Dilşad Dolunay ESLEK KOYUNCU

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**HAZİRAN 2008
ANKARA**

Dilşad Dolunay ESLEK KOYUNCU tarafından hazırlanan HİDROJEN SÜLFÜRÜN ELEMENTEL KÜKÜRDE SEÇİCİ OKSİDASYONU İÇİN Ni, V, Ce İÇEREN KATALİZÖRLERİN GELİŞTİRİLMESİ adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Yrd. Doç. Dr. Sena YAŞYERLİ

Tez Danışmanı, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Nurdan Saraçoğlu

.....

Kimya Müh. Anabilim Dalı, Gazi Ü.

Yrd. Doç. Dr. Sena Yaşyerli

.....

Kimya Müh. Anabilim Dalı, Gazi Ü.

Prof. Dr. Gülşen Doğu

.....

Kimya Müh. Anabilim Dalı, Gazi Ü.

Yrd. Doç. Dr. Emrah Özensoy

.....

Kimya Anabilim Dalı, Bilkent Ü.

Yrd. Doç. Dr. Meltem Doğan

.....

Kimya Müh. Anabilim Dalı, Gazi Ü.

Tarih: 12/06/2008

Bu tez ile G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Nermin ERTAN

.....

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Dilşad Dolunay ESLEK KOYUNCU

**HİDROJEN SÜLFÜRÜN ELEMENTEL KÜKÜRDE
SEÇİCİ OKSİDASYONU İÇİN Ni, V, Ce İÇEREN KATALİZÖRLERİN
GELİŞTİRİLMESİ
(Yüksek Lisans Tezi)**

Dilşad Dolunay ESLEK KOYUNCU

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Haziran 2008**

ÖZET

Claus prosesi termal oksidasyon ve katalitik reaksiyon basamaklarından oluşan elementel kükürt eldesi için kullanılan eski bir yöntemdir. Katalitik basamaktaki termodinamik kısıtlamalardan dolayı yüksek kükürt verimine ulaşamamaktadır. Bununla birlikte, H_2S 'ün tek basamak seçici katalitik oksidasyon reaksiyonunda termodinamik kısıtlamalar yoktur. Bu çalışmada, H_2S gazının elementel kükürde seçici oksidasyonunda kullanılabilecek, yapısal olarak kararlı, aktif katalizör geliştirilmesi çalışmaları yürütülmüştür.

Ni, V, Ce metallerini içeren katalizörler kompleksleştirme (Ni-O, Ni-V, Ni-Ce) ve MCM-41 malzemesine emdirme (Ni@MCM-41, Ni-V@MCM-41, Ni-Ce@MCM-41, Ce-V@MCM-41) olmak üzere iki farklı yöntem ile hazırlanmıştır. Bütün katalizörlerde karışık metal oksitler için eşmolar oran kullanılmış ve MCM-41 destekli katalizörler toplam metal konsantrasyonu kütlece %15 olacak şekilde hazırlanmıştır. Ayrıca, kütlece %10 ve %20 konsantrasyona sahip Ce-V@MCM-41 katalizörler de hazırlanmıştır. Katalizörlerin yapısal ve fiziksel özelliklerinin belirlenmesi amacıyla karakterizasyon çalışmaları (XRD, BET, Hg-porozimetresi, EDS, SEM, TPR, XPS) yürütülmüştür. Ni-V katalizörünün XRD analizinde $Ni_2V_2O_7$ karışık metal oksit yapısı belirlenirken Ni-V@MCM-41 katalizöründe MCM-41

yapısına ve metallere ait pikler görülmemiştir. Kompleksleştirme yöntemiyle hazırlanan katalizörlerde yüzey alanı 7-45 m²/g arasında değişirken, MCM-41 destekli katalizörlerde yüzey alanı değeri yaklaşık 10 katı yüksek bulunmuştur. Çalışmanın son aşamasında, Ce-V@MCM-41 katalizörlerinin H₂S'ün seçici oksidasyonundaki katalitik aktiviteleri, dolgulu yatak reaktör sisteminde, 200-300 °C sıcaklık aralığında test edilmiştir. Kütlece %15 metal içeren Ce-V(15)@MCM-41 katalizörü 250 °C'de en etkin katalizör olarak belirlenmiştir. Oksidasyon reaksiyonu sonrasında, Ce-V(15)@MCM-41 katalizörünün CeVO₄ yapısında değişim olmadığı XRD analizi ile belirlenmiştir.

Bilim Kodu	: 912.1.080
Anahtar Kelimeler	: Ni esash katalizörler, Seçici H₂S oksidasyonu, MCM-41
Sayfa Adedi	: 128
Tez Yöneticisi	: Yrd.Doç.Dr. Sena YAŞYERLİ

**DEVELOPMENT OF CATALYSTS CONTAINING Ni, V, Ce FOR THE
SELECTIVE OXIDATION OF HYDROGEN SULFUR TO ELEMENTAL
SULFUR**

(M. Sc. Thesis)

Dilşad Dolunay ESLEK KOYUNCU

**GAZİ UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

June 2008

ABSTRACT

The Claus process, an old method for sulfur recovery, includes thermal oxidation and catalytic reaction steps. In this process high sulfur recovery can not be achieved because of equilibrium limitations in catalytic reaction step. However, in a single step selective catalytic oxidation of H₂S, there is no equilibrium limitation. In this study, development of active and selective catalyst for selective oxidation of H₂S to elemental sulfur was investigated.

Catalysts containing Ni, V and Ce were synthesized by the complexation method (Ni-O, Ni-V, Ni-Ce) and by impregnation of both these metals into MCM-41 material (Ni@MCM-41, Ni-V@MCM-41, Ni-Ce@MCM-41, Ce-V@MCM-41). Equimolar ratio of metals was used for all mixed metal oxides and total metal concentration was kept as 15% wt in MCM-41 supported catalysts. Ce-V@MCM-41 catalysts at different metal concentrations (10% and 20%) were also prepared. Catalysts synthesized in this work were characterized by XRD, BET, Hg-porosimeter, SEM, EDS, TPR and XPS measurements. XRD patterns of Ni-V catalyst prepared by the complexation method showed Ni₂V₂O₇ crystalline phase while there was no peak corresponding to Ni and V metals in Ni-V@MCM-41 catalyst. BET surface areas of the catalysts prepared by the

complexation method between 7-45 m²/g. In the case of MCM-41 supported catalysts, surface areas were significantly increased (ten times higher than the catalysts prepared by the complexation method). In the last step of this study, catalytic activities of Ce-V@MCM-41 catalysts in the selective oxidation of H₂S were tested in a fixed bed reactor at temperatures between 200-300 °C. Ce-V(15)@MCM-41 catalyst was found to be the most active catalyst at 250 °C. XRD patterns of Ce-V(15)@MCM-41 catalyst showed that there was no change in CeVO₄ crystal form of this catalyst after the oxidation reaction.

Science Code	: 912.1.080
Key Words	: Ni based catalysts, selective oxidation of H ₂ S, MCM-41
Page Number	: 128
Adviser	: Yrd.Doç.Dr. Sena YAŞYERLİ

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmam boyunca, eksikliğini hissettiğim her an yanımda olan, büyük sabır ve titizlikle beni eğiten tez danışmanı hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Sena YAŞYERLİ' ye ve yine değerli bilgi ve tecrübeleriyle çalışmama yön veren hocam Sayın Prof. Dr. Gülşen DOĞU' ya en içten teşekkürlerimi sunarım.

Yoğun tez çalışmalarım, önünde ÖSS gibi zorlu bir sınav olmasına rağmen sıkıntılı günlerimde yanımda olan, uzun süren deney çalışmalarım bana eşlik ederek deneyleri benim kadar öğrenen canım kardeşim Çağrı ESLEK' e, hayatımın her döneminde olduğu gibi bu zorlu dönemde de maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, beni büyük emekle bu günlere getiren biricik annem Behiye ESLEK 'e ve canım babam Selahattin ESLEK' e, akademik hayata atılmamda büyük desteği olan, bitmek bilmeyen gecelerde sabır ve özveri ile bana eşlik eden, kazandırdığı özgüven ile kendimi ifade etmemi sağlayan, her zaman yanımda olacağını bildiğim dostum, hayat arkadaşım, sevgili eşim Erdem KOYUNCU' ya ve desteklerini her zaman yanımda hissettiğim KOYUNCU ailesine sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bana her zaman destek veren ve yardımlarını esirgemeyen arkadaşlarım Zeynep ÖZAYDIN, Hüseyin ARBAĞ, Fatma DURAN ve Derya ÖNCEL ÖZGÜR' e teşekkürü borç bilirim. Ayrıca, gözeneklilik ölçümlerindeki yardımlarından dolayı arkadaşlarım Uğur HARBİLİ ve Özge AKTAŞ' a teşekkürlerimi sunarım.

Bugünlere gelmemizi sağlayan Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü öğretim üyelerine, Kimya Mühendisliği Kimya Laboratuvarı çalışanlarına, Kinetik laboratuvarı çalışma arkadaşlarıma ve tüm asistan arkadaşlarıma çok teşekkür ederim. Bu çalışmaya yaptıkları kısmi desteklerinden dolayı Gazi Üniversitesi Araştırma Fonu'na teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xi
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xiii
RESİMLERİN LİSTESİ.....	xv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xvi
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	4
2.1. Metal Oksit Katalizörler ve H ₂ S Oksidasyonu.....	4
2.2. Ni Esaslı Katalizörlerin Kullanıldığı Diğer Reaksiyonlar.....	11
2.3. M41S Ailesi ve MCM-41 Türü Mezogözenekli Malzemeler.....	14
3. DENEYSEL ÇALIŞMA.....	20
3.1. Katalizör Sentez Yöntemleri.....	20
3.1.1. Kompleksleştirme yöntemi ile metal oksit katalizör sentezi.....	20
3.1.2. Saf MCM-41 sentezi.....	24
3.1.3. Emdirme yöntemi ile Metal@MCM-41 sentezi.....	29
3.2. Karakterizasyon Çalışmaları.....	31
3.2.1. XRD (X-ışını kırınım difraktometresi).....	33
3.2.2. BET analizi.....	33
3.2.3. Gözeneklilik ölçümü (Civa porozimetresi).....	34

	Sayfa
3.2.4. EDS (Enerji Dispersif X-ışını Spektroskopisi) analizi.....	35
3.2.5. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) analizi.....	35
3.2.6. XPS (X-ışını fotoelektron spektroskopisi) analizi.....	35
3.2.7. TPR (Sıcaklık Programlı İndirgenme).....	36
3.3. Hidrojen Sülfürün Elementel Kükürde Seçici Oksidasyonu Deneyleri...	36
4. SONUÇLAR.....	40
4.1. Kompleksleştirme Yöntemi ile Hazırlanan Ni Esaslı Metal Oksit Katalizörlerin Sentez ve Karakterizasyon Sonuçları.....	40
4.2. Emdirme Yöntemiyle Hazırlanan MCM-41 Destekli Katalizörlerin Sentez ve Karakterizasyon Sonuçları.....	52
4.3. Farklı Yöntemlerle Sentezlenen Ni Esaslı Katalizörlerin Sentez ve Karakterizasyon Sonuçlarının Karşılaştırılması.....	71
4.4. H ₂ S'ün elementel kükürde seçici oksidasyonu çalışmalarının sonuçları...	81
4.4.1. Farklı metal içerikli katalizörlerle yapılan reaksiyon çalışmalarının sonuçları.....	82
4.4.2. Ce-V(15)@MCM-41 katalizörüyle farklı sıcaklıklarda yapılan reaksiyon çalışmalarının sonuçları	85
5. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ.....	88
KAYNAKLAR.....	90
EKLER.....	96
EK-1 Bragg yasası ve X-Işını difraksiyonu.....	97
EK-2 Hg-porozimetresi verileri ile gözeneklilik değerinin hesaplanması.....	99
EK-3 FT-IR cihazının çalışma prensibi.....	103
EK-4 Katalizörlerin XRD sonuçları ve d değerleri.....	106
EK-5 Katalizörlerin EDS grafikleri.....	111
EK-6 Emdirme yöntemleriyle hazırlanan katalizörlerin BET analizi verileri....	115
EK-7 Ni-O ve Ni-V katalizörlerinin Ar ⁺ iyon bombardımanı sonrasındaki XPS spektrumları.....	123
EK-8 H ₂ S oksidasyonu deneylerinde H ₂ S ve SO ₂ konsantrasyonlarının zamanla değişimi.....	125
ÖZGEÇMİŞ.....	127

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 3.1. Kompleksleştirme metodu ile sentezlenen katalizörler ve sentez şartları.....	23
Çizelge 3.2. Sentezlenen katalizörler ve yapılan karakterizasyon çalışmaları.....	32
Çizelge 3.3 H ₂ S'ün seçici oksidasyon reaksiyonu deneyleri ve reaksiyon sıcaklıkları.....	39
Çizelge 4.1. Kompleksleştirme yöntemiyle sentezlenen katalizörlerin X-ışını analiz sonuçları.....	41
Çizelge 4.2. Ni-O katalizörü için XRD ve d değerleri.....	41
Çizelge 4.3. Kompleksleştirme yöntemi ile sentezlenen katalizörlerin yüzey alanı ve gözeneklilik analizi sonuçları.....	43
Çizelge 4.4. Kompleksleştirme yöntemi ile sentezlenen Ni-V ve Ni-Ce katalizörlerinin EDS sonuçları.....	43
Çizelge 4.5. Ni-O katalizörünün XPS analizi sonuçlarının literatür Değerleriyle.....	45
Çizelge 4.6. Ni-V katalizörünün Ni bölgesi için XPS analizi sonuçlarının literatür değerleriyle karşılaştırılması.....	47
Çizelge 4.7. Ni-V katalizörünün V bölgesi için XPS analizi sonuçlarının literatür değerleriyle karşılaştırılması.....	47
Çizelge 4.8. Ni-Ce katalizöründe nikel bölgesi için XPS analizi sonuçlarının literatür değerleriyle karşılaştırılması.....	49
Çizelge 4.9. Ni-Ce katalizöründe seryum bölgesi için XPS analizi sonuçlarının literatür değerleriyle karşılaştırılması.....	49
Çizelge 4.10. Kompleksleştirme yöntemi ile sentezlenen katalizörlerin TPR analizi sonuçları.....	50
Çizelge 4.11. MCM-41 malzemesi için XRD ve d değerleri.....	52
Çizelge 4.12. Ni(15)@MCM-41 katalizörü için XRD ve d değerleri.....	55

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.13. Ce-V(10)@MCM-41 katalizörü için XRD ve d değerleri.....	60
Çizelge 4.14. MCM-41 destekli katalizörlerin XRD ve BET analizleri ile elde edilen fiziksel özellikleri.....	64
Çizelge 4.15. Emdirme yöntemi ile hazırlanan MCM-41 destekli katalizörlerin EDS sonuçları.....	65
Çizelge 4.16. Ni-Ce(15)@MCM-41 katalizörün Ar ⁺ iyon bombardımanı öncesi XPS analizi sonuçları.....	68
Çizelge 4.17. Ni-Ce(15)@MCM-41 katalizörün Ar ⁺ iyon bombardımanı sonrası XPS analizi sonuçları.....	68
Çizelge 4.18. Emdirme yöntemi ile hazırlanan katalizörlerin TPR analizi sonuçları.....	69
Çizelge 4.19. Ni-O ve Ni(15)@MCM-41 katalizörlerinin XRD ve BET analizi sonuçlarının karşılaştırılması.....	72
Çizelge 4.20. Ni-V ve Ni-V(15)@MCM-41 katalizörlerinin XRD ve BET analizi sonuçlarının karşılaştırılması.....	75
Çizelge 4.21. Ni-Ce ve Ni-Ce(15)@MCM-41 katalizörlerinin XRD ve BET analizi sonuçlarının karşılaştırılması.....	78
Çizelge 4.22. Farklı yöntemlerle hazırlanan Ni-Ce ve Ni-Ce(15)@MCM-41 katalizörlerinin XPS analizi sonuçlarının karşılaştırılması.....	79
Çizelge 4.23. Farklı metal içerikli katalizörler için yatışkın durumdaki dönüşüm ve seçicilik değerleri	83
Çizelge 4.24. Farklı metal içerikli Ce-V@MCM-41 katalizörlerinin 250 ⁰ C’de yapılan reaksiyon deneyleri sonrasındaki yüzey alanı değerleri.....	85
Çizelge 4.25. Ce-V(15)@MCM-41 katalizörünün farklı sıcaklıklarda yapılan reaksiyon deneyleri sonrasındaki yüzey alanı değerleri..	87

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. Claus Prosesi Akım Şeması.....	1
Şekil 3.1. Kompleksleştirme yöntemiyle metal oksit katalizör sentez basamakları.....	23
Şekil 3.2. Saf MCM-41 malzemesinin sentez basamakları.....	28
Şekil 3.3. Metal/MCM-41 malzemesinin sentez basamakları.....	30
Şekil 3.4. H ₂ S oksidasyonu deneylerinin yapıldığı reaksiyon sistemi.....	38
Şekil 4.1. Kompleksleştirme yöntemi ile hazırlanan Ni esaslı katalizörlerin X-ışını kırınım desenleri.....	42
Şekil 4.2. Ni-O katalizörünün Ar ⁺ iyon bombardımanı öncesindeki XPS grafiği.....	45
Şekil 4.3. Ni-V katalizörünün Ar ⁺ iyon bombardımanı öncesindeki XPS grafiği.....	46
Şekil 4.4. Ni-Ce katalizörünün XPS grafiği.....	48
Şekil 4.5. Kompleksleştirme yöntemi ile sentezlenen katalizörlerin TPR grafikleri.....	51
Şekil 4.6. MCM-41 malzemesinin X-ışını kırınım desenleri.....	52
Şekil 4.7. MCM-41 malzemesinin BET izotermi.....	53
Şekil 4.8. MCM-41 malzemesinin BJH yöntemiyle belirlenen gözenek çap dağılımı.....	53
Şekil 4.9. Emdirme yöntemi ile hazırlanan MCM-41 destekli Ni esaslı katalizörlerin X-ışını kırınım desenleri.....	56
Şekil 4.10. Emdirme yöntemiyle hazırlanan Ni esaslı katalizörlerin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.....	57
Şekil 4.11. MCM-41 destekli Ni esaslı katalizörlerin BJH yöntemiyle belirlenen gözenek çap dağılımları.....	59
Şekil 4.12. Emdirme yöntemi ile hazırlanan farklı metal içerikli Ce-V@MCM-41 katalizörlerinin X-ışını kırınım desenleri.....	61

Şekil	Sayfa
Şekil 4.13. Emdirme yöntemiyle hazırlanan Ce-V(15)@MCM-41 katalizörünün adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.....	62
Şekil 4.14. Ce-V(15)@MCM-41 katalizörünün BJH yöntemiyle belirlenen gözenek çap dağılımı.....	63
Şekil 4.15. Emdirme yöntemiyle hazırlanan Ni-Ce(15)@MCM-41 katalizörünün XPS grafiği.....	67
Şekil 4.16. Emdirme yöntemi ile hazırlanan MCM-41 destekli katalizörlerin TPR grafikleri.....	70
Şekil 4.17. Ni-O ve Ni(15)@MCM-41 katalizörlerinin X-ışını kırınım desenlerinin karşılaştırılması.....	71
Şekil 4.18. Ni-O ve Ni(15)@MCM-41 katalizörlerinin TPR grafikleri.....	74
Şekil 4.19. Ni-V ve Ni-V(15)@MCM-41 katalizörlerinin X-ışını kırınım desenlerinin karşılaştırılması.....	75
Şekil 4.20. Ni-V ve Ni-V(15)@MCM-41 katalizörlerinin TPR grafikleri.....	77
Şekil 4.21. Ni-Ce ve Ni-Ce(15)@MCM-41 katalizörlerinin X-ışını kırınım desenlerinin karşılaştırılması.....	78
Şekil 4.22. Ni-Ce ve Ni-Ce(15)@MCM-41 katalizörlerinin TPR grafikleri....	80
Şekil 4.23. Ce-V@MCM-41 katalizörlerinde H ₂ S dönüşümünün zamanla değişimi.....	82
Şekil 4.24. Farklı metal içerikli katalizörlerde H ₂ S dönüşümü ve S seçiciliğinin emdirme oranına göre değişimi.....	84
Şekil 4.25. Ce-V(15)@MCM-41 katalizöründe oksidasyon reaksiyonu öncesi ve sonrası X-ışını kırınım desenleri.....	85
Şekil 4.26. Ce-V(15)@MCM-41 katalizörü için yatışkın durumda H ₂ S dönüşümü ve S seçiciliğinin reaksiyon sıcaklığıyla değişimi.....	86
Şekil 4.27. Ce-V(15)@MCM-41 ve Ce-V katalizörlerinin farklı sıcaklıklardaki verimleri.....	87

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 3.1. Ni-Ce sentezinde metal tuzu ve sitrik asit çözeltisi karışımı.....	21
Resim 3.2. Ni-Ce metal oksit katalizör sentezinde katı köpük oluşumu.....	22
Resim 3.3. Ni-Ce metal oksit katalizör sentezinde kalsinasyon sonrası numune.....	22
Resim 3.4. Saf MCM-41 sentezinde berraklaşan CTMABr çözeltisi.....	24
Resim 3.5. Saf MCM-41 sentezinde CTMABr çözeltisine sodyum silikat ilavesi ile elde edilen karışım.....	25
Resim 3.6. Saf MCM-41 sentezinde malzemenin otoklava konması.....	25
Resim 3.7. Saf MCM-41 sentezinde yıkama işleminde kullanılan filtrasyon sistemi.....	26
Resim 3.8. Kalsine edilmemiş saf MCM-41 malzemesi.....	26
Resim 3.9. Saf MCM-41 sentezinde kullanılan kalsinasyon sistemi.....	27
Resim 3.10. Quantachrome monosorb sorptometre cihazı.....	34
Resim 3.11. QuantoChrome TPR cihazı.....	36
Resim 4.1. Kompleksleştirme yöntemi ile sentezlenen katalizörlerin SEM fotoğrafları.....	44
Resim 4.2. MCM-41 malzemesinin SEM fotoğrafı.....	54
Resim 4.3. Emdirme yöntemiyle sentezlenen MCM-41 destekli katalizörlerin SEM fotoğrafları.....	66
Resim 4.4. Ni-O ve Ni(15)@MCM-41 katalizörlerinin SEM fotoğrafları.....	73
Resim 4.5. Ni-V ve Ni-V(15)@MCM-41 katalizörlerinin SEM fotoğrafları.....	76
Resim 4.6. Ni-Ce ve Ni-Ce(15)@MCM-41 katalizörlerinin SEM fotoğrafları.....	79

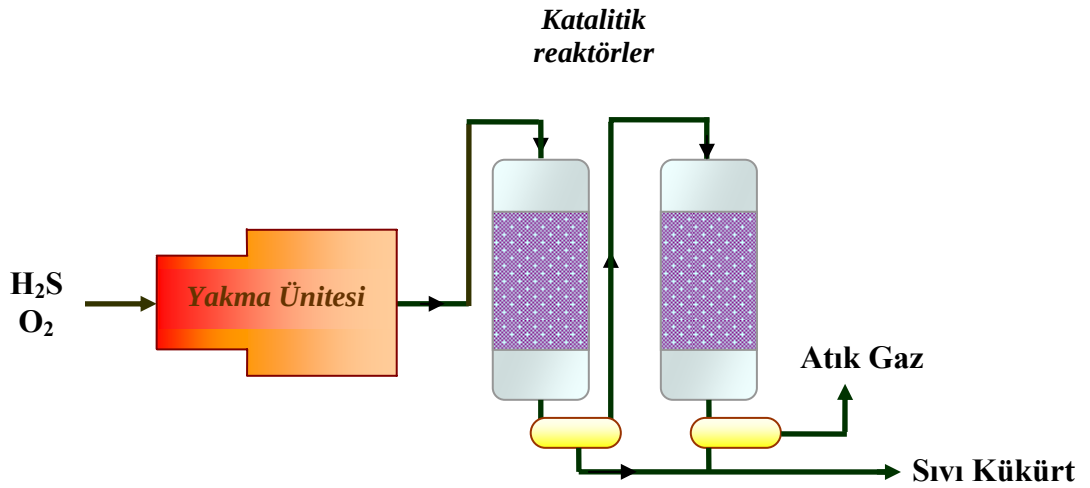
SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
B	FWHM (Full width at half maximum), radyan
t	Kristalin partikül boyutu, nm
ΔH	Reaksiyon entalpisi, kJ/mol
λ	X-ışını dalgaboyu, Å ⁰
θ	Işıma açısı, derece
Kısaltmalar	Açıklama
XRD	X-ışını kırınım difraktometresi
BET	Brunauer-Emmett-Teller
EDS	Enerji Dispersif X-ışını Spektroskopisi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
XPS	X-ışını fotoelektron spektroskopisi
TPR	Sıcaklık Programlı İndirgenme
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spektrometresi
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
TEOS	Tetraetil ortosilikat
CTMABr	Setiltrimetilamonyum bromid
BJH	Barret-Joiner-Halenda

1. GİRİŞ

Petrol rafinerilerinde, doğalgaz ve kömür gazlaştırma prosesi gibi birçok proseste açığa çıkan hidrojen sülfür gazının uzaklaştırılması endüstriyel bir problemdir. Asit yağmurlarına neden olan, insan sağlığını ve çevreyi tehdit eden H_2S gazı, korozif özelliğinden dolayı proses ekipmanlarına da zarar verebilmektedir. Bu nedenle, H_2S gazının uygun yöntemler kullanılarak olduğu prosesten güvenli bir şekilde uzaklaştırılması gerekmektedir. Bütün bu olumsuz etkilerinin yanı sıra H_2S gazı elementel kükürt eldesi açısından ekonomik bir öneme sahiptir. Doğada elementel ve bileşikleri halinde bulunabilen kükürt; başta gübre sanayi için gerekli sülfürik asit üretimi olmak üzere, karbon sülfür üretimi, tiyosülfat üretimi, lastik üretimi, boya teknolojisi, kağıt üretimi, demir-çelik, tarım ilaçları, barut ve kibrit yapımı gibi birçok proseste kullanılan, çevre için zararsız, kolay depolanabilen bir hammaddedir. H_2S gazından katalitik prosesler yardımı ile elementel formdaki kükürt elde edilmektedir. H_2S gazından elementel kükürt eldesi için uygulanan eski yöntemlerden biri “*Claus Prosesi*” dir (Şekil 1.1). 19. yüzyıldan beri kullanılan bu yöntem zamanla değişikliklere uğramıştır.

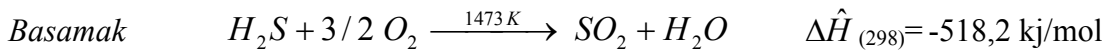


Şekil 1.1. Claus Prosesi Akım Şeması

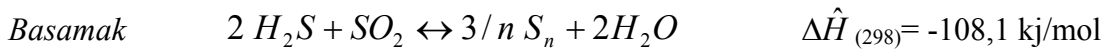
“Claus” Prosesi’nde ilk olarak, hidrojen sülfür gazı potasyum karbonat çözeltisi veya etanolamin kullanılarak proses gazından alınır. Prosesin bundan sonraki aşamaları termal ve katalitik basamak olmak üzere iki bölümden oluşmaktadır. Termal

basamakta, proses gazından ayrılan hidrojen sülfür gazı, bir yakma ünitesinde O_2 ile yakılır. Bu basamakta giren hidrojen sülfürün üçte biri yanmaktadır. Oluşan yanma ürünleri soğutulularak katalitik reaktörden geçirilir. Bu basamakta, SO_2 gazının hidrojen sülfür ile reaksiyona girerek elementel kükürt ve su buharı oluşturması beklenmektedir. Reaksiyona girmeyen SO_2 ve H_2S gazları atmosfere verilmektedir [1].

Termal

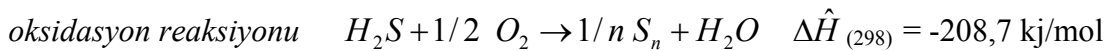


Katalitik

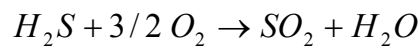


Katalitik basamaktaki termodinamik sınırlamalardan dolayı yüksek dönüşümlere ulaşılamamaktadır. Çalışmalar bu iki reaksiyonun toplamı şeklinde tek basamakta gerçekleşen H_2S 'ün elementel kükürde seçici oksidasyon reaksiyonunda yoğunlaşmaktadır. Seçici oksidasyon reaksiyonunda, H_2S ve O_2 'in reaksiyona girerek su buharı ve elementel kükürt oluşturması beklenmektedir.

Tek basamak



Bu reaksiyonun yanı sıra oluşan kükürdün oksitlenerek SO_2 oluşturması ve/veya H_2S gazının oksitlenerek SO_2 oluşturması gibi yan reaksiyonlar da oluşmaktadır. H_2S 'ün seçici oksidasyonu ile elementel kükürt eldesi reaksiyonunun başarısı katalizör özelliğine bağlıdır.



Yapılan çalışmalar, H_2S 'ün elementel kükürde seçici oksidasyon reaksiyonunda metal oksit katalizörlerin kullanımının araştırılması yönünde yoğunlaşmıştır. Bu çalışmada, H_2S 'ün elementel kükürde seçici oksidasyonunda kullanılabilecek, yapısal kararlılığa sahip, H_2S dönüşümü ve kükürt seçiciliği yüksek katalizör geliştirilmesi çalışmaları yürütülmüştür. Yapılan literatür araştırmasında, nikelin, merkaptan oksidasyonu, metanın kısmi oksidasyonu, sikloheksan oksidasyonu, propan oksidasyonu gibi oksidasyon reaksiyonlarında yüksek aktivite gösterdiği belirlenerek bu çalışmada Ni esaslı metal oksit katalizörler hazırlanmıştır. Redoks özelliği ve yüksek oksijen tutma kapasitesinden dolayı Ce ve H_2S gazı oksidasyonunda aktifliği bilinen V metalleri Ni esaslı katalizörlerde ilave diğer metal olarak kullanılmıştır. Ni esaslı metal oksit katalizörler (Ni-O, Ni-V, Ni-Ce) kompleksleştirme yöntemi ile yapısında eşmolar oranında Ni/V ve Ni/Ce ile sentezlenmiştir. Çalışmanın devamında, katalizör aktivitesinin artırılması amacıyla Ni esaslı katalizörler MCM-41 malzemesinin destek olarak kullanılmasıyla emdirme yöntemiyle hazırlanmıştır. MCM-41 malzemesi, yüksek yüzey alanı, düzgün gözenek boyutu ve yapısal kararlılığı ile son zamanlarda araştırmacıların ilgisini çeken mezogözenekli yapılardandır. Çalışma kapsamında, Ni@MCM-41, Ni-V@MCM-41, Ni-Ce@MCM-41, Ce-V@MCM-41 katalizörleri eşmolar oranında iki metali içerecek şekilde ve yapısında toplam metal miktarı kütlece %15 olarak hazırlanmıştır. Ce-V@MCM-41 katalizörleri ise yapısında toplam metal miktarı kütlece %10, %15 ve %20 olacak şekilde hazırlanmıştır. Sentezlenen katalizörlerin yapısal ve fiziksel özelliklerinin belirlenmesi amacıyla karakterizasyon çalışmaları (XRD, BET, civa porozimetresi, SEM, EDS, XPS, TPR) yapılmıştır. Farklı metal içerikli Ce-V@MCM-41 katalizörleri, H_2S 'ün elementel kükürde seçici oksidasyon reaksiyonunda test edilmiştir. Reaksiyon testleri dolgulu kolon reaktör sisteminde yürütülmüş ve gaz analizleri sisteme direk olarak bağlı olan FT-IR cihazı ile yapılmıştır. Reaksiyon testi sonrasında yapısal özelliklerin belirlenmesi amacıyla Ce-V@MCM-41 katalizörünün karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Sentez, karakterizasyon ve katalitik test çalışmaları “SONUÇLAR” bölümünde ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Çalışma kapsamında yapılan kaynak araştırması üç bölümde özetlenmiştir. İlk bölümde, metal oksit katalizörler ve H₂S oksidasyonu, ikinci bölümde Ni esaslı katalizörlerin kullanıldığı diğer reaksiyonlar, son bölümde ise M41S ailesi ve MCM-41 türü mezogözenekli malzemelerle ilgili yapılan çalışmalar sunulmuştur.

2.1. Metal Oksit Katalizörler ve H₂S Oksidasyonu

Seramik ve monokristal malzemelerin üretiminde ve katalizör olarak kullanımı yaygın olan karışık metal oksitler bazı yöntemlerle üretilmektedir. Marcilly ve ark. (1970), karışık oksitlerin bazı hidroliz-piroliz teknikleriyle elde edildiklerini belirtmişlerdir. Kompleksleştirme yöntemi olarak bilinen bu sentez yönteminde, karışık oksit eldesi için hazırlanan karışımın gerekli metalleri ve bir hidroksi ve/veya bir karboksilik fonksiyona sahip polifonksiyonel bir organik asidi (sitrik, malik, tartarik, glikolik, laktik vb) içerdiği belirtilmiştir. Metal çözeltisinin; nitratlar, asetatlar, okzalatlara, amonyum tuzları gibi birçok metalik tuzdan hazırlanabildiği ve en önemli basamağın düşük sıcaklıkta çözeltinin hızlı dehidrasyonu olduğu belirtilmiştir. Dehidrasyonun birkaç mmHg basıncında, 70 °C’ de başladığı ve yeterli viskoziteye ulaştıktan sonra, 100 °C’ de vakum fırınında 3-24 saat kurutmayla tamamlandığı belirlenmiştir. Dehidrasyon sonrasında, katı köpük veya camsı malzeme oluşumunun gerçekleştiği görülmüştür. Elde edilen saydam, amorf ve yüksek homojenliğe sahip malzemenin farklı kısımlarından alınan örnekler mikroskopik ölçüde incelendiğinde renk değişimi gibi yapısal farklılıklar gözlenmemiştir. Dehidrasyondan sonra, istenen yapının oluşumu için yaklaşık 600 °C’de piroliz işlemi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen karışık oksit yapının partikül boyutu kullanılan maddeye ve piroliz şartlarına bağlı olarak 30-5000 Å arasında değişmektedir [2].

Shin ve ark. (2001), Ti, Zn, Ce, Fe, Bi, Cr, Mn, W, Mo, Zr metallerinin V ile ikili ve çoklu metal oksitlerini hazırlamış ve H₂S’ ün elementel kükürde seçici oksidasyon reaksiyonundaki katalitik aktivitelerini test etmişlerdir. Vanadyum içerikli ikili

oksitler metal tuzlarının %5' lik nitrik asit çözeltisinde çözülmesi ve evaporasyon işleminin ardından sulu amonyakla çöktürülmesiyle elde edilmiştir. Karakterizasyon çalışmasında XRD, XPS, TPR ve TPO analizleri yapılmıştır. Reaksiyon testleri atmosferik basınçta, pyrex tüpten yapılan dikey dolgu yatak reaktör kullanılarak yürütülmüştür. 250 °C' den düşük sıcaklıklarda, BiVO_x, MnVO_x, TiVO_x ve ZrV₂O₇ katalizörlerinde kararlı ve gelişen bir aktivite olduğu gözlenmiştir [3].

Yaşyerli ve ark. (2006), Ce-V ve CeO₂ metal oksit katalizörlerini kullanarak sabit yatak reaktörde H₂S'ün elementel kükürde seçici oksidasyonunu çalışmışlardır. Katalizörler kompleksleştirme yöntemiyle hazırlanmıştır. Karakterizasyon çalışmasında civa porozimetresi, BET, XRD, SEM, TPR ve XPS analizleri yapılmıştır. Mol oranının Ce/V:1 olduğu durumda, Ce-V katalizöründe CeVO₄ kristal yapısının oluştuğu gözlenmiştir. Reaksiyon testleri, O₂/H₂S: 0-2,7 arasında değişen farklı besleme akımlarında ve 200-300 °C sıcaklık aralığında yürütülmüştür. Toplam gaz akış hızı 100 cm³/dk (25 °C'de ölçülen) değerinde sabit tutulmuştur. Ce-V katalizöründe Ce/V:1 için besleme akımının stokiometrik oranda O₂ ve H₂S içerdiği durumda yüksek sülfür seçiciliği (%96) ve %100 dönüşüm elde edildiği belirtilmiştir. Bu katalizör için en uygun reaksiyon sıcaklığının 250 °C olduğu belirlenmiştir. CeO₂ katalizörü ise daha düşük seçicilik ve hızlı bir deaktivasyon göstermiştir [4].

Davydov ve ark. (2003), Claus reaksiyonu ve H₂S'ün oksijen ile oksidasyonu için 21 metal oksitin katalitik aktivitelerini çalışmışlardır. 250 °C sıcaklık ve atmosferik basınçta gerçekleştirilen oksidasyon deneyleri sonrasında, bunlardan CaO, MgO, La₂O₃, TiO₂, ZrO₂, V₂O₅, Cr₂O₃, Mn₂O₃ ve Al₂O₃'ün kararlı yapıda olduğunu bulmuşlardır. H₂S oksidasyonunda en aktif katalizörün V₂O₅ olduğu sonucuna ulaşmışlardır [5].

Laperdrix ve ark. (2000), geçiş elementlerinin fosfatları, A₃M₄(PO₄)₆, (A = Fe, Ni, Zn, Mg, Cu, Cr ve M = Fe, V, Cr) ile çalışmışlardır. Bu katalizörlerin seçici hidrojen sülfür oksidasyonundaki aktivitelerini aynı şartlarda test edilen Fe₂O₃ katalizörü ile karşılaştırmışlardır. Hazırlanan katalizörlerde seçicilik değeri %97'nin altına

düşmezken, dönüşüm değeri %2 ile %26 arasında değişmektedir. En yüksek dönüşüm $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ katalizörü ile %26 olarak bulunmuştur. $\text{Cr}_7(\text{PO}_4)_6$ katalizörü dışında, Fe içermeyen katalizörlerde aktivitenin düştüğü gözlenmiştir [6].

Park ve ark. (2002), su ve amonyak varlığında V-Sb-O/ TiO_2 katalizör üzerinde hidrojen sülfürün seçici oksidasyonunu çalışmışlar ve herhangi bir SO_2 emisyonu olmadan yüksek H_2S dönüşümü olduğunu göstermişlerdir. Reaksiyon testleri sürekli akış sabit yatak reaktörde yürütülmüştür. Katalizör karakterizasyonunda BET, XRD, XPS, TPR ve TPO kullanılmıştır. TiO_2 desteğinin, V_2O_5 katalizör aktivitesini artırdığı sonucuna ulaşmışlardır [7].

Yaşyerli ve ark. (2004), tarafından Cu-V ve Cu-V-Mo katalizörlerinin H_2S oksidasyonundaki katalitik özelliği araştırılmıştır. Farklı oksidasyon sıcaklıklarında ve besleme bileşimleri ($\text{O}_2/\text{H}_2\text{S}$: 0-3) ile gerçekleştirilen oksidasyon deneylerinde katalizörlerin yapısal değişimleri XRD ile belirlenmiştir. Yüksek aktivite ve %98'e varan yüksek kükürt seçiciliği Cu-V katalizörü ile elde edilmiştir. Cu-V-Mo katalizörünün aktivitesinin Cu-V katalizöründen yüksek fakat seçiciliğinin düşük olduğu belirtilmiştir [8].

Li ve Chi (2001), hidrojen sülfürün elementel kükürde oksidasyonu dört toprak ortovanadatı $\text{R}_\text{E}\text{VO}_4$ (R_E : Ce, Y, La, Sm) ve üç magnezyum vanadatla (MgV_2O_6 , $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$, $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$) çalışmışlardır. Katalizörler sitrat yöntemiyle hazırlanmıştır. Katalitik testler, 180-260 $^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında, 200 ml/dk toplam akış hızında ve $\text{H}_2\text{S}/\text{O}_2/\text{N}_2$: 1/5/94 (hacimce) besleme oranında yürütülmüştür. $\text{R}_\text{E}\text{VO}_4$ katalizörlerinin katalitik aktivitesi magnezyum vanadatlardan çok daha yüksek bulunmuştur. Toprak ortovanadatlarda içinde sülfür eldesi sırayla $\text{CeVO}_4 > \text{YVO}_4 > \text{SmVO}_4 > \text{LaVO}_4$ şeklinde değişmektedir. Sülfür eldesi $\text{R}_\text{E}\text{VO}_4$ ve MgV_2O_6 ' da diğer tek oksit katalizörlerden daha fazladır. TPR sonuçları vanadyum katyonlarının $\text{R}_\text{E}\text{VO}_4$ ' te indirgenmesinin tek vanadyum oksitten çok daha zor olduğunu göstermektedir. XRD ölçümleri toprak ortovanadatlarda ve magnezyum vanadatların yapısının, vanadyum oksitten daha kararlı olduğunu göstermiştir. Bu sonuçlar ikili oksitlerin sülfidasyona daha iyi direnç gösterdiğini açıklamaktadır [9].

Shin ve ark. (2001), VO_x/SiO_2 katalizörleri (%1-100 V içeren) üzerinde, dolgulu kolon reaktör kullanarak, 200-350 $^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında H_2S 'ün seçici oksidasyonunu çalışmışlardır. Katalizörler evaporasyon yöntemiyle hazırlanmıştır. Karakterizasyon çalışmasında XRD, XPS ve XANES analizleri yapılmıştır. Farklı miktarlarda V içeren katalizörlerle yapılan çalışmada en yüksek dönüşüm ve seçicilik kütlege %30 V içeren katalizörle elde edilmiştir. Kütlege %10'dan yüksek V içeren katalizörlerde 20 saatlik deney süresince herhangi bir deaktivasyon gözlenmemiştir [10].

Kim ve ark. (2004), su ve amonyak varlığında H_2S 'ün seçici oksidasyonunu $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ ve Mo-V-O/ TiO_2 katalizörleri üzerinde çalışmışlardır. Reaksiyon testleri sürekli akış sabit yatak reaktörde yürütülmüş ve çıkış akımı gaz kromatografla analiz edilmiştir. Amonyak, H_2S ile veya H_2S oksidasyonundan oluşan SO_2 ile reaksiyona girdiği için Mo-V-O/ TiO_2 katalizöründe herhangi bir SO_2 emisyonu olmadan çok yüksek H_2S dönüşümü elde edilmiştir. Vanadyum molibdatın yüksek redoks kapasitesinden dolayı, Mo-V-O/ TiO_2 katalizöründe yüksek katalitik performans gözlemlendiği, TPR, TPO, XRD ve XPS analizleriyle açıklanmıştır. Mo-V-O/ TiO_2 katalizörünün $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ ' den daha yüksek H_2S dönüşümü sağladığı çalışmada belirtilmiştir [11].

Li ve Chi (2000), H_2S 'ün elementel kükürde seçici oksidasyonunda MgV_2O_6 ve $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_5$ 'e antimon oksit ilavesinin etkilerini çalışmışlardır. MgV_2O_6 ve $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_5$ katalizörleri sitrat metotla hazırlanmıştır. Karakterizasyon çalışmasında, XRD, TPR ve XPS analizleri yapılmıştır. Reaksiyon testleri 180- 360 $^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında, 100 ml/dk toplam akış hızında ve $\text{H}_2\text{S}/\text{O}_2/\text{N}_2 = 1/5/94$ besleme ile yürütülmüştür. Magnezyum vanadat ve $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$ 'in kalsinasyon işlemi yapılmamış mekanik karışımını içeren malzeme kullanıldığında kükürt seçiciliğinde önemli miktarda artış gözlenmiştir [12].

Shin ve ark. (2000), su varlığında, 250 $^{\circ}\text{C}$ ' den düşük sıcaklıklarda H_2S 'ün elementel kükürde seçici oksidasyonunu, vanadyum içerikli katalizörlerle çalışmışlardır. Reaksiyon testleri hacimce %5 H_2 , %2.5 O_2 , %30 su ve He içeren besleme ile pyrex

tüpten yapılan dikey dolgulu yatak reaktörde yürütülmüştür. TiVO_x katalizörü, 230 $^{\circ}\text{C}$ ' de deaktivasyon göstermeden aktivitesini sürdüren tek katalizör olarak belirlenmiştir [13].

Chen ve ark. (2004), SO_2 ' in H_2 ile katalitik olarak indirgenmesi ile elementel kükürt eldesi reaksiyonunu çalışmışlardır. Çalışmada ilk olarak $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ destekli Fe, Ni, Mn, Mo, Cr, Cu, Co katalizörleri hazırlanarak katalitik aktiviteleri test edilmiştir. $\text{NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ katalizör test edilen yedi $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ destekli metal oksit katalizör içinde en aktif katalizör olarak bulunmuştur. Destek etkisinin incelenmesi amacıyla, NiO katalizör farklı destekler üzerine emdirilerek (SiO_2 , TiO_2 , CeO_2 , V_2O_5) deneyler tekrarlanmıştır. Farklı desteklerin kullanıldığı deneylerde, en iyi katalizörün $\text{NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ olduğu görülmüştür. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ desteği üzerine farklı miktarlarda Ni emdirilmiş ve en aktif katalizörün kütlece %16 Ni içeren $\text{NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Çalışmanın son kısmında ise en aktif katalizör olan $\text{NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (kütlece %16 Ni) kullanılarak beslemedeki H_2/SO_2 oranının etkisi incelenmiştir. En uygun besleme oranının H_2/SO_2 : 2:1 olduğu ve $\text{H}_2+\text{H}_2\text{S}$ ile ön sülfidasyon yapıldığında yüksek performans elde edildiği belirlenmiştir [14].

Yang ve ark. (2005), propanın seçici katalitik oksidasyonu için farklı kompozisyonlardaki BiCeVMoO katalizörlerinin sentezini, karakterizasyonunu ve katalitik aktivite testlerini gerçekleştirmişlerdir. Farklı $\text{Ce}/(\text{Ce}+\text{Bi})$ oranlarında hazırlanan katalizörler, BiCeVMoO için istenen metal iyonlarının sitrik ve okzalik asitteki kompleks çözeltilerinin 60 $^{\circ}\text{C}$ 'de buharlaştırılması, 110 $^{\circ}\text{C}$ 'de kurutulması ve 600 $^{\circ}\text{C}$ 'de kalsine edilmesiyle sentezlenmiştir. Karakterizasyon çalışmasında, XRD, FT-IR, TPR analizleri yapılmış ve katalitik aktivite testleri sabit yatak sürekli akış paslanmaz çelik tüp reaktörde yürütülmüştür. Ce ilavesiyle katalizörün propanın seçici oksidasyon reaksiyonundaki katalitik aktivitesinin arttığı belirlenmiştir [15].

Li ve ark. (1996), hidrojen sülfürün seçici katalitik oksidasyon reaksiyonunu farklı bileşimlerdeki V-Mo, V-Bi ve V-Mg katalizörleri üzerinde çalışmışlardır. Katalitik reaksiyon testleri sabit yatak reaktörde, 200-300 $^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında

gerçekleştirilmiştir. İkili metal oksitlerin tek metal oksitlerden daha yüksek aktivite gösterdiği belirlenmiştir [16].

Lee ve ark. (2005), H_2S 'ün ıslak oksidasyonunda kullanmak üzere MgO , Al_2O_3 , SiO_2 ve ZrO_2 destekli Fe katalizörlerini emdirme yöntemi ile hazırlamışlardır. Karakterizasyon çalışmasında BET, XRD, TPR ve Mössbauer spektroskopisi analizleri yapılmıştır. Katalitik aktivite testleri kesikli reaktör sisteminde yapılmıştır. Fe/MgO katalizörü en yüksek H_2S uzaklaştırma kapasitesine sahip katalizör olarak bulunmuştur. XRD ve TPR analizleri ile H_2S uzaklaştırma kapasitesinin demir oksitin destek üzerinde dağılımı ile doğrudan ilişkili olduğu gösterilmiştir [17].

Li ve Cheng (1996), farklı oranlarda Bi ve Mo içeren $Bi-Mo$ ikili metal oksit katalizörlerinin H_2S oksidasyonundaki katalitik aktivitesini çalışmışlardır. Katalitik aktivite testleri sabit yatak cam reaktörde $200-280\ ^\circ C$ 'de yapılmıştır. İkili metal oksitlerin katalitik aktivitesinin tek metal oksitlerden daha yüksek olduğu belirlenmiştir. En yüksek katalitik aktivite Bi/Mo : 2:3 olduğu durumda gözlenmiştir [18].

Huerta ve ark. (2004), C_2H_8 'ın oksidasyon reaksiyonunda kullanılmak üzere CeO_2 destekli vanadyum katalizörlerinin sentezini, karakterizasyonunu ve aktivite testlerini gerçekleştirmişlerdir. Katalizörler CeO_2 destek üzerine V -izopropanolün emdirilmesi şeklinde hazırlanmıştır. Karakterizasyon çalışmasında Raman, XANES ve EPR analizleri yapılmıştır. Katalitik aktivite testleri atmosferik basınçta, $450-610\ ^\circ C$ sıcaklık aralığında sabit yatak reaktörde yürütülmüştür [19].

Yaşyerli ve ark. (2001), $Cu-V$ ve $Cu-Mo$ karışık oksit sorbentlerle hidrojen varlığında ve yokluğunda H_2S 'ün yüksek sıcaklık desülfürizasyonunu sabit yatak reaktörde çalışmışlardır. Kompleksleştirme yöntemi ile hazırlanan sorbentlerin yapısal özelliklerini belirleyebilmek için yapılan karakterizasyon çalışmasında, XRD, SEM, BET ve civa porozimetresi ölçümleri yapılmıştır. Deneyler $300-700\ ^\circ C$ aralığında yürütülmüştür. Deaktivasyon modeli uygulamalarıyla tutarlı sonuçlar elde edilmiştir [20].

Lee ve ark. (2004), H_2S 'ün ıslak oksidasyonunda kullanılacak farklı MoO_3 yüklemeli Mo/MgO katalizörler sulu amonyum heptamolibdat çözeltisinin MgO desteğine emdirilmesiyle elde edilmiştir. Karakterizasyon çalışmasında, BET yüzey analizi, XRD, TPR, Raman Spektroskopisi ve XPS analizleri yapılmıştır. Katalitik aktivite testleri kesikli reaktörde yürütülmüştür. %6 Mo içeriğine kadar H_2S uzaklaştırma veriminin %99 değerinde kalırken daha yüksek yüklemelerde, Mo yüklemesiyle verimin düştüğü belirlenmiştir [21].

Yaşyerli ve ark. (2002), $Cu-V-Mo$, $Cu-V$ ve $Cu-Mo$ karışık oksit sorbentler üzerinde H_2 varlığında ve yokluğunda H_2S sorpsiyonunun kinetik çalışmaları yapılmıştır. H_2S sorpsiyonu deneyleri $300-700\text{ }^{\circ}C$ aralığında dolgu yatak reaktörle, %1 H_2S içeren gaz karışımı ile ve $100\text{ cm}^3/dk$ toplam akış hızında yürütülmüştür. H_2S gazının uzaklaştırılmasında $Cu-V$ sorbentinin $Cu-Mo$ sorbentinden daha iyi olduğu sonucuna varılmıştır [22].

Keller ve ark. (2001), SiC destekli Fe katalizörüyle, yüksek miktarda oksijen ve buhar varlığında, sülfürün çığ noktasının üstünde bir sıcaklıkta ($>180\text{ }^{\circ}C$) hidrojen sülfürün elementel kükürde dönüşümünü çalışmışlardır. Katalizörler emdirme yöntemiyle hazırlanmıştır. Katalitik aktivite testleri atmosferik basınçta, dikey sabit yatak reaktörle, $210-240^{\circ}C$ 'de yürütülmüştür. SiC destekli Fe katalizöründe seçiciliğin yüksek olduğu bulunmuştur [23].

Kustov ve ark. (2007), $MgAl_2O_4$ ve Al_2O_3 destekli $Ni-Fe$ katalizörleri üzerinde CO hidrojenasyonunu çalışmışlardır. Katalizörler emdirme yöntemiyle hazırlanmış, karakterizasyon çalışmasında AAS, N_2 adsorpsiyon, XRD ve TEM analizleri yapılmıştır. $Ni/Fe:3$ ve $Ni/Fe:1$ olduğu durumlarda yüksek kükürt seçiciliği ve yüksek dönüşüm elde edilmiştir. Düşük metal yüklemelerinde $MgAl_2O_4$ destekli $Ni-Fe$ ($Ni/Fe:3$) en aktif katalizör olarak bulunmuştur [24].

2.2. Ni Esaslı Katalizörlerin Kullanıldığı Diğer Reaksiyonlar

Mei ve ark. (2007), NiO/MgO/Al₂O₃ ve MgO/Al₂O₃ destekli CoPcS (kobalt fitalosiyenin) katalizörleri ile merkaptan oksidasyonunu çalışmışlardır. Katalizörler için XRD, CO₂-TPD analizleri ve yüzey alanı ölçümü yapılmıştır. MgO/Al₂O₃ desteğine NiO ilavesinin kristal yapı oluşumunu artırdığı sonucuna ulaşmışlardır. NiO/MgO/Al₂O₃-CoPcS katalizörü ile sürekli ve yüksek aktivite sağlanmıştır [25].

Heracleous ve ark. (2006), etandan oksidatif dehidrojenasyon reaksiyonuyla eten eldesini Ni-Nb-O karışık oksitlerle çalışmışlardır. Ni-Nb-O katalizörü düşük sıcaklıkta yüksek aktivite ve çok yüksek (~ %90) eten seçiciliği göstermiştir. Optimum Nb/Ni oranı 0,11-0,18 olarak belirlenmiştir. Ni metalinin alkan aktivasyonu için aktif merkezleri oluşturduğu, Nb metalinin ise seçiciliği etkilediği sonucuna varılmıştır [26].

Zhang ve ark. (2006), Ni/Ce-Ti-O katalizörü üzerinde metanın kısmi oksidasyonunu çalışmışlardır. Katalizör birlikte çöktürme/emdirme yöntemiyle hazırlanmıştır. Ce/Ti molar oranı, kalsinasyon sıcaklığı ve aktif metal içeriğinin etkisi incelenmiştir. Ni/Ce-Ti-O katalizörü yüksek aktivite ve kararlılık göstermiştir. En yüksek katalitik aktiviteyi 700 °C'de 100 saat kararlı kalan kütlece %10 NiO içeren NiO/Ce_{0.5}Ti_{0.5}O₂ katalizörü göstermiştir. NiO/Ce-Ti-O katalizörlerinde NiO partiküllerinin iyi dağıldığı XRD ve TPR sonuçlarıyla belirlenmiştir. TiO₂ içeren tüm katalizörlerde NiTiO₃ oluşumu gerçekleşmiştir. NiTiO₃ oluşumunun reaksiyon aktivitesini artırdığı sonucuna varılmıştır [27].

Chary ve ark. (2006), HDC (hidrodechlorination) reaksiyonunda kullanmak üzere kütlece %10 Ni içeren Ni/CeO₂ katalizörünü iki farklı yöntemle hazırlamışlardır. Bu yöntemlerin; nikel nitrat tuzu kullanılarak yapılan birlikte çöktürme yöntemi ve iki ayrı metal tuzu olan nikel nitrat ve nikel asetil asetonatın kullanıldığı emdirme yöntemi olduğu belirtilmiştir. Katalizörler için H₂-kemisorpsiyon, XRD ve TPR analizleri yapılmıştır. Klorobenzeninden benzen eldesi sağlayan HDC reaksiyonu dikey akış dolgulu yatak reaktörde 573K'de atmosferik basınçta çalışılmıştır. Birlikte

çöktürme yöntemiyle hazırlanan katalizör emdirme yöntemiyle hazırlanan katalizöre göre daha iyi aktivite ve benzen seçiciliği göstermiştir. Birlikte çöktürme yönteminde NiO kristallerinin CeO₂ üzerinde iyi dağıldığı TPR sonuçlarıyla doğrulanmıştır. HDC reaksiyonlarında genellikle büyük Ni partikülleri tercih edilmesine rağmen, birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanan daha küçük Ni partikülleri içeren Ni/CeO₂ katalizörü en iyi katalitik aktiviteyi göstermiştir [28].

Patcas ve ark. (2006), seçici oksidasyon reaksiyonu ile sikloheksandan sikloheksen elde etmede kullanmak üzere aktif NiO'nun γ -Al₂O₃ üzerinde tek tabaka olarak dağıldığı düşünülen NiO/ γ -Al₂O₃ katalizörünü sentezlemişlerdir. 573-603 K sıcaklık aralığında yürütülen kinetik çalışmalar reaksiyon mekanizmasının sıcaklıkla değiştiğini göstermiştir. Düşük sıcaklıklarda reaksiyon 1. dereceden, daha yüksek sıcaklıklarda ise 0,5. dereceden yürümektedir [29].

Zhang ve ark. (2005), NO'nun fazla O₂ varlığında propanla seçici katalitik indirgenmesini %4 Ni/Al₂O₃ katalizörüyle çalışmışlardır. Katalizörler, mekanik karışım, emdirme ve birlikte çöktürme yöntemleri olmak üzere üç farklı yöntemle hazırlanmıştır. Yapılan karakterizasyon çalışmaları Ni metalinin Al₂O₃ üzerinde iyi dağıldığını göstermiştir. Birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanan katalizörler NO indirgenmesinde en iyi performansı göstermiştir [30].

Gladky ve ark. (2003), Ni katalizör üzerinde propanın O₂ ile katalitik oksidasyonunu çalışmışlardır. Reaksiyonlar, 600-850 °C sıcaklık aralığında yürütülmüştür. XPS sonuçları Ni tel üzerinde yürütülen reaksiyonda biriken NiO tabakasının 100nm'den az olmadığını göstermiştir [31].

Radwan ve ark. (2007), farklı yöntemlerle hazırladıkları Co₃O₄, CuO ve NiO katalizörlerini CO oksidasyonu için kullanmışlardır. Nano partiküllü katalizörler LVCC (laser vaporization controlled condensation) ve bazı kimyasal yöntemlerle hazırlanmıştır. Dopant olarak La₂O₃, Sm₂O₃, Y₂O₃, Au, Pt, ve Pd kullanımının yüzeydeki etkisini ve bu katalizörlerin katalitik özelliklerini çalışmışlardır.

Katalizörlerin kristal yapısı ve partikül boyutu XRD ve TEM analizleriyle değerlendirilmiştir. LVCC yöntemiyle hazırlanan katalizörler oda sıcaklığında CO'nin CO₂'e oksidasyonunda maksimum dönüşüm göstermesine rağmen ıslak emdirme ve sol-gel yöntemiyle hazırlanan katalizörler maksimum dönüşümü yüksek sıcaklıklarda (160-200 °C) gösterebilmişlerdir [32].

Tomishige ve ark. (2006), metanın oksidatif dönüşümünde, katalizör yatağının sıcaklık profilini ve karbon oluşumunda Ni/ γ -Al₂O₃ ve NiO-MgO katalizörlerine Pt, Pd ve Rh gibi soy metallerin ilavesinin etkisini incelemişlerdir. Ard arda çöktürme yönteminin katalizörde deaktivasyona olan direnci artırması yönüyle birlikte çöktürme yönteminden çok daha etkili olduğu görülmüştür [33].

Zhang ve ark. (2006), birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanan Ni-Al₂O₃ katalizörü üzerinde NO'nin propanla seçici katalitik indirgenmesini çalışmışlardır. Ni yüklemesinin katalitik performans üzerindeki etkisini incelemişler ve optimum Ni yüklemesinin kütlece %4 olduğu sonucuna ulaşmışlardır. Karakterizasyon sonuçları, Al₂O₃ yüzeyine dağılan Ni'in, NO'nin propanla indirgenmesinde ve NiO fazının ise propanın O₂ ile oksidasyonunda aktif bölgeyi oluşturduklarını göstermiştir [34].

Roh ve ark. (2007), metanın dönüşümünü farklı desteklerin kullanıldığı Ni katalizör üzerinde çalışmışlardır. Yüksek aktivite ve kararlılık Ni/MgO-Al₂O₃ katalizörüyle elde edilmiştir. MgO'nin buhar adsorplama özelliği, NiO'nin kristal boyutu ve Ni ile destek arasındaki etkileşimin bu katalizörün aktivitesini artırdığı sonucuna varılmıştır [35].

Shibiao ve ark. (2007), α -pinenin hidrojenasyonunda farklı Ni tuzlarıyla hazırlanan Ni/ γ -Al₂O₃ katalizörünün katalitik özelliklerini çalışmışlardır. Katalizörlerin yapısal özellikleri XRD, UV-vis spektroskopi, TPR ve CO kemisorpsiyon analizleri ile belirlenmiştir. Çalışmalar, Ni/ γ -Al₂O₃ katalizöründe Ni yüklemesiyle katalitik aktivitenin arttığını ve Ni kaynağı olarak nikel asetat kullanıldığında nikel nitrat kullanımına göre daha iyi sonuçlar elde edildiğini göstermiştir [36].

2.3. M41S Ailesi ve MCM-41 Türü Mezogözenekli Malzemeler

IUPAC sınıflandırmasına göre gözenekli malzemeler üç grupta sınıflandırılırlar.

- ❖ Mikrogözenekli malzemeler
- ❖ Mezogözenekli malzemeler
- ❖ Makrogözenekli malzemeler

Bu sınıflandırmaya göre, gözenek çapı 20 Å 'dan küçük ise malzeme mikrogözenekli, $20\text{-}500 \text{ Å}$ arasında ise mezogözenekli, 500 Å 'dan büyük ise makrogözeneklidir. Katalizör ve adsorbent olarak kullanılan zeolitler, mikrogözenekli malzemelere örnek olarak verilebilir. Zeolitlerin gözenek açıklıklarının küçük olması kullanım alanlarını kısıtlamaktadır. Son yıllarda, mezogözenekli malzemeler ile yapılan çalışmalar M41S türü malzemeler üzerinde yoğunlaşmıştır. M41S türü malzemeler, 1992 yılında Mobil araştırma grubu tarafından bulunan mezogözenekli malzemelerdir [37]. Bu malzemeler, dar gözenek boyut dağılımı ve yüksek yüzey alanları ile dikkati çekmektedirler. Gözenek çapları $15\text{-}100 \text{ Å}$ arasında değişmektedir. M41S ailesinin en bilinen türleri MCM-41, MCM-48 ve MCM-50'dir. MCM-41; tek boyutlu, hekzagonal gözenek yapısına, MCM-48; üç boyutlu kübik gözenek yapısına ve MCM-50; düzensiz ince tabakalı yapıya sahiptir. Bu malzemeler, gözenek duvarlarının amorf olması yönü ile zeolitlerden ayrılırlar.

MCM-41 türü mezogözenekli malzemeler,

- 🌈 Kararlı yapıda olmaları
- 🌈 Homojen gözenek boyutu ve boyut dağılımına sahip olmaları
- 🌈 Yüzey alanlarının yüksek olması

özelliklerinden dolayı katalizör destek maddesi ve adsorbent olarak yaygın kullanım alanına sahiptir.

Mobil araştırma grubu, M41S türü mezogözenekli malzeme sentezini dört ana bileşen ile gerçekleştirmişlerdir. Bunlar; yapı-yönetici yüzey aktif madde, silika kaynağı, çözücü, asit veya bazdır. M41S türü mezogözenekli malzeme sentezinde, yüzey aktif madde olarak; alkalitrimetil amonyum halojen tuzları ve silika kaynağı olarak; sodyum silikat, TEOS (tetraetil ortosilikat), toz silika ve “Ludox” kullanılmıştır. Sentezde ilk olarak sentez çözeltisi 100-150 °C’de 24-144 saat bekletilmekte, elde edilen katı ürün filtre edilip, yıkanıp, kurutularak hava akışı ortamında kalsine edilmektedir [37].

Beck ve ark. (1992), silikat/aluminosilikat yapıli mezogözenekli moleküler elek malzemelerin yeni bir ailesi olarak bilinen M41S ailesinin sentezini karakterizasyonunu ve oluşum mekanizmasını çalışmışlardır. Bu ailenin üyelerinden olan MCM-41’in, gözenek boyutu 15Å⁰-100 Å⁰ arasında değişen, düzenli, hekzagonal gözenek yapısına sahip bir malzeme olduğu, elde edilen malzemenin özelliklerinin sentezde kullanılan yüzey aktif maddenin karbon zincir uzunluğuna ve yüzey aktif madde/silika oranına bağlı olduğu belirtilmiştir [38].

Zheng ve ark. (2006), hidrotermal yöntem ile mezogözenekli Fe-Ce/MCM-41 malzemesinin sentez ve karakterizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Karakterizasyon çalışmasında XRD, FT-IR, DRS, TG ve düşük sıcaklık N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizleri kullanılmıştır. Sonuçta dar gözenek boyut dağılımı, yüksek BET yüzey alanı ve çok iyi termal kararlılık elde edilmiştir [39].

Kilos ve ark. (2004), Nb, V ve Mo içerikli mezogözenekli MCM-41 moleküler eleklerin sentezini gerçekleştirmişlerdir. Sentezde yüzey aktif madde olarak hekzadesiltrimetilamonyum klorid kullanılmıştır. Tek (Nb/MCM-41, V/MCM-41, Mo/MCM-41), ikili (NbV/MCM-41) ve üçlü (NbVMo/MCM-41) metal oksit içerecek şekilde sentezlenen katalizörler için HRTEM, N₂ adsorpsiyon ve XRD analizleri yapılmıştır. Hazırlanan katalizörler, propanın gaz fazı oksidatif dehidrojenasyon reaksiyonu ve siklohekzenin hidrojen peroksitle sıvı faz oksidasyon reaksiyonunda test edilmiştir [40].

Güçbilmez ve ark. (2005), yüksek yüzey alanlı MCM-41 ($1452 \text{ m}^2/\text{g}$) ve V-MCM-41 malzemelerinin sentezini hidrotermal yöntem ile gerçekleştirmişlerdir. MCM-41 malzemesine vanadyum ilavesi ile MCM-41 morfolojisinde önemli bir değişim olmadığı SEM, AFM fotoğrafları ve XRD analizi ile gösterilmiştir. XPS ve EDS sonuçları vanadyum kaynağı olarak vanadilsülfat hidrat kullanıldığında MCM-41 yapısına vanadyum ilavesinin başarılı bir şekilde gerçekleştiğini, amonyum vanadat kullanıldığında ise aynı oranda başarı sağlanamadığını göstermiştir [41].

Jibril ve ark. (2006), propanın propilene oksidatif dehidrojenasyon reaksiyonu için tek (Mo, Co, Ni) ve ikili (NiMo, CoMo) metal oksit içeren MCM-41 malzemelerinin sentezini gerçekleştirmişlerdir. İkili metal oksit içeren MCM-41 türü malzemeler, metallerden birinin yapıya doğrudan katılıp elde edilen malzemeye diğer metalin emdirilmesi şeklinde sentezlenmiştir. Sentezlenen katalizörler için TPR, XRD ve BET analizleri yapılmıştır [42].

Ziolek ve ark. (2004), farklı Si/TME (TME: Fe, Cu, Nb, V, Mo) oranlarına sahip mezogözenekli moleküler elek MCM-41 malzemelerinin sentezini ve karakterizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Karakterizasyon çalışmalarında, N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon, XRD, XPS, H_2 -TPR analizleri, UV-Vis spektroskopisi ve ESR çalışmaları yapılmıştır. Cu/MCM-41 dışında bütün malzemelerin düzenli hekzagonal gözenek yapısına sahip olduğu görülmüştür [43].

Kadgaonkar ve ark. (2004), seçici açılme ve alkilasyon katalizörleri olarak, Ce/MCM-41, Al/MCM-41 ve Ce-Al/MCM-41 türü mezogözenekli malzeme sentezini hidrotermal yöntem ile gerçekleştirmişlerdir. Malzemelerin yüzeysel ve yapısal özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Ce/MCM-41 katalizörü, alkol, tiyol, fenol ve aminin açılme reaksiyonlarında yüksek aktivite ve seçicilik göstermiştir. Ce-Al/MCM-41 katalizörünün, naftalinin alkilasyon reaksiyonunda, Ce/MCM-41 ve Al/MCM-41 katalizörlerinden daha aktif olduğu görülmüştür [44].

Szegedi ve ark. (2007), farklı miktarlarda Ni içeren, mezogözenekli MCM-41 malzemelerini tek basamak ve ıslak emdirme yöntemleriyle hazırlamışlardır. Katalizörler için TEM, XRD, N₂ fizisorpsiyon, TPR ve IR spektroskopisi analizleri yapılmıştır. Toluen hidrojenasyonundaki katalitik aktivitenin katalizör hazırlama yöntemi ve yapılan ön işlem ile ilişkili olduğu belirtilmiştir [45].

Jia ve ark. (2003), CH₄' ın hidrojen ve karbon fibere farklı sıcaklıklardaki pirolizini MCM-41 destekli Ni katalizör üzerinde çalışmışlardır. Kütlece % 4,8 Ni içeren Ni/MCM-41 katalizörü emdirme yöntemi ile hazırlanmıştır. Emdirme yönteminde; toz halindeki MCM-41, nikel nitrat (Ni(NO₃)₂) çözeltisine eklenerek oda sıcaklığında 24 saat karıştırılmıştır. Daha sonra 363 K' de sürekli karıştırılarak suyu uzaklaştırılan malzeme 373 K' de 12 saat kurutulmuş ve 773 K' de 10 saat kalsine edilmiştir. Sentezlenen katalizör için, XRD, TEM, SEM, lazer-Raman analizleri yapılmıştır. Katalitik aktivitenin belirlenmesi amacı ile TPR ve TPO çalışmaları yapılmıştır. XRD verileri ile NiO ve Ni için partikül boyutları 15 ve 25 nm olarak belirlenmiştir. N₂ adsorpsiyon ölçümleri ile MCM-41 desteğinin yüzey alanı $\approx 1000 \text{ m}^2/\text{g}$, gözenek çapı 2,7 nm olarak bulunmuştur. Ni/MCM-41 numunesinin gözenek çapı 1,9 nm olarak belirlenmiştir. Katalitik aktivite çalışmasında, Ni/MCM-41 katalizörü ile 873 K' de 773 K' den daha yüksek dönüşüm elde edilmiş, fakat 873 K' de daha hızlı deaktivasyon gözlenmiştir [46].

Yao ve ark. (2006), mezogözenekli Ce-MCM-41 katalizörü üzerinde sikloheksanın sıvı faz oksidasyonunu çalışmışlardır. Katalizör sentezinde silika kaynağı olarak tetraetil ortosilikat (TEOS) ve yüzey aktif madde olarak setiltrimetilamonyum bromid (CTAB) kullanılmıştır. Karakterizasyon çalışmasında, N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon, XRD, UV-vis ve FT-IR ölçümleri yapılmıştır. Ce-MCM-41 katalizörü sikloheksanın sıvı faz oksidasyonunda yüksek aktivite ve seçicilik göstermiştir [47].

Li ve ark. (2005), amonyağın bozunma reaksiyonunu toz SiO₂, MCM-41, SBA-15 destekli Ru ve Ni katalizörleri üzerinde çalışmışlardır. Ni/MCM-41 katalizörleri emdirme ve iyon değişimi yöntemleriyle hazırlanmıştır. İyon değişimi yöntemiyle hazırlanan Ni/MCM-41 katalizörünün yüzey alanının emdirme yöntemiyle

hazırlanan katalizörün yüzey alanından daha düşük olduğu gözlenmiştir. Reaksiyon çalışması sonrasında, Ru katalizörünün Ni katalizörden daha aktif olduğu ve MCM-41'in Ru ve Ni için en iyi destek malzemesi olduğu sonucuna varılmıştır [48].

Wang ve ark. (2005), silika kaynağı olarak TEOS ve yüzey aktif madde olarak CTAB kullanarak Ni/MCM-41 malzemesini sentezlemişlerdir. Sentez, Ni tuzu çözeltisi üzerine TEOS' un damla damla eklenmesi ile elde edilen çözeltinin, yüzey aktif maddeye (CTAB) ilavesi şeklinde gerçekleştirilmiştir. Ni/MCM-41 malzemesi kütlege %11,8 Ni içerecek şekilde hazırlanmıştır. Karakterizasyon çalışmasında XRD, TEM, EDX, N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon, gözenek boyut dağılımı, FT-IR, XPS analizleri yapılmıştır. N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon verileri, BJH metodu ve "Kelvin" fonksiyonunun düzeltilmiş şekli olan KJS metodu ile yorumlanarak mikrogözeneklilik analizi yapılmıştır. Ni/MCM-41 malzemesinde mezogözenekliliğin baskın olduğu sonucuna varılmıştır. TEM fotoğrafı, malzemenin düzenli, hekzagonal, mezogözenekli yapıya sahip olduğunu göstermiştir. Ni iyonlarının TEOS' la birleşmesi sırasında moleküler düzeyde gerçekleşen hidroliz ve yoğunlaşma olaylarının Ni metalinin silika yapısına homojen olarak dağılmasını sağladığı düşünülmektedir [49].

Jia ve ark. (2004), izobütanın oksidasyon reaksiyonunda kullanılmak üzere, Si-V atran kompleksi ve yüzey aktif madde olarak CTAB kullanarak yüksek miktarda V içeren, mezogözenekli, MCM-41 yapılı vanado silikat malzemesini sentezlemişlerdir. XRD, N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon, TEM, UV-vis karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. V-MCM-41 katalizörü izobütanın oksidasyon reaksiyonunda yüksek seçicilik göstermiştir [50].

Herrera ve ark. (2005), fosfor ile modifiye edilmiş MCM-41 destekli NiMo katalizör serisinin sentezini gerçekleştirmişlerdir. Karakterizasyon çalışmasında N₂ fizisorpsiyon, XRD, amonyak TPD, TPR, UV-vis, DRS, HRTEM analizleri yapılmıştır. Fosfor yüklemesiyle MCM-41 malzemesinde yapısal bozunmalar olduğu ve asidik özelliğinin arttığı belirlenmiştir. Sentezlenen katalizörler, dibenzotiyofen ve

4,6-dimetildibenzotiyofenin hidrosülfürizasyon reaksiyonunda test edilmiştir. En iyi katalitik aktiviteyi %1 P_2O_5 içeren katalizör göstermiştir [51].

Hidrojen sülfürün seçici oksidasyonu ile elementel kükürt eldesi reaksiyonu için literatür araştırması yapılmıştır. Çalışılan katalizörler arasında nikel esaslı katalizörler, yapılan literatür araştırmasında bulunmamaktadır. Yürütülen bu yüksek lisans çalışmasında, H_2S 'ün seçici oksidasyonu ile elementel kükürt eldesinde kullanılabilecek, yüksek aktiviteye sahip nikel esaslı katalizörler geliştirilerek, karakterizasyon çalışmaları yürütülmüştür. Ayrıca yapısında seryum ve vanadyum bulunduran MCM-41 destekli katalizörler de hazırlanarak H_2S oksidasyon reaksiyon testleri gerçekleştirilmiştir.

3. DENEYSEL ÇALIŞMA

Yapılan çalışmada, yapısında eşmolar oranında Ni/V ve Ni/Ce bulunan Ni esaslı metal oksit katalizörler (Ni-O, Ni-V, Ni-Ce) kompleksleştirme yöntemi ile sentezlenmiştir. Çalışmanın devamında, katalizör aktivitesinin artırılması amacıyla MCM-41 malzemesinin destek olarak kullanıldığı emdirme yöntemiyle yapısında eşmolar oranında iki metali içerecek şekilde Ni@MCM-41, Ni-V@MCM-41, Ni-Ce@MCM-41 ve Ce-V@MCM-41 katalizörleri hazırlanmıştır. Ni@MCM-41, Ni-V@MCM-41 ve Ni-Ce@MCM-41 katalizörleri yapısında toplam metal miktarı kütlece %15, Ce-V@MCM-41 katalizörleri ise kütlece %10, %15 ve %20 olacak şekilde hazırlanmıştır. Sentezlenen katalizörlerin yapısal ve fiziksel özelliklerinin belirlenmesi amacıyla karakterizasyon çalışmaları (XRD, BET, civa porozimetresi, SEM, EDS, XPS, TPR) yapılmıştır. Farklı metal içerikli Ce-V@MCM-41 katalizörleri için H₂S'ün elementel kükürde seçici oksidasyon reaksiyonunda katalitik aktivite testleri gerçekleştirilmiştir. Yapılan deneysel çalışma ayrıntılı olarak aşağıda sunulmuştur.

3.1. Katalizör Sentez Yöntemleri

Katalizör sentez yöntemlerinin sunulduğu bu bölümde, metal oksit katalizörlerin sentezinin gerçekleştirildiği kompleksleştirme yöntemi, destek olarak kullanılan saf MCM-41 malzemesinin sentezi ve MCM-41 destekli katalizörlerin hazırlandığı emdirme yöntemi ile ilgili ayrıntılı bilgi verilmiştir.

3.1.1. Kompleksleştirme yöntemi ile metal oksit katalizör sentezi

Sentezlenen Ni-O, Ni-V ve Ni-Ce metal oksit katalizörleri, kompleksleştirme metodu ile hazırlanmıştır. Kompleksleştirme metodu, yapısında en az bir hidroksil veya karboksil grubu bulunan polifonksiyonel bir organik asit ile metal tuzlarının kompleks oluşturarak metal oksit veya karışım metal oksitlerinin elde edilmesi olarak açıklanabilir [2]. Kompleksleştirme metodu ile gözenekli yapıya sahip,

homojen metal oksit sentezlenmesi amaçlanmıştır. Katalizör sentezi üç basamaktan oluşmaktadır.

I. basamak

Metal tuzları ve sitrik asit çözeltileri eşmolar olarak hazırlanır. Hazırlanan çözeltiler, manyetik karıştırıcılı ısıtıcıda 70°C 'de karıştırılarak, sitrik asitin metal komplekslerinin oluşumu gerçekleştirilir (Resim 3.1). Çözeltinin viskozitesi artana kadar karıştırma işlemine devam edilir. Bu aşamada elde edilen malzeme homojen görünümlüdür.



Resim 3.1. Ni-Ce sentezinde metal tuzu ve sitrik asit çözeltisi karışımı

II. basamak

Viskozitesi artan malzeme saat camına alınarak 70°C 'deki etüvde katı köpük oluşana kadar bekletilir. Katı köpüğün oluşması için geçen zaman madde miktarına bağlı olup bir gün veya daha uzun olabilmektedir. Bu aşamada metal karbonat oluşumunun gerçekleşmesi beklenmektedir (Resim 3.2).



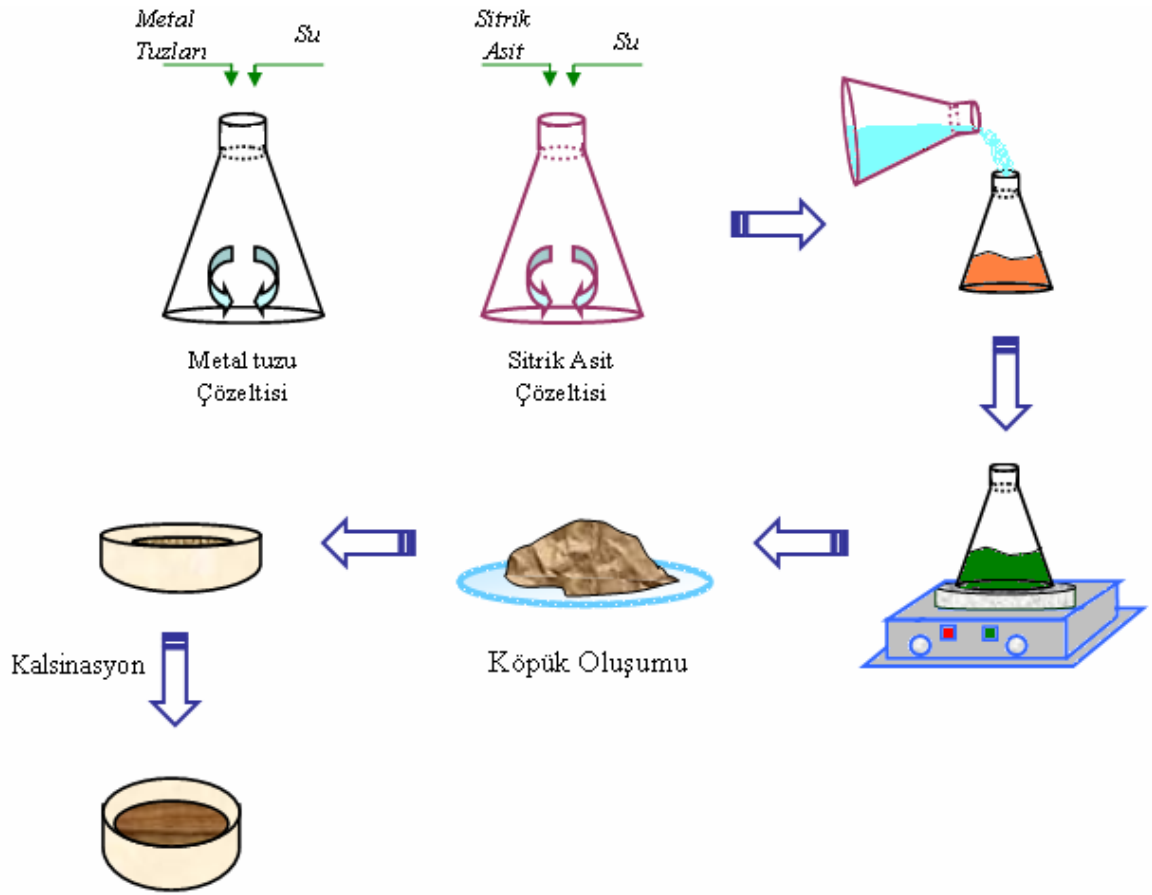
Resim 3.2. Ni-Ce metal oksit katalizör sentezinde katı köpük oluşumu

III. basamak

Elde edilen katı köpük kırılarak kül fırınında, 550°C 'de 8 saat kalsine edilir. Kalsinasyon basamağı karışık metal oksit yapının oluşumu açısından önem taşımaktadır. Ni-Ce sentezinde kalsinasyon sonrası numune Resim 3.3'te verilmiştir. Kompleksleştirme metodunun şematik gösterimi Şekil 3.1'de verilmektedir.



Resim 3.3. Ni-Ce metal oksit katalizör sentezinde kalsinasyon sonrası numune



Şekil 3.1. Kompleksleştirme yöntemiyle metal oksit katalizör sentez basamakları

Çalışma kapsamında, kompleksleştirme metodu ile Ni-O, Ni-V ve Ni-Ce metal oksit katalizörlerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentezde kullanılan metal tuzları ve sentez şartları Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Kompleksleştirme metodu ile sentezlenen katalizörler ve sentez şartları

Katalizör	Kullanılan Metal Tuzları	Sentez Şartları		
		I. basamak	II. basamak	III. basamak
Ni-O	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	31 saat 70 °C	10,5 gün 70 °C	8 saat 550 °C
Ni-V	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ NH_4VO_3	29 saat 70 °C	6,5 gün 70 °C	8 saat 550 °C
Ni-Ce	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	36 saat 70 °C	6 gün 70 °C	8 saat 550 °C

3.1.2. Saf MCM-41 sentezi

Ni@MCM-41, Ni-V@MCM-41, Ni-Ce@MCM-41 ve Ce-V@MCM-41 katalizörlerinin sentezinde destek malzemesi olarak kullanılan saf MCM-41 malzemesi hidrotermal yöntemle sentezlenmiştir [41]. Hidrotermal yöntemde kullanılan malzemeler ve sentez basamakları aşağıda ayrıntılı olarak sunulmuştur.

Saf MCM-41 malzemesi dört ana bileşenden elde edilmiştir. Bunlar;

- *Silika Kaynağı*: Sodyum silikat; $\text{SiO}_2 \cdot \text{NaOH}$, kütlece %27 SiO_2 , %14 NaOH, %49 H_2O , 1,390 g/ml, Merck
- *Yüzey aktif madde (surfactant)*: Setiltrimetil amonyum bromid (CTMABr), toz, %99, Merck
- *Çözücü*: Deiyonize su; euRO 10-DI model Operating Instructions Reverse Osmosis System
- *Asit*: H_2SO_4 , 4N

Sentez basamakları

- Sentezde ilk olarak yüzey aktif madde (CTMABr), deiyonize su ile manyetik karıştırıcılı ısıtıcıda 30 °C'de karıştırılır. Berraklaşma gerçekleşene kadar karıştırma işlemine devam edilir (Resim 3.4).



Resim 3.4. Saf MCM-41 sentezinde berraklaşan CTMABr çözeltisi

- Sodyum silikat çözeltisi (silika kaynağı) 30 °C’de karışmakta olan CTMABr (yüzey aktif madde) çözeltisine damla damla ilave edilir. Bu aşamada berrak çözelti süspansiyon halini alır. CTMABr çözeltisine, sodyum silikat çözeltisi eklendikçe çözeltinin viskozitesi artmaktadır. Ekleme bittikten sonra yaklaşık 30 dk karışmaya bırakılır (Resim 3.5).



Resim 3.5. Saf MCM-41 sentezinde CTMABr çözeltisine sodyum silikat ilavesi ile elde edilen karışım

- Karıştırma işleminden sonra çözeltinin pH değeri ölçülür. Bu değer 11,5-12,0 aralığında olması beklenmektedir. 4N H₂SO₄ kullanılarak çözeltinin pH değeri 11’e ayarlanır. Sonuçta beyaz renkli bir karışım elde edilir. Elde edilen karışım, teflon kaba alınarak otoklava konur ve 120 °C’deki etüvde 96 saat bekletilir (Resim 3.6).



Resim 3.6. Saf MCM-41 sentezinde malzemenin otoklava konması

- Etüvden çıkarılan malzeme jel kıvamındadır. Deiyonize su ile karıştırılarak filtrasyon sisteminden geçirilir (Resim 3.7). Yıkama suyunun pH değeri 7-8

aralığında sabitleninceye kadar yıkama işlemine devam edilir. Yıkama işlemi tamamlanınca elde edilen nemli katı madde saat camına alınarak oda sıcaklığında ve 40 °C'deki etüvde 1'er gün süre ile bekletilir.



Resim 3.7. Saf MCM-41 sentezinde yıkama işleminde kullanılan filtrasyon sistemi

- Kuruyan malzeme, kalsinasyon işlemi için toz haline getirilir (Resim 3.8). Malzemede istenmeyen yapıların uzaklaştırılması için uygulanan kalsinasyon işleminin şartları, istenen yapının oluşumu açısından önem taşımaktadır. Kalsinasyon işlemi, filtreli cam boruya konarak 1°C/dk ısıtma ayarlı tüp fırına yerleştirilen malzemenin, kuru hava ortamında ve 550 °C'de 6 saat bekletilmesi şeklinde gerçekleştirilmiştir (Resim 3.9).

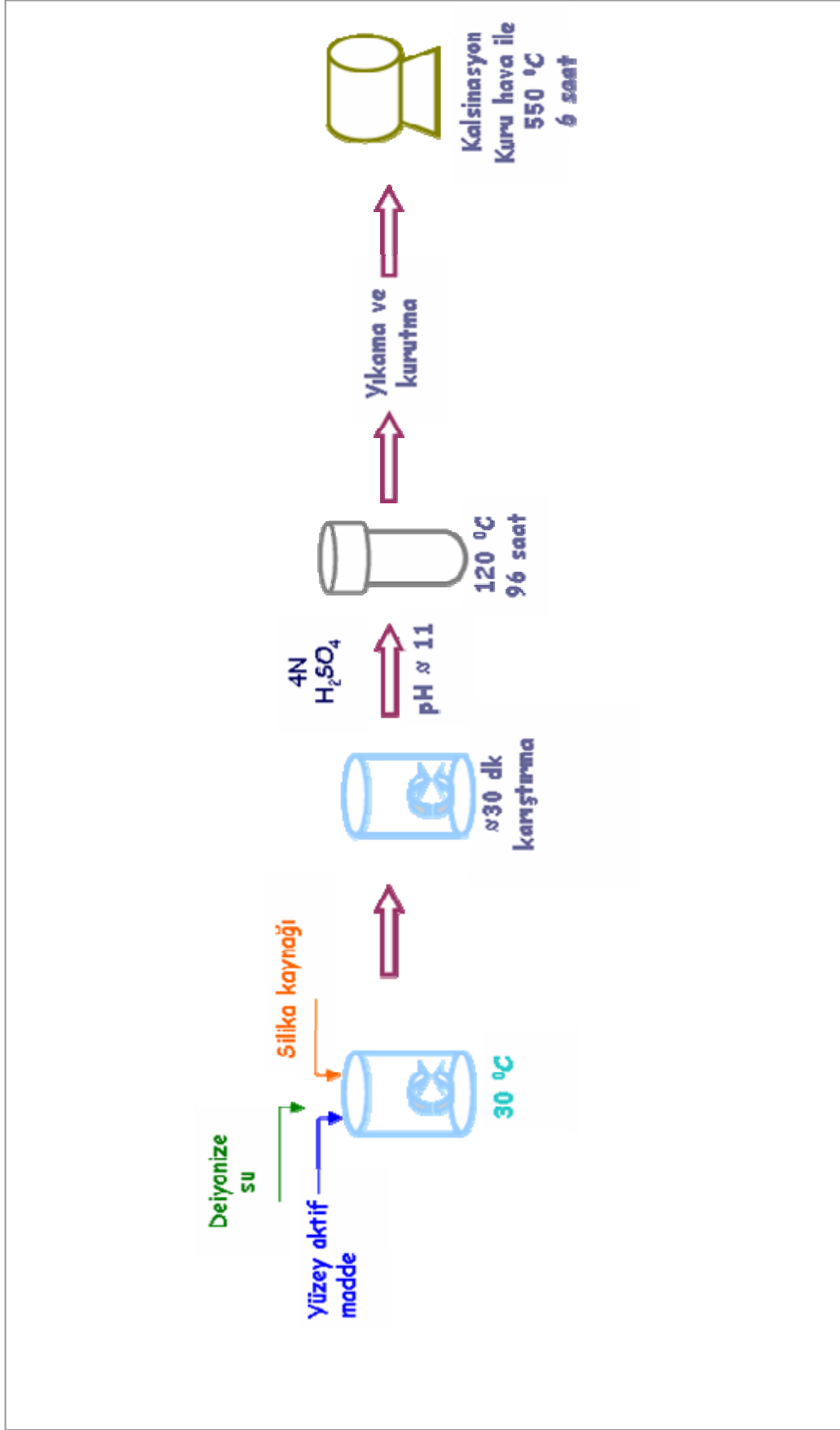


Resim 3.8. Kalsine edilmemiş saf MCM-41 malzemesi



Resim 3.9. Saf MCM-41 sentezinde kullanılan kalsinasyon sistemi

Saf MCM-41 malzemesinin sentez basamakları Şekil 3.2’de verilmiştir.

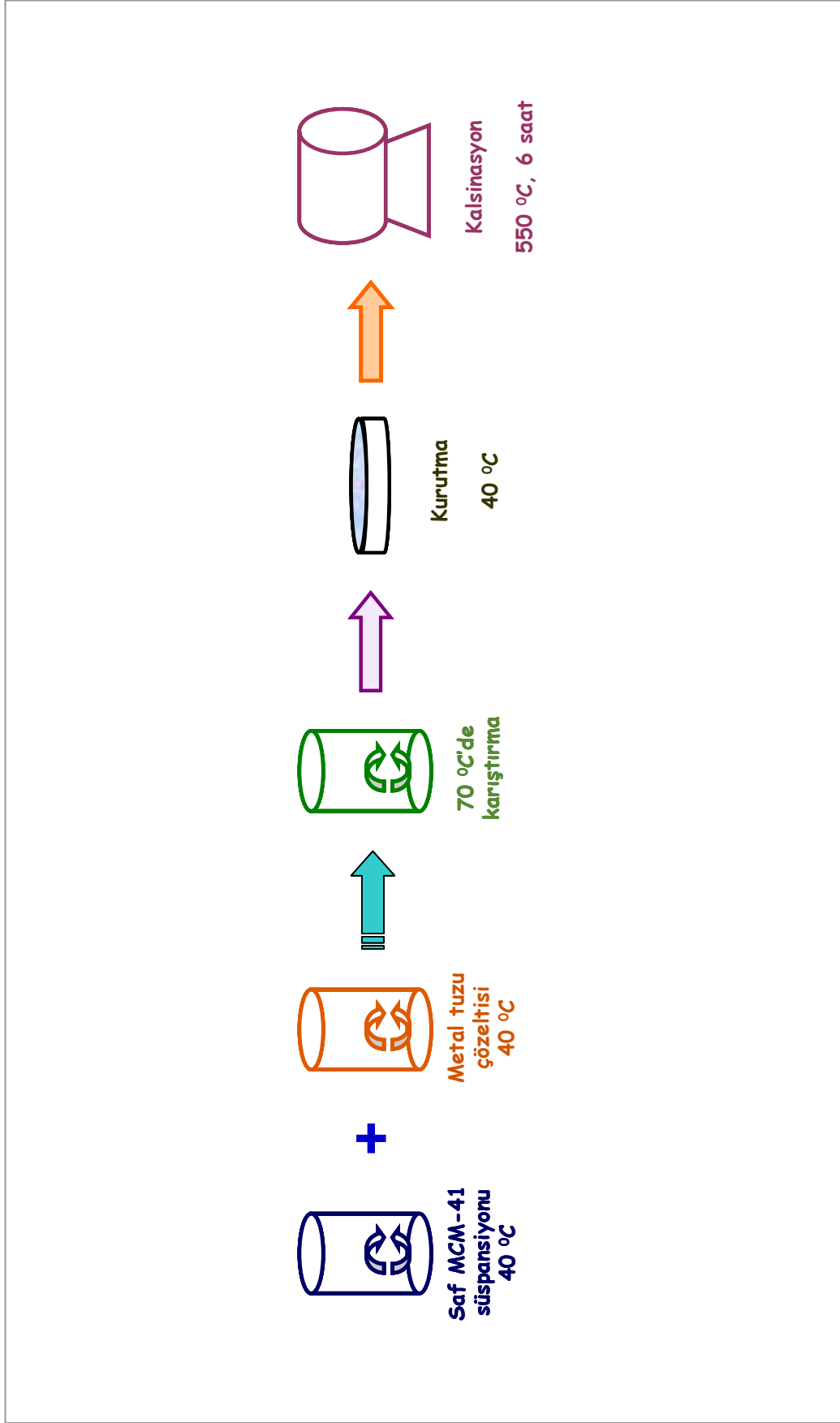


Şekil 3.2. Saf MCM-41 malzemesinin sentez basamakları

3.1.3. Emdirme yöntemi ile Metal@MCM-41 sentezi

Çalışmada sentezlenen MCM-41 malzemesinin destek olarak kullanıldığı, Ni@MCM-41, Ni-V@MCM-41, Ni-Ce@MCM-41 ve Ce-V@MCM-41 katalizörleri emdirme yöntemi ile hazırlanmıştır. Emdirme yöntemi, MCM-41 sentezi gerçekleştirildikten sonra metal tuzlarının bu yapı üzerine doğrudan emdirilmesi şeklinde gerçekleştirilmiştir.

- ✚ Bölüm 3.1.2.'de bahsedildiği gibi sentezlenen kalsine edilmiş MCM-41 numunesi üzerine deiyonize su ilave edilerek MCM-41 süspansiyonu hazırlanır ve 40 °C' de karışmaya bırakılır.
- ✚ İstenen emdirme oranına göre yüklenecek metallerin tuzları deiyonize su ile 40 °C'de ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda karıştırılarak metal tuzu çözeltileri hazırlanır. Hazırlanan MCM-41 süspansiyonu damla damla metal tuzu çözeltisine ilave edilir. Hazırlanan karışım 70 °C'de suyu uzaklaşana kadar karışmaya bırakılır.
- ✚ Suyu uzaklaşan katı haldeki numune beherden kazınarak saat camına alınır ve 40 °C'deki etüvde 1 gün bekletilerek nemin uzaklaşması sağlanır. Daha sonra kuru hava ortamında, 6 saat, 550 °C'de ve 1°C/dk ısıtma hızı ayarlı tüp fırında kalsine edilir. Metal@MCM-41 sentezinin şematik gösterimi Şekil 3.3'te verilmiştir.



Şekil 3.3. Metal@MCM-41 malzemesinin sentez basamakları

Çalışma kapsamında; toplam metal içeriği kütlece %15 olan Ni esaslı Ni@MCM-41, Ni-V@MCM-41, Ni-Ce@MCM-41 katalizörleri ile farklı metal içerikli (kütlece %10, %15, %20) Ce-V@MCM-41 katalizörleri emdirme yöntemi ile sentezlenmiştir. Katalizörler yapısında eşmolar oranda Ni/V, Ni/Ce ve Ce/V bulunacak şekilde hazırlanmıştır. Sentezlerde metal kaynağı olarak; Ni için $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (%99, Merck), Ce için $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (%98,5, Merck) ve V için NH_4VO_3 (%99, Merck) tuzları kullanılmıştır.

3.2. Karakterizasyon Çalışmaları

Çalışma kapsamında, kompleksleştirme yöntemi ile sentezlenen; Ni-O, Ni-V ve Ni-Ce katalizörleriyle emdirme yöntemi ile sentezlenen Ni@MCM-41, Ni-V@MCM-41, Ni-Ce@MCM-41, Ce-V@MCM-41 katalizörlerinin fiziksel özelliklerinin belirlenmesi amacıyla karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Karakterizasyon çalışmalarında, XRD, BET, civa porozimetresi, EDS, SEM, XPS ve TPR analizleri yapılmıştır. Hazırlanan katalizörler ve yapılan karakterizasyon çalışmaları Çizelge 3.2'de özetlenmiştir.

Çizelge 3.2. Sentezlenen katalizörler ve yapılan karakterizasyon çalışmaları

<i>Katalizör</i>	<i>Hazırlama metodu</i>	<i>XRD</i>	<i>Tek nokta yüzey alanı</i>	<i>BET</i>	<i>Hg-porozimetre</i>	<i>EDS</i>	<i>SEM</i>	<i>TPR</i>	<i>XPS</i>
Ni-O	Kompleksleştirme	✓	✓	-	✓	-	✓	✓	✓
Ni-Ce	Kompleksleştirme	✓	✓	-	✓	✓	✓	✓	✓
Ni-V	Kompleksleştirme	✓	✓	-	-	✓	✓	✓	✓
MCM-41	Hidrotermal	✓	✓	✓	-	-	✓	-	-
Ni(15)@MCM-41	Emdirme	✓	✓	✓	-	✓	✓	✓	-
Ni-V(15)@MCM-41	Emdirme	✓	✓	✓	-	✓	✓	✓	-
Ni-Ce(15)@MCM-41	Emdirme	✓	✓	✓	-	✓	✓	✓	✓
Ce-V(10)@MCM-41	Emdirme	✓	✓	-	-	✓	-	-	-
Ce-V(15)@MCM-41	Emdirme	✓	✓	✓	-	✓	✓	✓	-
Ce-V(20)@MCM-41	Emdirme	✓	✓	-	-	✓	-	-	-

3.2.1. XRD (X-ışını kırınım difraktometresi)

Katalizörlerin katı fazlarının belirlenebilmesi amacıyla yapılan XRD analizleri, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Metalurji Mühendisliği'nde bulunan Rigaku marka D/MAX 2200 model cihaz ile gerçekleştirilmiştir. Cihazın X-ışını kaynağı Cu K α 'dır ($\lambda=1,5406$). Ölçümler 0,02° adım aralığı ile tarama yapılarak gerçekleştirilmiştir. XRD analizinden elde edilen veriler “Bragg” yasasıyla değerlendirilmiş ve literatür verileriyle karşılaştırılarak katı faz tanımlaması yapılmıştır. “Bragg” yasasıyla ilgili bilgi EK-1’de verilmiştir.

3.2.2. BET analizi

Tek nokta yüzey alanı ölçümü

Yüzey alanı ölçümü için, Gazi Üniversitesi Kimya Müh. Bölümü’nde bulunan Quantachrome Monosorb model sorptometre cihazı kullanılmıştır (Resim 3.10). Cihaz, %30 N₂ %70 He gaz karışımı ile çalışmaktadır. Sorptometre cihazı, gaz karışımındaki N₂ gazının ölçüm yapılacak yüzeyde BET izotermine göre davranış gösterdiği temeline dayanarak çalışmaktadır. Cihaz yatışkın konuma geldikten sonra hava ile cihazın kalibrasyonu yapılır. Kalibrasyonda cihaza 1 ml hava enjekte edilir ve cihazın 2,84 değerini okuması beklenir. Bu değer enjekte edilmiş olan 1 ml havanın yaratacağı yüzey alanı değeridir ($2,84 \pm 0,03 \text{ m}^2/\text{ml N}_2$). Tartımı alınan metal oksit malzeme numune kabına yerleştirildikten sonra cihazın ısıtma ceketli kısmına yerleştirilerek numunenin neminin uzaklaşması sağlanır. Nemi alınan numune cihazın yüzey alanı ölçüm kısmına takılır. Yüzey alanı ölçümü yapılacağı zaman, numune kabı sıvı azot kabına daldırılır. Böylece gaz akımındaki azot, katı yüzeylerinde adsorplanmış olmaktadır. Adsorpsiyon tamamlandığında sıvı azot kabı kendiliğinden aşağı iner ve numune kabına sıcak hava üfleyicisinden hava üflenerek adsorplanmış olan gazın desorpsiyonu yapılır. Sorptometrenin göstergesinden okunan değer desorplanan azotun m² olarak alan değeridir. Daha sonra, elde edilen bu değer, numune ağırlığına bölünerek gram başına düşen yüzey alanı değeri bulunur

(m²/g). Hazırlanan katalizörler için bulunan yüzey alanı değerleri sonuçlar bölümünde verilmiştir.



Resim 3.10. Quantachrome monosorb sorptometre cihazı

Multipoint BET analizi

Kalsine edilmiş MCM-41 destekli katalizörlerin gözenek boyut dağılımı, gözenek yapısı ve “multipoint” yüzey alanlarının belirlenebilmesi amacıyla “Multipoint” BET analizleri yapılmıştır. Analizler, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvar’da bulunan Quantachrome Autosorb-1-C/MS cihazı ile yürütülmüştür.

3.2.3. Gözeneklilik ölçümü (Cıva porozimetresi)

Gözeneklilik ölçümleri, Gazi Üniversitesi Kimya Müh. Bölümü’nde bulunan QuantoChrome Autoscan 60000 psig cıva porozimetresi kullanılarak belirlenmiştir. Analiz; cihaz kalibrasyonu, numunenin vakum basıncında cıva ile doldurulması ve yüksek basınç uygulaması şeklinde gerçekleştirilmektedir. Tartımı alınan nemi giderilmiş numune penetrometreye konarak cihazın düşük basınç bölümüne yerleştirilir. Vakum yapılarak gözenekleri boşaltılan numuneye atmosferik basınca kadar cıva dolması sağlanır. Bu bölümden elde edilen verilerle numunenin görünür yoğunluğu hesaplanır. Son olarak yüksek basınç bölümüne yerleştirilen penetrometreye yaklaşık 59000 psig basınca kadar basınç uygulanarak cıvanın

gözeneklere dolması sağlanır. Uygulanan basınca karşı giren civa hacmi sistem bilgisayarı ile kaydedilir. Bu bölümden elde edilen verilerle katı yoğunluğu, gözeneklilik ve ortalama gözenek çapı hesaplamaları yapılabilir. Civa porozimetresi hesaplamaları EK-2’de verilmektedir.

3.2.4. EDS (Enerji Dispersif X-ışını Spektroskopisi) analizi

Katalizörlerdeki metallerin konsantrasyonlarını belirlemek amacıyla yapılan EDS analizleri, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Metalurji Mühendisliği’nde bulunan JEOL marka JSM-6400 model cihaz ile gerçekleştirilmiştir. Cihaz, her bir elementin oluşturduğu karakteristik X-ışını enerjilerini dikkate alarak metallerin kompozisyonlarını belirlemektedir. Analizler, çapları 32 mm’ye kadar değişen pirinç veya alüminyum numune tutucu üzerine karbon bantla tuturulan numunenin, 250 A⁰ kalınlığında altınla kaplanması ile 20 kV voltajda gerçekleştirilmiştir.

3.2.5. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) analizi

Katalizörlerin SEM fotoğrafları Orta Doğu Teknik Üniversitesi Metalurji Mühendisliği’nde bulunan JEOL marka JSM-6400 model cihaz ile çekilmiştir. SEM analizleri, çapları 32 mm’ye kadar değişen pirinç veya alüminyum numune tutucu üzerine karbon bantla tuturulan numunenin, 250 A⁰ kalınlığında altınla kaplanması ile 20 kV voltajda gerçekleştirilmiştir.

3.2.6. XPS (X-ışını fotoelektron spektroskopisi) analizi

XPS analizleri Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvar’da, SPECS cihazında gerçekleştirilmiştir. Analizler, Ar⁺ iyon bombardımanı öncesi ve sonrası spektrumlar alınarak değerlendirilmiştir. Ar⁺ iyon bombardımanı, 3000 eV ile 10 dakika boyunca numuneye iyon gönderilmesi şeklinde gerçekleştirilmiştir. X-ışını anodu olarak Mg anot kullanılmıştır.

3.2.7. TPR (Sıcaklık Programlı İndirgenme)

Sentezlenen katalizörlerin indirgenme şartlarının belirlenmesi amacı ile TPR analizleri yapılmıştır. Analizler, Gazi Üniversitesi Kimya Müh. Bölümü'nde bulunan QuantoChrome marka TPR cihazı ile yürütülmüştür (Resim 3.11). Analiz iki aşamada gerçekleştirilir. İlk olarak, tartımı alınarak U tüpe konulan numune, 500°C'ye ayarlanan fırına yerleştirilir. Fırın, 10°C/dakika ısıtma hızı ile çalışmaktadır. Gözeneklerin boşaltılması amacıyla numune üzerinden yaklaşık 1 saat He gazı geçirilir. Daha sonra fırın oda sıcaklığına ayarlanarak soğuması beklenir. İkinci aşamada ise fırın soğuduktan sonra, cihaz ve He gazı açılır. Cihazın gerekli kalibrasyonları yapıldıktan sonra %5 H₂-% 95 N₂ gaz karışımı açılır, gaz akışı ve fırın sıcaklığı ayarlandıktan sonra analiz başlatılır. Cihaza bağlı bilgisayar aracılığıyla sıcaklık ve zamana göre tüketilen hidrojen miktarına ait veriler alınır.

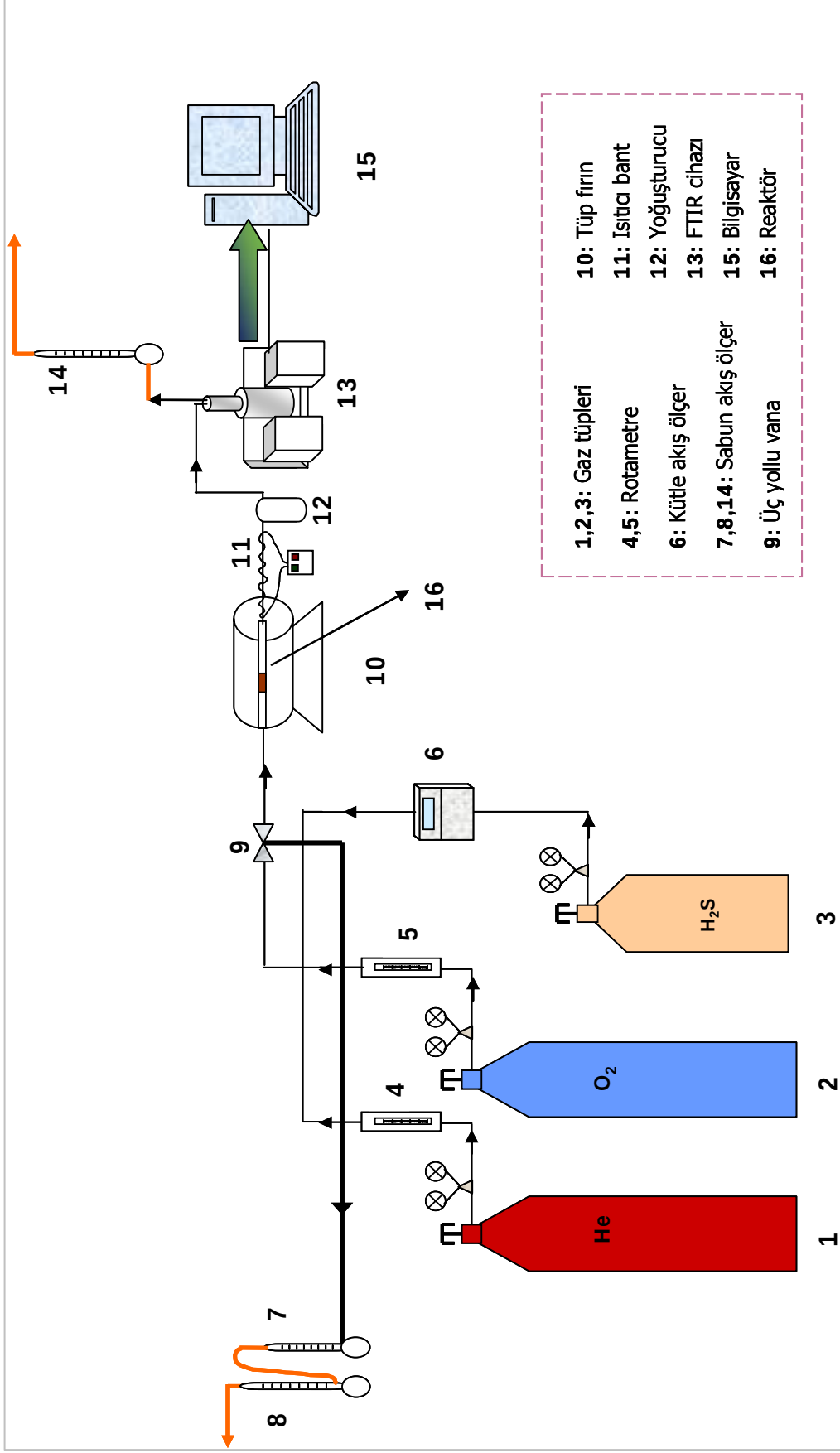


Resim 3.11. QuantoChrome TPR cihazı

3.3. Hidrojen Sülfürün Elementel Kükürde Seçici Oksidasyonu Deneyleri

Farklı metal içerikli olarak emdirme yöntemiyle hazırlanan Ce-V(10)@MCM-41, Ce-V(15)@MCM-41, Ce-V(20)@MCM-41 katalizörleri ile H₂S'ün elementel kükürde seçici oksidasyonu dolgu kolon reaktör sisteminde çalışılmıştır. Bu amaçla Kimya Mühendisliği Bölümü Kinetik Laboratuvarı'nda bulunan reaksiyon sistemi kullanılmıştır. Reaksiyon sisteminin şematik gösterimi Şekil 3.4'te verilmiştir.

Reaktör olarak 6 mm iç çaplı, yüksek sıcaklıklara karşı dayanıklı, quartz cam boru kullanılmıştır. Isıtma ortamı sıcaklık kontrollü tüp fırın ile sağlanmaktadır. Reaktör çıkışı gaz analizleri, reaktör çıkışına bağlanan Perkin-Elmer marka Fourier Transform Infrared Spektrometresi (FT-IR) ile yapılmıştır. Reaksiyonda oluşan su buharının deney sonuçlarını etkilememesi için reaktör çıkış akımı ısıtıcı şerit ile ısıtılmaktadır. Reaktör çıkışında FT-IR hattındaki kükürt yoğunlaşmasını önlemek için reaktör çıkışı ile FT-IR cihazı arasına kükürt kondenseri yerleştirilmiştir.



Şekil 3.4. H_2S oksidasyonu deneylerinin yapıldığı reaksiyon sistemi

H₂S'ün seçici oksidasyon deneylerinin yapılışı aşağıda sıralanmıştır.

- Gaz hücresinden bir süre inert gaz (He) geçirilir.
- Gaz hücresinin sıcaklığı 40 °C'ye ayarlanır.
- Gaz hücresinin temizliğinden emin olmak için referans spektrum alınır.
- Besleme gazlarının akış hızları sırayla ayarlanarak gaz karışımı hazırlanır. (%1 H₂S, %0,5 O₂ ve He)
- 0,2 gram malzeme tartılarak, cam reaktöre yerleştirilir. Malzeme cam pamukları ile her iki taraftan desteklenir.
- Hazırlanan dolgu kolon reaktör tüp fırına yerleştirilir.
- Reaksiyon sıcaklık ortamını sağlayan tüp fırının sıcaklığı istenen sıcaklığa ayarlanır.
- İstenen sıcaklığa ulaşıldığında bir süre daha inert gaz geçirilip hazırlanan karışım sisteme gönderilir ve zamana karşı spektrumlar alınır.
- Deney sonrasında sistemden bir süre inert gaz (He) geçirilerek dedektörün temizlenmesi sağlanır.
- Ürün gazlarının analizinde, H₂S için 2614-2772 cm⁻¹, SO₂ için 1050-1230 cm⁻¹ dalga boyu aralıkları kullanılmıştır. Çıkış gazlarının analizinde kullanılan FT-IR cihazının çalışma prensibi EK-3'te verilmiştir.

Tüm deneyler %1 H₂S, %0,5 O₂, %98,5 He besleme gaz karışımı ve 100 cm³/dk toplam akış hızında yürütülmüştür. Yapılan katalitik deneyler ve reaksiyon sıcaklıkları Çizelge 3.3'te verilmiştir.

Çizelge 3.3 H₂S'ün seçici oksidasyon reaksiyonu deneyleri ve reaksiyon sıcaklıkları

<i>Katalizör</i>	<i>Sıcaklık</i>
Ce-V(10)@MCM-41	250 °C
Ce-V(15)@MCM-41	200 °C, 250 °C, 300 °C
Ce-V(20)@MCM-41	250 °C

4. SONUÇLAR

Çalışma kapsamında, Ni-O, Ni-V ve Ni-Ce metal oksit katalizörleri ile MCM-41 destekli, kütlece %15 metal içeren Ni@MCM-41, Ni-V@MCM-41, Ni-Ce@MCM-41 ve farklı oranlarda metal içeren (kütlece %10, %15, %20) Ce-V@MCM-41 katalizörleri sentezlenmiş ve karakterizasyon çalışmaları yapılarak fiziksel ve yapısal özellikleri belirlenmiştir. Çalışmanın son bölümünde, farklı oranlarda metal içeren Ce-V@MCM-41 katalizörlerinin seçici H₂S oksidasyonundaki katalitik aktiviteleri dolgu kolon reaktör sisteminde test edilmiştir. Elde edilen deneysel sonuçlar dört bölümde sunulmaktadır. İlk bölümde kompleksleştirme yöntemi ile hazırlanan Ni esaslı metal oksit katalizörlerin sentez ve karakterizasyon sonuçları, ikinci bölümde emdirme yöntemiyle hazırlanan MCM-41 destekli katalizörlerin sentez ve karakterizasyon sonuçları, üçüncü bölümde farklı yöntemlerle sentezlenen Ni esaslı katalizörlerin karşılaştırılması ve son bölümde Ce-V içeren MCM-41 esaslı katalizörler ile yürütülen H₂S'ün elementel kükürde seçici oksidasyonu çalışmalarının sonuçları sunulmuştur.

4.1. Kompleksleştirme Yöntemi ile Hazırlanan Ni Esaslı Metal Oksit Katalizörlerin Sentez ve Karakterizasyon Sonuçları

Ni-O ve karışık Ni-V, Ni-Ce metal oksit katalizörleri (Ni_{mol}/V_{mol}: 1/1, Ni_{mol}/Ce_{mol}: 1/1) kompleksleştirme yöntemi ile sentezlenmiştir. Katalizörlerin yapısal ve fiziksel özelliklerinin belirlenebilmesi için yapılan karakterizasyon çalışmasında, XRD, tek nokta yüzey alanı, civa porozimetresi, EDS, SEM, XPS, TPR analizleri yapılmıştır.

Katalizörlerin katı faz tayinleri için XRD analizleri yapılmıştır. Analizlerden elde edilen veriler Bragg yasası ile yorumlanarak literatür değerleriyle karşılaştırılmıştır. Kompleksleştirme yöntemi ile hazırlanan Ni-O, Ni-V ve Ni-Ce katalizörlerinin X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.1'de verilmiştir. X-ışını kırınım deseni analizlerine göre Ni-O katalizöründe nikel esas olarak NiO formunda iken metalik nikelde ait küçük pikler de gözlenmektedir. Karışık metal oksit sentezlerinde, Ni-V katalizöründe Ni₂V₂O₇ formuna ait pikler bulunmuştur. Ni-Ce katalizöründe

seryumun CeO_2 formuna ait pikler gözlemlenirken, NiO yapısına ait küçük pikler de görülmüştür. Katalizörlerin X-ışını analizleri sonunda elde edilen katı fazları Çizelge 4.1’de özetlenmektedir.

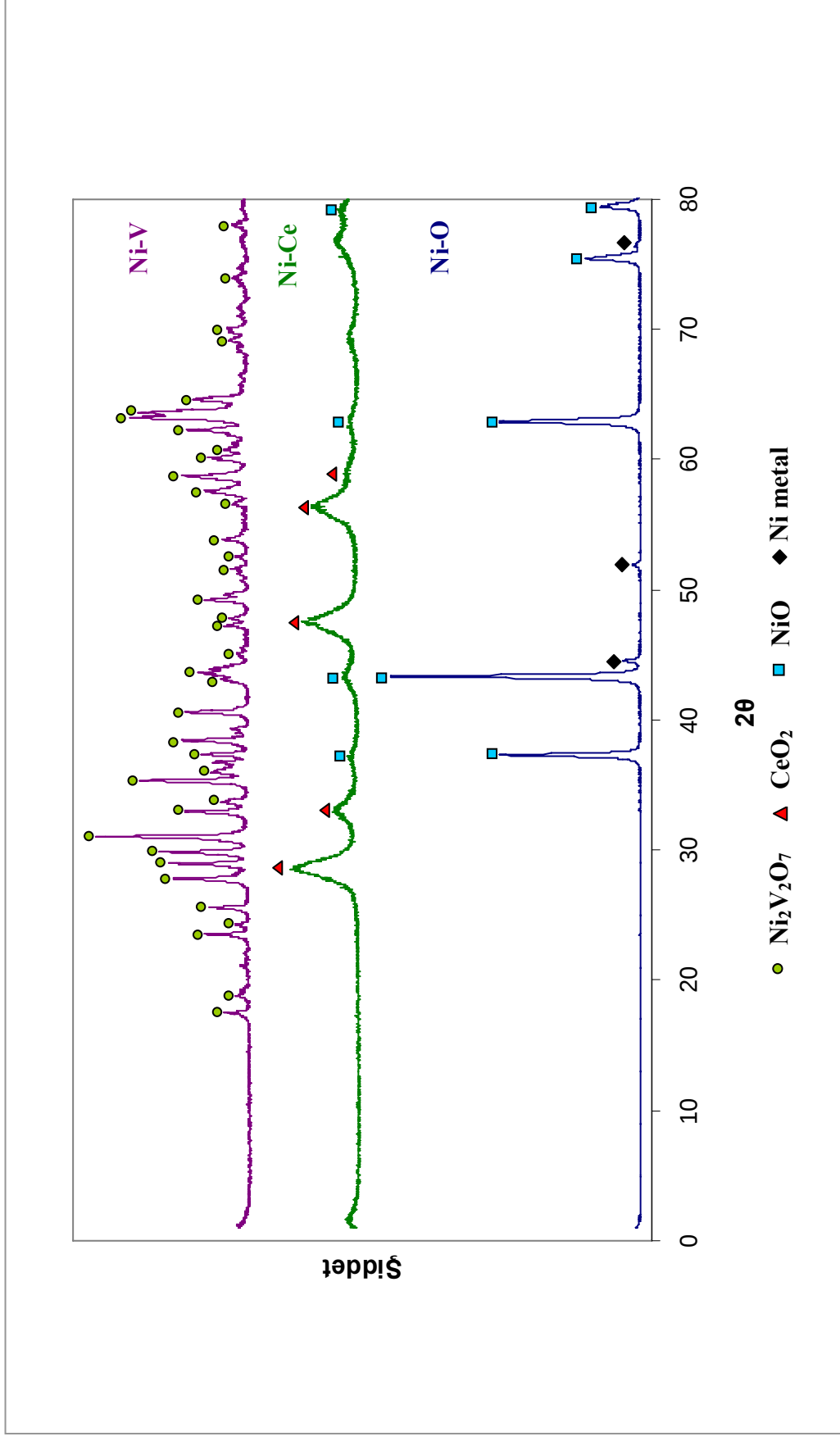
Çizelge 4.1. Kompleksleştirme yöntemiyle sentezlenen katalizörlerin X-ışını analiz sonuçları

Katalizör Adı	Katı Faz
Ni-O	NiO ve metalik Ni
Ni-V	$\text{Ni}_2\text{V}_2\text{O}_7$
Ni-Ce	NiO ve CeO_2

Ni-O katalizörünün X-ışını kırınım deseni analiz sonuçları ve d değerleri Çizelge 4.2’de verilmiştir. Ni-V ve Ni-Ce katalizörlerinin XRD sonuçları ve d değerleri EK-4’te verilmiştir.

Çizelge 4.2. Ni-O katalizörü için XRD ve d değerleri

Numune Ni-O			Literatür					
			NiO (File no: 4-835)			Ni (File no: 4-850)		
2θ	$d (\text{\AA})$	I/I_0	2θ	$d (\text{\AA})$	I/I_0	2θ	$d (\text{\AA})$	I/I_0
37,32	2,4075	57	37,28	2,41	91	-	-	-
43,36	2,0851	100	43,30	2,088	100	-	-	-
44,56	2,0317	7	-	-	-	44,51	2,034	100
51,90	1,7603	4	-	-	-	51,85	1,762	42
62,92	1,4759	55	62,92	1,476	57	-	-	-
75,44	1,2590	21	75,44	1,259	16	-	-	-
76,38	1,2459	3	-	-	-	76,37	1,246	21
79,42	1,2056	17	79,39	1,206	13	-	-	-



Şekil 4.1. Kompleksleştirme yöntemi ile hazırlanan Ni esaslı katalizörlerin X-ışını kırınım desenleri

Kompleksleştirme yöntemi ile sentezlenen katalizörlerin yüzey alanı değerleri ile gözeneklilik analizi sonuçları Çizelge 4.3'te verilmiştir. İkili metal oksitlerin yüzey alanları, tekli metal oksit katalizörüne (Ni-O) göre yüksek çıkmış, Ni-Ce katalizöründe yüzey alanı diğerlerine göre en yüksek bulunmuştur ($45 \text{ m}^2/\text{g}$). Ni-O katalizörünün ortalama gözenek çapı, Ni-Ce katalizöründen büyüktür.

Çizelge 4.3. Kompleksleştirme yöntemi ile sentezlenen katalizörlerin yüzey alanı ve gözeneklilik analizi sonuçları

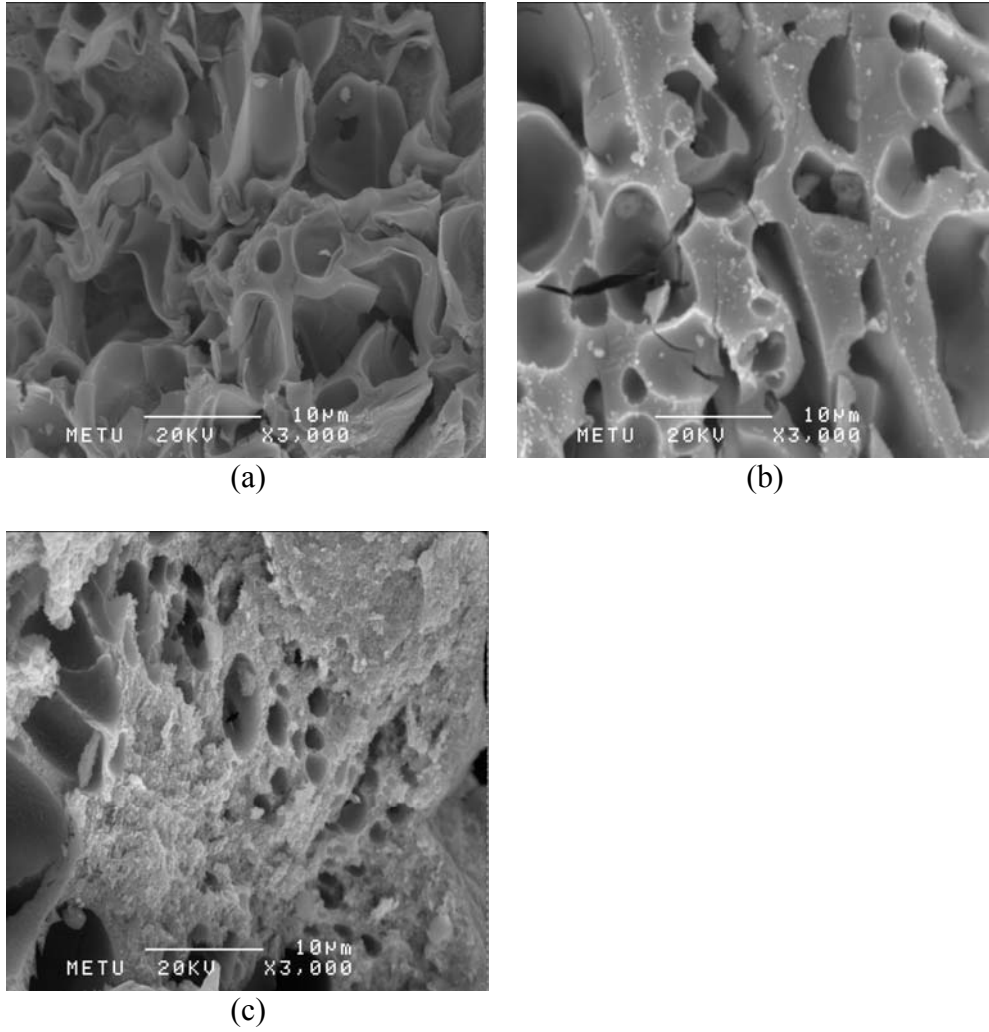
Katalizör adı	Single point yüzey alanı, m^2/g	Gözeneklilik	Ortalama gözenek çapı, nm
Ni-O	7	0,443	836
Ni-V	15	-	-
Ni-Ce	45	0,575	148

Ni-V ve Ni-Ce katalizörleri için yapılan EDS analizinin sonuçları Çizelge 4.4'te, analiz grafikleri EK-5'te verilmiştir. Çözeltideki metal oranları EDS sonuçlarıyla tutarlıdır.

Çizelge 4.4. Kompleksleştirme yöntemi ile sentezlenen Ni-V ve Ni-Ce katalizörlerinin EDS sonuçları

Katalizör Adı	Metal Oranları (Atomik,Çözelti)	Element	Ağırlıkça %	Atomik %	Metal Oranları (EDS)	
					Ağırlık Oranı	Atomik Oran
Ni-V	Ni/V: 1	Ni	51,86	48,31	Ni/V: 1,08	Ni/V: 0,93
		V	48,14	51,69		
Ni-Ce	Ni/Ce: 1	Ni	24,01	42,99	Ni/Ce: 0,32	Ni/Ce: 0,75
		Ce	75,99	57,01		

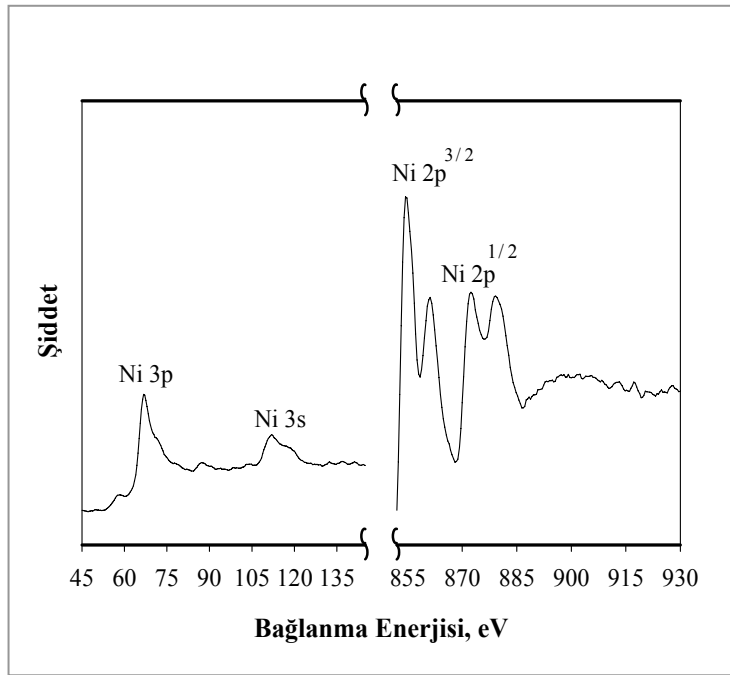
Ni-O, Ni-V ve Ni-Ce katalizörlerinin SEM fotoğrafları Resim 4.1'de verilmiştir. Katalizörlerin SEM fotoğraflarına bakıldığında, Ni-O ve Ni-V katalizörlerinde gözenek çaplarının Ni-Ce katalizörüne göre daha homojen ve büyük olduğu görülmektedir. Ni-Ce katalizöründe çok küçük gözenekler olmakla birlikte daha büyük gözenekler de bulunmaktadır. SEM fotoğraflarından yararlanılarak Ni-O, Ni-V ve Ni-Ce katalizörleri için ortalama gözenek çapları yaklaşık olarak sırasıyla $4 \mu\text{m}$, $5 \mu\text{m}$ ve $3 \mu\text{m}$ bulunmuştur.



Resim 4.1. Kompleksleştirme yöntemi ile sentezlenen katalizörlerin SEM fotoğrafları (3000 büyütme)
(a) Ni-O (b) Ni-V (c) Ni-Ce

Kompleksleştirme yöntemi ile sentezlenen Ni-O, Ni-V ve Ni-Ce katalizörleri için XPS analizi yapılmış ve yapıda bulunması gereken Ni, V, Ce ve O pikleri gözlenmiştir. XPS analizleri Ar^+ iyon bombardımanı öncesi ve sonrasında spektrumlar alınarak değerlendirilmiştir. Ni-O katalizöründe Ar^+ iyon bombardımanı öncesi ve sonrasında alınan spektrumlarda değişim gözlenmediği için iyon bombardımanı öncesi dikkate alınarak değerlendirme yapılmıştır. Ni-O katalizörünün Ar^+ iyon bombardımanı sonrası alınan XPS spektrumu EK-7’de verilmiştir. Bu katalizöre ait Ar^+ iyon bombardımanı öncesi XPS grafiği Şekil 4.2’de ve XPS verilerinin literatür değerleriyle karşılaştırılması Çizelge 4.5’te verilmiştir. Ni-O

katalizörünün yapısında esas olarak 872,4 eV ve 854,4 eV bağlanma enerjisi değerlerinde Ni^{+2} (NiO) değerlikli $\text{Ni } 2p^{1/2}$ ve $\text{Ni } 2p^{3/2}$ formuna ait piklerin olduğu belirlenmiştir. Ayrıca 861,2 eV değerinde Ni^0 (metalik Ni) değerlikli $\text{Ni } 2p^{3/2}$ formuna ait pik görülmüştür. Ni-O metal oksit katalizörü için yapılan XRD analizinde de NiO ve metalik Ni yapılarına ait pikler görülmüştür (Çizelge 4.1).



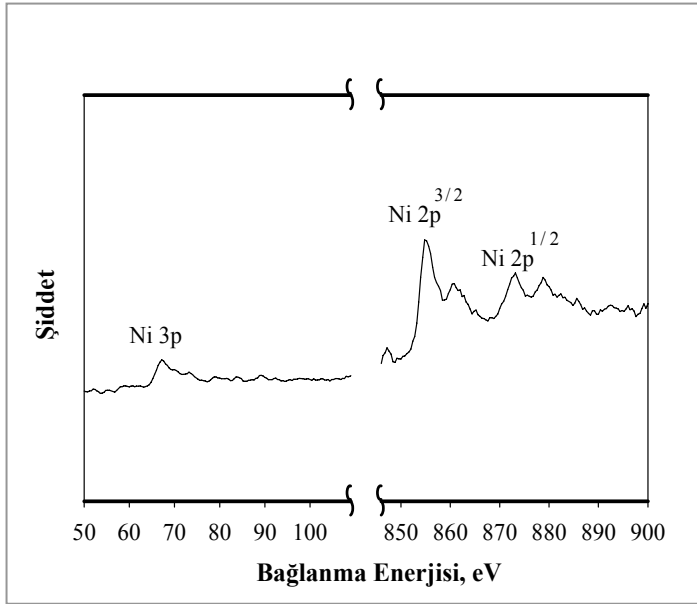
Şekil 4.2. Ni-O katalizörünün Ar^+ iyon bombardımanı öncesindeki XPS grafiği

Çizelge 4.5. Ni-O katalizörünün XPS analizi sonuçlarının literatür değerleriyle karşılaştırılması

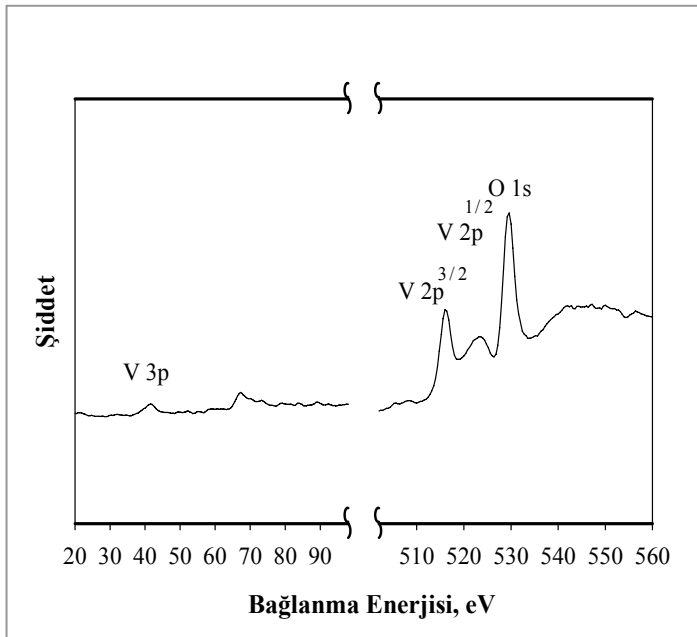
Katalizör	Değerlik	Bağlanma Enerjisi, eV			
		$\text{Ni } 2p^{1/2}$	$\text{Ni } 2p^{3/2}$	Ni 3s	Ni 3p
Numune: Ni-O (iyon bomb. önce)	+2	872,4	854,4	112,0	66,8
	0	-	861,2	112,0	66,8
Ni-O Literatür [52]	+2	871,8	854,4	111,8	67,3
	0	-	859,4	111,9	66,7

XRD analizi ile $\text{Ni}_2\text{V}_2\text{O}_7$ kristal yapısı içerdiği belirlenen Ni-V katalizörünün XPS spektrumları, Ar^+ iyon bombardımanı öncesi ve sonrası spektrum alınarak değerlendirilmiştir. Ar^+ iyon bombardımanı sonrası alınan XPS spektrumu EK-7’de

verilmiştir. Ni-V katalizöründe Ar^+ iyon bombardımanı öncesi ve sonrasında değişim olmadığı için Ar^+ iyon bombardımanı öncesi dikkate alınarak değerlendirme yapılmıştır. Ni-V katalizörünün Ni bölgesi ve V bölgesi için XPS grafikleri Şekil 4.3'te verilmiştir.



(a)



(b)

Şekil 4.3. Ni-V katalizörünün Ar^+ iyon bombardımanı öncesindeki XPS grafiği
(a) Ni bölgesi (b) V bölgesi

Ni-V katalizörünün Ni bölgesi ve V bölgesi için XPS değerlerinin literatür değerleriyle karşılaştırılması Çizelge 4.6 ve Çizelge 4.7’de verilmiştir. Ni-V katalizörünün XPS analizinde Ni bölgesinde, Ni^{+2} değerlikli (NiO), $\text{Ni } 2p^{1/2}$, $\text{Ni } 2p^{3/2}$ ve $\text{Ni } 3p$ formlarına ait pikler bulunurken, V bölgesinde V^{+5} değerlikli (V_2O_5) $\text{V } 2p^{1/2}$, $\text{V } 2p^{3/2}$, $\text{V } 3p$ formlarına ait pikler görülmüştür. Baba Ali ve ark. (2002), tarafından $\text{Ni}_2\text{V}_2\text{O}_7$ katalizörüyle yapılan XPS çalışmasında, 854,5 eV ve 517,0 eV değerlerinde $\text{Ni } 2p^{3/2}$ ve $\text{V } 2p^{3/2}$ formlarına ait piklerin olduğu ve $\text{Ni}_2\text{V}_2\text{O}_7$ yapısında nikelin Ni^{+2} (NiO) ve vanadyumun V^{+5} (V_2O_5) formunda olduğu belirlenmiştir [54].

Çizelge 4.6. Ni-V katalizörünün Ni bölgesi için XPS analizi sonuçlarının literatür değerleriyle karşılaştırılması

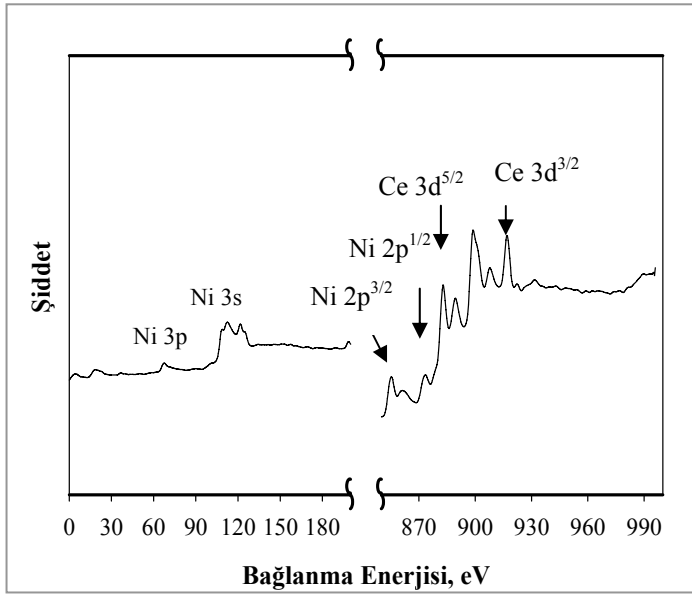
Katalizör	Değerlik	Bağlanma Enerjisi, eV		
		Ni $2p^{1/2}$	Ni $2p^{3/2}$	Ni $3p$
Numune: Ni-V Ni bölgesi (iyon bomb. önce)	+2	873,2	854,8	67,2
Ni-V Literatür [52]	+2	871,8	854,7	67,3

Çizelge 4.7. Ni-V katalizörünün V bölgesi için XPS analizi sonuçlarının literatür değerleriyle karşılaştırılması

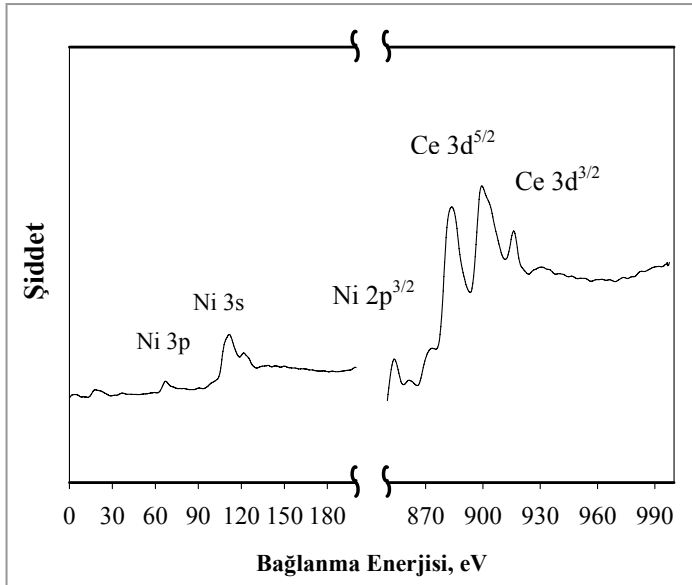
Katalizör	Değerlik	Bağlanma Enerjisi, eV		
		V $2p^{1/2}$	V $2p^{3/2}$	V $3p$
Numune: Ni-V V bölgesi (iyon bomb. önce)	+5	523,2	516,0	41,6
Ni-V Literatür [52]	+5	524,7	516,6	42,2

Ni-Ce karışık metal oksit katalizörü için yapılan XPS analizinde, Ar^+ iyon bombardımanı öncesi ve sonrası alınan spektrumlar Şekil 4.4’te verilmiştir. Şekil 4.4’te görüldüğü gibi Ni-Ce katalizöründe iyon bombardımanı sonrasında bazı pikler kaybolurken, bazı piklerin ise şiddetinin artmış ve bağlanma enerjisi değerlerinde kayma olmuştur. Ar^+ iyon bombardımanı öncesinde gözlenen küçük $\text{Ni } 2p^{1/2}$ piki Ar^+ iyon bombardımanı sonrasında kaybolmuştur. Ni-Ce katalizörünün XPS spektrumunda Ar^+ iyon bombardımanı öncesinde 916,8 eV ve 882,8 eV bağlanma

enerjisi değerlerinde Ce^{+4} (CeO_2) değerlikli $\text{Ce } 3d^{5/2}$ ve $\text{Ce } 3d^{3/2}$ yapılarına ait pikler bulunmuştur. Ayrıca küçük şiddetli nikel piklerinin ($\text{NiO} \rightarrow \text{Ni}^{+2}$ ve metalik $\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}^0$) olduğu belirlenmiştir. Ni-Ce katalizörünün XRD desenlerinde, katalizörün esas olarak CeO_2 yapısı içerdiği ve NiO yapısına ait küçük piklerin bulunduğu belirlenmiştir (Şekil 4.1).



(a)



(b)

Şekil 4.4. Ni-Ce katalizörünün XPS grafiği

(a) Ar^+ iyon bombardmanı öncesi (b) Ar^+ iyon bombardmanı sonrası

Ni-Ce katalizöründe Ar^+ iyon bombardımanı öncesi ve sonrasında elde edilen verilerin literatür değerleriyle karşılaştırılması Çizelge 4.8 ve Çizelge 4.9'da verilmiştir. Yaşyerli ve ark. (2006) tarafından yapılan çalışmada CeO_2 (Ce^{+4}) yapısı için $\text{Ce } 3d^{5/2}$ formuna ait pik 882,2 eV değerinde görülmüştür [4].

Çizelge 4.8. Ni-Ce katalizöründe nikel bölgesi için XPS analizi sonuçlarının literatür değerleriyle karşılaştırılması

Katalizör	Değerlik	Bağlanma Enerjisi, eV			
		Ni $2p^{1/2}$	Ni $2p^{3/2}$	Ni 3s	Ni 3p
Numune: Ni-Ce (iyon bomb. önce)	+2	873,6	855,2	112,4	67,6
	0	-	861,2	112,4	-
Numune: Ni-Ce (iyon bomb. sonra)	+2	-	853,6	111,6	67,2
	0	-	853,6 ; 861,6	111,6	-
Ni-Ce Literatür [52]	+2	871,8	853,5 ; 855,0	111,8	67,3
	0	-	853,5 ; 859,4	111,9	-

Çizelge 4.9. Ni-Ce katalizöründe seryum bölgesi için XPS analizi sonuçlarının literatür değerleriyle karşılaştırılması

Katalizör	Değerlik	Bağlanma Enerjisi, eV	
		Ce $3d^{3/2}$	Ce $3d^{5/2}$
Numune: Ni-Ce (iyon bomb. önce)	+4	916,8	882,8
Numune: Ni-Ce (iyon bomb. sonra)	+4	916,0	883,6
Ni-Ce Literatür [52]	+4	916,7	882,7

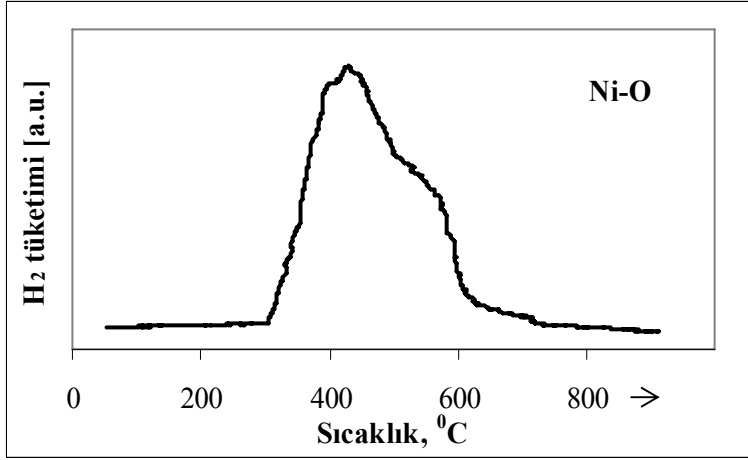
Kompleksleştirme yöntemi ile hazırlanan Ni-O, Ni-V ve Ni-Ce katalizörlerinin indirgenme şartlarının belirlenmesi amacıyla TPR (sıcaklık programlı indirgenme) çalışması yapılmıştır. TPR deneyleri, yaklaşık 0,05 gram numune kullanılarak, $10^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızında, $\%5\text{H}_2\text{-N}_2$ gaz karışımıyla, 800°C sıcaklığa kadar yürütülmüştür. Ni-O ve Ni-V katalizörlerinin her ikisi de yaklaşık 300°C sıcaklıkta indirgenmeye başlamıştır. Karışık metal oksit olan Ni-V katalizörünün indirgenme bölgesi 600°C 'nin üzerinde gerçekleşerek tekli metal oksite göre daha yüksek sıcaklıklarda indirgenmiştir. Karışık metal oksit Ni-Ce katalizöründe ise indirgenme

daha düşük sıcaklıklarda başlarken yaklaşık 500 °C sıcaklıkta son bulmuştur. TPR analizinde katalizörlerde indirgenmenin başladığı ve H₂ tüketiminin en fazla olduğu sıcaklıklar Çizelge 4.10’da özetlenmiştir.

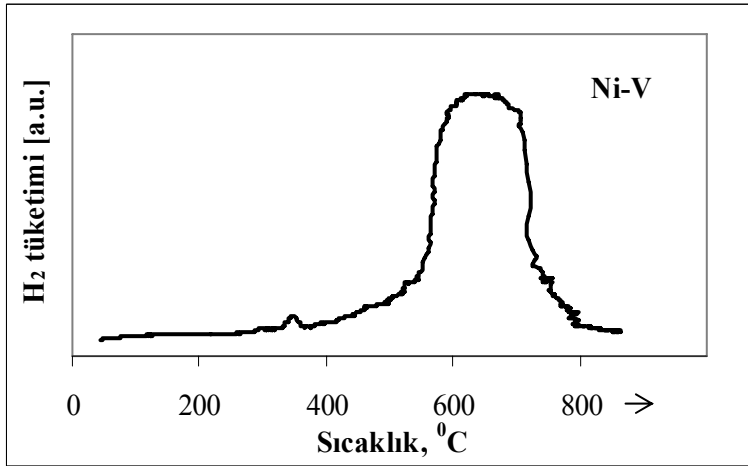
Çizelge 4.10. Kompleksleştirme yöntemi ile sentezlenen katalizörlerin TPR analizi sonuçları

Katalizör	İndirgenmenin başladığı sıcaklık, °C (ilk sinyal)	Katalizörün maksimum verdiği sıcaklıklar, °C
Ni-O	305	430
Ni-V	294	343 ; 640
Ni-Ce	128	454 ; 780

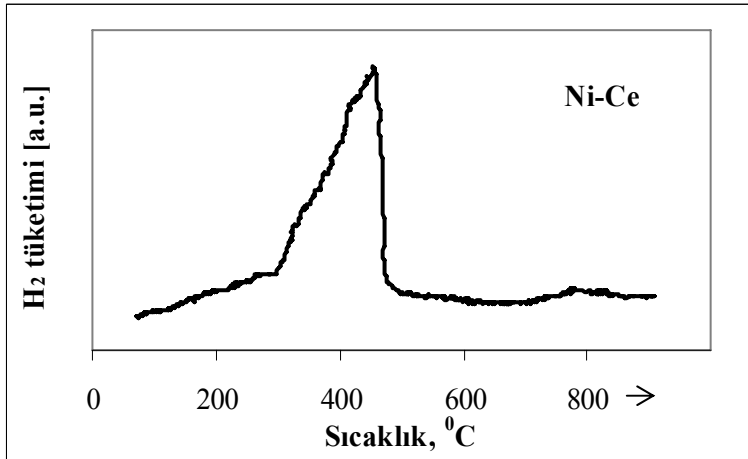
Ni-O, Ni-V ve Ni-Ce katalizörlerinin TPR grafikleri Şekil 4.5’te verilmiştir. Ni-O katalizörü yaklaşık 430 °C sıcaklıkta en yüksek indirgenmeyi göstermiş, sürekli düşmesi beklenen hidrojen tüketiminin, yaklaşık 550 °C’de küçük bir pik oluşturduğu belirlenmiştir. Literatürde nikelin tek basamakta metalik nikel indirgendiği ($\text{Ni}^{+2} \rightarrow \text{Ni}^0$) belirtilmiştir [28]. Ni-V katalizöründe yaklaşık 570 °C-715 °C sıcaklık aralığında geniş pik görülmektedir. Yapılan literatür araştırması ile bu pikin $\text{V}^{+5} \rightarrow \text{V}^{+4}$ indirgenmesine ve yaklaşık 350 °C’de görülen küçük pikin yapıdaki NiO indirgenmesine ait olabileceği düşünülmektedir. Ni-Ce katalizöründe yaklaşık 450 °C’de görülen pikin yapıdaki NiO’in ve 780 °C’de görülen küçük pikin CeO₂’in indirgenmesine ait olabileceği literatür araştırması ile belirlenmiştir [4]. Katalizörlerin TPR analizi sonuçları Bölüm 4.3’te ayrıntılı olarak değerlendirilmiştir.



(a)



(b)



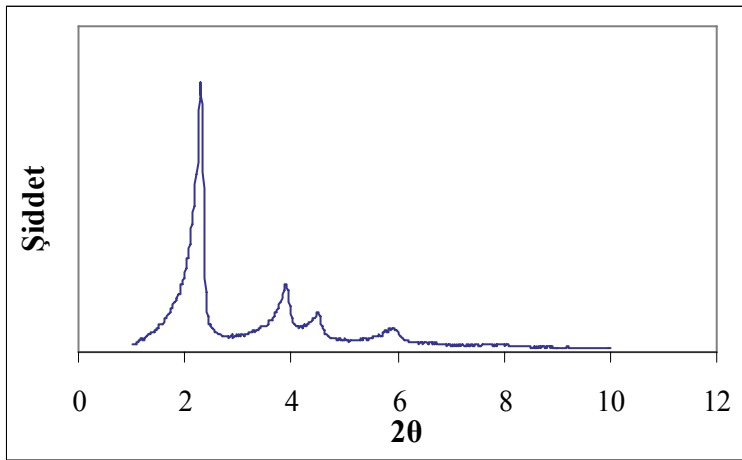
(c)

Şekil 4.5. Kompleksleştirme yöntemi ile sentezlenen katalizörlerin TPR grafikleri
 (a) Ni-O (b) Ni-V (c) Ni-Ce

4.2. Emdirme Yöntemiyle Hazırlanan MCM-41 Destekli Katalizörlerin Sentez ve Karakterizasyon Sonuçları

MCM-41 destekli katalizörler, hidrotermal yöntemle sentezlenen MCM-41 malzemesi üzerine metal tuzlarının emdirilmesi şeklinde hazırlanmıştır. Çalışmanın ilk bölümünde saf MCM-41 malzemesinin sentezi gerçekleştirilmiş, fiziksel ve yapısal özelliklerinin belirlenebilmesi için karakterizasyon çalışmaları (XRD, BET, SEM) yapılmıştır.

Çalışmada hazırlanan MCM-41 malzemesinin yapısal özelliğinin belirlenebilmesi için alınan X-ışını kırınım desenleri “Bragg” yasası ile değerlendirilmiştir. MCM-41 malzemesine ait dört karakteristik pik yapılan literatür karşılaştırması ile belirlenmiştir (Şekil 4.6 ve Çizelge 4.11).

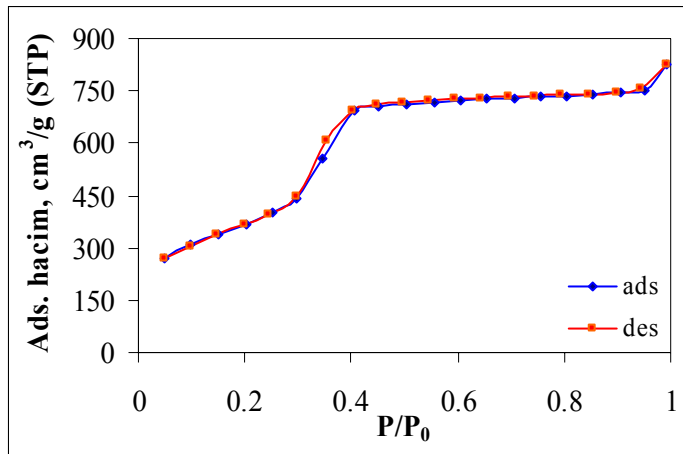


Şekil 4.6. MCM-41 malzemesinin X-ışını kırınım desenleri

Çizelge 4.11. MCM-41 malzemesi için XRD ve d değerleri

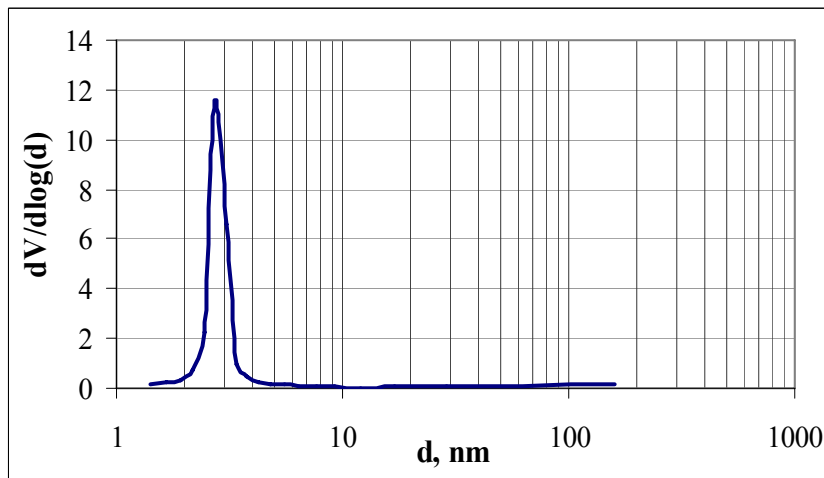
Numune MCM-41			Literatür [38]		
2θ	$d(A^{\circ})$	I/I_0	2θ	$d(A^{\circ})$	I/I_0
2,28	38,72	100	2,22	39,80	100
3,90	22,64	25	3,85	22,90	12
4,48	19,71	13	4,46	19,80	10
5,90	14,97	7	5,92	14,90	3

MCM-41 malzemesi için yapılan yüzey alanı analizinde tek nokta yüzey alanı değeri $1144 \text{ m}^2/\text{g}$, BET multipoint yüzey alanı değeri ise $1344 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak bulunmuştur. MCM-41 malzemesinin adsorpsiyon-desorpsiyon izoterminin mezogözenekli MCM-41 yapısından beklenildiği gibi tip IV türü izoterm davranışı gösterdiği belirlenmiştir (Şekil 4.7).



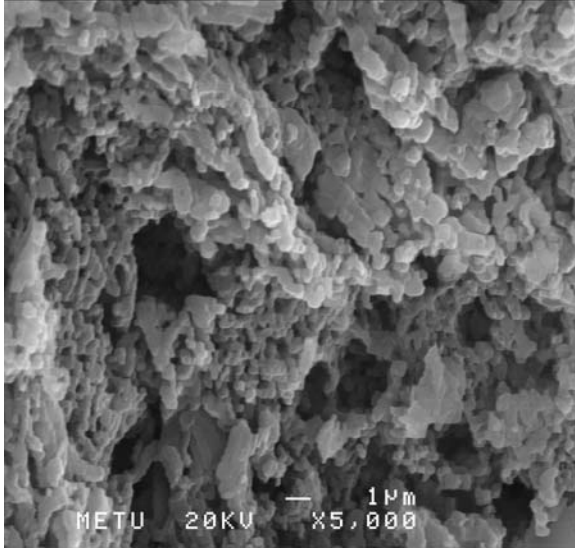
Şekil 4.7. MCM-41 malzemesinin BET izotermi

MCM-41 malzemesinin BJH (Barret-Joiner-Halenda) yöntemi [53] ile belirlenen gözenek çapı dağılımı Şekil 4.8'de verilmiştir. MCM-41 malzemesinin desorpsiyon gözenek çapı $2,74 \text{ nm}$ olarak belirlenmiştir. Desorpsiyon verilerinden hesaplanan ortalama gözenek çapı ise $3,39 \text{ nm}$ olarak bulunmuştur.



Şekil 4.8. MCM-41 malzemesinin BJH yöntemiyle belirlenen gözenek çap dağılımı

Hidrotermal yöntemle hazırlanan saf MCM-41 malzemesinin SEM fotoğrafı Resim 4.2’de verilmiştir.



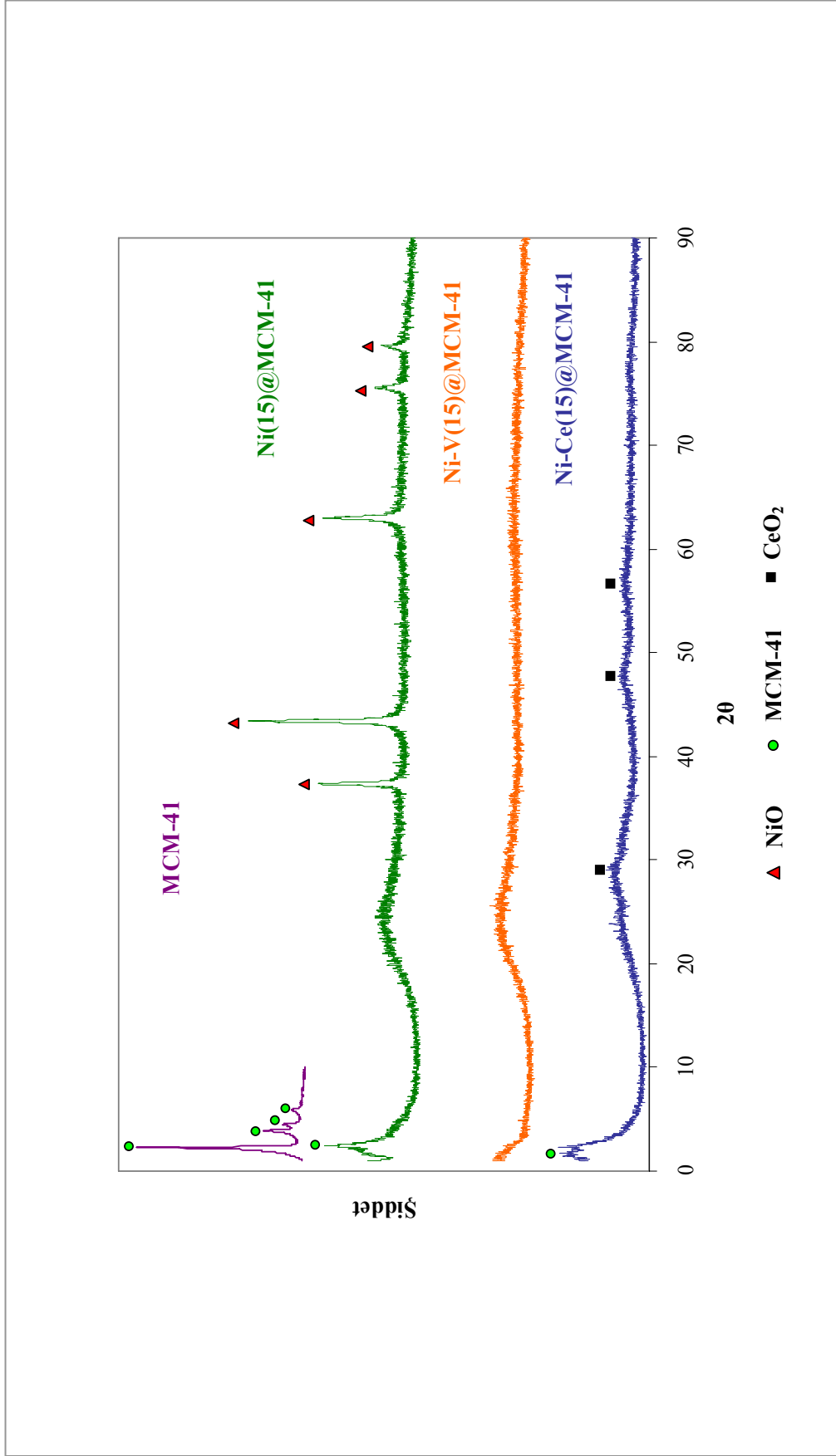
Resim 4.2. MCM-41 malzemesinin SEM fotoğrafı (5000 büyütme)

Kütlece %15 metal içeren Ni esaslı MCM-41 destekli katalizörler (Ni(15)@MCM-41, Ni-V(15)@MCM-41, Ni-Ce(15)@MCM-41) ile kütlece %10, %15 ve %20 metal oranlarında sentezlenen Ce-V içerikli MCM-41 destekli katalizörler (Ce-V(10)@MCM-41, Ce-V(15)@MCM-41, Ce-V(20)@MCM-41) emdirme yöntemiyle hazırlanmıştır. Katalizörlerin yapısal özelliklerinin belirlenmesi için XRD, BET, EDS, SEM, XPS ve TPR analizleri yapılmıştır.

MCM-41 destekli Ni esaslı katalizörlerin X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.9’da verilmiştir. Ni(15)@MCM-41 ve Ni-Ce(15)@MCM-41 katalizörlerinde MCM-41 malzemesinin ana piki gözlenmektedir. Ni(15)@MCM-41 katalizöründe NiO pikleri gözlenirken, Ni-Ce(15)@MCM-41 katalizöründe sadece CeO₂ yapısının bulunduğu NiO yapısına ait pik bulunmadığı görülmektedir. Amorf yapının olduğu Ni-V(15)@MCM-41 katalizöründe Ni, V ve MCM-41’e ait pikler gözlenmemiştir. Ni(15)@MCM-41 katalizörünün XRD sonuçları ve d değerleri Çizelge 4.12’de, Ni-Ce(15)@MCM-41 katalizörüne ait XRD sonuçları ve d değerleri EK-4’te verilmiştir.

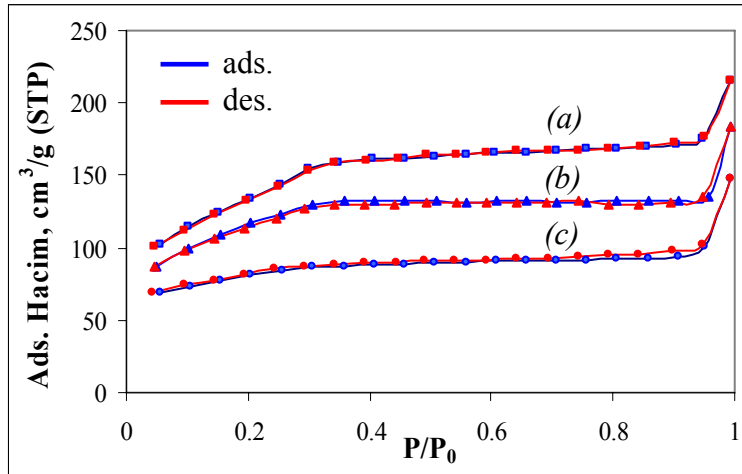
Çizelge 4.12. Ni(15)@MCM-41 katalizörü için XRD ve d değerleri

Numune: Ni(15)@MCM-41					
<i>MCM-41 bölgesi</i>			<i>Literatür MCM-41 [38]</i>		
2θ	$d \text{ (Å)}$	I/I_0	2θ	$d \text{ (Å)}$	I/I_0
2,46	35,8839	100	2,22	39,80	100
-	-	-	3,85	22,90	12
-	-	-	4,46	19,80	10
-	-	-	5,92	14,90	3
<i>NiO pikleri</i>			<i>Literatür NiO (File no: 4-835)</i>		
37,36	2,4050	60	37,28	2,41	91
43,40	2,0833	100	43,30	2,088	100
62,98	1,4746	47	62,92	1,476	57
75,54	1,2576	19	75,44	1,259	16
79,58	1,2036	14	79,39	1,206	13



Şekil 4.9. Emdirme yöntemi ile hazırlanan MCM-41 destekli Ni esaslı katalizörlerin X-ışını kırınım desenleri

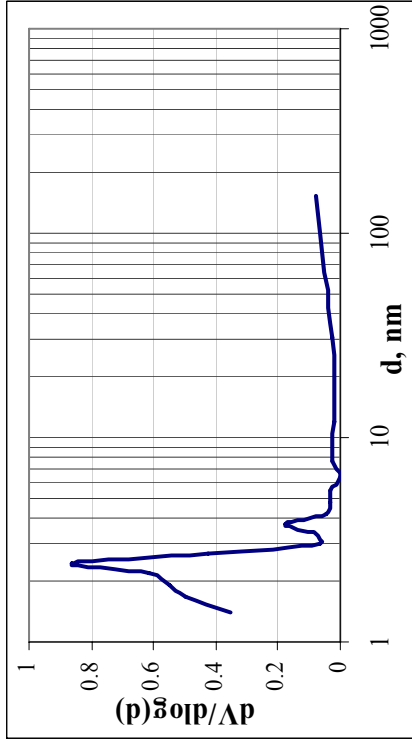
Ni(15)@MCM-41, Ni-V(15)@MCM-41, Ni-Ce(15)@MCM-41 katalizörlerinin gözenek yapısı ve gözenek boyut dağılımlarının belirlenmesi amacıyla yapılan BET analizinden elde edilen adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 4.10'da verilmiştir. Bu izotermi tip IV türü izoterm davranışı gösterdiği belirlenmiştir. Daha önce belirtildiği gibi saf MCM-41 malzemesinin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi de tip IV türü izoterm davranışı göstermektedir (Şekil 4.7). Saf MCM-41 malzemesinin izoterminde adsorplanan hacim değeri yaklaşık $300 \text{ cm}^3/\text{g}$ değerinden başladığı ve $850 \text{ cm}^3/\text{g}$ değerinde bittiği görülmektedir. Ni(15)@MCM-41, Ni-V(15)@MCM-41, Ni-Ce(15)@MCM-41 katalizörlerinin izotermi ise MCM-41 malzemesine göre düşük değerlerde bulunmuştur. Bu durum, bu katalizörlerde metal yüklemesi ile gözeneklerin dolmasından dolayı adsorplanan hacmin düşmesi şeklinde açıklanabilir. Şekil 4.10'a bakıldığında MCM-41 destekli Ni esaslı katalizörler içinde Ni-V(15)@MCM-41 katalizöründe izoterm yapısının bozulduğu ve gözenek hacminin en düşük olduğu görülmektedir. Bu katalizörün XRD desenlerinde de yapının bozulduğu ve amorf yapının oluştuğu belirlenmiştir (Şekil 4.9). BET analizi verileri EK-6'da verilmiştir.



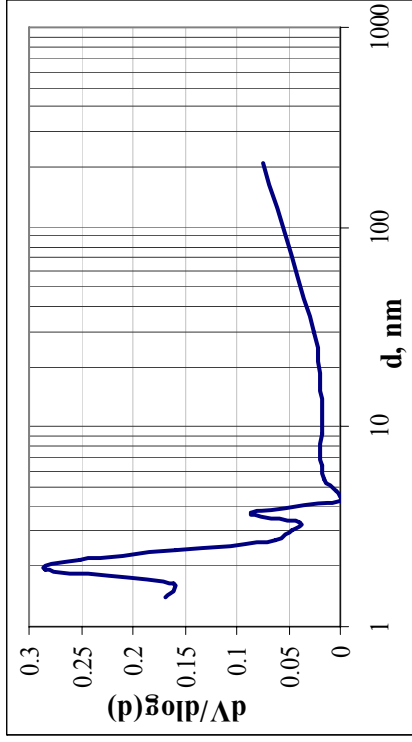
Şekil 4.10. Emdirme yöntemiyle hazırlanan Ni esaslı katalizörlerin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi
(a) Ni(15)@MCM-41 (b) Ni-Ce(15)@MCM-41 (c) Ni-V(15)@MCM-41

MCM-41 destekli Ni esaslı Ni(15)@MCM-41, Ni-V(15)@MCM-41 ve Ni-Ce(15)@MCM-41 katalizörlerinin BET analizinde elde edilen veriler BJH (Barret-

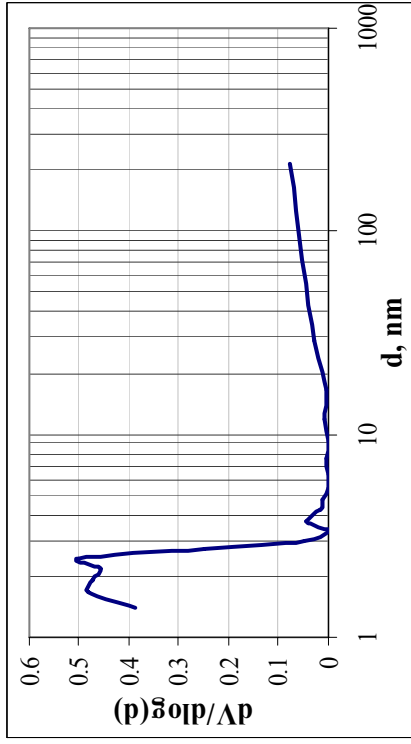
Joiner-Halenda) yöntemi ile değerlendirilerek gözenek çapı dağılımları elde edilmiştir. Bu katalizörlerin gözenek çapı dağılımları Şekil 4.11’de verilmiştir. Şekil 4.11’de de görüldüğü gibi katalizörler esas olarak mezogözenekli yapıdadır. MCM-41 desteğinin tek dağılımlı yapıda olduğu belirlenirken Ni(15)@MCM-41, Ni-V(15)@MCM-41 ve Ni-Ce(15)@MCM-41 katalizörlerinde MCM-41 yapısının bozulduğu ve iki dağılımlı yapı oluştuğu görülmektedir. Bu katalizörler için iki bölge ayrı ayrı değerlendirilmiştir. Katalizörlerin gözenek çap dağılım eğrilerinde 10 nm’ nin üzerindeki yükselme, katalizörlerde makrogözeneklerin de olduğunu göstermektedir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 4.11. MCM-41 destekli Ni esaslı katalizörlerin BJH yöntemiyle belirlenen gözenek çap dağılımları

(a) Ni(15)@MCM-41

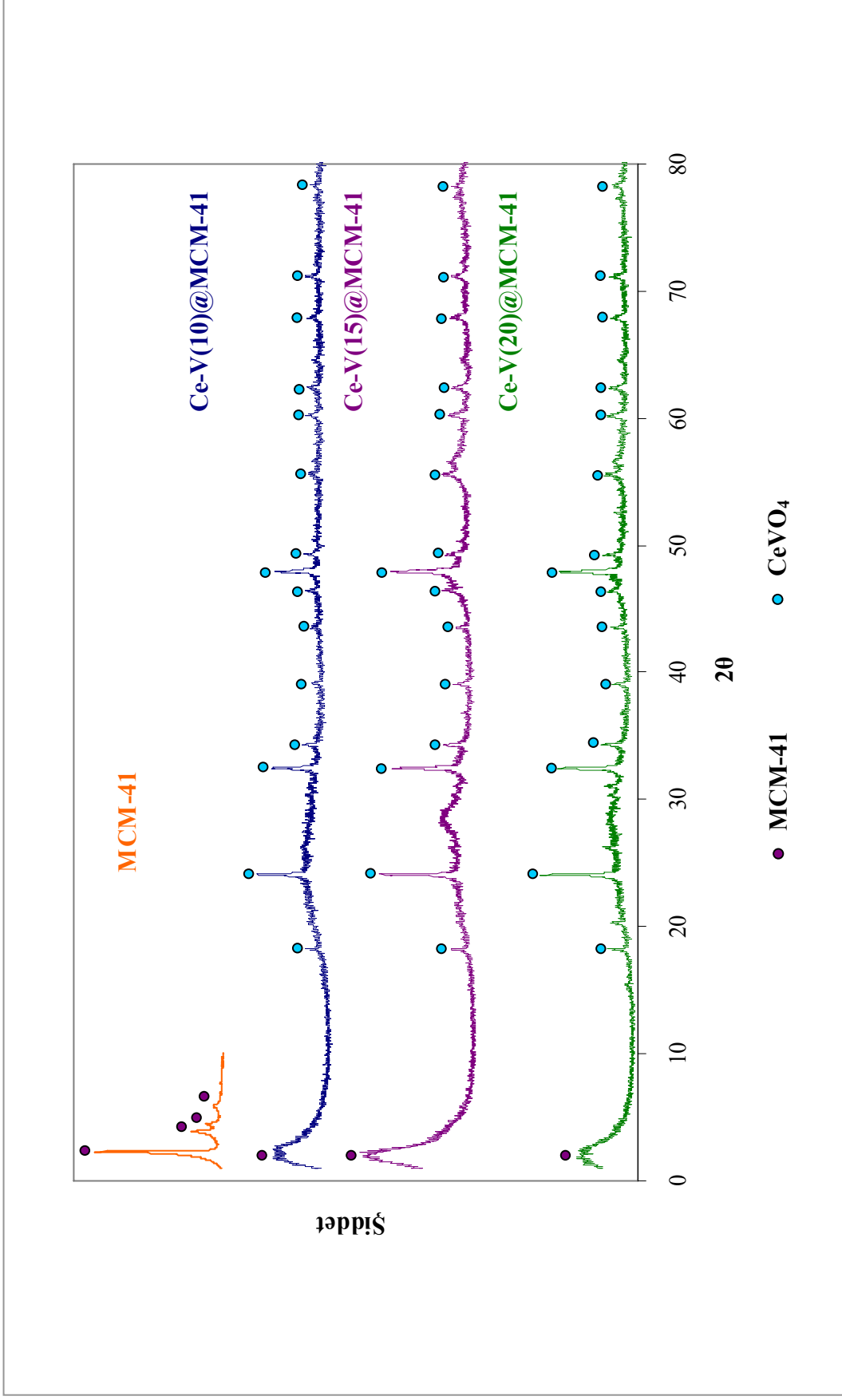
(b) Ni-V(15)@MCM-41

(c) Ni-Ce(15)@MCM-41

MCM-41 destekli Ce-V içerikli katalizörlerin X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.12’de verilmiştir. Şekil 4.12’ de görüldüğü gibi kütlece %10, %15 ve %20 metal içerikli olarak hazırlanan katalizörlerde CeVO_4 karışık oksit kristal yapısının oluştuğu belirlenmiştir. Katalizörlerin XRD desenlerinde MCM-41 desteğinin ana piki görülmektedir. Ce-V(10)@MCM-41 katalizörünün X-ışını analiz sonuçları ve d değerleri Çizelge 4.13’te, Ce-V(15)@MCM-41 ve Ce-V(20)@MCM-41 katalizörlerinin X-ışını analiz sonuçları ve d değerleri EK-4’te verilmiştir.

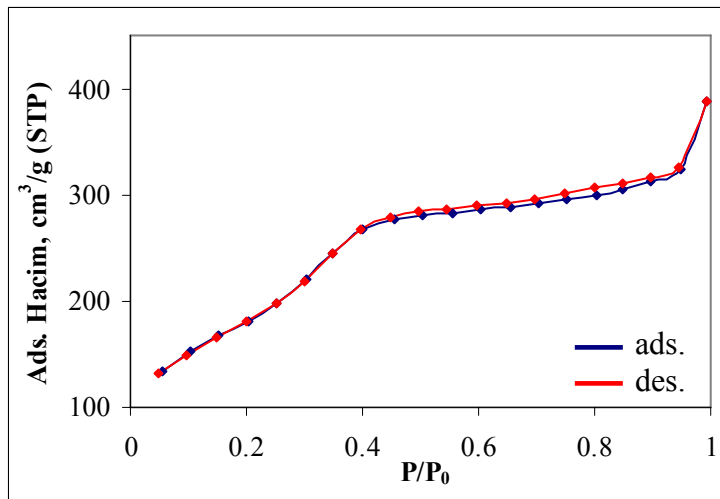
Çizelge 4.13. Ce-V(10)@MCM-41 katalizörü için XRD ve d değerleri

Numune: Ce-V(10)@MCM-41					
MCM-41 bölgesi			Literatür MCM-41 [38]		
2θ	$d \text{ (Å)}$	I/I_0	2θ	$d \text{ (Å)}$	I/I_0
2,05	43,0335	100	2,22	39,80	100
-	-	-	3,85	22,90	12
-	-	-	4,46	19,80	10
-	-	-	5,92	14,90	3
CeVO₄ pikleri			Literatür CeVO₄ (File no: 12-075)		
18,24	4,8597	21	18,17	4,8784	27
24,12	3,6867	100	24,03	3,7004	96
32,46	2,7560	97	32,42	2,7594	100
34,32	2,6108	33	34,28	2,6138	17
39,08	2,3030	20	39,11	2,3014	15
43,52	2,0778	26	43,62	2,0733	20
46,42	1,9545	26	46,48	1,9522	18
47,90	1,8975	99	47,87	1,8987	76
49,28	1,8476	27	49,24	1,8490	17
55,58	1,6521	22	55,43	1,6563	8
60,24	1,5350	32	60,30	1,5337	12
62,40	1,4869	29	62,50	1,4848	15
67,88	1,3796	24	68,00	1,3775	13
71,14	1,3242	28	71,50	1,3184	10
78,30	1,2200	18	78,40	1,2188	8



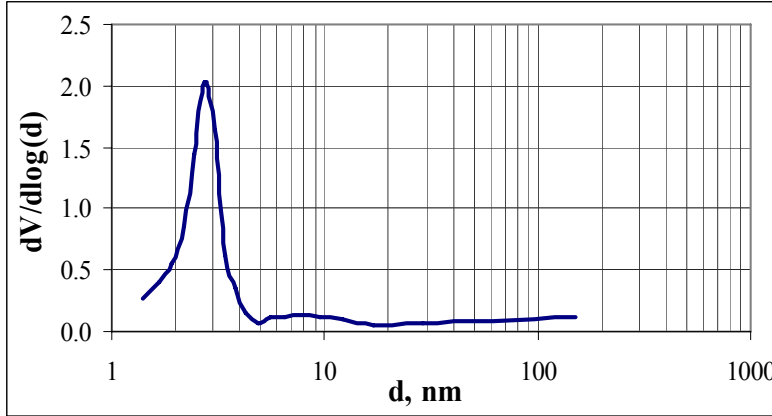
Şekil 4.12. Emdirme yöntemi ile hazırlanan farklı metal içerikli Ce-V@MCM-41 katalizörlerinin X-ışını kırınım desenleri

Ce-V(15)@MCM-41 katalizörünün BET analizinden elde edilen adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 4.13'te verilmiştir. Bu izotermin diğer katalizörlerde olduğu gibi tip IV türü izoterm davranışı gösterdiği belirlenmiştir. Katalizörün adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi saf MCM-41 ve MCM-41 destekli diğer katalizörlerle (Ni(15)@MCM-41, Ni-V(15)@MCM-41, Ni-Ce(15)@MCM-41) karşılaştırıldığında, Ce-V(15)@MCM-41 katalizöründe adsorplanan hacim değerinin saf MCM-41'e göre daha az düştüğü görülmektedir. MCM-41 destekli katalizörler içinde Ce-V(15)@MCM-41 katalizöründe yapı bozulmasının en az olduğu söylenebilir. Ce-V(15)@MCM-41 katalizörünün XRD analizinde, MCM-41 yapısına ait ana pikin bulunduğu ve diğer katalizörlere göre (Ce-V(10)@MCM-41 ve Ce-V(20)@MCM-41) daha düzenli olduğu gözlenmektedir (Şekil 4.12).



Şekil 4.13. Emdirme yöntemiyle hazırlanan Ce-V(15)@MCM-41 katalizörünün adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

Ce-V(15)@MCM-41 katalizörünün gözenek çapı dağılım eğrisi Şekil 4.14'te verilmiştir. Şekil 4.14'de de görüldüğü gibi katalizör, MCM-41 malzemesinde olduğu gibi tek dağılımlı yapı göstermiştir.



Şekil 4.14. Ce-V(15)@MCM-41 katalizörünün BJH yöntemiyle belirlenen gözenek çap dağılımı

Katalizörlerin XRD ve BET analizleri ile elde edilen fiziksel özellikleri Çizelge 4.14’te verilmiştir. Çizelge 4.14’te “ $d_{(100)}$ ” değeri katalizörlerin XRD desenlerinde en şiddetli pikin d değeri, “ a ” değeri $a = 2d / \sqrt{3}$ şeklinde hesaplanan iki gözenek merkezi arasında tekrar eden mesafedir. Duvar kalınlığı, “ $\delta = a - d_p$ ” şeklinde hesaplanmıştır. Ni-V(15)@MCM-41 katalizörünün XRD deseninde pik görülmediği için gözenek duvar kalınlığı hesaplanamamıştır. İki dağılımlı katalizörlerde duvar kalınlıkları MCM-41’in gözenek boyutu esas alınarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.14’te metal yüklemesiyle MCM-41 malzemesinin gözenek duvar kalınlığının arttığı ve yüzey alanının azaldığı görülmektedir. Kütlece %15 metal içeren katalizörler içinde Ce-V(15)@MCM-41 katalizörü en yüksek yüzey alanına sahip katalizördür ($641 \text{ m}^2/\text{g}$). XRD ve BET analizleri ile yapısının bozulduğu belirlenen Ni-V(15)@MCM-41 katalizörü hazırlanan MCM-41 destekli katalizörler içinde en düşük yüzey alanına sahiptir ($317 \text{ m}^2/\text{g}$).

Çizelge 4.14. MCM-41 destekli katalizörlerin XRD ve BET analizleri ile elde edilen fiziksel özellikleri

Katalizör	$d_{(100)}$ nm	a nm	Ortalama gözenek çapı d_p , nm	Gözenek duvar kalınlığı δ , nm	Gözenek hacmi (BJH desorpsiyon) V_p , cm ³ /g	S_{BET} m ² /g
MCM-41	3,87	4,47	3,39	1,08	1,366	1144
Ni(15)@MCM-41	3,59	4,15	2,03-3,89	2,12	0,289	552
Ni-V(15)@MCM-41	-	-	1,85-3,26	-	0,164	317
Ni-Ce(15)@MCM-41	3,96	4,57	1,95-4,04	2,62	0,242	488
Ce-V(10)@MCM-41	4,30	4,97	-	-	-	421
Ce-V(15)@MCM-41	3,77	4,35	3,01	1,34	0,597	641
Ce-V(20)@MCM-41	3,81	4,40	-	-	-	439

Wang ve ark. (2005), tarafından yapılan çalışmada, hidrotermal yöntemle hazırlanan, kütlece %11 Ni içeren MCM-41 malzemesinin yüzey alanı 868 m²/g, gözenek hacmi ise 0,73 cm³/g olarak bulunmuştur [49]. Wojcieszak ve ark. (2004), tarafından MCM-41 destekli Ni katalizörlerle yapılan çalışmada, MCM-41 desteğinin yüzey alanı 1082 m²/g, ortalama gözenek çapı 3,32 ve gözenek hacmi 1,095 cm³/g olarak bulunmuştur. Çalışmada farklı Ni içerikli (kütlece %1,7, %3 ve %5) olarak emdirme yöntemiyle hazırlanan katalizörlerde, MCM-41 desteğine ait dört karakteristik pikin görüldüğü, fakat yükleme miktarıyla piklerin şiddetlerinin giderek azaldığı belirlenmiştir [55]. Szegedi ve ark. (2006) ise doğrudan sentez yöntemiyle hazırlanan Ni-MCM-41 malzemesinde, kütlece %5'ten fazla Ni içeriğinin MCM-41'in yüzey alanında ve gözenek hacminde önemli ölçüde düşmeye neden olduğunu, fakat ortalama gözenek çapının fazla değişmediğini belirtmişlerdir [45]. Hazırlanan katalizörlerde, MCM-41 yapısının bozulmasının yüksek metal içeriğinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

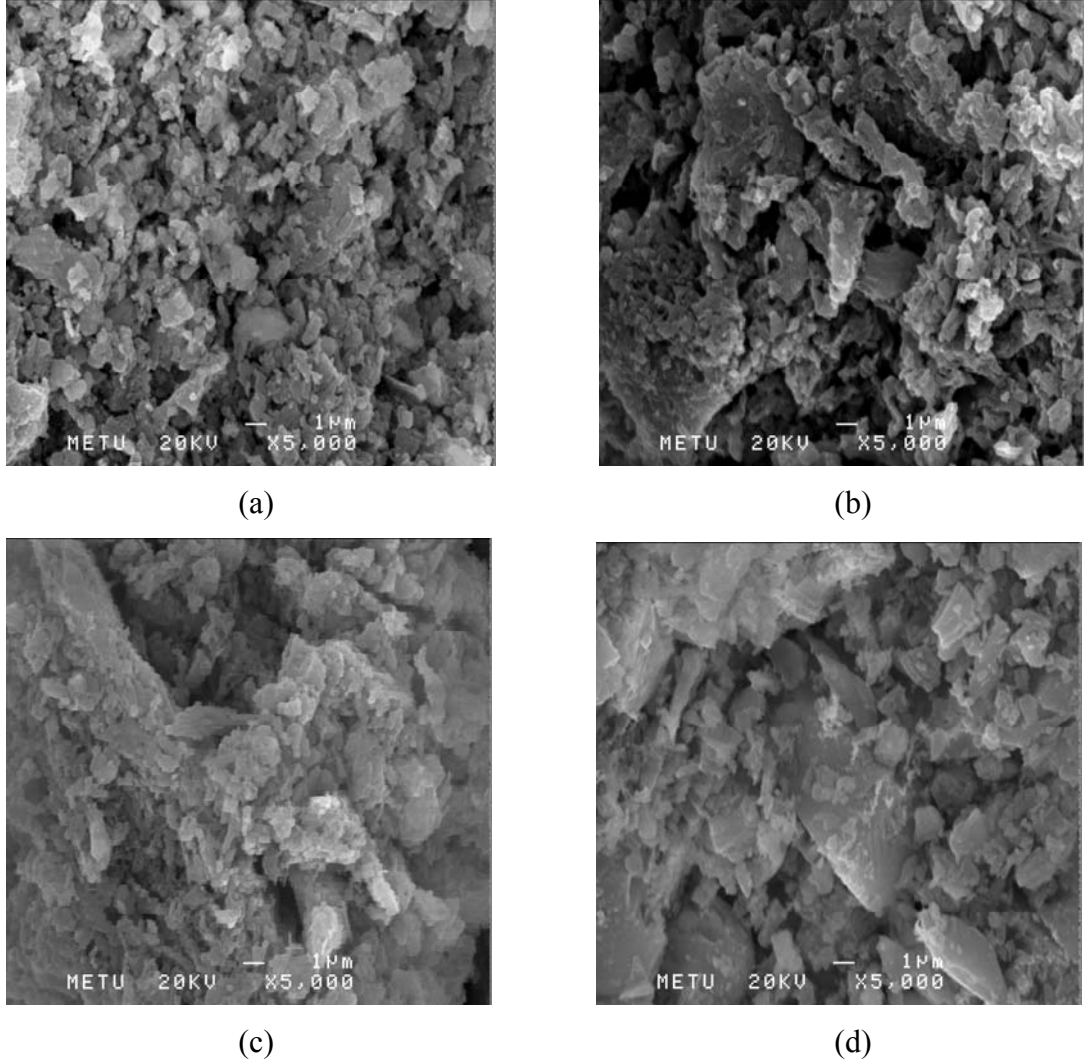
MCM-41 destekli katalizörlerin EDS sonuçları Çizelge 4.15'te verilmiştir. Katalizörler için çözeltideki toplam metal oranları ve metal oranlarının EDS sonuçlarıyla tutarlı olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 4.15. Emdirme yöntemi ile hazırlanan MCM-41 destekli katalizörlerin EDS sonuçları

Katalizör Adı	Katalizördeki Toplam Metal Oranı * (Ağırlık, Çözelti)	Katalizördeki Toplam Metal Oranı * (Ağırlık, EDS)	Metal Oranları (Atomik, Çözelti)	Metal Oranları (Atomik, EDS)
Ni(15)@MCM-41	0,15	0,181	-	-
Ni-V(15)@MCM-41	0,15	0,185	Ni/V: 1	Ni/V: 0,956
Ni-Ce(15)@MCM-41	0,15	0,197	Ni/Ce: 1	Ni/Ce: 0,797
Ce-V(10)@MCM-41	0,10	0,137	Ce/V: 1	Ce/V: 1,39
Ce-V(15)@MCM-41	0,15	0,206	Ce/V: 1	Ce/V: 1,14
Ce-V(20)@MCM-41	0,20	0,213	Ce/V: 1	Ce/V: 1,16

$$* \frac{Metal}{Metal + (MCM - 41)}$$

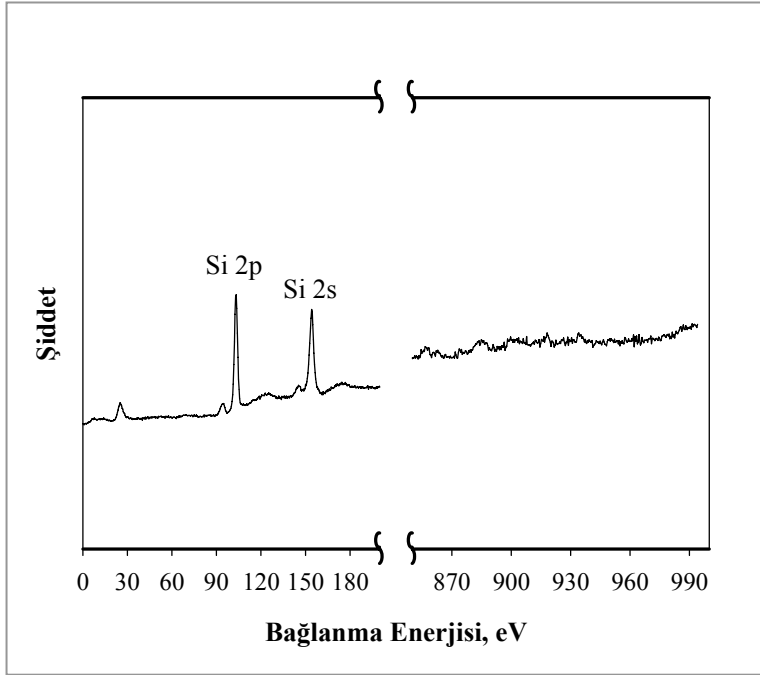
MCM-41 destekli katalizörlerin SEM fotoğrafları Resim 4.3'te verilmiştir.



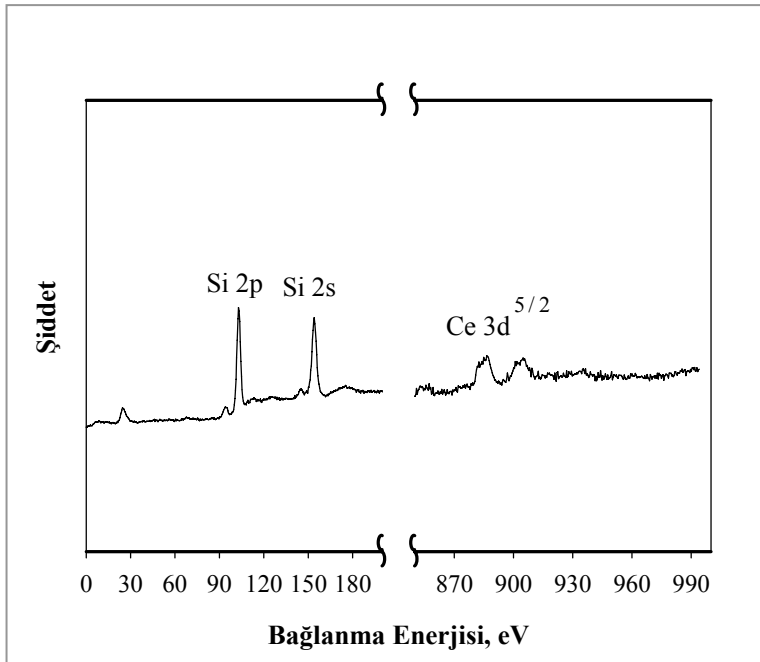
Resim 4.3. Emdirme yöntemiyle sentezlenen MCM-41 destekli katalizörlerin SEM fotoğrafları (5000 büyütme)

- (a) Ni(15)@MCM-41 (b) Ni-V(15)@MCM-41
(c) Ni-Ce(15)@MCM-41 (d) Ce-V(15)@MCM-41

Ni-Ce(15)@MCM-41 katalizörü için yapılan XPS çalışmasında Ar^+ iyon bombardımanı öncesi ve sonrasında spektrumlar alınmıştır. Şekil 4.15'te Ni-Ce(15)@MCM-41 katalizörü için alınan spektrumlar verilmiştir.



(a)



(b)

Şekil 4.15. Emdirme yöntemiyle hazırlanan Ni-Ce(15)@MCM-41 katalizörünün XPS grafiği

(a) Ar⁺ iyon bombardımanı öncesi (b) Ar⁺ iyon bombardımanı sonrası

Ni-Ce(15)@MCM-41 katalizörünün XPS analizi sonuçlarının literatür değerleriyle karşılaştırılması Çizelge 4.16 ve Çizelge 4.17’de verilmiştir. İyon bombardımanı

öncesinde XPS spektrumunda sadece MCM-41 yapısındaki Si piki görülürken, iyon bombardımanı sonrasında Ce_2O_3 yapısına ait $\text{Ce } 3d^{5/2}$ piki de görülmüştür. Ni-Ce(15)@MCM-41 katalizörünün XRD analizinde küçük CeO_2 (Ce^{+4}) piklerinin görüldüğü belirlenmiştir (Şekil 4.9). XPS analizinde iyon bombardımanı sonrasında metalin indirgenebileceği bilinmektedir.

Çizelge 4.16. Ni-Ce(15)@MCM-41 katalizörün Ar^+ iyon bombardımanı öncesi XPS analizi sonuçları

Katalizör	Değerlik	Bağlanma Enerjisi, eV	
		Si 2s	Si 2p
Ni-Ce(15)@MCM-41 (iyon bomb. öncesi)	+4	154,1	103,3
Ni-Ce(15)@MCM-41 Literatür [52]	+4	154,2	103,0

Çizelge 4.17. Ni-Ce(15)@MCM-41 katalizörün Ar^+ iyon bombardımanı sonrası XPS analizi sonuçları

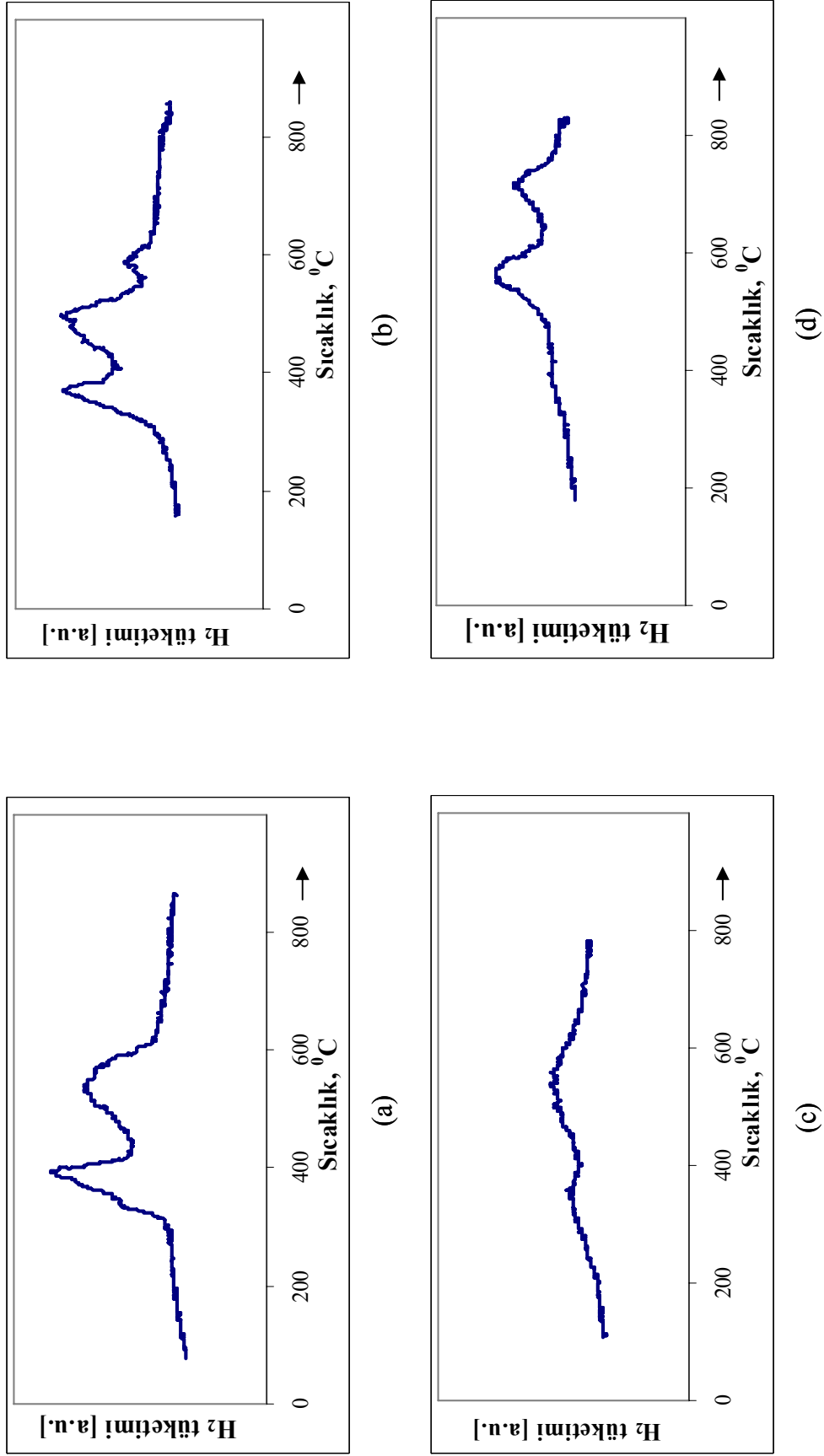
Katalizör	Değerlik	Bağlanma Enerjisi, eV		
		Si 2s	Si 2p	Ce $3d^{5/2}$
Ni-Ce(15)@MCM-41 (iyon bomb. sonrası)	+4	154,1	102,9	-
	+3	-	-	886,5
Ni-Ce(15)@MCM-41 Literatür [52]	+4	154,1	103,3	-
	+3	-	-	885,8

Emdirme yöntemi ile hazırlanan katalizörlerin indirgenme şartlarının belirlenmesi amacıyla TPR (sıcaklık programlı indirgenme) çalışması yapılmıştır. TPR deneyleri yaklaşık 0,03 gram numune kullanılarak, $10^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızında, $\%5\text{H}_2\text{-N}_2$ gaz karışımıyla 800°C sıcaklığa kadar yürütülmüştür. TPR analizinde katalizörlerde indirgenmenin başladığı ve H_2 tüketiminin en fazla olduğu sıcaklıklar Çizelge 4.18’de özetlenmiştir.

Çizelge 4.18. Emdirme yöntemi ile hazırlanan katalizörlerin TPR analizi sonuçları

Katalizör	İndirgenmenin başladığı sıcaklık, °C (ilk sinyal)	Katalizörün maksimum verdiği sıcaklıklar, °C
Ni(15)@MCM-41	297	394 ; 551
Ni-V(15)@MCM-41	265	371 ; 496 ; 588
Ni-Ce(15)@MCM-41	209	359 ; 535
Ce-V(15)@MCM-41	287	565 ; 713

Emdirme yöntemiyle hazırlanan katalizörlerin (Ni(15)@MCM-41, Ni-V(15)@MCM-41, Ni-Ce(15)@MCM-41, Ce-V(15)@MCM-41) TPR grafikleri Şekil 4.16'da verilmiştir. Ni(15)@MCM-41, Ni-Ce(15)@MCM-41 ve Ce-V(15)@MCM-41 katalizörlerinde indirgenme iki basamakta gerçekleşirken Ni-V(15)@MCM-41 katalizöründe üç basamakta gerçekleşmiştir. Ni(15)@MCM-41 ve Ce-V(15)@MCM-41 katalizörlerinde indirgenme yaklaşık 300 °C'de başlarken Ni-V(15)@MCM-41 ve Ni-Ce(15)@MCM-41 katalizörlerinde indirgenme daha düşük sıcaklıklarda başlamıştır. Nikel içeren katalizörlerde indirgenme yaklaşık aynı sıcaklıkta son bulmuştur. MCM-41 destekli katalizörlerin TPR analizi sonuçları Bölüm 4.3'te ayrıntılı olarak incelenmiştir.



Şekil 4.16. Emdirme yöntemi ile hazırlanan MCM-41 destekli katalizörlerin TPR grafikleri

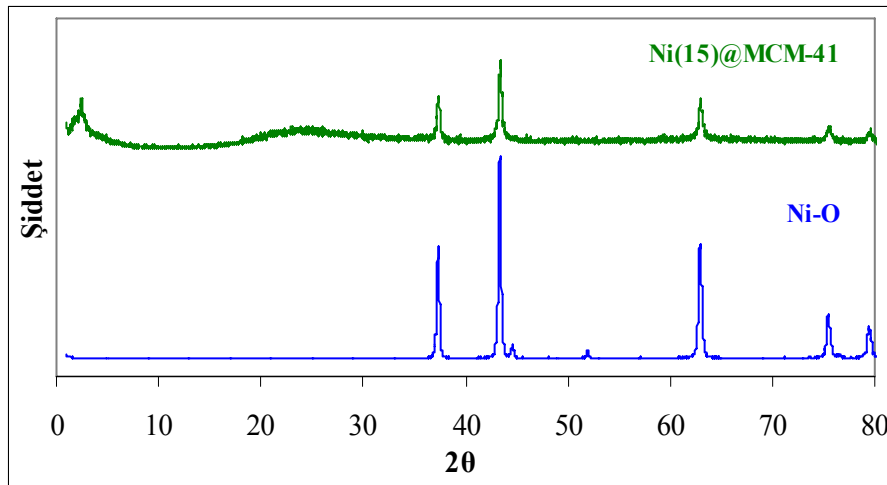
(a) Ni(15)@MCM-41 (b) Ni-V(15)@MCM-41

(c) Ni-Ce(15)@MCM-41 (d) Ce-V(15)@MCM-41

4.3. Farklı Yöntemlerle Sentezlenen Ni Esaslı Katalizörlerin Sentez ve Karakterizasyon Sonuçlarının Karşılaştırılması

Farklı yöntemlerle sentezlenen katalizörlerin sentez ve karakterizasyon sonuçlarının ele alındığı bu bölümde, kompleksleştirme yöntemi ile sentezlenen Ni-O, Ni-V, Ni-Ce katalizörleri ile MCM-41 malzemesinin destek olarak kullanıldığı emdirme yöntemi ile sentezlenen Ni(15)@MCM-41, Ni-V(15)@MCM-41 ve Ni-Ce(15)@MCM-41 katalizörlerinin fiziksel ve yapısal özellikleri karşılaştırılmıştır.

Ni-O ve Ni(15)@MCM-41 katalizörlerinin X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.17’de verilmiştir. Nikel her iki hazırlama yöntemi sonucunda katalizör yapısında NiO formunda bulunmaktadır. Ancak kompleksleştirme yönteminde metalik nikelde ait küçük pikler de XRD desenlerinde bulunmaktadır.



Şekil 4.17. Ni-O ve Ni(15)@MCM-41 katalizörlerinin X-ışını kırınım desenlerinin karşılaştırılması

Ni-O ve Ni(15)@MCM-41 katalizörlerinin XRD ve BET sonuçlarının karşılaştırılması Çizelge 4.19’da verilmiştir. MCM-41 desteği Ni-O katalizörünün yüzey alanını yaklaşık 85 kat artırmıştır. Ni-O katalizörünün ortalama gözenek çapı mezogözenekli Ni(15)@MCM-41 katalizöründen çok büyük bulunmuştur. Katalizörlerin kristal boyutu XRD verilerinin değerlendirildiği “Scherrer” eşitliği [56] ile belirlenmiştir (4.1).

$$t = \frac{K\lambda}{B \cos \theta} \quad (4.1)$$

t : Kristalin boyutu, nm

λ : X-ışını dalga boyu, Å

B : FWHM (Full width at half maximum), radyan

θ : Işıma açısı, derece

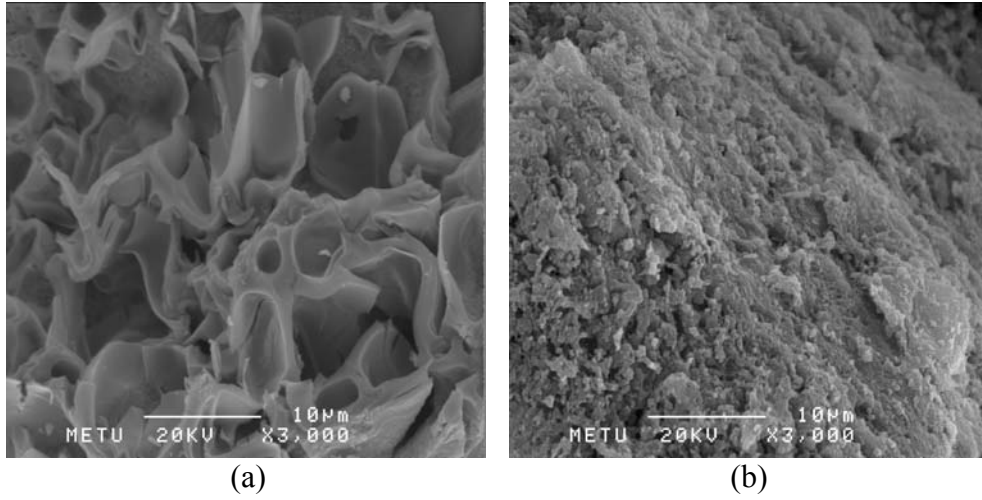
$K \approx 0,9$

Bu eşitlikte “B” değeri olarak, katalizörün XRD deseninde en yüksek ışımanın olduğu pikin genişliği dikkate alınmaktadır. Ni(15)@MCM-41 katalizöründe kristal boyutunun küçük olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.19. Ni-O ve Ni(15)@MCM-41 katalizörlerinin XRD ve BET analizi sonuçlarının karşılaştırılması

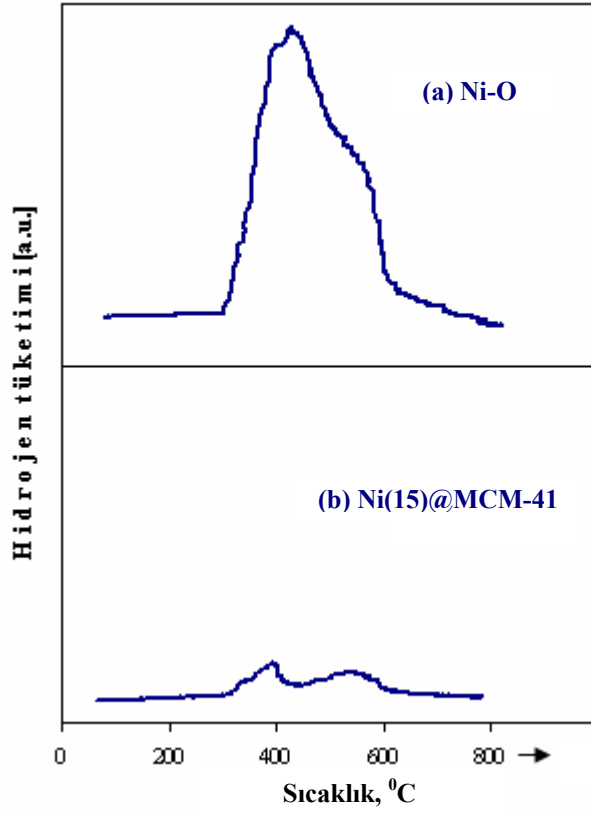
Katalizör adı	Katı faz	Tek nokta yüzey alanı m ² /g	Ortalama gözenek çapı nm	Gözenek hacmi cm ³ /g	Kristal boyutu nm
Ni-O	NiO + metalik Ni	7	836	0,136	32,64
Ni(15)@MCM-41	NiO + MCM-41	552	2,03	0,289	27,63

Ni-O ve Ni(15)@MCM-41 katalizörlerinin SEM fotoğrafları Resim 4.4’te verilmiştir.



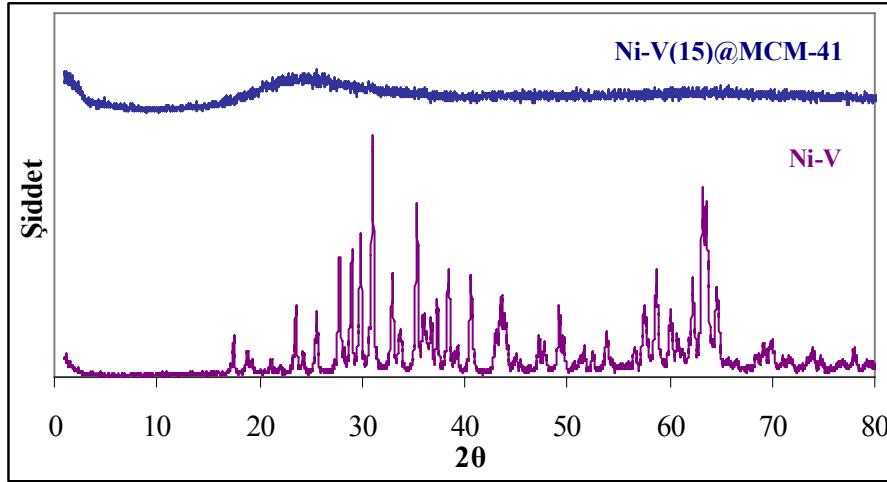
Resim 4.4. Ni-O ve Ni(15)@MCM-41 katalizörlerinin SEM fotoğrafları
(a) Ni-O (b) Ni(15)@MCM-41

Ni-O ve Ni(15)@MCM-41 katalizörlerinin TPR grafikleri Şekil 4.18’de verilmiştir. Şekil 4.18’de görüldüğü gibi Ni-O katalizörü yaklaşık 430 °C sıcaklıkta en yüksek indirgenmeyi göstermiş ve yaklaşık 550 °C’de küçük bir pik daha oluşturduğu belirlenmiştir. Zheng ve ark. (2008), tarafından yapılan çalışmada NiO’ in 327-527 °C sıcaklık aralığında, tek pik vererek indirgendiği belirtilmiştir [57]. Xue ve ark. (2007), tarafından yapılan çalışmada ise NiO indirgenmesinin tek basamakta $\text{Ni}^{+2} \rightarrow \text{Ni}^0$ gerçekleştiği vurgulanmıştır [58]. Bu çalışmada hazırlanan nikel oksit katalizörünün literatürden farklı olarak metalik nikel iki basamakta indirgendiği gözlenmiştir. Ni(15)@MCM-41 katalizöründe ise 394 °C ve 551 °C’de olmak üzere indirgenme iki basamakta gerçekleşmiştir (Şekil 4.18). Wang ve ark. (2007), tarafından SiO₂ destekli NiO katalizörüyle yapılan çalışmada NiO’in indirgenme pikinin düşük sıcaklığa kaymasının NiO’in SiO₂ desteği üzerinde iyi dağıldığının göstergesi olduğu belirtilmiştir [59]. Bellido ve ark. (2008), tarafından yapılan çalışmada ise NiO kristalinin indirgenme sıcaklığından sonra oluşan pikin destekle etkileşen NiO’in indirgenmesini gösterdiği belirtilmiştir [60]. Bu durumda Ni-O katalizöründe yaklaşık 430 °C’de oluşan NiO indirgenme pikinin Ni(15)@MCM-41 katalizöründe destek etkisinden dolayı 394 °C’ye kaydığı ve yine destek etkisinden dolayı ikinci pikin oluştuğu söylenebilir.



Şekil 4.18. Ni-O ve Ni(15)@MCM-41 katalizörlerinin TPR grafikleri
(a) Ni-O (b) Ni(15)@MCM-41

Kompleksleştirme yöntemiyle hazırlanan Ni-V ve emdirme yöntemiyle hazırlanan Ni-V(15)@MCM-41 katalizörlerinin X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.19’da verilmiştir. Ni-V katalizörü için yapılan XRD analizinde bu katalizörün $\text{Ni}_2\text{V}_2\text{O}_7$ karışık metal oksit kristal yapısı içerdiği belirlenmiştir (Şekil 4.1). Kütlece %15 metal içeren Ni-V(15)@MCM-41 katalizöründe ise Ni ve V’a ait pikler gözlenmemektedir. Bu katalizörde amorf yapı olduğu görülmektedir (Şekil 4.19). Daha önce de belirtildiği gibi Ni-V(15)@MCM-41 katalizöründe MCM-41 yapısı bozulmuştur (Şekil 4.9).



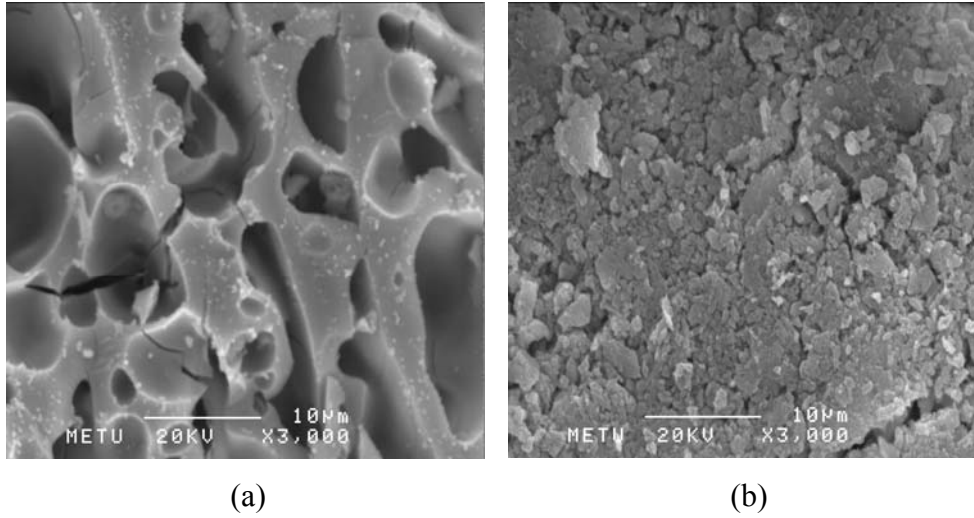
Şekil 4.19. Ni-V ve Ni-V(15)@MCM-41 katalizörlerinin X-ışını kırınım desenlerinin karşılaştırılması

Ni-V(15)@MCM-41 katalizörünün XRD grafiğinde nikel a ait pikler görülmediği için kristal boyutu hesaplanmamıştır. Ni-V ve Ni-V(15)@MCM-41 XRD ve BET analizi sonuçları Çizelge 4.20’de verilmiştir.

Çizelge 4.20. Ni-V ve Ni-V(15)@MCM-41 katalizörlerinin XRD ve BET analizi sonuçlarının karşılaştırılması

Katalizör adı	Katı faz	Tek nokta yüzey alanı m^2/g	Ortalama gözenek çapı, nm	Gözenek hacmi cm^3/g	Kristal boyutu nm
Ni-V	$Ni_2V_2O_7$	15	-	-	34.69
Ni-V(15)@MCM-41	Amorf	317	1,85	0,164	-

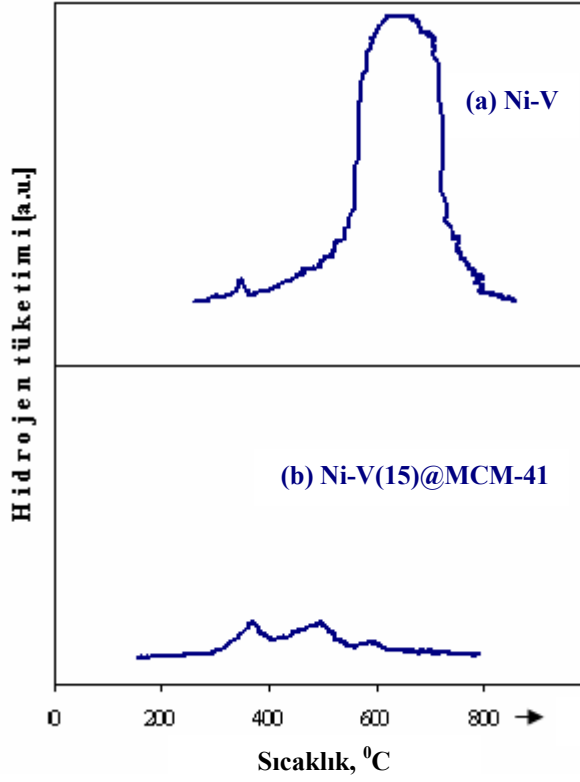
Ni-V ve Ni-V(15)@MCM-41 katalizörlerinin SEM fotoğrafları Resim 4.5’te verilmiştir. Kompleksleştirme yöntemi ile hazırlanan Ni-V katalizöründe, gözenek çaplarının Ni-V(15)@MCM-41 katalizörüne göre çok büyük olduğu görülmektedir.



Resim 4.5. Ni-V ve Ni-V(15)@MCM-41 katalizörlerinin SEM fotoğrafları
(a) Ni-V (b) Ni-V(15)@MCM-41

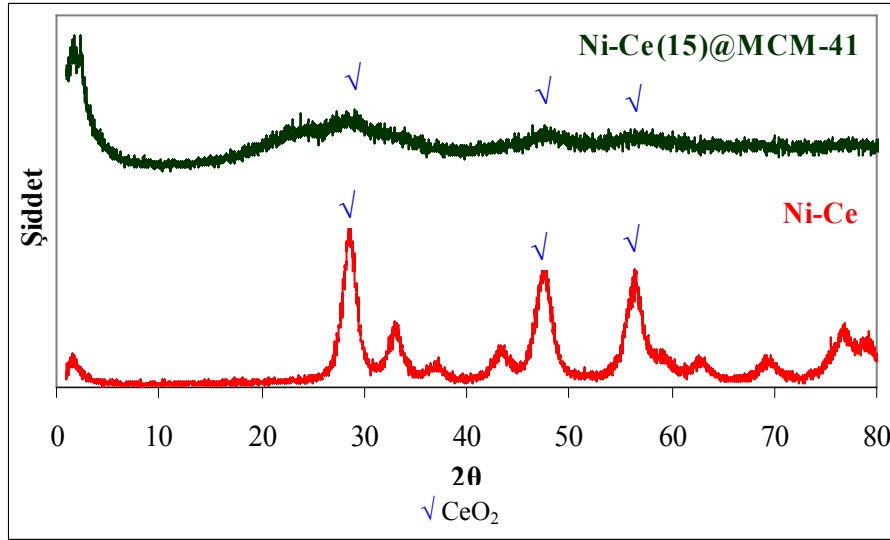
Ni-V ve Ni-V(15)@MCM-41 katalizörlerinin TPR grafiklerinin karşılaştırılması Şekil 4.20’de verilmiştir. Ni-V katalizörü için yapılan TPR analizinde yaklaşık 570 °C-715 °C sıcaklık aralığında geniş pik görülmektedir. Xue ve ark. (2007), tarafından yapılan çalışmada V^{+5} ’in, 600 °C-900 °C sıcaklık aralığında dört basamakta V^{+3} ’e indirgendiği ($V_2O_5 \rightarrow V_6O_{13} \rightarrow V_2O_4 \rightarrow V_6O_{11} \rightarrow V_2O_3$) bildirilmiştir. İki basamakta gerçekleşen $V^{+5} \rightarrow V^{+4}$ indirgenmesinde 675 °C ve 714 °C sıcaklıklarda pikler görülmüştür. Çalışmada, V_2O_5 yapısına nikel ilavesiyle piklerin daha düşük sıcaklıklara (491 °C ve 558 °C) kaydığı belirtilmiştir [58]. Li ve ark. (2001), tarafından yapılan TPR çalışmasında ise $V^{+5} \rightarrow V^{+4}$ indirgenmesinin 661 °C sıcaklıkta gerçekleştiği belirtilmiştir [61]. Literatürden elde edilen bilgiler değerlendirildiğinde bu pikin $Ni_2V_2O_7$ kristal yapısı gösteren Ni-V katalizöründeki $V^{+5} \rightarrow V^{+4}$ indirgenmesine ait olduğu söylenebilir. Ni-V katalizörü için yapılan XPS analizinde de (Çizelge 4.7) Ni-V katalizöründe vanadyumun V_2O_5 formunda olduğu belirlenmiştir. Katalizörde yaklaşık 343 °C’de elde edilen küçük pikin $Ni^{+2} \rightarrow Ni^0$ indirgenmesine ait olduğu söylenebilir. Ni-V(15)@MCM-41 katalizörünün TPR grafiğinde ise üç küçük pik görülmektedir. Bu piklerden yaklaşık 370 °C’de belirlenen pikin NiO indirgenmesine ait pik olduğu düşünülmektedir. Yaklaşık 496 °C ve 588 °C sıcaklıklarda görülen piklerin, yine $V^{+5} \rightarrow V^{+4}$ indirgenmesini

gösterdiği söylenebilir. Literatürde belirtildiği gibi metalin destek malzeme üzerindeki dağılımından dolayı indirgenme daha düşük sıcaklıklara kaymıştır.



Şekil 4.20. Ni-V ve Ni-V(15)@MCM-41 katalizörlerinin TPR grafikleri
(a) Ni-V (b) Ni-V(15)@MCM-41

Ni-Ce ve Ni-Ce(15)@MCM-41 katalizörlerinin X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.21’de verilmiştir. Ni-Ce katalizörünün CeO_2 ve NiO yapılarını içerdiği XRD analizi ile belirlenmiştir (Şekil 4.1). Ni-Ce(15)@MCM-41 katalizöründe, Ni-Ce katalizöründeki CeO_2 yapısının ana piklerinin kaybolmadığı fakat amorf yapının olduğu görülmektedir (Şekil 4.21).



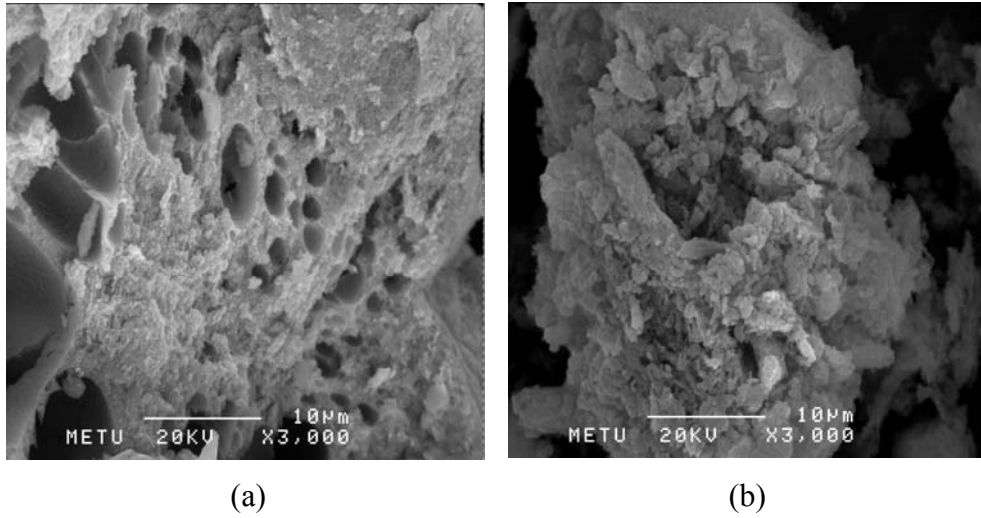
Şekil 4.21. Ni-Ce ve Ni-Ce(15)@MCM-41 katalizörlerinin X-ışını kırınım desenlerinin karşılaştırılması

Ni-Ce ve Ni-Ce(15)@MCM-41 katalizörlerinin XRD ve BET analizi sonuçları Çizelge 4.21’de verilmiştir. MCM-41 desteği ile Ni-Ce katalizörünün yüzey alanının yaklaşık 10 kat arttığı görülmektedir. Ni-Ce(15)@MCM-41 katalizöründe amorf yapı olduğu için kristal boyutu belirlenememiştir.

Çizelge 4.21. Ni-Ce ve Ni-Ce(15)@MCM-41 katalizörlerinin XRD ve BET analizi sonuçlarının karşılaştırılması

Katalizör adı	Katı faz	Tek nokta yüzey alanı m ² /g	Ortalama gözenek çapı nm	Gözenek hacmi cm ³ /g	Kristal boyutu nm
Ni-Ce	NiO ve CeO ₂	45	148	0,307	49,12
Ni-Ce(15)@MCM-41	CeO ₂ + MCM-41	488	1,95	0,242	-

Ni-Ce ve Ni-Ce(15)@MCM-41 katalizörlerinin SEM fotoğrafları Resim 4.6’da verilmiştir.



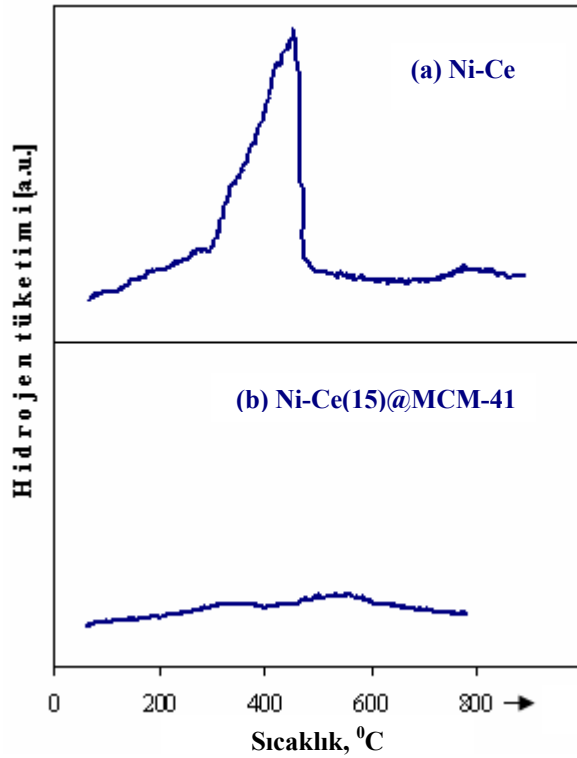
Resim 4.6. Ni-Ce ve Ni-Ce(15)@MCM-41 katalizörlerinin SEM fotoğrafları
(a) Ni-Ce (b) Ni-Ce(15)@MCM-41

Ni-Ce katalizöründe nikel aitt Ni^{+2} (NiO) ve seryuma ait Ce^{+4} değerlikli (CeO_2) piklerin olduğu, Ni-Ce(15)@MCM-41 katalizöründe ise Ar^+ iyon bombardımanı öncesinde metaller aitt pik gözlenmezken Ar^+ iyon bombardımanı sonrasında sadece seryuma aitt (Ce^{+3}) pikin gözleendiği daha önce belirtilmişti. Ni-Ce ve Ni-Ce(15)@MCM-41 katalizörlerinin seryum bölgesi için XPS analizi sonuçları Çizelge 4.22’de karşılaştırılmıştır.

Çizelge 4.22. Farklı yöntemlerle hazırlanan Ni-Ce ve Ni-Ce(15)@MCM-41 katalizörlerinin XPS analizi sonuçlarının karşılaştırılması

Katalizör	Değerlik	Bağlanma Enerjisi, eV	
		Ce $3d^{3/2}$	Ce $3d^{5/2}$
Ni-Ce (iyon bomb. öncesi)	+4	916,8	882,8
Ni-Ce (iyon bomb. sonrası)	+4	916,0	883,6
Ni-Ce(15)@MCM-41 (iyon bomb. sonrası)	+3	-	886,5

Şekil 4.22’de Ni-Ce ve Ni-Ce(15)@MCM-41 katalizörlerinin TPR grafikleri verilmiştir.

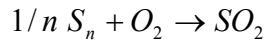
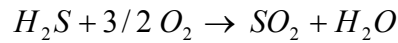
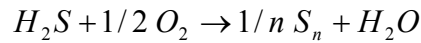


Şekil 4.22. Ni-Ce ve Ni-Ce(15)@MCM-41 katalizörlerinin TPR grafikleri
(a) Ni-Ce (b) Ni-Ce(15)@MCM-41

Ni-Ce katalizöründe yaklaşık 450 °C’de görülen pikin NiO indirgenmesine ait ($\text{Ni}^{+2} \rightarrow \text{Ni}^0$) olduğu belirlenmiştir. Yaşyerli ve ark. (2006), tarafından CeO_2 katalizörüyle yapılan TPR çalışmasında 780 °C’de CeO_2 indirgenmesine ait pikin olduğu belirtilmiştir [4]. Ni-Ce katalizöründe 780 °C’de görülen küçük pikin CeO_2 indirgenmesine ait olduğu söylenebilir. Diğer iki katalizörde (Ni(15)@MCM-41, Ni-V(15)@MCM-41) olduğu gibi Ni-Ce(15)@MCM-41 katalizöründe de destek etkisinden dolayı indirgenmenin iki basamakta gerçekleştiği görülmektedir. Bu katalizörde yaklaşık 350 °C ve 530 °C sıcaklıklarda iki pik gözlenmiştir. Bu piklerin NiO indirgenmesine ait olduğu düşünülmektedir. Daha önce belirtildiği gibi metalin destek üzerindeki dağılımından dolayı NiO indirgenme pikinde kayma olduğu ve yine destekle metalin etkileşiminden dolayı ikinci pikin oluştuğu görülmektedir. Bu katalizörde CeO_2 indirgenmesine ait pik gözlenmemiştir.

4.4. H₂S'ün Elementel Kükürde Seçici Oksidasyonu Çalışmalarının Sonuçları

Emdirme yöntemi ile sentezlenen Ce-V(10)@MCM-41, Ce-V(15)@MCM-41 ve Ce-V(20)@MCM-41 katalizörlerinin H₂S'ün seçici oksidasyon reaksiyonundaki katalitik aktivitesi dolgu kolon reaktör sisteminde test edilmiştir. Reaksiyon testleri, 0,2 gram katalizör ile atmosferik basınç ve 200-300 °C sıcaklık aralığında, %1H₂S-%0.5O₂-He içeren gaz karışımı ile 100 cm³/dk toplam akış hızında yürütülmüştür. Deneysel sonuçlar, deney sisteminde bulunan FT-IR cihazından değişik zamanlarda alınan spektrumların değerlendirilmesi ile yorumlanmıştır. H₂S gazı oksidasyonunda aşağıda verilen reaksiyonların gerçekleşmesi beklenmektedir.



Yukarıda verilen ilk reaksiyon, Claus prosesindeki termal ve katalitik reaksiyonların toplamı şeklinde gerçekleşen H₂S'ün seçici oksidasyon reaksiyonudur. Çalışma kapsamında yapılan reaksiyon testlerinde bu reaksiyonun gerçekleşmesi beklenmektedir. Ancak, bazı yan reaksiyonlar da gerçekleşebilmektedir. H₂S'ün derin oksidasyonu olarak adlandırılan reaksiyon ve oluşan kükürdün O₂ ile reaksiyona girerek SO₂ oluşturması reaksiyon testleri sırasında gerçekleşebilecek yan reaksiyonlardır. SO₂ oluşumu reaksiyon seçiciliğinin düşmesine neden olduğu için istenmeyen bir durumdur. Reaksiyonlar için dönüşüm ve seçicilik kavramları aşağıda verildiği gibi tanımlanmıştır.

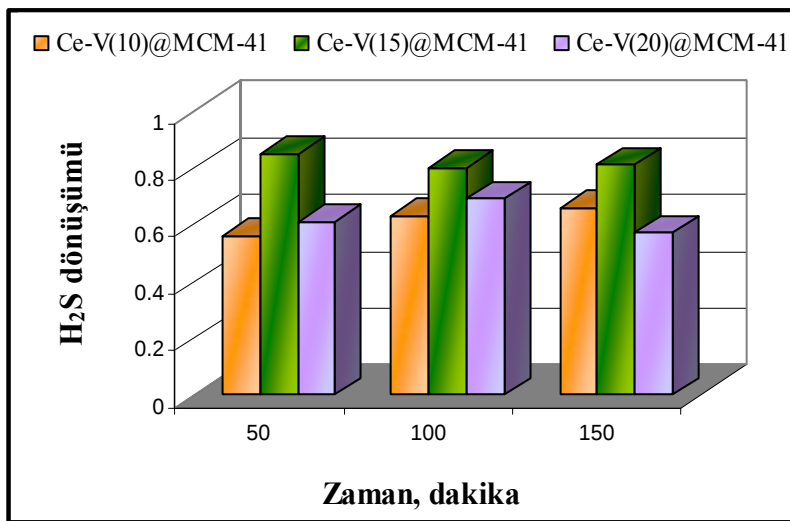
$$H_2S \text{ Dönüşümü} \Rightarrow \frac{[(H_2S_{giren}) - (H_2S_{çıkan})]}{[(H_2S_{giren})]} \quad (4.2)$$

$$S \text{ Seçiciliği} \Rightarrow \frac{[(H_2S_{giren}) - (H_2S_{çıkan}) - (SO_{2çıkan})]}{[(H_2S_{giren}) - (H_2S_{çıkan})]} \quad (4.3)$$

4.4.1. Farklı metal içerikli katalizörlerle yapılan reaksiyon çalışmalarının sonuçları

Emdirme yöntemiyle sentezlenen Ce-V(10)@MCM-41, Ce-V(15)@MCM-41 ve Ce-V(20)@MCM-41 katalizörleri ile 250 °C’de H₂S gazının oksidasyon testleri çalışılmıştır.

Ce-V(10)@MCM-41, Ce-V(15)@MCM-41 ve Ce-V(20)@MCM-41 katalizörleri için yapılan reaksiyon çalışmasında reaktör çıkışında H₂S gazı konsantrasyonunun giriş konsantrasyonuna göre zamanla değişimi EK-8’de verilmiştir. Ce-V(10)@MCM-41 ve Ce-V(15)@MCM-41 katalizörlerinde reaksiyonun ilk dakikalarından itibaren H₂S çıkışı olurken Ce-V(20)@MCM-41 katalizöründe yaklaşık 20. dakikadan sonra H₂S çıkışı olmuştur. Fakat yatışkın duruma geldiğinde Ce-V(10)@MCM-41 ve Ce-V(20)@MCM-41 katalizörlerinde, Ce-V(15)@MCM-41 katalizörüne göre daha yüksek H₂S konsantrasyonuna ulaşılmıştır. Böylece Ce-V(15)@MCM-41 katalizöründe diğer katalizörlere göre en yüksek H₂S dönüşümü elde edilmiştir. Bu katalizörlerde H₂S dönüşümünün zamanla değişimi Şekil 4.23’te verilmiştir.



Şekil 4.23. Ce-V@MCM-41 katalizörlerinde H₂S dönüşümünün zamanla değişimi

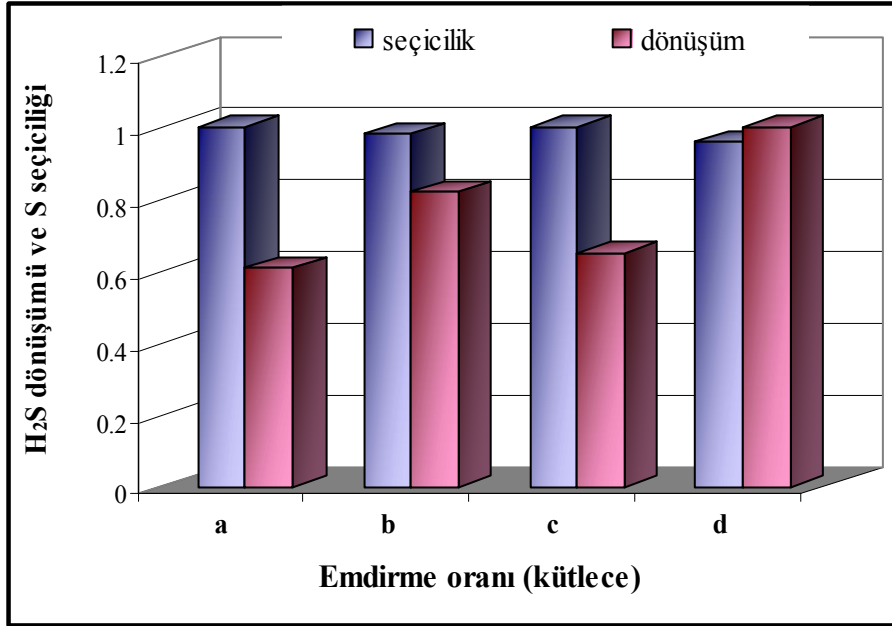
Ce-V(10)@MCM-41, Ce-V(15)@MCM-41 ve Ce-V(20)@MCM-41 katalizörlerinde SO₂ çıkış konsantrasyonunun zamanla değişimi EK-8’de verilmiştir. Deneyin ilk dakikalarında tüm katalizörlerde çok az miktarda SO₂ çıkışı gözlemlenmiştir. En düşük SO₂ çıkışı Ce-V(10)@MCM-41 katalizöründe, en yüksek SO₂ çıkışı ise Ce-V(15)@MCM-41 katalizöründe elde edilmiştir. Ce-V(15)@MCM-41 katalizöründe SO₂ çıkışının diğer katalizörlere göre fazla oluşu bu katalizörde S seçiciliğinin bir miktar düşmesine neden olmuştur.

Ce-V(10)@MCM-41, Ce-V(15)@MCM-41 ve Ce-V(20)@MCM-41 katalizörlerinin yatışkın durumdaki dönüşüm ve seçicilik değerleri Çizelge 4.23’te verilmiştir. Yaşyerli ve ark. (2006), tarafından Ce-V ve Ce-O metal oksit katalizörlerle aynı şartlarda (stokiyometrik O₂/H₂S oranı, 250 °C ve 1 atm) yapılan çalışmada en yüksek dönüşüm (%100) ve seçiciliğin (%96) CeVO₄ kristal yapısındaki Ce-V katalizörle elde edildiği bildirilmiştir [4].

Çizelge 4.23. Farklı metal içerikli katalizörler için yatışkın durumdaki dönüşüm ve seçicilik değerleri

Katalizör	Metal içeriği Kütlece oran (Çözelti)	H₂S Dönüşümü	S Seçiciliği
Ce-V(10)@MCM-41	0,10	0,61	0,99
Ce-V(15)@MCM-41	0,15	0,82	0,98
Ce-V(20)@MCM-41	0,20	0,65	0,99

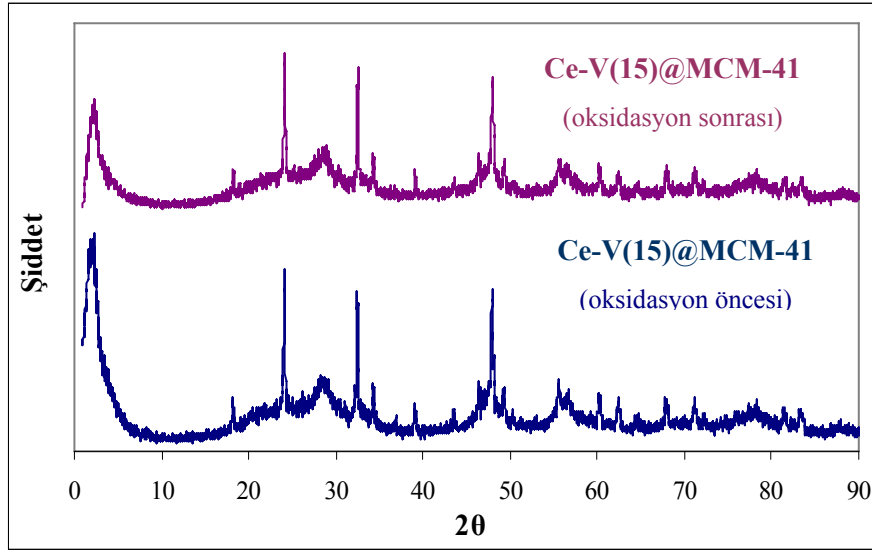
Ce-V@MCM-41 katalizörlerinde dönüşüm ve seçiciliğin emdirme oranına göre değişimi Şekil 4.24’te grafiksel olarak ifade edilmiştir. Şekil’de “d” ile ifade edilen değerler Yaşyerli ve ark. (2006), tarafından CeVO₄ kristal yapısı içeren Ce-V katalizörü ile aynı reaksiyon şartlarında elde edilen değerlerdir [4]. Kütlece %10, %15 ve %20 metal içeren Ce-V@MCM-41 katalizörlerindeki metal miktarları dikkate alındığında oldukça iyi sonuçlar elde edildiği söylenebilir.



Şekil 4.24. Farklı metal içerikli katalizörlerde H_2S dönüşümü ve S seçiciliğinin emdirme oranına göre değişimi

(a) Ce-V(10)@MCM-41 (b) Ce-V(15)@MCM-41
(c) Ce-V(20)@MCM-41 (d) Ce-V^[4]

Reaksiyon testi sonrasında, kütlece %15 metal içeren Ce-V(15)@MCM-41 katalizörü için XRD analizi yapılmıştır. Katalizörün, oksidasyon reaksiyonu öncesi ve sonrasındaki XRD desenleri Şekil 4.25'te verilmiştir. Şekil 4.25'te görüldüğü gibi $CeVO_4$ kristal yapısı içerdiği belirlenen (Şekil 4.12) katalizörün oksidasyon reaksiyonu sonrasında yapısında değişim olmamıştır. Oksidasyon reaksiyonu sonrası elde edilen XRD sonuçları ve d değerleri EK-4'te verilmiştir. Ce-V(10)@MCM-41, Ce-V(15)@MCM-41 ve Ce-V(20)@MCM-41 katalizörlerinin oksidasyon testleri sonrasında ölçülen tek nokta yüzey alanı değerleri Çizelge 4.24'te verilmiştir. Reaksiyon sonrasında katalizörlerin yüzey alanı değerlerinde düşüş olduğu görülmektedir.



Şekil 4.25. Ce-V(15)@MCM-41 katalizöründe oksidasyon reaksiyonu öncesi ve sonrası X-ışını kırınım desenleri

Çizelge 4.24. Farklı metal içerikli Ce-V@MCM-41 katalizörlerinin 250⁰C’de yapılan reaksiyon deneyleri sonrasındaki yüzey alanı değerleri

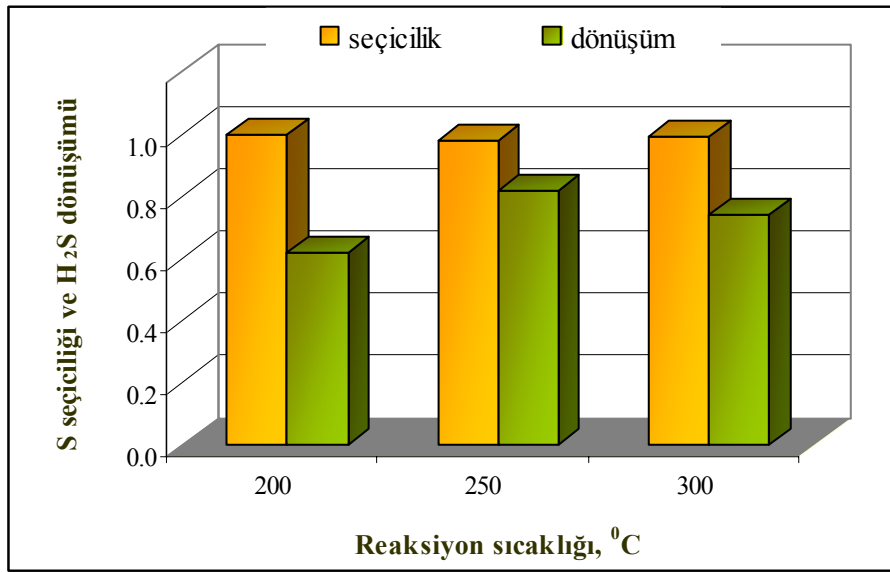
Katalizör	Reaksiyon öncesi tek nokta yüzey alanı, m ² /g	Reaksiyon sonrası tek nokta yüzey alanı, m ² /g
Ce-V(10)@MCM-41	421	325
Ce-V(15)@MCM-41	641	611
Ce-V(20)@MCM-41	439	326

4.4.2. Ce-V(15)@MCM-41 katalizörüyle farklı sıcaklıklarda yapılan reaksiyon çalışmalarının sonuçları

250 ⁰C’de yapılan deneylerde en iyi katalizör olarak belirlenen Ce-V(15)@MCM-41 katalizörü kullanılarak reaksiyon sıcaklığının etkisi incelenmiştir. Deneyler 200 ⁰C, 250 ⁰C ve 300 ⁰C reaksiyon sıcaklıklarında yürütülmüştür.

Ce-V(15)@MCM-41 katalizörü için farklı sıcaklıklarda yapılan reaksiyon çalışmasında reaktör çıkışında H₂S gazı konsantrasyonunun giriş konsantrasyonuna göre zamanla değişimi EK-8’de verilmiştir. En yüksek H₂S çıkış konsantrasyonu 200 ⁰C sıcaklıkta elde edilmiştir. Böylece 200 ⁰C’de en düşük dönüşüm elde edilmiştir.

Ce-V(15)@MCM-41 katalizöründe yatışkın durumda dönüşüm ve seçiciliğin reaksiyon sıcaklığına göre değişimi Şekil 4.26’da verilmiştir. En düşük dönüşümün 200 °C’de, en yüksek dönüşümün ise 250 °C’de elde edildiği görülmektedir. Şekil 4.26’da da görüldüğü gibi Ce-V(15)@MCM-41 katalizöründe S seçiciliği reaksiyon sıcaklığı ile fazla değişmemektedir.

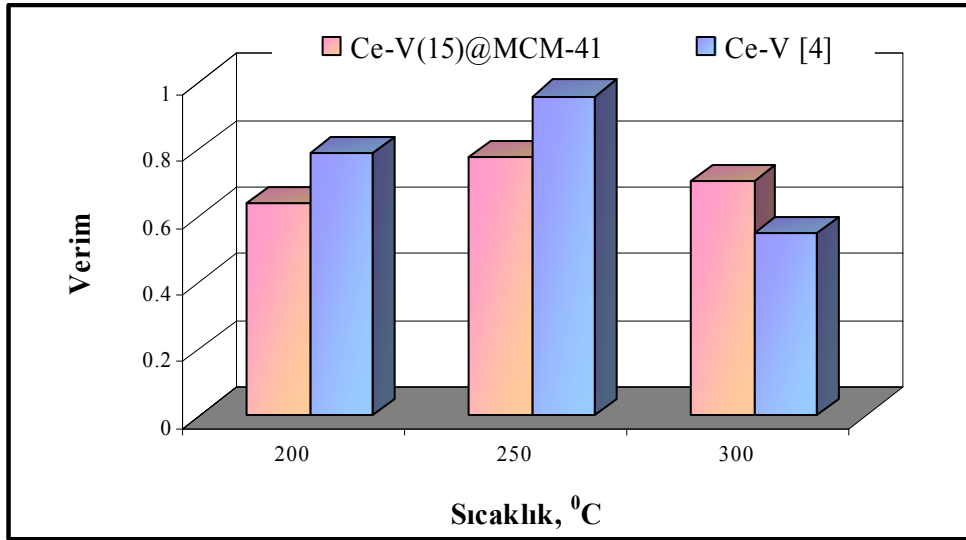


Şekil 4.26. Ce-V(15)@MCM-41 katalizörü için yatışkın durumda H₂S dönüşümü ve S seçiciliğinin reaksiyon sıcaklığıyla değişimi

Ce-V(15)@MCM-41 katalizöründe farklı sıcaklıklarda yürütülen reaksiyonlarda SO₂ çıkış konsantrasyonunun zamanla değişimi EK-8’de verilmiştir. 200 °C ve 300 °C’de yapılan deneylerde reaksiyonun ilk dakikalarında SO₂ çıkışı gerçekleşmiş ve zamanla sifıra yaklaşmıştır. 250 °C’de yürütülen deneyde ise reaksiyonun ilk dakikalarında diğer katalizörlere göre daha fazla SO₂ çıkışı gerçekleşmiş ve 200 dakikalık reaksiyon süresince az miktarlarda SO₂ çıkışı görülmüştür. 250 °C’de yapılan deneylerde SO₂ çıkışının diğer sıcaklıklara göre fazla oluşu bu sıcaklıkta seçiciliğin bir miktar düşmesine neden olmuştur (%98).

Ce-V(15)@MCM-41 katalizörü ile literatürde yapılan Ce-V [4] katalizörünün H₂S oksidasyonundaki verimlerinin sıcaklığa göre değişimi Şekil 4.27’de verilmiştir.

Ce-V(15)@MCM-41 katalizörünün yapısında kütlece %15 oranında metal bulunduğu dikkate alındığında oldukça iyi sonuçlar elde edildiği söylenebilir.



Şekil 4.27. Ce-V(15)@MCM-41 ve Ce-V [4] katalizörlerinin farklı sıcaklıklardaki verimleri (100. dakika)

Farklı sıcaklıklarda yapılan oksidasyon deneyleri sonrasında Ce-V(15)@MCM-41 katalizörünün tek nokta yüzey alanı ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Katalizörün tek nokta yüzey alanı değerleri Çizelge 4.25'te verilmiştir.

Çizelge 4.25. Ce-V(15)@MCM-41 katalizörünün farklı sıcaklıklarda yapılan reaksiyon deneyleri sonrasındaki yüzey alanı değerleri

Katalizör	Reaksiyon öncesi tek nokta yüzey alanı, m ² /g	Reaksiyon sıcaklığı, °C	Reaksiyon sonrası tek nokta yüzey alanı, m ² /g
Ce-V(15)@MCM-41	641	200	537
		250	611
		300	668

5. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

Çalışma kapsamında, kompleksleştirme yöntemi ile Ni-O, Ni-V ve Ni-Ce metal oksit katalizörleri ve emdirme yöntemi ile MCM-41 destekli, kütlece %15 metal içeren Ni@MCM-41, Ni-V@MCM-41, Ni-Ce@MCM-41 ve farklı oranlarda metal içeren (kütlece %10, %15, %20) Ce-V@MCM-41 katalizörleri sentezlenmiştir. Katalizörlerin karakterizasyon çalışmaları yapılarak fiziksel ve yapısal özellikleri belirlenmiştir. Ayrıca çalışmanın son bölümünde, farklı metal içerikli olarak hazırlanan Ce-V@MCM-41 katalizörlerinin seçici H₂S oksidasyonundaki katalitik aktiviteleri dolgu kolon reaktör sisteminde test edilmiştir. Yapılan karakterizasyon çalışmaları ve reaksiyon testlerinden elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

- ✓ Kompleksleştirme yöntemiyle hazırlanan katalizörler içinde (Ni-O, Ni-V, Ni-Ce), Ni-Ce katalizörü en yüksek yüzey alanına sahip katalizördür (45m²/g).
- ✓ Ni-O ve Ni-Ce katalizörleri NiO ve CeO₂ kristal yapısı içerirken Ni-V katalizörünün Ni₂V₂O₇ karışık metal oksit yapısı içerdiği belirlenmiştir.
- ✓ Ni-V ve Ni-Ce katalizörlerinin EDS sonuçlarında çözeltideki eşmolar metal oranlarıyla ilgili tutarlı bilgiler elde edilmiştir.
- ✓ Kompleksleştirme yöntemiyle hazırlanan tekli ve ikili karışık metal oksit katalizörlerde nikelin yapıda Ni⁺² ve Ni⁰ formlarında olduğu XPS analizleriyle belirlenmiştir.
- ✓ MCM-41 malzemesi ile hazırlanan katalizörlerin yüzey alanının kompleksleştirme yöntemiyle hazırlanan katalizörlerin yüzey alanına göre yaklaşık 10 kat arttığı görülmüştür (örn. Ni-Ce@MCM-41: 488 m²/g).
- ✓ MCM-41 destekli katalizörlerin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermelerinin mezogözenekli malzeme yapısından beklendiği gibi Tip IV türü izoterm davranışı gösterdiği belirlenmiştir.
- ✓ Ni-V(15)@MCM-41 katalizöründe MCM-41 yapısının bozulduğu belirlenmiştir.
- ✓ Ni-Ce katalizörünün XRD analizinde NiO ve CeO₂ yapıları görülürken Ni-Ce(15)@MCM-41 katalizöründe sadece CeO₂ yapısına ait pikler görülmüştür.
- ✓ Ni-Ce(15)@MCM-41 katalizörünün XPS spektrumunda Ar⁺ iyon bombardımanı öncesinde nikel ve seryuma ait pikler gözlenmezken iyon bombardımanı

sonrasında Ce^{+3} formuna ait pikler gözlenmiştir. Ancak XRD sonuçlarında katalizör yapısında seryumun Ce^{+4} formunda olduğu görülmüştür. Ar^+ iyon bombardımanı sonrasında, yüzeydeki metalin indirgenebileceği bilinmektedir.

- ✓ Emdirme yöntemiyle hazırlanan katalizörlerde çözeltideki toplam metal oranları ve eşmolar metal oranları EDS sonuçlarıyla tutarlıdır.
- ✓ İki hazırlama tekniğinde gözenek çapları oldukça farklıdır (örn. Ni-O: 836 nm, Ni(15)@MCM-41: 2,03 nm).
- ✓ Ce-V@MCM-41 katalizörlerinde CeVO_4 karışık metal oksit yapının olduğu belirlenmiştir.
- ✓ MCM-41 destekli diğer ikili metal oksit katalizörlere göre Ce-V@MCM-41 katalizöründe MCM-41 yapısının daha iyi korunduğu görülmüştür.
- ✓ 250 °C’de farklı oranlarda metal içeren katalizörlerle yapılan deneylerde kütlece %15 metal içeren Ce-V(15)@MCM-41 katalizörünün en etkin katalizör olduğu belirlenmiştir.
- ✓ Kütlece %15 metal içeren Ce-V(15)@MCM-41 katalizörüyle farklı sıcaklıklarda yapılan deneylerde H_2S ’ün seçici oksidasyon reaksiyonu için en uygun sıcaklığın 250 °C olduğu belirlenmiştir.
- ✓ Kütlece %15 metal içeren Ce-V@MCM-41 katalizörünün reaksiyon testi sonuçları, literatürde Ce-V katalizörüyle aynı şartlarda yapılan çalışma sonuçlarıyla [4] karşılaştırıldığında oldukça iyi sonuçlar elde edildiği belirlenmiştir.
- ✓ Oksidasyon reaksiyonu sonrasında Ce-V@MCM-41 katalizöründe yapısal değişim olmadığı belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

1. Ferguson, P. A., "Gas purification-Oxidation and other processes", **Noyes Data Corp.**, London, 189-235 (1975).
2. Marcilly, C., Courty, P., Delmon, B., "Preparation of highly dispersed mixed oxides and oxide solid solutions by pyrolysis of amorphous precursors", **J. Of the Am. Ceramic Soc.**, 53: 56-57 (1970).
3. Shin, M. Y., Park, D. W., Chung, J. S., "Development of vanadium based mixed oxide catalyst for selective oxidation of H₂S to sulfur", **Appl. Cat. B**, 30: 409-419 (2001).
4. Yasyerli, S., Dogu, G., Dogu, T., "Selective oxidation of H₂S to elemental sulfur over Ce-V mixed oxide and CeO₂ catalysts prepared by the complexation technique", **Cat. Today**, 117: 271-278 (2006).
5. Davydov, A. A., Marshneva, V. I., Shepotko, M. L., "Metal oxides in hydrogen sulfide oxidation by oxygen and sulfur dioxide I. Comparison study of the catalytic activity. Mechanism of the interactions between H₂S and SO₂ on some oxides", **Appl. Cat. A**, 244: 93-100 (2003).
6. Laperdrix, E., Constantin, G., Nguyen, N., Studer, F., Lavalley, J. C., "Study of H₂S selective oxidation on new model catalysts influence of composition", **Cat. Today**, 61: 149-155 (2000).
7. Park, D. W., Park, B. K., Park, D. K., Woo, H.C., "Vanadium-antimony mixed oxide catalyst for the selective oxidation of H₂S containing excess water and ammonia", **Appl. Cat. A**, 223: 215-224 (2002).
8. Yasyerli, S., Dogu, G., Ar, İ., Dogu, T., "Dynamic analysis of removal and selective oxidation of H₂S to elemental sulfur over Cu-V and Cu-V-Mo mixed oxides in a fixed bed reactor", **Chem. Eng. Sci.**, 59: 4001-4009 (2004).
9. Li, K. T., Chi, Z. H., "Selective oxidation of hydrogen sulfide on rare earth ortovanadates and magnesium vanadates", **Appl. Cat. A**, 206: 197-203 (2003).
10. Shin, M. Y., Nam, C. M., Park, D. W., Chung, J. S., "Selective oxidation of H₂S to elemental sulfur over VO_x/SiO₂ and V₂O₅ catalysts", **Appl. Cat. A**, 211: 213-225 (2001).
11. Kim B. G, Ju, W. D., Kim, I., Woo, H. C., Park, D. W., "Performance of vanadium-molybdenum mixed oxide catalyst in selective oxidation of hydrogen sulfide containing excess water and ammonia", **Solid St. Ionics**, 172: 135-138 (2004).

12. Li, K. T., Chi, Z. H., "Effect of antimony oxide on magnesium vanadates for the selective oxidation of H₂S to sulfur", **Appl. Cat. B**, 31: 173-182 (2000).
13. Shin, M. Y., Park, D.W., Chung, J.S., "Vanadium-containing catalysts for the selective oxidation of H₂S to elemental sulfur in the presence of excess water", **Cat. Today**, 63: 405-411 (2000).
14. Chen, C. L., Wang, C. H., Weng, H. S., "Supported transition metal oxide catalyst for reduction of sulfur dioxide with hydrogen to elemental sulfur", **Chemosphere**, 56: 425-431 (2004).
15. Yang H., Fan Y., Junming W., Chen Y., "Structure and properties of BiCeVMoO mixed metal oxides catalysts for selective oxidation of propane", **J. of Molecular Cat.**, 227: 279-283 (2005).
16. Li, K. T., Huang, M. Y., Cheng, W. D., "Vanadium-based mixed oxide catalysts for selective oxidation of hydrogen sulfide to sulfur", **Ind. Eng. Chem. Res.**, 35: 621-626 (1996).
17. Lee, E. K., Jung, K. D., Joo, O. S., "Support effects in catalytic wet oxidation of H₂S to sulfur on supported iron oxide catalysts", **Appl. Cat. A**, 284: 1-4 (2005).
18. Li, K. T., Cheng, W. D., "Selective oxidation of hydrogen sulfide over Bi-Mo catalysts", **Appl. Cat. A**, 142: 315-326 (1996).
19. Martinez-Huerta, M. V., Coronado, J. M., Fernandez-Garcia, M., Iglesias-Juez, A., Deo, G., Fierro, J. L. G., Banares, M. A., "Nature of the vanadia-ceria interface in V⁵⁺/CeO₂ catalysts and its relevance for the solid-state reaction toward CeVO₄ and catalytic properties", **J. of Cat.**, 225: 240-248 (2004).
20. Yasyerli, S., Dogu, G., Ar, I., "Activities of copper oxide and Cu-V and Cu-Mo mixed oxides for H₂S removal in the presence and absence of hydrogen and predictions of a deactivation model", **Ind. Eng. Chem. Res.**, 40: 5206-5214 (2001).
21. Lee, E. K., Jung, K. D., Joo, O. S., Shul, Y. G., "Catalytic activity of Mo/MgO catalyst in the wet oxidation of H₂S to sulfur at room temperature", **Appl. Cat. A**, 268: 83-88 (2004).
22. Yasyerli, S., Dogu, G., Ar, I., "Breakthrough analysis of H₂S removal on Cu-V-Mo, Cu-V and Cu-Mo mixed oxides", **Chem. Eng. Comm.**, 190: 1055-1072, 2003.
23. Keller, N., Pham-Huu, C., Ledoux, M. J., "Continuous process for selective oxidation of H₂S over SiC-supported iron catalysts into elemental sulfur above its dewpoint", **Appl. Cat. A**, 217: 205-217 (2001).

24. Kustov, A. L., Frey, A. M., Larsen, K. E., Johannessen, T., Norskov, J. K., Christensen, C. H., "CO methanation over supported bimetallic Ni-Fe catalysts: From computational studies towards catalyst optimization", **Appl. Cat. A**, 320: 98-104 (2007).
25. Mei, H., Hu, M., Ma, H., Yao, H., Shen, J., "Preparation and characterization of NiO/MgO/Al₂O₃ supported CoPcS catalyst and its application to mercaptan oxidation", **Fuel Proc. Techn.**, 88: 343-348 (2007).
26. Heracleous, E., Lemonidou, A. A., "Ni-Nb-O mixed oxides as highly active and selective catalysts for ethene production via ethane oxidative dehydrogenation. Part I: Characterization and catalytic performance", **J. of Catalysis**, 237: 162-174 (2006).
27. Zhang, Y., Li, Z., Wen, X., Liu, Y., "Partial oxidation of methane over Ni/Ce-Ti-O catalysts", **Chem. Eng. Journal**, 121: 115-123 (2006).
28. Chary, K. V. R., Rao, P. V. R., Vishwanathan, V., "Synthesis and high performance of ceria supported nickel catalysts for hydrodechlorination reaction", **Catalysis Commun.**, 7: 974-978 (2006).
29. Patcas, F., Patcas, F. C., "Reaction pathways and kinetics of the gas-phase oxidation of cyclohexane on NiO/gamma-Al₂O₃ catalyst", **Cat. Today**, 117: 253-258 (2006).
30. Zhang, S. J., Li, L. D., Zhang, F. X., Xue, B., Guan, N. J., "Selective reduction of nitric oxide by propane over Ni-Al₂O₃ catalysts", **Chinese J. of Cat.**, 26: 929-932 (2005).
31. Gladky, A. Y., Ustugov, V. V., Sorokin, A. M., "Thermography study of propane oxidation to synthesis-gas over nickel" **Chem. Eng. Journal**, 107: 33-38 (2005).
32. Radwan, N. R. E., Ei-Shall, M. S., Hassan, H. M. A., "Synthesis and characterization of nanoparticle CO₍₃₎O₍₄₎, CuO and NiO catalysts prepared by physical and chemical methods to minimize air pollution" **Appl. Cat. A**, 8-18 (2007).
33. Tomishige, K., "Oxidative steam reforming of methane over Ni catalysts modified with noble metals", **J. of the Japan Petrol. Ins.**, 50: 287-298 (2007).
34. Zhang, S. J., Li, L. D., Xue, B., "Selective catalytic reduction of nitric oxide with propane over Ni-Al₂O₃: Effect of Ni loading", **Reac. Kinet. and Cat. Letters**, 89: 81-87 (2006).
35. Roh, H. S., Koo, K.Y., Jeong, J. H., "Combined reforming of methane over supported Ni catalysts", **Cat. Letters**, 117: 85-90 (2007).

36. Ren, S. B., Qiu, J. H., Wang, C. Y., "Influence of nickel salt precursors on the hydrogenation activity of Ni/gamma-Al₂O₃ catalyst", **Chinese J. of Cat.**, 28: 651-656 (2007).
37. Øye, G., Sjöblom, J., Stöcker M., "Synthesis, characterization and potential applications of new materials in the mesoporous range", **Advances in Coll. and Interface Sci.**, 89-90: 439-466 (2001).
38. Beck, J. S., Vartuli, J. C., Roth, W. J., Leonowicz, M. E., Kresge, C. T., Schmitt, K. D., Chu, C. T-W., Olson, D. H., Sheppard, E. W., McCullen, S. B., Higgins, J. B., Schlenker, J. L., "A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates", **J. Am. Chem. Soc.**, 114: 10834-10843 (1992).
39. Zheng, Y., Li, Z. H., Zheng, Y., "Synthesis and characterization of Fe-Ce-MCM-41" **Mat. Letters**, 60: 3221-3223 (2006).
40. Kilos, B., Aouine, M., Nowak, I., "The role of niobium in the gas- and liquid-phase oxidation on metallosilicate MCM-41-type materials", **J. of Cat.**, 224: 314-325 (2004).
41. Gucbilmez, Y., Dogu, T., Balci, S., "Vanadium incorporated high surface area MCM-41 catalysts", **Cat. Today**, 100: 473-477 (2005).
42. Jibril, B. Y., Ahmed, S., "Oxidative dehydrogenation of propane over Co, Ni and Mo mixed oxides/MCM-41 catalysts: Effects of intra- and extra-framework locations of metals on product distributions", **Cat. Comm.**, 7: 990-996 (2006).
43. Ziolk, M., Nowak, I., Kilos, B., "Template synthesis and characterisation of MCM-41 mesoporous molecular sieves containing various transition metal elements - TME (Cu, Fe, Nb, V, Mo)", **J. of Phy. and Chem. of Solids**, 65: 571-581 (2004).
44. Kadgaonkar, M. D., Laha, S. C., Pandey, R. K., "Cerium-containing MCM-41 materials as selective acylation and alkylation catalysts", **Cat. Today**, 97: 225-231 (2004).
45. Szegedi, A., Popova, M., Mavrodinova, V., "Synthesis and characterization of Ni-MCM-41 materials with spherical morphology and their catalytic activity in toluene hydrogenation, **Microporous and Mesoporous Mat.**, 99: 149-158 (2007).
46. Jia, J., Wang, Y., Tanabe, E., "Carbon fibers prepared by pyrolysis of methane over Ni/MCM-41 catalyst", **Microporous and Mesoporous Mat.**, 57: 283-289 (2003).
47. Yao, W. H., Chen, Y. J., Min, L., "Liquid oxidation of cyclohexane to cyclohexanol over cerium-doped MCM-41", **J. of Mol. Cat. A**, 246: 162-166 (2006).

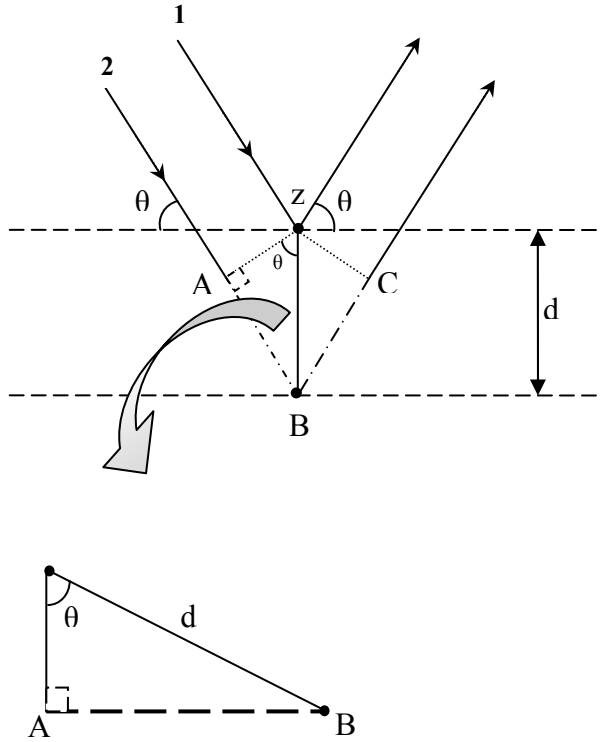
48. Li, X. K., Ji, W. J., Zhao, J., "Ammonia decomposition over Ru and Ni catalysts supported on fumed SiO₂, MCM-41, and SBA-15", **J. of Cat.**, 236: 181-189 (2005).
49. Wang, W., Song, M., "Preparation of high nickel-containing MCM-41-type mesoporous silica via a modified direct synthesis method", **Mat. Res. Bulletin**, 40: 1737-1744 (2005).
50. Jia, M. J., Valenzuela, R. X., Amoros P., "Direct oxidation of isobutane to methacrolein over V-MCM-41 catalysts", **Cat. Today**, 91-2: 43-47 (2004).
51. Herrera, J. M., Reyes, J., Roquero, P., "New hydrotreating NiMo catalysts supported on MCM-41 modified with phosphorus", **Microporous and Mesoporous Mat.**, 83: 283-291 (2005).
52. National Institute of Standards and Technology (NIST) Chemistry Web Book, "NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database Version 3.5", <http://srdata.nist.gov/xps/EnergyTypeValSrch.aspx> (2008).
53. Barret, E. P., Joiner, L. G., Halenda, P. P., "The determination of pore volume and area distribution in porous substances I. Computations from nitrogen isotherms", **J. Am. Chem. Soc.**, 73: 373-380 (1951).
54. Ali, E. B., Bernede, J. C., Guyomard, D., "Ni₂V₂O₇ thin films for negative electrode application of rechargeable microbatteries", **Thin Solid Films**, 402: 215-221 (2002).
55. Wojcieszak, R., Monteverdi, S., Mercy, M., "Nickel containing MCM-41 and AlMCM-41 mesoporous molecular sieves - Characteristics and activity in the hydrogenation of benzene", **Appl. Cat. A**, 268: 241-253 (2004).
56. Wachs, I. E., "Characterization of catalytic materials", **Manning publications Co.**, Greenwich, 153 (1992).
57. Zheng, W. Q., Zhang, J., Ge, Q. J., "Effects of CeO₂ addition on Ni/Al₂O₃ catalysts for the reaction of ammonia decomposition to hydrogen", **Appl. Cat. B**, 80: 98-105 (2008).
58. Xue, M. W., Ge, J. Z., Zhang, H. L., "Surface acidic and redox properties of V-Ag-Ni-O catalysts for the selective oxidation of toluene to benzaldehyde", **Appl. Cat. A**, 330: 117-126 (2007).
59. Wang, X. J., Xiao, M., Wang, S. J., "Direct synthesis of dimethyl carbonate from carbon dioxide and methanol using supported copper (Ni, V, O) catalyst with photo-assistance", **J. of Molecular Cat. A**, 278: 92-96 (2007).

60. Bellido, J. D. A., Assaf, E. M., “Nickel catalysts supported on ZrO_2 , Y_2O_3 -stabilized ZrO_2 and CaO -stabilized ZrO_2 for the steam reforming of ethanol: Effect of the support and nickel load”, ***J. of Power Sources***, 177: 24-32 (2008).
61. Li, K. T., Chi, Z. H., “Selective oxidation of hydrogen sulfide on rare earth orthovanadates and magnesium vanadates”, ***Appl. Cat. A***, 206: 197-203 (2001).
62. Yıldız, A., Genç, Ö., Bektaş, S., “Enstrümantal analiz yöntemleri”, ***Hacettepe Üniv. Yayınları A-64***, 73-145 (1997).
63. Sauerbrei, E. E., Faggiani, R., Calvo, C., “Structural crystallography and crystal chemistry”, ***Acta Crystallographica Sect. B***, 30: 2907-2909 (1974).

EKLER

EK-1 Bragg yasası ve X-Işını difraksiyonu

Bir ışık demetinin çok küçük bir delikten geçerken ışıma yolu üzerinde gerçekleşen kırınım olayına benzer şekilde, x-ışınları da bir kristalin yüzeyinden saçıldığında, kırınımına uğrar. X-ışınları demeti kristal yüzeyine θ açısı ile gönderildiğinde, ışımının bir kısmı yüzey atomları ile etkileşerek saçılır. Saçılmayan kısım ise kristal içine girerek ikinci tabaka atomları ile etkileşir ve yine bir kısmı saçılırken bir kısmı üçüncü tabakaya geçer. Şekil 1.1' de görülen bu olaya *x-ışınları difraksiyonu* adı verilir. Kristal yüzeyine θ geliş açısı ile gönderilen ışıma z ve B noktalarındaki atomlar tarafından saçılmaya uğratılmaktadır.



Şekil 1.1. X-ışınlarının bir kristalde kırınımı

n , bir tam sayıyı göstermek koşulu ile,

$$AB + BC = n\lambda$$

EK-1 (Devam) Bragg yasası ve X-Işını difraksiyonu

ise, 1 ve 2 ile gösterilen ışınlar arasında kuvvetlendirici girişim olayı gözlenir.

Şekil 1.1’ de görüldüğü gibi kristalin düzlemleri arasındaki uzaklık “d” ise,

$$AB = BC = d \sin \theta$$

dır. Yukarıdaki iki eşitliğin birleştirilmesi ile *Bragg eşitliği* olarak bilinen

$$n\lambda = 2d \sin \theta \text{ eşitliğine ulaşılır.}$$

X-ışınları difraksiyonunun bir kimyasal analiz yöntemi olarak kullanılması 1912 yılında Von Laue tarafından önerilmiş ve kristal yapılarıdaki atomların yerleşimleri ve kristal tabakaları arasındaki uzaklığın belirlenmesinde önemli bir yöntem haline gelmiştir. Ayrıca x-ışınları difraksiyonu yöntemi ile metallerin, polimer maddelerin ve diğer katıların fiziksel özelliklerinin daha iyi anlaşılması mümkün olmuştur.

Kristal yapıların x-ışınları difraksiyonu yöntemi kullanılarak tanımlanmasında kullanılan iki yöntem vardır. *Laue* yöntemi adı verilen birinci teknikte x-ışınları demeti bir “tek kristal” üzerine düşürülür. Bu ışınların Bragg eşitliğini sağlayarak kırınıma uğrayan bölümü dedektör olarak kullanılan fotoğraf filmi üzerinde Laue noktalarını oluşturur. Tek kristalin kullanıldığı bu yöntemde her bir düzlemin ayrı ayrı incelenmesinin gerekli olması çok büyük bir dezavantajdır. Bu nedenle toz yöntemi olarak adlandırılan *Debye-Scherrer* yöntemi daha uygulama alanı bulan bir tekniktir. İnce toz haline getirilen örnek 0,3-0,5 mm çapında bir tüp içine doldurulur. Böylece örnek üzerine gönderilen x-ışınları demeti ile etkileştiğinde Bragg eşitliğini sağlayan tanecik sayısı artırılmış olur. Yöntemde genellikle Cu veya Mo K_α hattı gibi monokromatik x-ışınları kullanıldığından Bragg eşitliğindeki tabakalar arasındaki uzaklığı belirten d, ölçülen θ açıları ile bulunabilir [62].

EK-2 Hg-porozimetresi verileri ile gözeneklilik değerlerinin hesaplanması

Kompleksleştirme yöntemiyle sentezlenen Ni-O ve Ni-Ce katalizörlerinin gözeneklilik tayini Quantachrome Autoscan 60000 psig cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Gözeneklilik hesabı ve cihazdan alınan orijinal veriler aşağıda verilmiştir.

Gözeneklilik Hesabı: (ε)

1) Numune : Ni-O

Cıvanın yoğunluğu, ρ_{Hg} : 13,5536 g/cm³

Penetrometre Hacmi : 3,8863 cm³

- Numune ağırlığı : 0,2137 g
- Penetrometre + Numune : 36,6318 g
- Penetrometre + Numune + Cıva : 88,4151 g
- Cıva ağırlığı : 88,4151 – 36,6318 = 51,7833 g
- Cıva hacmi, V_{Hg} : 51,7833 / 13,5536 = 3,8206 cm³
- Numune hacmi : Penetrometre Hacmi - Cıva hacmi

$$3,8863 - 3,8206 = 0,0657 \text{ cm}^3$$

- $\rho_{Görünür}$: m_{numune} / V_{numune}

$$\rho_{Görünür} : 0,2137 / 0,0657 = 3,253 \text{ g/cm}^3$$

- $\rho_{Katı}$: $m_{numune} / (V_{numune} - V_{gözenek})$

$$V_{gözenek} : 0,1362 \frac{\text{cm}^3}{\text{g}} * 0,2137 \text{ g} = 0,0291 \text{ cm}^3$$

$$\rho_{Katı} : 0,2137 / (0,0657 - 0,0291) = 5,8388 \text{ g/cm}^3$$

$$\boxed{\varepsilon = 1 - \rho_{Görünür} / \rho_{Katı} = 1 - 3,253 / 5,8388 = 0,443}$$

EK-2 (Devam) Hg-porozimetresi verileri ile gözeneklilik değerlerinin hesaplanması

Çizelge 2.1. Kompleksleştirme yöntemi ile hazırlanan Ni-O katalizörü için orijinal porozimetre verileri

INTRUDED							
PRESSURE	PORE RADIUS	VOLUME Hg	% VOLUME INTRUDED	dV/dP	dV/dlogP	Ds (r) m ² /(nm-g)	CUMULATIVE SURF. AREA m ² /g
PSIA	nm	cc/g	%	Cc/(PSIA-g)	cc/g		
59	1807.82	0.0000	0.00	6.24E-04	9.52E-02	2.25E-07	0.000
101	1056.05	0.0267	19.59	5.35E-04	1.19E-01	9.12E-07	0.039
148	720.68	0.0445	32.65	2.83E-04	9.54E-02	1.55E-06	0.080
228	467.81	0.0604	44.33	1.48E-04	7.43E-02	2.88E-06	0.134
325	328.19	0.0707	51.89	9.16E-05	6.81E-02	5.40E-06	0.187
481	221.75	0.0805	59.11	4.86E-05	5.34E-02	8.99E-06	0.259
776	137.45	0.0894	65.64	2.51E-05	4.25E-02	1.96E-05	0.361
1555	68.59	0.0987	72.51	9.73E-06	3.17E-02	5.86E-05	0.550
3374	31.61	0.1072	78.69	5.06E-06	3.74E-02	3.07E-04	0.931
6371	16.74	0.1165	85.57	2.51E-06	3.50E-02	1.02E-03	1.749
15179	7.03	0.1254	92.10	1.37E-06	4.42E-02	8.07E-03	3.516
34569	3.09	0.1348	98.97	3.22E-07	2.19E-02	2.13E-02	7.717

Kompleksleştirme yöntemi ile hazırlanan Ni-O katalizörü için yapılan hesaplama sonucunda ortalama gözenek yarıçapı 418 nm olarak bulunmuştur.

EK-2 (Devam) Hg-porozimetresi verileri ile gözeneklilik değerlerinin hesaplanması

2) Numune : Ni-Ce

Civanın yoğunluğu, $\rho_{Hg} : 13,5536 \text{ g/cm}^3$

Penetrometre Hacmi : $3,8863 \text{ cm}^3$

- Numune ağırlığı : $0,2114 \text{ g}$
- Penetrometre + Numune : $36,6245 \text{ g}$
- Penetrometre + Numune + Civa : $87,7706 \text{ g}$
- Civa ağırlığı : $87,7706 - 36,6245 = 51,1461 \text{ g}$
- Civa hacmi, $V_{Hg} : 51,1461 / 13,5536 = 3,7736 \text{ cm}^3$
- Numune hacmi : Penetrometre Hacmi - Civa hacmi
 $3,8863 - 3,7736 = 0,1127 \text{ cm}^3$
- $\rho_{Görünür} : m_{numune} / V_{numune}$

$$\rho_{Görünür} : 0,2114 / 0,1127 = 1,8758 \text{ g/cm}^3$$

- $\rho_{Kati} : m_{numune} / (V_{numune} - V_{gözenek})$

$$V_{gözenek} : 0,3065 \frac{\text{cm}^3}{\text{g}} * 0,2114 \text{ g} = 0,0648 \text{ cm}^3$$

$$\rho_{Kati} : 0,2114 / (0,1127 - 0,0648) = 4,4134 \text{ g/cm}^3$$

$$\varepsilon = 1 - \rho_{Görünür} / \rho_{Kati} = 1 - 1,8758 / 4,4134 = 0,575$$

EK-2 (Devam) Hg-porozimetresi verileri ile gözeneklilik değerlerinin hesaplanması

Çizelge 2.2. Komplekleştirme yöntemi ile hazırlanan Ni-Ce katalizörü için
orjinal porozimetre verileri

P	PORE RADIUS	INTRUDED VOLUME Hg	% VOLUME INTRUDED	dV/dP cc/(PSIA- g)	dV/dlogP cc/g	Ds (r) m ² /(nm-g)	CUMULATIVE SURF. AREA m ² /g
PSIA	nm	cc/g	%				
186	573.45	0.0000	0.00	1.74E-04	7.82E-02	1.97E-06	0.000
267	399.48	0.0137	4.48	1.47E-04	8.78E-02	4.64E-06	0.057
366	291.42	0.0251	8.18	9.40E-05	7.70E-02	7.71E-06	0.124
476	224.08	0.0336	10.96	7.01E-05	7.52E-02	1.24E-05	0.190
627	170.11	0.0421	13.73	5.61E-05	8.01E-02	2.31E-05	0.278
809	131.84	0.0530	17.28	5.53E-05	1.01E-01	4.99E-05	0.424
968	110.19	0.0610	19.91	5.52E-05	1.22E-01	8.61E-05	0.558
1139	93.64	0.0714	23.30	6.51E-05	1.70E-01	1.66E-04	0.764
1386	76.96	0.0828	27.01	5.27E-05	1.67E-01	2.38E-04	1.031
1592	67.00	0.0946	30.86	5.56E-05	2.01E-01	3.83E-04	1.360
1759	60.64	0.1031	33.64	5.47E-05	2.21E-01	5.16E-04	1.627
2004	53.22	0.1154	37.65	5.12E-05	2.34E-01	7.09E-04	2.061
2221	48.02	0.1258	41.05	5.07E-05	2.58E-01	9.56E-04	2.472
2416	44.15	0.1353	44.14	4.74E-05	2.64E-01	1.16E-03	2.884
2722	39.18	0.1481	48.03	4.17E-05	2.59E-01	1.46E-03	3.500
3011	35.42	0.1585	51.70	3.45E-05	2.37E-01	1.62E-03	4.058
3254	32.78	0.1670	54.48	3.30E-05	2.47E-01	1.98E-03	4.556
3542	30.11	0.1764	57.56	3.29E-05	2.68E-01	2.54E-03	5.160
3924	27.18	0.1873	61.11	2.78E-05	2.50E-01	2.92E-03	5.922
4293	24.85	0.1958	63.89	2.44E-05	2.39E-01	3.33E-03	6.576
4763	22.39	0.2053	66.98	2.04E-05	2.22E-01	3.83E-03	7.379
5328	20.02	0.2148	70.06	1.40E-05	1.70E-01	3.69E-03	8.270
6001	17.77	0.2233	72.84	1.30E-05	1.79E-01	4.91E-03	9.175
6865	15.54	0.2323	75.77	9.10E-06	1.43E-01	5.04E-03	10.258
8103	13.16	0.2408	78.55	6.47E-06	1.20E-01	5.95E-03	11.455
9758	10.93	0.2493	81.33	4.51E-06	1.00E-01	7.18E-03	12.872
12366	8.63	0.2583	84.26	3.10E-06	8.69E-02	9.91E-03	14.708
16299	6.54	0.2668	87.04	1.99E-06	7.36E-02	1.43E-02	16.968
21946	4.86	0.2753	89.81	1.44E-06	7.35E-02	2.57E-02	19.983
29861	3.57	0.2843	92.75	1.28E-06	8.60E-02	5.74E-02	24.379
37059	2.88	0.2928	95.52	1.35E-06	1.13E-01	1.17E-01	29.704
44695	2.39	0.3004	97.99	1.24E-06	1.25E-01	1.93E-01	35.478

Kompleksleştirme yöntemi ile hazırlanan Ni-Ce katalizörü için yapılan hesaplama sonucunda ortalama gözenek yarıçapı 74 nm olarak bulunmuştur.

EK-3 FT-IR cihazının çalışma prensibi

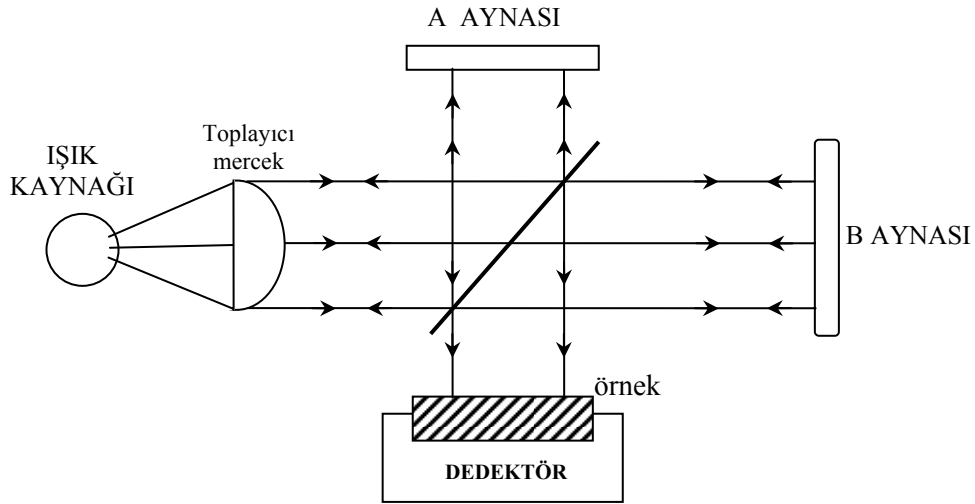
Bütün spektral ölçümlerde olduğu gibi kızılötesi spektrofotometrelerinde de aynı prensipler geçerlidir. Tipik bir kızılötesi spektrofotometresinin bölümlerini şu şekilde gösterebiliriz.

Işık kaynağı $\Rightarrow$ Numune $\Rightarrow$ Monokromatör $\Rightarrow$ Dedektör $\Rightarrow$ Kaydedici

Monokromatörler yardımıyla dalgalı boylarını seçerek ölçümün yapıldığı spektrofotometrelerde herhangi bir anda sadece seçilen dalga boyundaki spektroskopik bilgi toplanmaktadır. Bu dalga boyunun dışındaki bölgede bulunan bilgilerden ise o anda yararlanılamaz. Ancak dalga boyunun bir değerden bir değere değiştirilmesi ile yani dalga boyu taraması ile tüm dalga boylarındaki bilgiler çeşitli zamanla toplanır ve böylece frekans ölçekli absorpsiyon spektrumu elde edilir. Spektrofotometrelerde, bazı özel yöntemler kullanılarak tüm frekanslardaki bilgileri aynı anda elde etmek de mümkündür. Bu tür spektrofotometrelerde, monokromatör kullanılmaz ve ışık kaynağından gelen tüm frekansların örnek ile aynı anda etkileşmesi sağlanır. Böylece tüm frekansları kapsayan bu bilgilerin zamanla değişimi izlenir. Bir başka tanımla bu tür uygulamada spektrum taramalı yöntemde olduğu gibi frekans ölçeği yerine zaman ölçeğinde elde edilir. Zaman ölçeğinde elde edilen bilgiler *interferogram* adını alır. İnterferogram, alışılan absorpsiyon spektrumunun *Fourier* transformudur. Alette bulunan bir bilgisayarda *ters Fourier transformu* adını alan bir matematiksel işlemle interferogram frekans ölçeğindeki bilgilere dönüştürülür. Böylece alışılan türdeki absorpsiyon spektrumu elde edilmiş olur. Bilgisayarın bir başka rolü de, zaman ölçeğindeki spektrumu birçok kez elde etmek, bu bilgiyi belleğinde biriktirmek ve böylece toplam sinyalin elektronik gürültüden bağımsız bir şekilde ölçümünü sağlamaktır. Elektronik gürültü sinyali, gelişigüzel bir sinyal olduğu için bu sinyalin birbiri üzerinden eklenmesi gürültüyü artırmaz, gürültü her eklemede kendi kendini telafi eder. Spektrum sinyali ise, gelişigüzel bir sinyal olmadığı için birbiri üzerine eklenir ve gürültüye göre daha belirgin bir biçimde elde edilir. Böylece yöntem daha duyarlı hale getirilmiş olur.

EK-3 (Devam) FT-IR cihazının çalışma prensibi

Fourier transformlu spektrofotometrelerde, *Michelson interferometresi* adı verilen ve Şekil 3.1’ de gösterilen bir düzenek kullanılır.



Şekil 3.1. Michelson interferometresi

Işın demeti, bu düzeneğin ortasına yerleştirilen yarı geçirgen bir yüzey yardımıyla şiddetleri birbirine eşit iki demete ayrılır. Bu ışınlardan birisi A ile gösterilen sabit aynaya kadar yol alır ve buradan yansıyarak örneğe ulaşır. Işığın öteki kısmı belli bir frekansla titreşen ve yerini periyodik olarak değiştiren hareketli bir B aynasından yansıyarak örnekle etkileşir. Böylece örneğe ulaşmadan önce, ışığın A aynasından yansıyan demeti sabit bir yol, B aynasından yansıyan demeti ise değişken bir yol almış olur. A ve B aynalarından yansıyarak örneğe ulaşan iki ışın demetinin aldıkları yollar birbirine eşit ise, iki ışın arasında yapıcı bir girişim olur ve dalga kuvvetlenir. Bu iki demetin yol farkı $\lambda/2$ ise, yani B aynası ilk konumuna göre $\lambda/4$ kadar öteye gitmişse, aralarında bozucu bir girişim olur ve dalga tamamen söner. B aynasının ilk konumundan $\lambda/2$ kadar öteye gitmesi ise, iki ışının yol farkının λ kadar olmasını sağlar ve bu durumda da yapıcı bir girişim ortaya çıkar, λ dalgaboyundaki ışık kuvvetlenir. Michelson interferometresi ışığı dedektöre $2\nu\bar{\nu}$ frekansı ile ulaştırır. Bu

EK-3 (Devam) FT-IR cihazının çalışma prensibi

frekansa interferogram frekansı, f , denir. f , infrared ışınının frekansı, ν , ile orantılıdır. Burada v , hareketli aynanın hızı (cm/s), $\bar{\nu}$ ise dalga sayısıdır. 0,01 cm/s ile 10 cm/s arasındaki bir hızla hareket ettirilen B aynasını her bir konumu için belli bir dalga sayısına sahip infrared ışını, bu eşitliği sağlayarak ve yapıcı bir girişim yaparak örneğe ulaşır. Örnek, herhangi bir veya birkaç dalgaboyundaki ışığı absorpluyorsa o dalgasayılarındaki ışığın şiddeti azalır. Bu bilgi birbiriyle örtüşen bir dizi dalga içinde saklı kalır. Ancak ters Fourier transformu işleminden sonra ışığın şiddetinin azaldığı dalgasayısı, yani absorpsiyon spektrumu ortaya çıkar. Tipik bir interferometre için yukarıdaki eşitlikle verilen modülasyon farkı birkaç yüz Hz olduğundan, Fourier transformlu aletlerde hızlı infrared dedektörlerinin kullanılması gerekir. Bu bakımdan Fourier transformlu spektrofotometrelerde hızlı sinyal üreten piroelektrik dedektörler kullanılır [62].

EK-4 Katalizörlerin XRD sonuçları ve d değerleri

Çizelge 4.1. Ni-V katalizörü için XRD ve d değerleri

Numune Ni-V			Literatür Ni ₂ V ₂ O ₇ [63]		
2θ	$d \text{ (Å)}^0$	I/I_0	2θ	$d \text{ (Å)}^0$	I/I_0
17,50	5,0635	13	17,46	5,0752	44
18,76	4,7262	7	18,78	4,7213	12
23,54	3,7762	25	23,50	3,7826	47
24,26	3,6657	8	24,27	3,6643	8
25,56	3,4822	22	25,55	3,4836	28
27,80	3,2065	47	27,80	3,2065	52
28,96	3,0806	46	28,95	3,0817	50
29,84	2,9917	54	29,85	2,9908	38
30,70	2,9099	13	30,69	2,9109	5
31,02	2,8806	100	31,05	2,8779	100
32,94	2,7169	40	32,98	2,7138	48
33,86	2,6452	9	33,82	2,6483	11
35,32	2,5392	70	35,32	2,5392	73
36,04	2,4900	14	36,02	2,4914	4
37,34	2,4063	27	37,34	2,4063	31
38,42	2,3411	43	38,50	2,3364	37
40,60	2,2202	43	40,66	2,2172	36
43,46	2,0805	19	43,48	2,0797	14
43,62	2,0733	25	43,60	2,0742	17
45,04	2,0111	6	45,02	2,0120	1
47,24	1,9225	12	47,31	1,9199	13
47,80	1,9013	10	47,83	1,9002	7
49,20	1,8504	28	49,23	1,8494	23
51,64	1,7685	9	51,63	1,7689	3
52,54	1,7403	7	52,50	1,7416	4
53,84	1,7014	14	53,85	1,7011	3
57,56	1,5999	24	57,56	1,5999	2
57,94	1,5903	6	58,00	1,5889	3
58,60	1,5740	28	58,65	1,5728	9
58,70	1,5715	37	58,72	1,5711	18
60,00	1,5406	19	59,99	1,5408	2
60,10	1,5382	21	60,09	1,5385	7
60,72	1,5240	13	60,80	1,5222	13
61,26	1,5119	9	61,34	1,5101	2
62,26	1,4900	41	62,42	1,4866	26

EK-4 (Devam) Katalizörlerin XRD sonuçları ve d değerleri

Çizelge 4.1 (Devam). Ni-V katalizörü için XRD ve d değerleri

Numune Ni-V			Literatür Ni ₂ V ₂ O ₇ [63]		
2θ	d (Å)	I/I_0	2θ	d (Å)	I/I_0
63,20	1,4700	80	63,27	1,4686	46
63,60	1,4618	70	63,66	1,4606	47
64,58	1,4419	32	64,70	1,4396	21
69,18	1,3568	9	69,33	1,3543	8
69,80	1,3463	11	69,91	1,3445	3
70,10	1,3413	7	70,14	1,3406	1
74,02	1,2796	6	74,06	1,2791	6
74,78	1,2685	4	74,89	1,2669	2
78,10	1,2227	6	78,18	1,2217	7

Çizelge 4.2. Ni-Ce katalizörü için XRD ve d değerleri

Numune Ni-Ce			Literatür					
			CeO ₂ [28]			NiO (File no: 4-835)		
2θ	d (Å)	I/I_0	2θ	d (Å)	I/I_0	2θ	d (Å)	I/I_0
28,50	3,1293	100	28,4	3,1401	100	-	-	-
33,08	2,7057	35	32,9	2,7201	32	-	-	-
37,02	2,4264	15	-	-	-	37,28	2,410	90
43,70	2,0699	18	-	-	-	43,30	2,088	100
47,58	1,9095	94	47,3	1,9202	80	-	-	-
56,42	1,6295	69	56,2	1,6354	66	-	-	-
62,09	1,4937	10	-	-	-	62,92	1,476	57
69,13	1,3577	15	69,0	1,3599	16	-	-	-
76,74	1,2409	14	-	-	-	75,44	1,259	16
79,13	1,2094	9	-	-	-	79,39	1,206	13

EK-4 (Devam) Katalizörlerin XRD sonuçları ve d değerleri

Çizelge 4.3. Ni-Ce(15)@MCM-41 katalizörü için XRD ve d değerleri

Numune: Ni-Ce@MCM-41					
<i>MCM-41 Bölgesi</i>			<i>Literatür MCM-41 [38]</i>		
2θ	$d (Å^0)$	I/I_0	2θ	$d (Å^0)$	I/I_0
2,23	39,60	100	2,22	39,80	100
-	-	-	3,85	22,90	12
-	-	-	4,46	19,80	10
-	-	-	5,92	14,90	3
<i>CeO₂ pikleri</i>			<i>Literatür CeO₂ [28]</i>		
28,54	3,1250	100	28,4	3,1401	100
-	-	-	32,9	2,7201	32
47,73	1,9039	93	47,3	1,9202	80
56,58	1,6253	67	56,2	1,6354	66
-	-	-	69,0	1,3599	16

Çizelge 4.4. Ce-V(15)@MCM-41 katalizörü için XRD ve d değerleri

Numune: Ce-V(15)@MCM-41					
<i>MCM-41 bölgesi</i>			<i>Literatür MCM-41 [38]</i>		
2θ	$d (Å^0)$	I/I_0	2θ	$d (Å^0)$	I/I_0
2,34	37,7225	100	2,22	39,80	100
-	-	-	3,85	22,90	12
-	-	-	4,46	19,80	10
-	-	-	5,92	14,90	3
<i>CeVO₄ pikleri</i>			<i>Literatür CeVO₄ (File no: 12-0757)</i>		
18,20	4,8703	21	18,17	4,8784	27
24,08	3,6927	90	24,03	3,7004	96
32,44	2,7576	100	32,42	2,7594	100
34,30	2,6122	31	34,28	2,6138	17
39,06	2,3042	20	39,11	2,3014	15
43,52	2,0778	21	43,62	2,0733	20
46,40	1,9553	21	46,48	1,9522	18
47,92	1,8968	95	47,87	1,8987	76
49,24	1,8490	31	49,24	1,8490	17

EK-4 (Devam) Katalizörlerin XRD sonuçları ve d değerleri

Çizelge 4.4 (Devam). Ce-V(15)@MCM-41 katalizörü için XRD ve d değerleri

CeVO₄ pikleri			Literatür CeVO₄ (File no: 12-0757)		
<i>2θ</i>	<i>d (Å⁰)</i>	<i>I/I₀</i>	<i>2θ</i>	<i>d (Å⁰)</i>	<i>I/I₀</i>
55,56	1,6527	23	55,43	1,6563	8
60,20	1,5359	24	60,30	1,5337	12
62,42	1,4865	22	62,50	1,4848	15
67,88	1,3796	24	68,00	1,3775	13
71,14	1,3242	24	71,50	1,3184	10
78,26	1,2206	20	78,40	1,2188	8

Çizelge 4.5. Ce-V(20)@MCM-41 katalizörü için XRD ve d değerleri

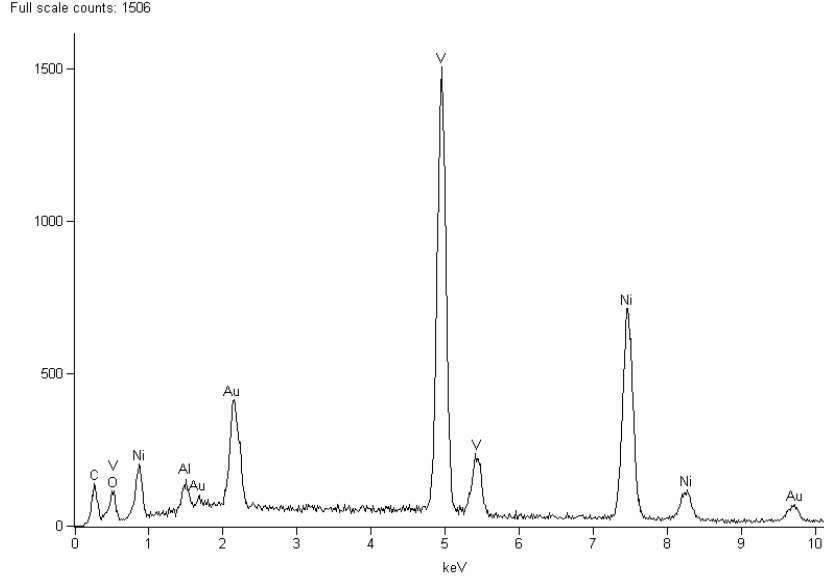
Numune: Ce-V(20)@MCM-41					
MCM-41 bölgesi			Literatür MCM-41 [38]		
<i>2θ</i>	<i>d (Å⁰)</i>	<i>I/I₀</i>	<i>2θ</i>	<i>d (Å⁰)</i>	<i>I/I₀</i>
2,32	38,05	100	2,22	39,80	100
-	-	-	3,85	22,90	12
-	-	-	4,46	19,80	10
-	-	-	5,92	14,90	3
CeVO₄ pikleri			Literatür CeVO₄ (File no: 12-0757)		
18,20	4,8703	22	18,17	4,8784	27
24,08	3,6927	100	24,03	3,7004	96
33,44	2,7576	91	32,42	2,7594	100
34,30	2,6122	30	34,28	2,6138	17
39,06	2,3042	23	39,11	2,3014	15
43,52	2,0778	20	43,62	2,0733	20
46,34	1,9578	19	46,48	1,9522	18
47,88	1,8983	89	47,87	1,8987	76
49,26	1,8483	25	49,24	1,8490	17
55,52	1,6538	22	55,43	1,6563	8
60,18	1,5364	25	60,30	1,5337	12
62,38	1,4874	23	62,50	1,4848	15
67,84	1,3804	22	68,00	1,3775	13
71,12	1,3245	20	71,50	1,3184	10
78,24	1,2208	12	78,40	1,2188	8

EK-4 (Devam) Katalizörlerin XRD sonuçları ve d değerleri

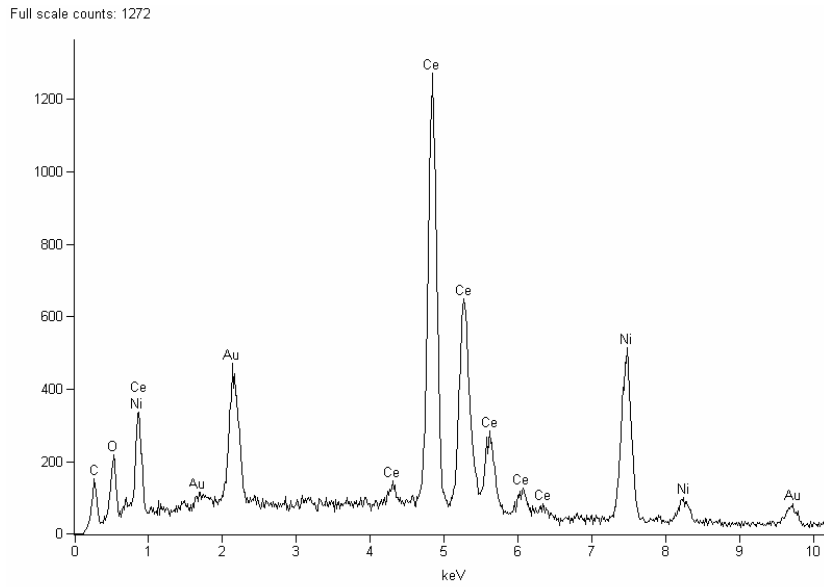
Çizelge 4.6. Ce-V(15)@MCM-41 katalizörünün oksidasyon reaksiyonu sonrası yapılan XRD analizi sonuçları ve d değerleri

Numune: Ce-V(15)@MCM-41 (oksidasyon sonrası)					
MCM-41 bölgesi			Literatür MCM-41 [38]		
2θ	$d \text{ (Å)}$	I/I_0	2θ	$D \text{ (Å)}$	I/I_0
2,16	40,8670	100	2,22	39,80	100
-	-	-	3,85	22,90	12
-	-	-	4,46	19,80	10
-	-	-	5,92	14,90	3
CeVO₄ pikleri			Literatür CeVO₄ (File no: 12-075)		
18,24	4,8597	20	18,17	4,8784	27
24,12	3,6867	100	24,03	3,7004	96
32,50	2,7527	91	32,42	2,7594	100
34,36	2,6078	25	34,28	2,6138	17
39,12	2,3008	19	39,11	2,3014	15
43,58	2,0751	12	43,62	2,0733	20
46,44	1,9537	27	46,48	1,9522	18
47,96	1,8953	97	47,87	1,8987	76
49,32	1,8462	27	49,24	1,8490	17
55,62	1,6510	25	55,43	1,6563	8
60,26	1,5345	23	60,30	1,5337	12
62,48	1,4852	18	62,50	1,4848	15
67,94	1,3786	20	68,00	1,3775	13
71,20	1,3232	16	71,50	1,3184	10
78,34	1,2195	16	78,40	1,2188	8

EK-5 Katalizörlerin EDS grafikleri

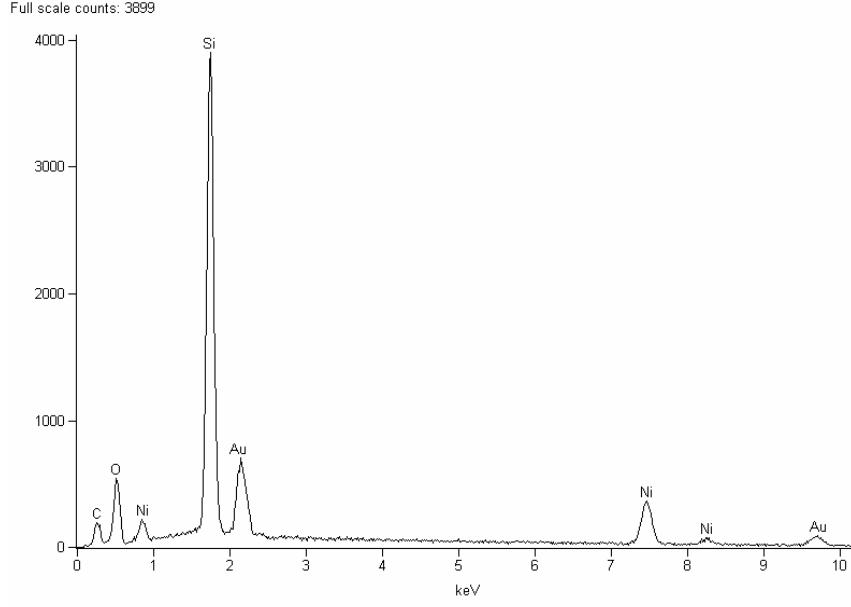


Şekil 5.1. Kompleksleştirme yöntemiyle hazırlanan Ni-V katalizörünün EDS grafiği

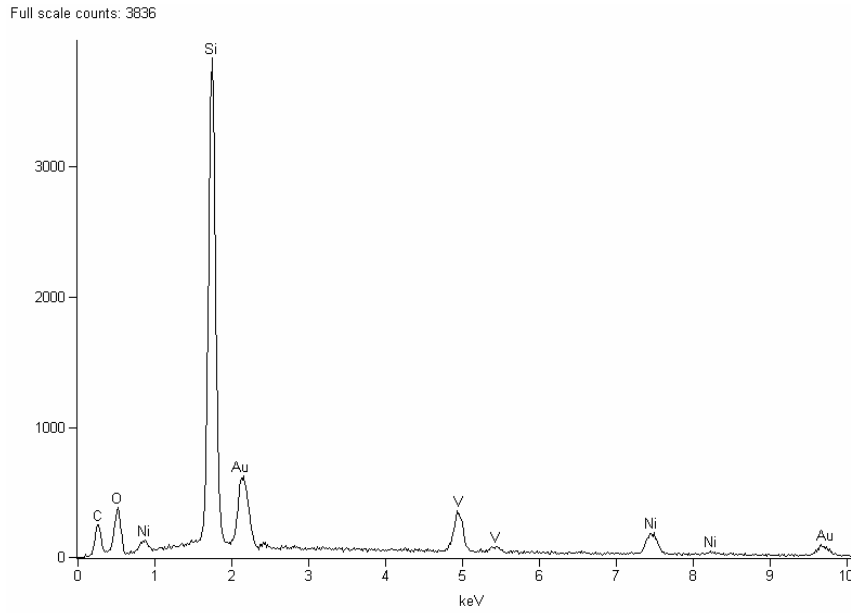


Şekil 5.2. Kompleksleştirme yöntemiyle hazırlanan Ni-Ce katalizörünün EDS grafiği

EK-5 (Devam) Katalizörlerin EDS grafikleri

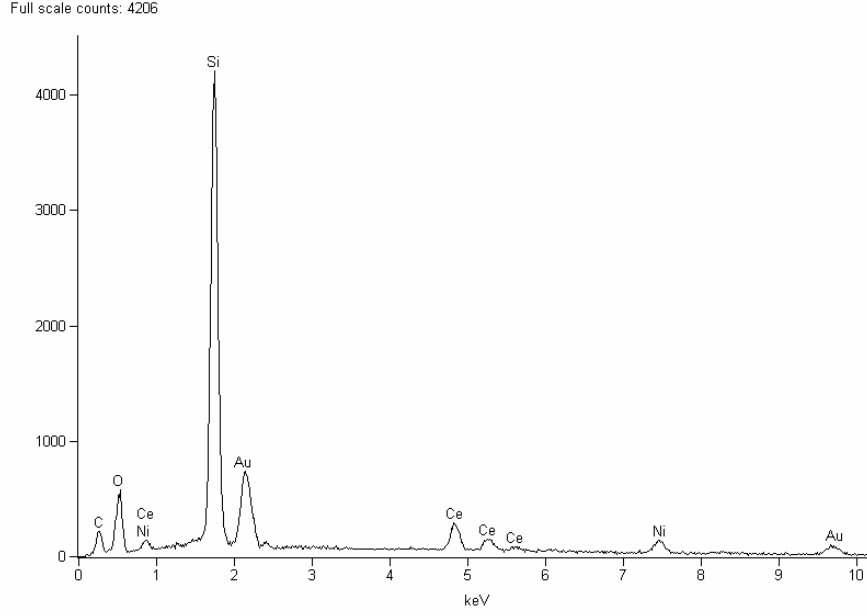


Şekil 5.3. Ni(15)@MCM-41 katalizörünün EDS grafiği

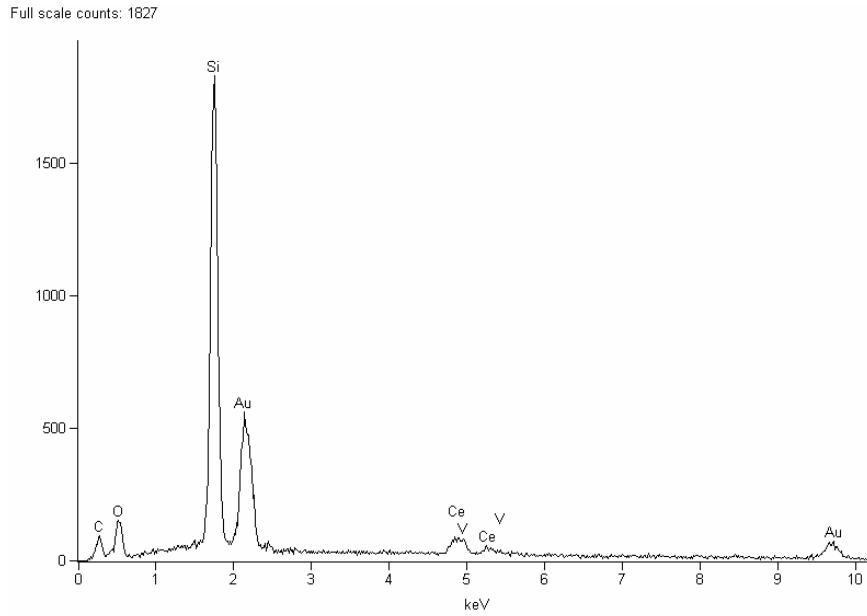


Şekil 5.4. Ni-V(15)@MCM-41 katalizörünün EDS grafiği

EK-5 (Devam) Katalizörlerin EDS grafikleri

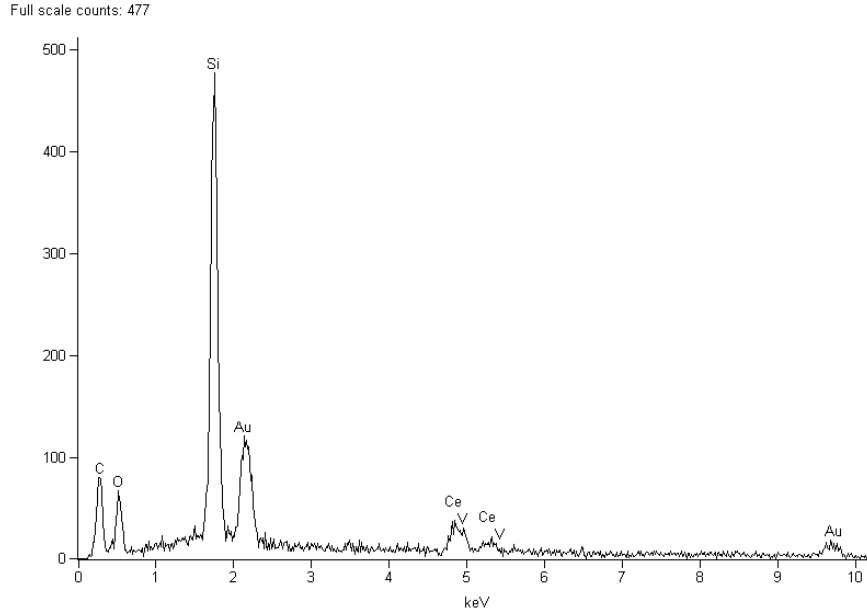


Şekil 5.5. Ni-Ce(15)@MCM-41 katalizörünün EDS grafiği

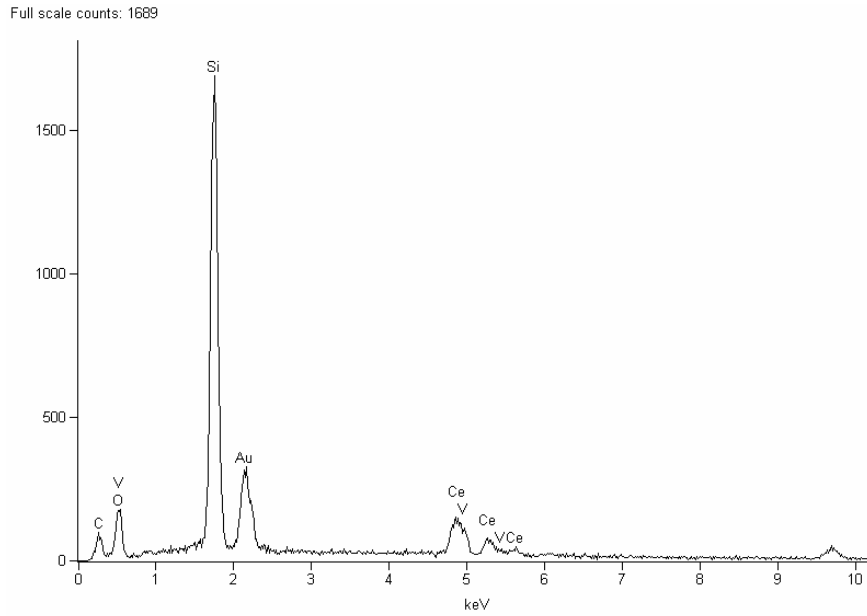


Şekil 5.6. Ce-V(10)@MCM-41 katalizörünün EDS grafiği

EK-5 (Devam) Katalizörlerin EDS grafikleri



Şekil 5.7. Ce-V(15)@MCM-41 katalizörünün EDS grafiği



Şekil 5.8. Ce-V(20)@MCM-41 katalizörünün EDS grafiği

EK-6 Emdirme yöntemleriyle hazırlanan katalizörlerin BET analizi verileri

MCM-41

Isotherm

P/Po	Volume [cc/g] STP	P/Po	Volume [cc/g] STP	P/Po	Volume [cc/g] STP
4.9379e-02	267.4682	7.0605e-01	728.8162	6.4435e-01	729.3093
9.8401e-02	307.6225	7.5577e-01	731.2698	5.9387e-01	725.5124
1.5109e-01	340.3806	8.0598e-01	734.0022	5.4418e-01	721.4496
2.0162e-01	369.1868	8.5276e-01	739.3434	4.9447e-01	717.0984
2.5050e-01	398.7930	9.0488e-01	743.6077	4.4791e-01	708.8922
2.9839e-01	444.1349	9.5099e-01	751.7604	4.0212e-01	695.7488
3.4699e-01	555.1534	9.9315e-01	824.9612	3.5232e-01	608.4279
4.0571e-01	694.2721	9.4543e-01	755.4372	2.9777e-01	444.2791
4.5074e-01	705.0822	8.9788e-01	746.1667	2.4616e-01	396.1914
5.0333e-01	712.0612	8.4463e-01	740.8574	1.9852e-01	366.8992
5.5523e-01	716.6744	7.9225e-01	739.6658	1.4752e-01	337.3953
6.0397e-01	722.1658	7.4420e-01	736.2217	9.7541e-02	305.7395
6.5547e-01	725.6620	6.9394e-01	732.8668	4.9286e-02	266.6876

Multipoint Bet

P/Po	Volume [cc/g] STP	1/(W((Po/P)-1))
4.9379e-02	267.4682	1.554E-01
9.8401e-02	307.6225	2.839E-01
1.5109e-01	340.3806	4.184E-01
2.0162e-01	369.1868	5.473E-01
2.5050e-01	398.7930	6.706E-01

Area = 1.344E+03 m²/g

Slope = 2.560E+00

Y - Intercept = 3.065E-02

Correlation Coefficient = 0.999978

C = 8.452E+01

EK-6 (Devam) Emdirme yöntemleriyle hazırlanan katalizörlerin BET analizi verileri

BJH Desorption Pore Size Distribution

Diameter Å	Pore Vol [cc/g]	Pore Surf Area [m ² /g]	Dv(d) [cc/Å/g]	Ds(d) [m ² /Å/g]	Dv(log d) [cc/g]	Ds(log d) [m ² /g]
14.16	1.664E-02	4.700E+01	6.118E-03	1.728E+01	1.989E-01	5.618E+02
16.77	3.142E-02	8.226E+01	5.920E-03	1.412E+01	2.282E-01	5.442E+02
19.27	5.058E-02	1.220E+02	7.640E-03	1.586E+01	3.386E-01	7.027E+02
21.74	8.441E-02	1.843E+02	1.395E-02	2.568E+01	6.978E-01	1.284E+03
24.35	1.982E-01	3.711E+02	4.055E-02	6.660E+01	2.271E+00	3.731E+03
27.39	7.955E-01	1.243E+03	1.830E-01	2.672E+02	1.152E+01	1.683E+04
30.70	1.107E+00	1.650E+03	9.303E-02	1.212E+02	6.569E+00	8.560E+03
34.12	1.149E+00	1.698E+03	1.194E-02	1.400E+01	9.372E-01	1.099E+03
37.90	1.173E+00	1.724E+03	5.996E-03	6.327E+00	5.227E-01	5.517E+02
42.51	1.185E+00	1.735E+03	2.194E-03	2.065E+00	2.145E-01	2.018E+02
48.19	1.195E+00	1.743E+03	1.634E-03	1.357E+00	1.811E-01	1.503E+02
55.26	1.204E+00	1.750E+03	1.152E-03	8.339E-01	1.463E-01	1.059E+02
64.26	1.212E+00	1.755E+03	8.142E-04	5.069E-01	1.202E-01	7.484E+01
76.25	1.219E+00	1.759E+03	5.288E-04	2.774E-01	9.258E-02	4.857E+01
92.76	1.227E+00	1.762E+03	3.813E-04	1.644E-01	8.116E-02	3.500E+01
119.12	1.228E+00	1.762E+03	4.256E-05	1.429E-02	1.160E-02	3.894E+00
169.74	1.238E+00	1.765E+03	1.453E-04	3.423E-02	5.602E-02	1.320E+01
287.40	1.255E+00	1.767E+03	9.901E-05	1.378E-02	6.362E-02	8.855E+00
1593.33	1.366E+00	1.770E+03	4.576E-05	1.149E-03	1.271E-01	3.191E+00

Ni(15)@MCM-41

Isotherm

P/Po	Volume [cc/g] STP	P/Po	Volume [cc/g] STP	P/Po	Volume [cc/g] STP
5.5594e-02	102.6491	7.0693e-01	166.6414	6.4070e-01	166.6055
1.0341e-01	114.1340	7.5503e-01	168.0521	5.9256e-01	165.7196
1.5277e-01	124.7534	8.0689e-01	169.0120	5.4261e-01	164.8742
2.0296e-01	134.5101	8.5660e-01	170.0951	4.9288e-01	163.8531
2.5306e-01	143.6362	9.0436e-01	171.7641	4.4638e-01	161.1945
3.0068e-01	154.1831	9.4875e-01	175.9721	3.9387e-01	159.6316
3.4955e-01	159.3810	9.9274e-01	215.6089	3.4292e-01	158.3561
4.0569e-01	161.1055	9.5112e-01	177.3696	3.0058e-01	153.5745
4.5720e-01	162.0592	9.0125e-01	172.7319	2.4890e-01	142.1003
5.0624e-01	163.3064	8.4573e-01	170.3847	1.9579e-01	132.5083
5.5771e-01	164.0503	7.9343e-01	168.9365	1.4509e-01	123.0166
6.0567e-01	165.3159	7.4313e-01	167.7586	9.5489e-02	112.4877
6.5752e-01	166.0009	6.9284e-01	166.7742	4.6221e-02	100.2006

EK-6 (Devam) Emdirme yöntemleriyle hazırlanan katalizörlerin BET analizi verileri

Multipoint Bet

P/Po	Volume [cc/g] STP	1/(W((Po/P)-1))
5.5594e-02	102.6491	4.588E-01
1.0341e-01	114.1340	8.085E-01
1.5277e-01	124.7534	1.156E+00
2.0296e-01	134.5101	1.515E+00
2.5306e-01	143.6362	1.887E+00
3.0068e-01	154.1831	2.231E+00

Area = 4.784E+02 m²/g

Slope = 7.223E+00

Y - intercept = 5.662E-02

Correlation Coefficient = 0.999974

C = 1.286E+02

BJH Desorption Pore Size Distribution

Diameter Å	Pore Vol [cc/g]	Pore Surf Area [m ² /g]	Dv(d) [cc/Å/g]	Ds(d) [m ² /Å/g]	Dv(log d) [cc/g]	Ds(log d) [m ² /g]
14.01	3.059E-02	8.735E+01	1.088E-02	3.107E+01	3.498E-01	9.988E+02
16.66	6.275E-02	1.646E+02	1.294E-02	3.108E+01	4.955E-01	1.190E+03
19.15	9.369E-02	2.292E+02	1.242E-02	2.594E+01	5.466E-01	1.142E+03
21.74	1.268E-01	2.902E+02	1.226E-02	2.255E+01	6.129E-01	1.127E+03
24.51	1.699E-01	3.605E+02	1.527E-02	2.493E+01	8.609E-01	1.405E+03
27.17	1.869E-01	3.855E+02	6.759E-03	9.949E+00	4.226E-01	6.221E+02
30.11	1.900E-01	3.896E+02	9.133E-04	1.213E+00	6.325E-02	8.403E+01
33.76	1.941E-01	3.944E+02	1.029E-03	1.219E+00	7.993E-02	9.469E+01
37.77	2.021E-01	4.030E+02	1.996E-03	2.114E+00	1.734E-01	1.836E+02
42.35	2.047E-01	4.054E+02	4.939E-04	4.666E-01	4.810E-02	4.544E+01
48.01	2.066E-01	4.070E+02	3.053E-04	2.544E-01	3.370E-02	2.808E+01
54.85	2.085E-01	4.084E+02	2.652E-04	1.934E-01	3.344E-02	2.439E+01
63.81	2.085E-01	4.084E+02	0.000E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.000E+00
75.94	2.104E-01	4.094E+02	1.378E-04	7.259E-02	2.403E-02	1.266E+01
92.88	2.127E-01	4.104E+02	1.116E-04	4.804E-02	2.376E-02	1.023E+01
119.88	2.153E-01	4.113E+02	7.772E-05	2.593E-02	2.131E-02	7.110E+00
173.54	2.195E-01	4.122E+02	5.718E-05	1.318E-02	2.250E-02	5.187E+00
311.43	2.276E-01	4.133E+02	4.000E-05	5.138E-03	2.765E-02	3.551E+00
1536.63	2.893E-01	4.149E+02	2.743E-05	7.141E-04	7.619E-02	1.983E+00

EK-6 (Devam) Emdirme yöntemleriyle hazırlanan katalizörlerin BET analizi verileri

Ni-V(15)@MCM-41

<u>Isotherm</u>					
P/Po	Volume [cc/g] STP	P/Po	Volume [cc/g] STP	P/Po	Volume [cc/g] STP
5.6212e-02	68.8057	7.0783e-01	91.1957	6.4228e-01	92.3313
1.0462e-01	72.9910	7.5784e-01	91.6829	5.9248e-01	91.7844
1.5453e-01	76.9687	8.0726e-01	92.0275	5.4085e-01	91.4995
2.0417e-01	81.2246	8.5725e-01	92.7986	4.9136e-01	91.6332
2.5502e-01	84.5853	9.0719e-01	94.2038	4.4292e-01	90.2161
3.0683e-01	86.4090	9.5121e-01	100.1867	3.9179e-01	89.4261
3.5775e-01	87.2441	9.9497e-01	147.5919	3.4212e-01	88.5654
4.0788e-01	87.7280	9.4892e-01	102.0450	2.9244e-01	87.5118
4.5800e-01	88.1635	8.9681e-01	97.6815	2.4345e-01	85.3204
5.0664e-01	89.6976	8.4338e-01	95.7957	1.9467e-01	81.9322
5.5775e-01	90.1427	7.9240e-01	94.6242	1.4553e-01	77.6900
6.0788e-01	90.5052	7.4240e-01	93.7355	9.4547e-02	74.0422
6.5776e-01	90.8436	6.9298e-01	92.9654	4.4210e-02	68.7678

Multipoint Bet

P/Po	Volume [cc/g] STP	1/(W((Po/P)-1))
5.6212e-02	68.8057	6.926E-01
1.0462e-01	72.9910	1.281E+00
1.5453e-01	76.9687	1.900E+00
2.0417e-01	81.2246	2.527E+00

Area = 2.811E+02 m²/g

Slope = 1.240E+01

Y - İntercept = -1.048E-02

Correlation Coefficient = 0.999963

C = -1.182E+03

EK-6 (Devam) Emdirme yöntemleriyle hazırlanan katalizörlerin BET analizi verileri

BJH desorption pore size distribution

Diameter Å	Pore Vol [cc/g]	Pore Surf Area [m ² /g]	Dv(d) [cc/Å/g]	Ds(d) [m ² /Å/g]	Dv(log d) [cc/g]	Ds(log d) [m ² /g]
13.92	1.526E-02	4.386E+01	5.270E-03	1.515E+01	1.683E-01	4.836E+02
16.64	2.595E-02	6.954E+01	4.182E-03	1.005E+01	1.600E-01	3.844E+02
19.13	4.157E-02	1.022E+02	6.468E-03	1.353E+01	2.845E-01	5.949E+02
21.57	5.405E-02	1.254E+02	5.047E-03	9.359E+00	2.504E-01	4.644E+02
24.13	6.165E-02	1.379E+02	2.872E-03	4.761E+00	1.595E-01	2.643E+02
26.92	6.464E-02	1.424E+02	1.023E-03	1.520E+00	6.335E-02	9.413E+01
30.01	6.691E-02	1.454E+02	6.945E-04	9.257E-01	4.795E-02	6.391E+01
33.55	6.887E-02	1.478E+02	5.150E-04	6.139E-01	3.974E-02	4.738E+01
37.55	7.309E-02	1.522E+02	1.006E-03	1.072E+00	8.693E-02	9.259E+01
42.18	7.309E-02	1.522E+02	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00
47.91	7.336E-02	1.525E+02	4.243E-05	3.543E-02	4.673E-03	3.902E+00
54.98	7.438E-02	1.532E+02	1.314E-04	9.563E-02	1.661E-02	1.209E+01
63.96	7.555E-02	1.539E+02	1.149E-04	7.182E-02	1.688E-02	1.056E+01
75.84	7.701E-02	1.547E+02	1.076E-04	5.676E-02	1.874E-02	9.886E+00
92.51	7.863E-02	1.554E+02	8.201E-05	3.546E-02	1.740E-02	7.524E+00
118.63	8.075E-02	1.561E+02	6.506E-05	2.194E-02	1.766E-02	5.955E+00
168.20	8.411E-02	1.569E+02	5.048E-05	1.201E-02	1.929E-02	4.588E+00
298.55	9.180E-02	1.580E+02	3.965E-05	5.312E-03	2.627E-02	3.519E+00
2110.61	1.644E-01	1.593E+02	2.116E-05	4.011E-04	7.366E-02	1.396E+00

Ni-Ce(15)@MCM-41

Isotherm

P/Po	Volume [cc/g] STP	P/Po	Volume [cc/g] STP	P/Po	Volume [cc/g] STP
4.9525e-02	87.4674	7.0886e-01	131.7217	6.4197e-01	131.6775
1.0189e-01	99.9605	7.5814e-01	131.2124	5.9133e-01	131.6682
1.5336e-01	109.4736	8.0683e-01	132.6597	5.4225e-01	131.3643
2.0469e-01	117.0775	8.5759e-01	132.3705	4.9234e-01	130.9674
2.5483e-01	123.5512	9.0828e-01	132.6907	4.4168e-01	130.1504
3.0457e-01	130.2016	9.5580e-01	135.2744	3.9169e-01	130.3178
3.5798e-01	131.9729	9.9505e-01	184.0651	3.4217e-01	129.5519
4.0811e-01	132.8240	9.4669e-01	135.6814	2.9395e-01	126.4465
4.5851e-01	132.9907	8.9416e-01	130.9171	2.4541e-01	120.2543
5.0905e-01	133.0473	8.4235e-01	130.4612	1.9537e-01	113.9279
5.5964e-01	131.8953	7.9115e-01	129.9070	1.4579e-01	106.6705
6.0787e-01	133.0581	7.4236e-01	131.9814	9.6467e-02	97.8357
6.5887e-01	132.6442	6.9156e-01	131.6597	4.7395e-02	86.9721

EK-6 (Devam) Emdirme yöntemleriyle hazırlanan katalizörlerin BET analizi verileri

Multipoint Bet

P/Po	Volume [cc/g] STP	1/(W((Po/P)-1))
4.9525e-02	87.4674	4.766E-01
1.0189e-01	99.9605	9.080E-01
1.5336e-01	109.4736	1.324E+00
2.0469e-01	117.0775	1.759E+00
3.0457e-01	130.2016	2.691E+00

Area = 4.010E+02 m²/g

Slope = 8.663E+00

Y - İntercept = 2.139E-02

Correlation Coefficient = 0.999369

C = 4.061E+02

BJH Desorption Pore Size Distribution

Diameter Å	Pore Vol [cc/g]	Pore Surf Area [m ² /g]	Dv(d) [cc/Å/g]	Ds(d) [m ² /Å/g]	Dv(log d) [cc/g]	Ds(log d) [m ² /g]
14.07	3.328E-02	9.458E+01	1.194E-02	3.395E+01	3.858E-01	1.097E+03
16.70	6.418E-02	1.686E+02	1.252E-02	2.999E+01	4.805E-01	1.151E+03
19.15	9.034E-02	2.232E+02	1.074E-02	2.243E+01	4.730E-01	9.879E+02
21.64	1.136E-01	2.663E+02	9.169E-03	1.695E+01	4.564E-01	8.436E+02
24.23	1.374E-01	3.055E+02	9.027E-03	1.490E+01	5.030E-01	8.306E+02
26.96	1.488E-01	3.224E+02	4.012E-03	5.952E+00	2.489E-01	3.692E+02
30.01	1.511E-01	3.255E+02	7.200E-04	9.597E-01	4.971E-02	6.625E+01
33.50	1.511E-01	3.255E+02	0.000E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.000E+00
37.55	1.535E-01	3.281E+02	5.413E-04	5.766E-01	4.675E-02	4.980E+01
42.30	1.544E-01	3.290E+02	1.863E-04	1.762E-01	1.813E-02	1.714E+01
47.90	1.551E-01	3.295E+02	1.042E-04	8.698E-02	1.148E-02	9.582E+00
54.87	1.551E-01	3.295E+02	0.000E+00	0.00E+00	0.000E+00	0.000E+00
63.77	1.551E-01	3.295E+02	0.000E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.000E+00
75.67	1.555E-01	3.297E+02	3.356E-05	1.774E-02	5.830E-03	3.082E+00
92.20	1.555E-01	3.297E+02	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00
117.90	1.563E-01	3.300E+02	2.469E-05	8.375E-03	6.660E-03	2.259E+00
165.35	1.567E-01	3.301E+02	6.196E-06	1.499E-03	2.330E-03	5.638E-01
288.18	1.652E-01	3.313E+02	4.628E-05	6.424E-03	2.965E-02	4.115E+00
2132.92	2.423E-0	3.327E+02	2.198E-05	4.122E-04	7.630E-02	1.431E+00

EK-6 (Devam) Emdirme yöntemleriyle hazırlanan katalizörlerin BET analizi verileri

Ce-V(15)@MCM-41

<u>Isotherm</u>					
P/Po	Volume [cc/g] STP	P/Po	Volume [cc/g] STP	P/Po	Volume [cc/g] STP
5.4845e-02	134.6757	7.0280e-01	292.1911	6.4690e-01	292.5170
1.0202e-01	151.9036	7.5335e-01	295.5631	5.9558e-01	289.2725
1.5288e-01	167.1069	8.0199e-01	299.7907	5.4409e-01	287.0335
2.0254e-01	181.4988	8.4975e-01	305.5518	4.9542e-01	283.9089
2.5009e-01	197.5534	8.9785e-01	312.2571	4.4996e-01	278.1858
3.0351e-01	220.5255	9.4948e-01	324.3510	3.9592e-01	267.5526
3.4799e-01	245.2498	9.9273e-01	388.6316	3.4705e-01	245.2514
3.9900e-01	268.0174	9.4626e-01	326.0194	3.0001e-01	218.8486
4.5525e-01	276.9178	8.9513e-01	315.7918	2.5276e-01	198.0858
5.0406e-01	280.3785	8.4727e-01	311.4324	1.9939e-01	180.4737
5.5467e-01	283.1785	7.9891e-01	306.0903	1.4688e-01	165.0639
6.0477e-01	285.8530	7.4872e-01	300.9320	9.6471e-02	149.6781
6.5452e-01	288.4615	6.9791e-01	296.2348	4.7507e-02	131.6640

Multipoint Bet

P/Po	Volume [cc/g] STP	1/(W((Po/P)-1))
5.4845e-02	134.6757	3.447E-01
1.0202e-01	151.9036	5.984E-01
1.5288e-01	167.1069	8.641E-01
2.0254e-01	181.4988	1.120E+00
2.5009e-01	197.5534	1.351E+00

Area = 6.661E+02 m²/g

Slope = 5.159E+00

Y - İntercept = 6.887E-02

Correlation Coefficient = 0.999838

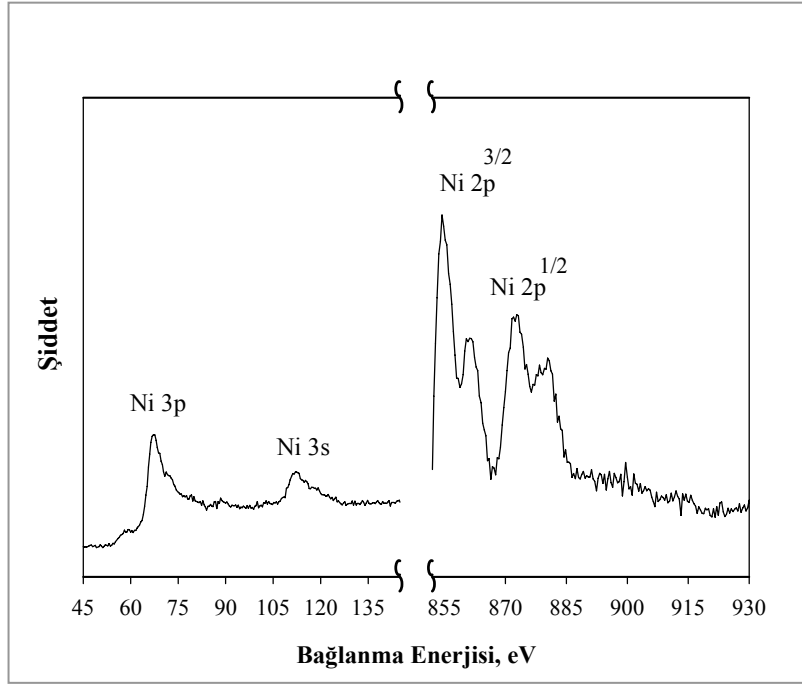
C = 7.592E+01

EK-6 (Devam) Emdirme yöntemleriyle hazırlanan katalizörlerin BET analizi verileri

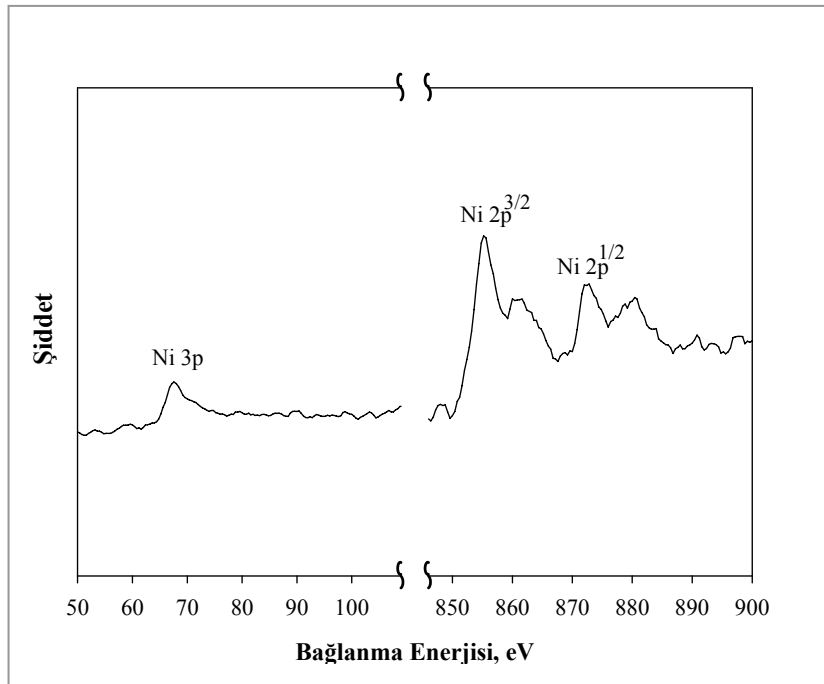
BJH Desorption Pore Size Distribution

Diameter Å	Pore Vol [cc/g]	Pore Surf Area [m ² /g]	Dv(d) [cc/Å/g]	Ds(d) [m ² /Å/g]	Dv(log d) [cc/g]	Ds(log d) [m ² /g]
14.08	2.336E-02	6.637E+01	8.406E-03	2.388E+01	2.716E-01	7.717E+02
16.73	4.979E-02	1.296E+02	1.048E-02	2.507E+01	4.030E-01	9.638E+02
19.28	8.233E-02	1.971E+02	1.260E-02	2.614E+01	5.584E-01	1.159E+03
21.93	1.287E-01	2.817E+02	1.701E-02	3.102E+01	8.579E-01	1.564E+03
24.59	1.946E-01	3.889E+02	2.550E-02	4.147E+01	1.442E+0	2.346E+03
27.29	2.857E-01	5.224E+02	3.246E-02	4.759E+01	2.038E+0	2.987E+03
30.31	3.618E-01	6.229E+02	2.347E-02	3.098E+01	1.637E+0	2.160E+03
33.98	3.947E-01	6.615E+02	8.012E-03	9.432E+00	6.261E-01	7.371E+02
38.03	4.111E-01	6.788E+02	4.104E-03	4.317E+00	3.591E-01	3.776E+02
42.55	4.185E-01	6.858E+02	1.475E-03	1.387E+00	1.444E-01	1.357E+02
48.30	4.227E-01	6.893E+02	6.536E-04	5.413E-01	7.259E-02	6.011E+01
55.61	4.297E-01	6.943E+02	8.592E-04	6.180E-01	1.098E-01	7.899E+01
64.95	4.377E-01	6.992E+02	7.576E-04	4.666E-01	1.131E-01	6.963E+01
77.47	4.480E-01	7.045E+02	7.084E-04	3.658E-01	1.260E-01	6.505E+01
95.18	4.589E-01	7.091E+02	5.213E-04	2.191E-01	1.138E-01	4.782E+01
121.92	4.698E-01	7.127E+02	3.335E-04	1.094E-01	9.307E-02	3.053E+01
168.31	4.778E-01	7.146E+02	1.328E-04	3.157E-02	5.092E-02	1.210E+01
287.60	4.961E-01	7.171E+02	1.029E-04	1.432E-02	6.592E-02	9.168E+00
1515.42	5.971E-01	7.198E+02	4.433E-05	1.170E-03	1.191E-01	3.143E+00

EK-7 Ni-O ve Ni-V katalizörlerinin Ar^+ iyon bombardımanı sonrasındaki XPS spektrumları

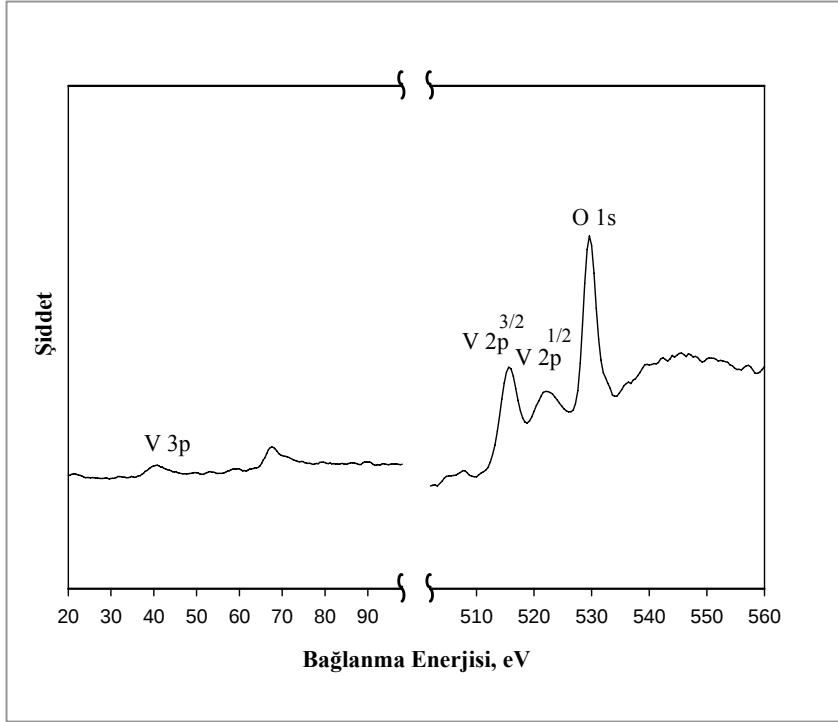


Şekil 7.1. Ni-O katalizörünün Ar^+ iyon bombardımanı sonrasındaki XPS spektrumu



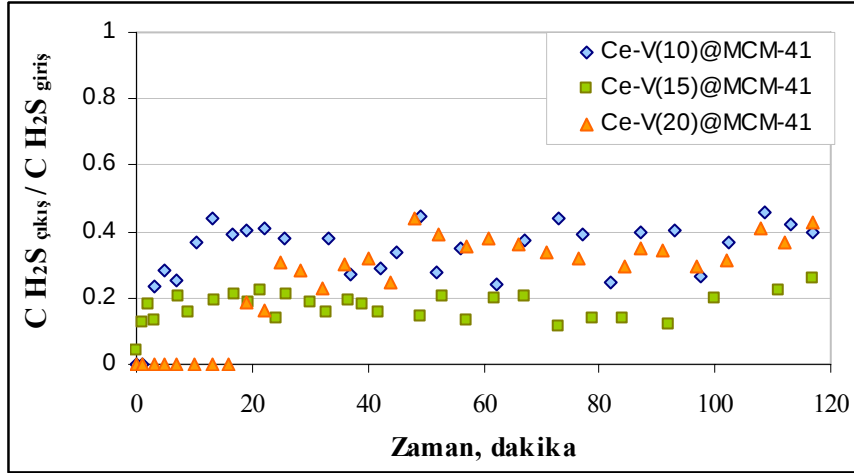
Şekil 7.2. Ni-V katalizörünün Ar^+ iyon bombardımanı sonrasındaki XPS spektrumu (Ni bölgesi)

EK-7 (Devam) Ni-O ve Ni-V katalizörlerinin Ar^+ iyon bombardımanı sonrasındaki XPS spektrumları

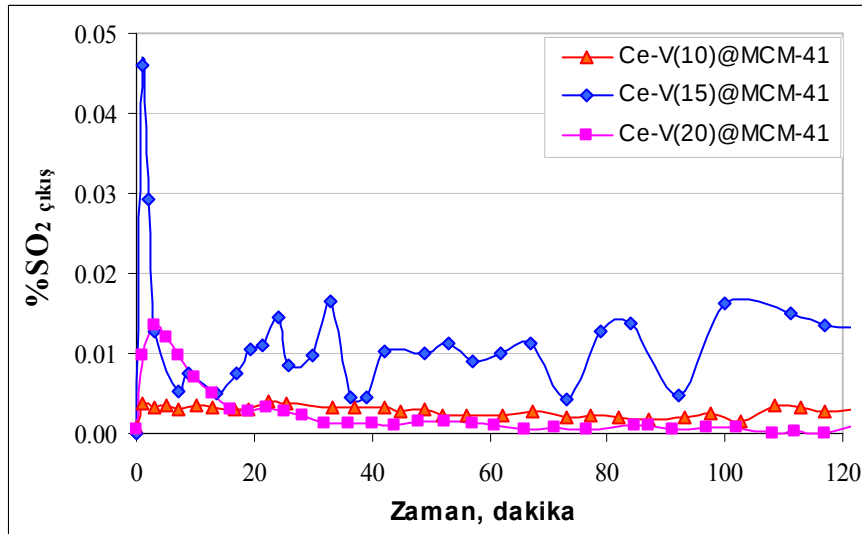


Şekil 7.3. Ni-V katalizörünün Ar^+ iyon bombardımanı sonrasındaki XPS spektrumu (V bölgesi)

EK-8 H₂S oksidasyonu deneylerinde H₂S ve SO₂ konsantrasyonlarının zamanla değişimi

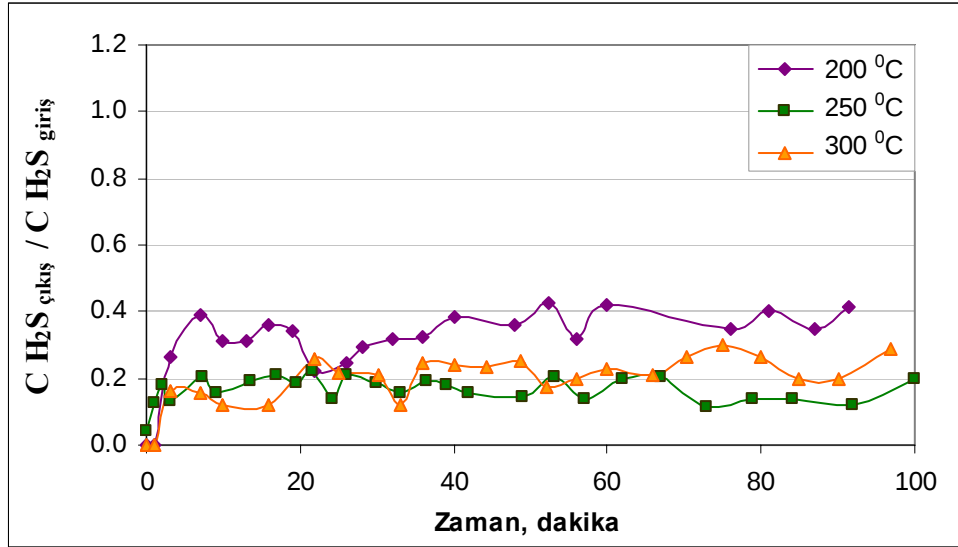


Şekil 8.1. Ce-V@MCM-41 katalizörlerinde 250 °C'de H₂S çıkış konsantrasyonunun zamanla değişimi

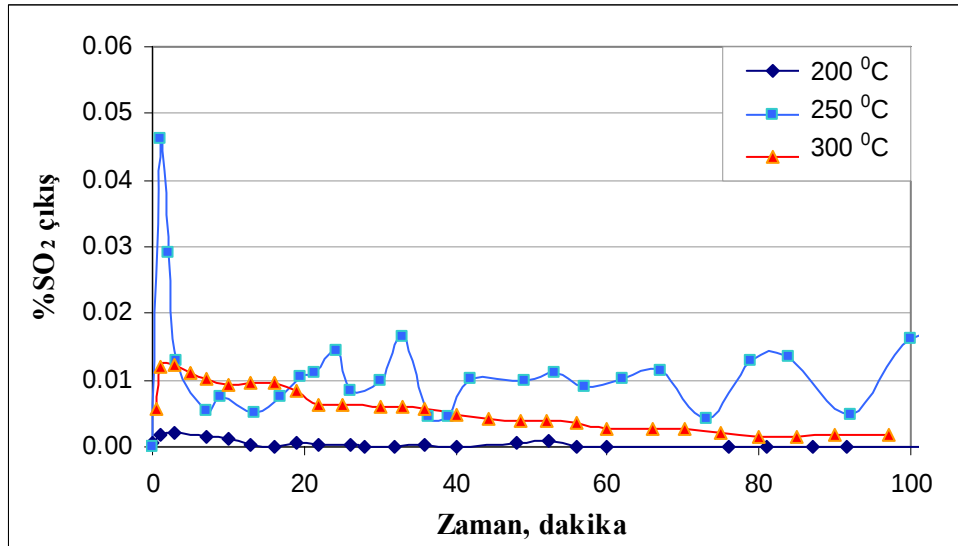


Şekil 8.2. Ce-V@MCM-41 katalizörlerinde 250 °C'de SO₂ çıkış konsantrasyonunun zamanla değişimi

EK-8 (Devam) H₂S oksidasyonu deneylerinde H₂S ve SO₂ konsantrasyonlarının zamanla değişimi



Şekil 8.3. Ce-V(15)@MCM-41 katalizöründe farklı sıcaklıklarda H₂S çıkış konsantrasyonunun zamanla değişimi



Şekil 8.4. Ce-V(15)@MCM-41 katalizöründe farklı sıcaklıklarda SO₂ çıkış konsantrasyonunun zamanla değişimi

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : ESLEK KOYUNCU, Dilşad Dolunay
 Uyuğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 15.06.1982 Erzurum
 Medeni hali : Evli
 Telefon : 0 (312) 231 74 00/2504
 Faks : 0 (312) 230 84 34
 e-mail : deslek@gazi.edu.tr

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	Gazi Üniversitesi/Kimya Mühendisliği	2008
Lisans	Gazi Üniversitesi/Kimya Mühendisliği	2005
Lise	Erzurum İbrahim Hakkı Fen Lisesi	1999

Akademik Durumu

Yıl	Yer	Görev
2005-	Gazi Üniversitesi	Araştırma Görevlisi

Yabancı Dil

İngilizce

Kongreler ve Toplantılar

Ulusal Kongreler

Eslek, D. D., Dogu, G., Yasyerli, S., 23-27 Ağustos 2007, “Fe-Ce/Al₂O₃ ve Fe-Ce/SiO₂ Katalizörleri ile Hidrojen Sülfürün Elementel Kükürde Seçici Oksidasyonu”, 21. Ulusal Kimya Kongresi, İnönü Üniversitesi, Malatya, TÜRKİYE, (Poster)

Uluslararası Kongreler

Eslek, D. D., Yasyerli, S., 14-15 Mayıs 2007, “Selective Oxidation of H₂S to Elemental Sulfur over Iron-Based Catalysts”, Somer Symposium Series 1, ODTÜ Kampüsü, Ankara, TÜRKİYE, (Poster)

Eslek, D. D., Yasyerli, S., 26-31 Ağustos 2007, “Ce-V/MCM-41 Catalyst for Selective Oxidation of H₂S to Elemental Sulfur”, Europacat VIII Conference 2007, Turku Fair and Congress Center, Turku, FİNLANDİYA, (Poster)

Çalıştay

25-29 Eylül 2006, “First Anatolian School on Catalysis (ASC-1)”, ODTÜ, Ankara, TÜRKİYE